



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Licenciatura en Nanotecnología

Diseño y monitoreo de un prototipo a escala piloto para desinfección del agua tratada mediante fotocátalisis solar.

Opción de titulación
Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de.
Ingeniero en Nanotecnología

Presenta:
David Eliezer Medina Cabrera

Dirigido por:
Dra. Karen Esquivel Escalante

Dra. Karen Esquivel Escalante
Presidente

Firma

MC. David Duarte Correa
Secretario

Firma

Dr. Rodrigo R. Velázquez Castillo
Vocal

Firma

Dr. Rufino Nava Mendoza
Suplente

Firma

Dr. Eduardo A. Elizalde Peña
Suplente

Firma

Centro Universitario
Querétaro, Qro.

RESUMEN

Existe la necesidad de emplear tecnologías limpias para reabastecer al medio de los recursos hídricos que agotamos con la realización de nuestras actividades cotidianas, por lo que el tratamiento de las aguas residuales pasa a ser una cuestión prioritaria a nivel mundial. Estos sistemas de tratamiento constan de 3 etapas, donde la tercera pretende aumentar la calidad del agua eliminando contaminantes persistentes. En esta última al implementar los llamados Procesos Avanzados de Oxidación (POA) permite eliminar los compuestos solubles no biodegradables que se encuentran presentes en las aguas residuales, generando radicales libres con una elevada capacidad oxidante que sirve para degradar estos contaminantes a niveles menos nocivos. Algunos de los materiales encargados de llevar a cabo estos procesos de oxidación son los fotocatalizadores y el más importante de estos ha sido el Dióxido de Titanio, el cual en forma de nanopartículas ha demostrado tratar mezclas complejas de contaminantes y por otro lado la utilización de radiación solar como fuente primaria de energía. Este trabajo muestra los resultados que se obtuvieron con un diseño de prototipo de reactor a escala piloto que con el uso de nanopartículas de TiO_2 dopado con plata en la fase cristalina de anatasa en porcentajes de peso 0.1%, 1% y 10%, el cual permitió reducir el espectro de absorción de luz del TiO_2 a una longitud de onda visible, este material sintetizado puede ser implementado en un prototipo de fotoreactor para la desinfección del agua tratada, cumpliendo con los parámetros de calidad que dictan las normas oficiales mexicanas NOM 003 y NOM 001 de la SEMARNAT con respecto a este tema. Además este diseño del reactor cuenta con la adición de sensores y software, para el almacenamiento y manejo de datos, que permiten el monitoreo de las variables de oxígeno disuelto, pH, temperatura y radiación solar en el tiempo en que actúa el fotocatalizador, lo que nos permitió medir la efectividad del proceso y con esto la calidad del agua tratada.

(Palabras clave: Procesos Avanzados de Oxidación, Dióxido de Titanio, Fotocatálisis).

SUMMARY

There is the necessity to employ clean technologies to replenish the medium of the water resources that we exhausted with the performing of the everyday activities, so the wastewater treatment becomes a worldwide priority. These treatment systems consist of 3 stages, where the third aims pretend to increase water quality by eliminating pollutants. In this latter by the implementation the so-called Advanced Oxidation Processes (AOPs) allows to eliminate non-biodegradable soluble compounds that are present in the wastewaters, generating free radicals with a high oxidizing ability which serves to degrade these pollutants to less harmful levels. Some of the materials responsible for leading these oxidation processes are the photocatalysts and the most important of these has been the titanium dioxide, which in nanoparticle form has demonstrated treat with complex mixtures of pollutants and secondly the use of solar radiation as a primary energy source. This work shows the results obtained with a design of a prototype pilot scale reactor and the use of TiO₂ nanoparticles in the silver-doped anatase crystalline phase in weight percentages of 0.1%, 1% and 10%, which allowed to reduce the light absorption spectrum of TiO₂ at a visible wavelength, this synthesized material could be implemented in a prototype photoreactor enables disinfection of the wastewaters, with the reunion of the quality parameters that dictate the Mexican Official Standards NOM and NOM 003 001 SEMARNAT regarding this issue. Besides this reactor design has the addition of sensors and software, for the storage and handling of data, allowing monitoring of variables of dissolved oxygen, pH, temperature and solar radiation at the time that acts the photocatalyst, it which allowed us to measure the effectiveness of the process and thus the quality of treated water.

(Key words: Advanced Oxidation Process, Titanium dioxide, Photocatalysis)

Familia, amigos, hermanos y personas especiales en mi vida, no son nada más y nada menos que el conjunto de valores, de enseñanzas, de momentos y circunstancias que me han hecho lo que soy y llegar hasta donde estoy, para ustedes mis logros y para ustedes mis éxitos de lo que significa concluir este grado.

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco a Dios por ayudarme a terminar este proyecto, por la fuerza y el coraje para cumplir este reto que me fue impuesto, por la sabiduría para llevarlo a cabo, por los aprendizajes, por los amigos, por la familia, por las experiencias y sobre todo por la dicha de estar vivo.

Le doy gracias a mis padres Víctor y Ruth por apoyarme en todo momento, por los valores de lucha, de responsabilidad y de entrega a las tareas que nos son encomendadas, por todos los años de educación y sobre todo por ser un excelente ejemplo de vida a seguir.

A mis hermanos por ser una parte importante de mi vida y representar la unidad de la familia. A Yered por ser un ejemplo de un excelente profesionalista, a Rodrigo y a Fátima por llenarme de alegría y de motivación por cuanto debo de ser un ejemplo para ellos.

A Brenda por ser una parte muy importante en mi vida, por haberme apoyado en las buenas y en las malas, por su paciencia, su dulzura y su amor incondicional.

Le agradezco la confianza, apoyo, dedicación, tiempo y sobre todo paciencia a la Dra. Karen, por compartir conmigo sus conocimientos y su amistad.

Gracias al Profesor Ing. Miguel Ángel Martínez Prado, al Dr. Eduardo Elizalde, al Dr. José Alberto Rodríguez, al Dr. Carlos Guzmán, Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo y el Dr. Rufino Nava Mendoza por la ayuda brindada durante la duración del proyecto, sus asesorías, consejos y apoyo en el uso de los equipos.

A todos los compañeros, amigos y hermanos de toda la vida que en el transcurso de este trabajo me llenaron de alegría y motivación. A los nanos compañeros y hermanos de aventuras, de risas y desgracias, porque ellos saben por lo que hay que pasar para llegar hasta aquí.

A la Universidad Autónoma de Querétaro, mi alma máter, por los mejores años de mi vida, por las personas y momentos, por lo que significó ser universitario,

Todo lo que puede suceder, sucede.

Ley de Murphy

TABLA DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN	2
2. REVISIÓN DE LA LITERATURA	5
2.1 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES	5
2.1.1 Contaminantes que afectan a los efluentes	5
2.1.2 Procesos de tratamiento	7
2.2 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN	10
2.3 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	12
2.4 FOTOREACTORES	16
2.4.1 Reactores PTC	16
2.4.2 Reactores NCC	17
2.4.3 Reactores CPC	17
2.4.4 Componentes de un reactor fotoquímico	18
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	21
3.1 HIPÓTESIS	21
3.2 OBJETIVO GENERAL:	21
3.3 OBJETIVO PARTICULAR:	21
4. METODOLOGÍA	22
4.1 SÍNTESIS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE TiO_2	22
4.2 DISEÑO DEL PROTOTIPO A ESCALA PILOTO	23
4.3 DESINFECCIÓN DEL AGUA TRATADA MEDIANTE FOTOCATÁLISIS SOLAR	23
4.4 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE LOS CIRCUITOS ELECTRÓNICOS PARA LOS SENSORES	26
4.5 DISEÑO Y PROGRAMACIÓN DE UN SOFTWARE DE PROCESAMIENTO Y MANEJO DE LOS DATOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS SENSORES A LA SALIDA DEL PROTOTIPO DE DESINFECCIÓN DE AGUAS	28
4.5.1 Creando una GUI en MATLAB	28
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	32
5.2 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X	34
5.3 REFLECTANCIA DIFUSA UV-VISIBLE	37
5.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN	39
5.5 S-BET	40

5.6	DISEÑO DE SENSORES.....	43
5.6.1	<i>Sensor de Temperatura</i>	43
5.6.2	<i>Sensor de oxígeno disuelto</i>	44
5.6.3	<i>Sensor de radiación solar</i>	46
5.6.4	<i>Procesamiento de datos.</i>	50
5.7	PRUEBA DE DESINFECCIÓN	54
5.7.1	<i>Fotoreactor tipo Batch</i>	54
5.7.2	<i>Procedimiento y condiciones</i>	55
5.7.3	<i>Pruebas bioquímicas</i>	60
6.	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS A FUTURO.....	71
6.1	ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X	72
6.1.1	<i>Introducción</i>	72
6.1.2	<i>Cristalografía de rayos X</i>	72
6.1.3	<i>Métodos de difracción de rayos X</i>	72
6.1.4	<i>Métodos de rotación o del cristal giratorio</i>	75
6.1.5	<i>Método Powder</i>	76
6.2	TÉCNICA DE REFLECTANCIA DIFUSA	80
6.3	ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X.....	87
6.3.1	<i>Instrumentación</i>	89
6.3.2	<i>Aplicaciones del EFRX</i>	92
6.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN	98
6.4.1	<i>Introducción</i>	98
6.4.2	<i>Fenómeno Raman</i>	98
6.5	MÉTODO DE B.E.T. (BRUNAUER, EMMETT Y TELLER).....	101
6.5.1	<i>Introducción</i>	101
6.5.2	<i>Sorción de gas</i>	101
6.5.3	<i>Principios de Medición</i>	102
6.6	MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.....	104
6.6.1	<i>Introducción</i>	104
7.	REFERENCIAS	106

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Diagrama de una planta tratadora de aguas residuales.....	7
Figura 2	Diseño típico de un colector cilindro-parabólico.....	16
Figura 3	Diseño típico de un colector cilindro-parabólico.	17
Figura 4	Diseño de un Colector parabólico compuesto	18
Figura 5	Componentes de un reactor fotoquímico.....	19
Figura 6	Diagrama de los puertos de entrada y salida de la placa Arduino.....	27
Figura 7	Vista de las ventanas de la GUIDE a) archivo.fig b) archivo.m.	28
Figura 8	Objetos disponibles en la paleta de elementos.	29
Figura 9	Propiedades del botón de presión (Push Button).	30
Figura 10	Proceso de caracterización utilizado para evaluar los diferentes parámetros de las nanopartículas de dióxido de titanio.	31
Figura 11	Patrón de difracción de rayos X Dióxido de Titanio Dopado con 0.1 % en peso de Plata sintetizado por método Sol-Gel asistido por Microondas.....	33
Figura 12	Comparación de Difractogramas de DRX de muestras de Dióxido de Titanio dopadas con diferentes porcentajes de peso en Plata, método Sol-Gel asistido con microondas y calcinadas a 550°C.	34
Figura 13	Espectro de barrido amplio de EFRX.	35
Figura 14	Espectro EFRX Ag 3d con TiO ₂	36
Figura 15	Espectro EFRX Ti 2p de TiO ₂ puro y con porcentajes de plata 0.1 y 1%w	36
Figura 16	Espectro de reflectancia difusa del TiO ₂ Ag al 0.1%......	37
Figura 17	Extrapolación para el cálculo de la Band Gap del TiO ₂ Ag 0.1%w	38

Figura 18 Extrapolación Band Gap a)10%w de plata y b)1%w de plata.....	38
Figura 19 Espectro Raman de las nanopartículas de TiO ₂ en sus diferentes porcentajes de plata.....	39
Figura 20 Banda de los 144 cm ⁻¹ donde se observa que las muestras corresponden a la fase cristalina de anatasa.....	40
Figura 21 Distribución de diametro de poro del TiO ₂ -Ag 0.1%w.....	41
Figura 22 Isotermas de adsorción de N ₂ del polvo del TiO ₂ -Ag al 0.1%w.	41
Figura 23 Sensor de Temperatura básica (+2°C a 150°C).....	43
Figura 24 Vista superior del encapsulado del LM35.....	43
Figura 25 Diseño interno del sensor O.D. Atlas Scientific.....	44
Figura 26 Diseño esquemático de un transistor. a) Transistor Tipo NPN b) Transistor tipo PNP.	46
Figura 27 Configuración del circuito del piranómetro.	47
Figura 28 Diseño final del Piranómetro.	49
Figura 29 Configuración de conexión Sensor de temperatura (LM35)	50
Figura 30 Configuración de conexión sensor de oxígeno disuelto Atlas Scientific.	51
Figura 31 Configuración de conexión piranómetro.....	51
Figura 32 Ventana de trabajo del Software Arduino.....	52
Figura 33 Línea de código para llamar al puerto serial desde Matlab.....	53
Figura 34 Línea de código para llamar al puerto serial desde Matlab usando la librería adiosrv.....	53
Figura 35 Sistema con un reactor collector no concentrado (NCC) tipo Batch....	55

Figura 36 Variación de la temperatura del agua dentro del fotoreactor durante el tratamiento.	56
Figura 37 Variación de la cantidad de oxígeno disuelto en el agua durante el tratamiento.	57
Figura 38 Variación de la radiación solar de las 11:30 a las 15:30 horas el día 13 de Julio del 2015	58
Figura 39 Software de toma de datos de sensores de temperatura, OD y radiación.	58
Figura 40 Diagrama de Laue.	73
Figura 41 Proyección de la difracción de un cristal mediante el método de Laue en modo de transmisión.	74
Figura 42 Método de Laue en modo de reflexión.	74
Figura 43 Esquema que explica la producción de un diagrama de Weissenberg del tipo rotación-oscilación	75
Figura 44 Diagrama de la cámara de polvo.	77
Figura 45 Los máximos de difracción de un conjunto de planos.	77
Figura 46 En el aparato de difracción [A], la fuente [1] genera rayos X de longitud de onda simple que inciden en un cristal orientado [2] colocado en un soporte giratorio [3]. Según la ley de Bragg, se produce difracción cuando el haz pasa entre los planos de la malla [B]. Los rayos difractados están en fase en ciertos ángulos, dibujando líneas curvas en una tira de película fotográfica [C] colocada en el interior [4] del aparato de difracción. En un mismo cristal pueden existir diferentes planos [D], cada uno de ellos con orientación diferente.....	78
Figura 47 Patrón de arcos generados por la difracción de rayos X.	79
Figura 48 Interacción de la luz con un gran cristal imperfecto y un grupo de pequeños cristales, tal como ocurriría con muestras reflectadas.	80

Figura 49 Diagrama de una esfera integradora.....	81
Figura 50 Espectros estándares para espectrometría de reflectancia. A) oro coloidal, utilizado en el infrarrojo b) microgotas de politetrafluoroetileno y c) Sulfato de bario se utilizan en el visible al infrarrojo cercano.	82
Figura 51 Efecto de la absorbancia de acuerdo al tamaño de partícula y estructura.	83
Figura 52 Esquema del camino óptico del haz IR en el accesorio diseñado para la medida de espectros IR de reflectancia difusa (DRIFTS).	86
Figura 53 Esquema del proceso ESCA. El haz incidente está constituido por rayos X monoenergéticos. El haz emitido se compone de electrones.	87
Figura 54 Espectro del difluorotiofosfato de tetrapropilamonio obtenido por espectrometría fotoelectrónica de rayos X. Los picos se designan de acuerdo con el elemento y el orbital a partir del cual se originan los electrones emitidos.	88
Figura 55 Principio de un instrumento moderno para ESCA que emplea una fuente monocromática de rayos X y un espectrómetro de campo semiesférico.	90
Figura 56 Espectro fotoeléctrico con rayos X del nivel 1s del carbono del trifluoroacetato de etilo. (Reproducción autorizada de K. Siegbahn y col., ESCA: Atomic, Molecular, and Solid-State Studies by Means of Electron Spectroscopy, p. 21, Upsala: Almquist and Wiksells, 1967.)	95
Figura 57 Cuadro de correlación para las energías de enlace de los electrones 2s del azufre. Los números entre paréntesis indican el número de compuestos examinados. (Reproducción autorizada de D. M. Hercules, Anal. Chem., 1970, 42, p. 35A. Copyright 1970, American Chemical Society).....	95
Figura 60 Diagrama de una vibración de enlaces moleculares.	99
Figura 61 Diagramas de Jablonski simplificados ilustrando los procesos dedispersión Rayleigh y Raman (Stokes y Anti-Stokes) para una irradiación.....	100

Figura 62 Esquema de absorción de las moléculas de un gas en la superficie de un material.....	102
Figura 63 Isoterma de adsorción de N ₂ a 77 K para el carbón activado empleado como soporte catalítico.	103

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Contaminantes más comunes durante el tratamiento de Aguas.....	6
Tabla 2 Diferencias en tamaños de cristalita en diferentes concentraciones de plata.	33
Tabla 3 Superficie BET, Diametro y volumen de poro de diferentes muestras de TiO ₂	42
Tabla 4 Información técnica de cinco potenciales elementos atenuadores (Polipropileno, PVC, PVDF, HMW, FPTE).	48
Tabla 5 Resultados de pruebas de número más probable.	60
Tabla 6 Resultados de pruebas bioquímicas de T0 y T4 para enterobacterias y salmonellas (en las fotografías el tubo de la extrema izquierda es el blanco).....	61
Tabla 7 Control de calidad de microorganismos presentes en el medio de cultivo LIA (Laboratorios Brintania S.A., 2010).....	65
Tabla 8 Interpretación de los resultados para el medio TSI (Laboratorios Britania S.A., 2010)	68
Tabla 9 Microorganismos eliminados mediante el proceso de oxidación avanzada del TiO ₂ -Ag al 0.1%.	70
Tabla 10 Desplazamientos químicos en función del estado de oxidación.	94

INDICE DE ECUACIONES

Ecuación 01. Fotoexcitación.....	15
Ecuación 02. Portador de carga atrapando e-.....	15
Ecuación 03. Portador de carga atrapando h+.....	15
Ecuación 04. Recombinación electrón-hueco.....	15
Ecuación 05. Barrido del e- fotoexcitado.....	15
Ecuación 07. Fotodegradación por · OH.....	15
Ecuación 06. Oxidación por Hidrólisis.....	15
Ecuación 08. Fotohuecos directos.....	15
Ecuación 09. Protonación de Súper óxidos.....	15
Ecuación 10. Co-Barrido de e ⁻	15
Ecuación 11. Formación de H ₂ O ₂	15
Ecuación 12. Ecuación de Scherrer.....	32
Ecuación 13. Kubelka Munk.....	37
Ecuación 14. Saturación de sensor O.D.....	42
Ecuación 15. Calculo de atenuación de radiación.....	45
Ecuación 15-2. Función de Kubelka Munk.....	87
Ecuación 16. Relación lineal de la concentración de la reflectancia difusa.....	87
Ecuación 17. Relación entre la concentración de la muestra y la radiación medida en el espectro.....	88
Ecuación 18. Liberación de e ⁻ en ESCA.....	91
Ecuación 19. Energía de enlace de un e ⁻	91
Ecuación 20. Fotoelectrones detectados por EFRX.....	100
Ecuación 21. Factor atómico de sensibilidad.....	101
Ecuación 22. Ecuación de B.E.T.....	106

1. INTRODUCCIÓN

Partiendo de la premisa de que el origen de los problemas ambientales son atribuidos principalmente a el crecimiento poblacional y con este a el consumo del agua (Anand, 2013), es necesario un análisis de los recursos hídricos con los que contamos.

La tierra se encuentra cubierta por aproximadamente 71% de agua, del cual únicamente el 2.49% (35´029,110 km³) de ésta es agua dulce, está se encuentra contenida en glaciares, polos, ríos y lagos subterráneos, ríos, atmósfera, lagos, humedad de la tierra, pantanos, la flora y fauna del planeta. Ahora bien en la clasificación mundial, México está considerado como un país con baja disponibilidad de agua, poseyendo aproximadamente el 0.1% (35,029.11 km³) del total de agua dulce disponible a nivel mundial (**Howard Perlman, 2014**). Del total de agua disponible para el país el 13% (4,553.78 Km³) se utiliza para el abastecimiento público (**Landa, 2005**). Un mexicano promedio consume alrededor de 360 litros de agua diariamente para un total de 102,114 millones de mexicanos (90.9%) con acceso a agua potable, lo que nos lleva a estimar el valor de 36 Km³ diarios de consumo, que anualmente sería un aproximado de 13,140 km³ (**INEGI, 2011**). En contraste en todo el país llueve aproximadamente 1,511 km³ de agua cada año, equivalente a un estanque del tamaño del D.F. con un kilómetro de profundidad, evaporándose el 72% de esa lluvia (**Landa, 2005**). Para dejarnos con aproximadamente 427 km³ de agua renovada por año, sin mencionar que este análisis no incluye las aguas contaminantes que arrojan las industrias, las actividades como la agricultura, las que se pierden en fugas y las que la propia naturaleza vuelve en imposibles de consumo humano. Concluyendo que la naturaleza se queda por demás corta en la tarea de la renovación del agua, siendo así es necesaria la búsqueda y la implementación de tecnologías limpias para abastecer al medio de los recursos hídricos que se agotan con nuestras actividades cotidianas, por lo que el tratamiento de las aguas residuales pasa a ser una cuestión prioritaria a nivel mundial.

En el 2012 éste se volvió el primer objetivo de desarrollo del milenio que se debe cumplir según la WHO/UNICEF (**WHO/UNICEF , 2012**). Y menciona que la Organización Mundial de Salud espera que en el año 2015, 67% de la población mundial tenga acceso al saneamiento de aguas, ya que el agua, el saneamiento y la higiene son la clave para mejorar

la salud y el desarrollo de los países. Los beneficios de contar con agua de calidad son innumerables, por esta razón, en México se ha creado un marco normativo que se encarga de regular las descargas de aguas residuales a los cuerpos receptores a través de las normas; NOM-001-Semarnat-1996, NOM-002-Semarnat-1996, NOM-003-Semarnat-1997 y NOM-004-Semarnat-2001. Todas ellas hablan de los límites máximos permisibles de contaminantes en las aguas residuales y de cómo existe la necesidad de prevenir y controlar la contaminación del agua, así como de proteger los recursos hídricos. Durante el periodo de 2001- 2006, en relación con el tratamiento de aguas, se planteó la necesidad de elevar el nivel de cobertura a fin de restaurar la calidad del agua en las corrientes y acuíferos del país, se estableció como meta alcanzar el 36% de tratamiento de las aguas residuales recolectadas, lo cual se cumplió **(Comisión Nacional del Agua, 2006)**. A partir de ello, se fomentó el desarrollo de instrumentos legales, económicos y tecnológicos que favorecieron y estimularon el reúso del agua tratada. Posteriormente, en el marco de los objetivos planteados por la WHO/UNICEF el gobierno se comprometió a ampliar la cobertura al 60% del volumen total de aguas **(Comisión Nacional del Agua, 2012)**. A pesar de estos trabajos realizados, se puede observar que existe una disparidad de Estado a Estado de la República de acuerdo a este tema, como por ejemplo Yucatán posee una cobertura de tratamiento del 2.7% con 28 plantas de tratamiento en operación y en Aguascalientes del 100% con 132 plantas en operación (En lo particular Querétaro cuenta con un 46.9% de cobertura y con 84 plantas en operación) **(CONAGUA, 2012)**.

Los problemas que presentan estos proyectos a nivel nacional van enfocadas a que estas obras se les asignan inversiones orientadas a la construcción de drenajes profundos y de plantas de tratamiento, de las que no se garantizan los recursos suficientes para su operación y mantenimiento, por lo que al final son abandonadas o que sus capacidades sufren de grandes variaciones **(Peña, 2013)**. No obstante, los costos de operación y electricidad van en aumento; y al ocurrir algún error en el sistema, esto repercute directamente en las zonas urbanas, provocando inundaciones de aguas residuales, que provocan un riesgo en la salud de las personas.

La necesidad de tecnologías limpias para el tratamiento de aguas no sólo tienen un impacto en las aguas residuales, sino también en el cómo las personas pueden llegar a tener acceso al agua para su consumo. Estas tecnologías buscan ser económicas y de gran impacto en la calidad del producto que se genera. Existe el ejemplo más reciente, que desarrolló la empresa Janicki Bioenergy la cual permite obtener agua de calidad para consumo humano (Cumpliendo las Normas de la FDA y la Organización Mundial de la Salud) y a su vez generar energía eléctrica con los desechos que produce su tratamiento (150 kW), pero el cuál únicamente funciona con aguas mezcladas con heces, no es el caso de aguas que se encuentran contaminadas con mezclas altos contenidos de materia orgánica o contaminantes recalcitrantes. **(GATES, 2015)**. Para tratar estas aguas es que se ha estado estudiando la posibilidad de aplicar Procesos Avanzadas de Oxidación (PAOS) y seleccionar cuál es el mejor método en función de la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de los efluentes a tratar. Un adecuado tratamiento de las aguas residuales industriales conlleva a su posterior reutilización en riego o en el propio proceso industrial. Estas tecnologías buscan el camino de ser viables y que su aplicación beneficie al ambiente, así como los efectos negativos que provocan los desechos que se arrojan a las aguas en la salud de las personas.

Este trabajo pretende dar a conocer un prototipo escalable de fotoreactor Batch de tipo colector no concentrado con el TiO_2 dopado con plata como catalizador, en forma de nanopartículas, activado por radiación solar. Las ventajas del uso de este tipo de tecnologías limpias como método de desinfección de agua tratada es debido al empleo de procesos avanzados de oxidación como forma de eliminación de compuestos contaminantes y microorganismos contenidos en estas, los cuales afectan severamente a la calidad del agua, a diferencia de otros métodos tradicionalmente utilizados que no cuentan con estos beneficios; El aditamento de sensores en el sistema, además del uso de un software de compilación de datos, que otorga al usuario de una forma de análisis de los parámetros y condiciones en que este proceso se lleva a cabo, paso crucial en el camino a un sistema automatizado.

2. REVISIÓN DE LA LITERATURA

2.1 Tratamiento de aguas residuales

En todo existe la necesidad de emplear métodos para reabastecer al medio de los recursos hídricos que agotamos con la realización de nuestras actividades cotidianas, por lo que el tratamiento de las aguas residuales pasa a ser una cuestión prioritaria a nivel mundial, ya que es importante disponer de agua de calidad y en cantidad suficiente, lo que permitirá una mejora del ambiente, la salud y la calidad de vida. El tratamiento de los efluentes generados por una Planta Tratadora de Agua Residual (PTAR) puede disminuir la descarga de contaminantes que reciben las aguas, e incluso puede mejorar la calidad del agua de los efluentes para su reutilización **(De Luca, 2013)**.

Los sistemas de tratamiento de aguas son instalados por dos razones: para remover aquellos microorganismos, elementos o compuestos que provocan enfermedades o que provocan que el agua sea imposible de reutilizar. El objetivo básico es para proteger la salud pública. Sin embargo, con esto además se soluciona un problema estético que afecta a los efluentes, como lo es todo lo que hace ver y oler mal al agua. Y es que es bien sabido que muchos contaminantes altamente dañinos a la salud no pueden ser vistos, no tienen olor.

2.1.1 *Contaminantes que afectan a los efluentes*

2.1.1.1 *Contaminantes estéticos*

Los aquellos que afectan a la apariencia, sabor u olor del agua. Muchos de estos no son letales directamente a los humanos u otros animales, pero su presencia puede llevar indirectamente a un resultado concerniente a la salud. Estos contaminantes son los que vuelven turbia o jabonosa el agua, son las condiciones que son provocadas por la presencia de materia suspendida o de partículas orgánicas coloidales en el fluido; que la vuelven con olor desagradable, por la presencia de gas de sulfuro de hidrogeno que resulta de los microorganismos o materia orgánica y dureza, que es una característica del agua causada principalmente por iones calcio y de magnesio. Por nombrar algunos **(Tim Anderson, 2009)**.

2.1.1.2 Contaminantes relacionados a la salud

Aquellos contaminantes que pueden afectar a la salud humana son muy comunes, y su origen puede ser de naturaleza artificial o resultado del mismo proceso de tratamiento. Contaminantes relacionados a la salud pueden ser subdivididos en:

- Contaminantes que provocan enfermedades a niveles muy bajos o en una corta exposición, contaminantes agudos.
- Contaminantes que provocan enfermedades o males únicamente después de una prolongada exposición al mismo, se conocen como contaminantes crónicos.

Estos contaminantes pueden incluir organismos patógenos; materiales inorgánicos como plomo, arsénico, nitratos o nitritos y productos de desinfección por ejemplo los que se forman durante la cloración (**Tim Anderson, 2009**).

Tabla 1. Contaminantes más comunes durante el tratamiento de Aguas

Contaminante	Afecta	Fuente	Opciones de tratamiento
Giardia	Salud	Organismos	Filtración/Desinfección
Cryptosporidium	Salud	Organismos	Filtración
Virus	Salud	Organismos	Filtración/Desinfección
Trihalometanos (TTHM)	Salud	Productos de desinfección	Filtración/Adsorción
Ácidos Halocéticos (HAA)	Salud	Productos de desinfección	Filtración
Arsénico	Salud	Mineral	Adsorción/Co-precipitación
Plomo	Salud	Corrosión/Mineral	Control de Corrosión
Cobre	Salud	Corrosión/Mineral	Control de Corrosión
Nitrato	Salud	Nitrógeno	Intercambio iónico/ Osmosis inversa
Manganeso	Salud/Estético	Mineral	Filtración/ Oxidación/ Adsorción

Hierro	Salud/Estético	Mineral	Filtración
Turbidez	Salud/Estético	Partículas suspendidas	Filtración
Color	Estético	Mineral o Materia Orgánica	Filtración/ Oxidación/ Adsorción
Olor	Estético	Sulfato de Hidrogeno	Oxidación/Aeración
Dureza	Estético	Mineral	Intercambio iónico/ Osmosis inversa

2.1.2 Procesos de tratamiento

Los procesos de tratamiento requieren del uso de técnicas químicas, físicas y biológicas para la remoción de los contaminantes. Las PTAR hacen uso de una división de los procesos de limpieza, para reconocerse su ubicación durante el proceso en procesos preliminares, primarios, secundarios y terciarios o avanzados (ver Figura 1).

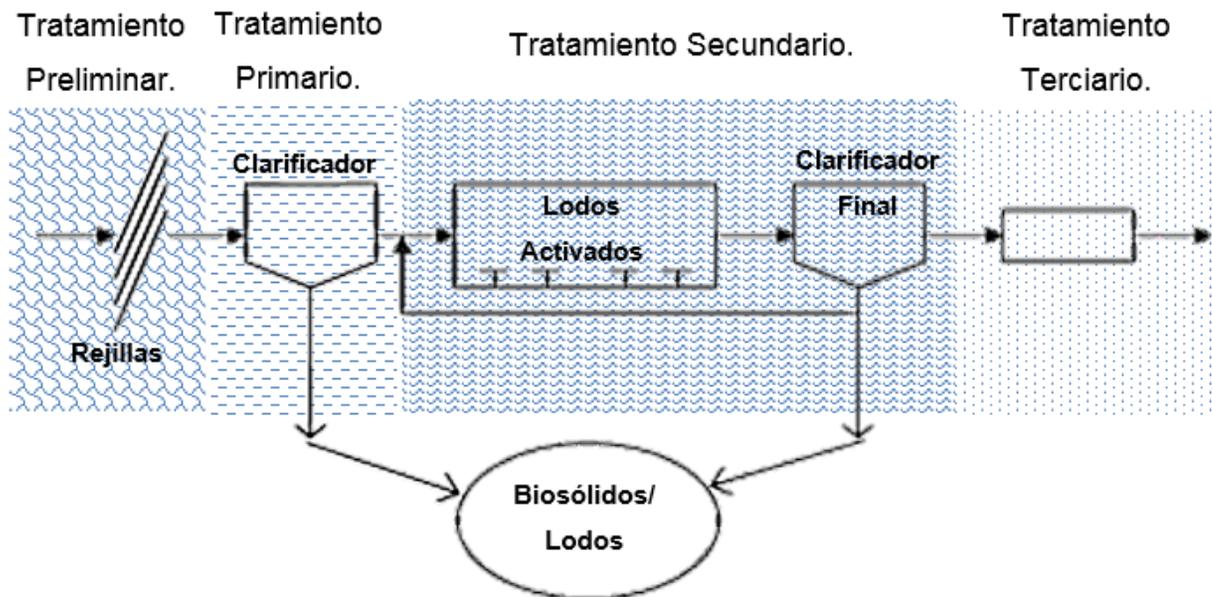


Figura 1 Diagrama de una planta tratadora de aguas residuales

2.1.2.1 Tratamiento preliminar

Los procesos de tratamiento preliminar son los primeros que encuentran las aguas residuales en su tratamiento y son destinados a preparar las aguas residuales para que en los procesos posteriores no lleguen a dañar los equipos u obstruir tuberías y causar depósitos permanentes en los tanques. Comúnmente estos involucran un control del flujo de las aguas para que así el operador pueda cuantificar la cantidad de agua que será tratada. Este proceso prácticamente todas las PTAR incluyen rejas y desarenadores, las rejas son dispositivos constituidos por barras metálicas paralelas e igualmente espaciadas y su finalidad es retener sólidos gruesos, pueden ser trapos, papel, pedazos de madera, latas y otros objetos que son arrojados a las alcantarillas o inodoros. Posteriormente pasa a la remoción de arenas, estas arenas se pueden componer de material inorgánico como arena, grava, cáscaras de huevo, entre otros; el retiro de estas es para prevenir el desgaste y la abrasión en las bombas de agua u otros equipos, inclusive tapar las tuberías y líneas **(Gray, 2010)**.

2.1.2.2 Tratamiento Primario

Los sistemas primarios son los más sencillos en la limpieza del agua y tienen la función de remover sólidos. Las aguas residuales entran en un tanque de asentamiento (o clarificador) reduciendo la velocidad del flujo para permitir que los sólidos más pesados se vayan al fondo del tanque, donde su diseño permite removerlos, así como los sólidos flotantes. La forma de estos clarificadores pueden ser tanto circular como rectangular, ambos trabajan igualmente bien si fueron bien diseñados y se les da mantenimiento **(Kurt Birkett, 2011)**.

Este tratamiento primario genera lodos que son removidos a su vez para llevarse a un proceso alterno de tratamiento de sólidos.

Una vez hecho esto las aguas aún contienen dentro de sí residuos sólidos, que pueden estar disueltos o suspendidos (como azúcar en el agua). Estos sólidos pueden ser muy

pequeños, pero aún visibles para el ojo humano, estos pasan a ser retirados en la siguiente fase del tratamiento.

2.1.2.3 Tratamiento secundario

El tratamiento secundario es un proceso de tratamiento biológico utilizado para estabilizar los sólidos disueltos, con el propósito de remover la materia orgánica del agua para producir un efluente ambientalmente seguro y/o sólidos o lodos. Aquí los microorganismos son alimentados con estos sólidos, donde aquellos que sean de naturaleza orgánica pasan a ser masa celular o biológica que posteriormente puede removerse. El tratamiento biológico estas bacterias (microorganismos), se encuentran en suspensión mixta en un recipiente o también pueden estar unidas a algún material **(Yildiz, 2012)**. Por lo que es más conocido este tratamiento es por los llamados lodos activados que son una suspensión de las aguas residuales y los microorganismos en una cuenca o tanque aireado. Para proveer de oxígeno disuelto y promover el crecimiento de los microorganismos, por lo que pasa a ser un proceso aeróbico. Al final de este tratamiento se propone el uso de otro clarificador el cual se asienten los sólidos que pudieron generarse durante el tratamiento secundario y poder hacer uso de los efluentes para recircular o para el tratamiento terciario **(Skibinski, 2013)**.

2.1.2.4 Tratamiento terciario

No todas las PTAR cuentan con este último proceso para el tratamiento de aguas, un paso extra al tratamiento secundario que busca en una mejor calidad del efluente, con una baja demanda biológica de oxígeno además de sólidos suspendidos. Estos procesos son muy variados y es que en la actualización de estas PTAR se han buscado adicionar un tratamiento más avanzado, antes de que se descarguen al ambiente, lo que es la práctica de la mineralización de los contaminantes, o convirtiéndolos en compuestos menos nocivos. Dentro de los más comunes podemos encontrar a procesos de desinfección o el uso de estanques y lagunas.

Una vez que se concluye el tratamiento al agua residual el afluente es descargado a un cuerpo de agua como puede ser un lago, un río, un canal, al subterráneo o a darle algún tipo de reúso como en algún proceso industrial o agrícola, por mencionar algunos. El punto crucial aquí es que estos efluentes cumplan cierta norma de calidad, ya que de no ser así el proceso carece de sentido.

En la búsqueda de nuevas alternativas para que estos procesos se vuelvan más eficientes, baratos y con tecnologías más limpias es que llegamos a los ya mencionados PAOs.

2.2 Procesos Avanzados de Oxidación

Procesos de Oxidación Química pueden destruir contaminantes orgánicos complejos en compuestos más simples, completar su mineralización en el mejor de los casos. Los PAOs son considerados tecnologías limpias para el tratamiento de estas aguas residuales, el método consiste en producir radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), el cual atacara los contaminantes orgánicos y que además son los radicales más poderosos conocidos (Parsons, 2004). La eficiencia de los PAOs está basada en la generación de estos radicales altamente reactivos que no son selectivos y son especies altamente oxidantes ($E^\circ = 2.80 \text{ V}$), por lo que degradan indiscriminadamente contaminantes con una constante de velocidad de reacción que esta alrededor de $10^9 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Daisuke Minakata, 2009). Obteniendo CO_2 , H_2O y iones inorgánicos como productos finales. La producción de estos radicales puede producirse por diversos métodos, lo que depende de los requerimientos del agua a tratar.

En los arriba mencionados PAOs, óxidos metálicos heterogéneos soportados o no soportados (Cu, Zn, Fe, Co y Bi) y metales nobles (Ru, Pt, Pd, Ir y Rh), materiales basados en carbono así como diferentes fotocatalizadores (TiO_2 , ZnO, WO_3 , puros o modificados por deposición de metales, unidos a otros materiales, o dopados con iones metálicos o no metálicos) han sido ampliamente utilizados ((J. Herney-Ramirez, 2010) (K. Esquivel M. G.-F.-A., 2011) (Mokhbi Yasmina, 2014) (B. Bayarri, 2013) (Zoltán Zsilák, 2014)). Más recientemente, Materiales de carbono libres de metales como catalizadores por si mismos han ganado cada vez más atención debido a las preocupaciones reales con la escasez de metal (Sergio Morales-Torres, 2010). Entre otros.

Una vez que la reacción se ha llevado a cabo de manera completa, por la mineralización de los productos, no se realizan más reacciones por lo que ya no se requiere un tratamiento posterior (Anu Matilainen, 2010). En caso de que no haya sucedido de esa manera, un post tratamiento si es requerido, por lo que un PAOs puede servir como un tratamiento posterior o anterior a un proceso biológico. La integración de diferentes PAOs en una secuencia de procesos complementarios es común para poder lograr que el tratamiento de un efluente sea

más efectivo y barato, reduciendo los tiempos de retención, de cómo sería si únicamente se asignara un solo PAO. Sin embargo, es importante para la completa eliminación de los agentes oxidantes antes de un tratamiento biológico, ya que puede inhibir el crecimiento de los microorganismos **(I. Oller, 2011)**.

Los PAOs incluyen una serie de poderosas tecnologías para tratamiento de aguas, y ellos pueden implementar radiación ultravioleta (UV), ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y oxígeno (O_2), entre otros. Algunos de los más típicos PAOs son el proceso Fenton, ozonización, peroxidación catalítica en fase húmeda, fotocátalisis heterogénea, oxidación catalítica del aire húmedo, oxidación electroquímica o inclusive las combinaciones de estos (por ejemplo los procesos de foto-Fenton y Electro-Fenton).

Oxidación de agua supercrítica, sonólisis, irradiación de rayos γ , microondas y haz de electrones pulsados también son alternativas de los PAOs. De los cuales existen un gran número de artículos y reportes **(Nick Serpone, 2010), (P.V. Nidheesh, 2012), (Collin G. Joseph, 2009), (Ling Feng, 2013), (L.A.W. Abdou, 2011), (M.I. Pariente, 2013), (Violeta Valdillo, 2014), (Wenbao, 2014))**.

Con respecto a la metodología para generar radicales hidroxilo, los PAOs se pueden dividir en procesos químicos, electro-químicos, sono-químicos y foto-químicos **(Arjunan Babuponnusami, 2014)**. Los PAOs convencionales pueden ser clasificados como procesos homogéneos y heterogéneos, dependiendo del medio en el que ocurran, si es en una sola fase o si hacen uso de una catálisis heterogénea como un metal soportado en un catalizador, un material de carbono o semiconductores como lo son el TiO_2 , ZnO y WO_3 **(Cátia Oliveira, 2014)**.

Mientras que los procesos homogéneos son caracterizados por cambios químicos dependiendo de la interacción entre los reactivos químicos y los compuestos a eliminar únicamente, los procesos heterogéneos también dependen de la absorción de los reactantes y la desorción de los productos que ocurre en los sitios activos de la superficie del catalizador. Como la reacción ocurre, los productos son desorbidos y nuevas especies pueden ser absorbidas en los sitios activos, entonces las características de la superficie y la estructura del poro del catalizador afecta enormemente a su eficiencia y estabilidad **(Ai Ni Soon, 2011)**.

Es entonces que en la fotocatalisis heterogénea al implementar los llamados Procesos Avanzados de Oxidación (POA) permite eliminar los compuestos solubles no biodegradables, que se encuentran presentes en las aguas residuales, todo este proceso es llevado a cabo en condiciones suaves de presión y temperatura para generar radicales libres con una elevada capacidad oxidante en un tiempo muy corto que sirve para degradar estos contaminantes a niveles menos nocivos. Algunos de los materiales encargados de llevar a cabo estos procesos de oxidación son los fotocatalizadores y el más importante de estos ha sido el Dióxido de Titanio, el cual en forma de nanopartículas ha demostrado tratar mezclas complejas de contaminantes y por otro lado la utilización de radiación solar como fuente primaria de energía. Este trabajo busca diseñar un prototipo de reactor a escala piloto que con el uso de nanopartículas de TiO_2 dopado con plata que lleve a cabo un proceso complementario a una planta de tratamiento de aguas que permita la desinfección de la misma y que cumpla los parámetros de calidad que dicta las normas oficiales mexicanas, NOM 003 y NOM 001 de la SEMARNAT con respecto a este tema.

2.3 Fotocatálisis Heterogénea

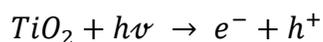
En la fotocatalisis heterogénea dos o más fases son usadas en la reacción fotocatalítica. La fuente de luz con un material semiconductor es usada para iniciar la reacción, luz UV de amplia longitud de onda pueden ser utilizadas, inclusive la luz solar. La catálisis puede llevar a cabo oxidaciones y reducciones simultáneamente.

El campo de la fotocatalisis heterogénea se ha expandido rápidamente entre las últimas cuatro décadas, habiendo sufrido cambios en relación a la energía y el ambiente. Puede ser definido como la aceleración de una fotorreacción por un fotocatalizador. Las dos aplicaciones más significativas de la fotocatalisis ha sido en división de agua por acción de radiación solar y la purificación de aire y agua con concentración de contaminantes (**(R. Taylor, 2014) (K. Esquivel F. J.-M.-A., 2011)**). La naturaleza multidisciplinaria de este campo también ha crecido significativamente llegando a incluir la física de semiconductores, la ciencia de superficies, foto y físico química, ciencia de los materiales e ingeniería química **(Alex Omo Ibhaddon, 2013)**.

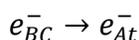
Fotocatálisis heterogénea puede ser descrita como la aceleración de una foto-reacción en la presencia de un catalizador. En el contexto de historia e investigación, el interés en la

fotocatálisis heterogénea puede remontarse muchas décadas antes cuando Fujishima y Honda descubierta en 1972 (Honda, 1972). Hasta que en años recientes, se ha enfocado en el uso de materiales semiconductores como fotocatalizadores para la remoción de contaminantes inorgánicos y orgánicos de agua o aire, tratamiento a aguas para consumo humano, industriales y aplicaciones de la salud. Esto es por la habilidad del TiO_2 para oxidar los sustratos orgánicos e inorgánicos en aire y agua a través de los ya mencionados PAOs. En esta inercia de la química ambiental por la fotoestabilidad que el TiO_2 ha creado como material en sus muy diversas aplicaciones, y, en productos comerciales que van desde medicamentos hasta comida, de cosméticos hasta catalizadores, entre otros ((Tianyi Wang, 2014) (Cherng-Yuh Su, 2014) (Veerachandra K. Yemmireddy, 2015)).

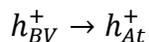
Los fundamentos de foto física y foto química derivados de la fotocatalisis heterogénea, que se emplea en la catálisis del semiconductor TiO_2 . Este contribuye con solo un electrón de su capa exterior. Cuando la energía del fotón ($h\nu$) es mayor o igual a la energía del ancho de banda prohibida del TiO_2 irradiado en su superficie, usualmente de un valor de 3.2 eV si se encuentra en fase anatasa o 3.0 eV si es rutilo, el electrón será foto excitado a la banda de conducción vacía (Figura 1). La longitud de onda para dicha energía de protón usualmente corresponde a $\lambda < 400$ nm. La excitación fotónica deja de tras un espacio vacío sin llenar en la banda de valencia, de donde se obtuvo el electrón, y esto crea el par electrón-hueco ($e^- - h^+$). Comenzando una serie de reacciones oxido-reductivas (Ecuaciones 1 – 11) que ocurren en la superficie foto activa:



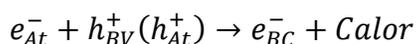
Ecuación 01. Fotoexcitación



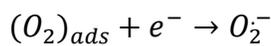
Ecuación 02. Portador de carga atrapando e-.



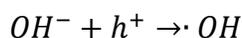
Ecuación 03. Portador de carga atrapando h+.



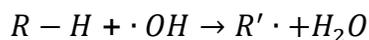
Ecuación 04. Recombinación electrón-hueco.



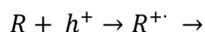
Ecuación 05. Barrido del e- fotoexcitado.



Ecuación 06. Oxidación por Hidrólisis.

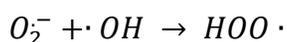


Ecuación 07. Fotodegradación por $\cdot OH$.

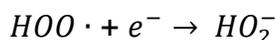


Ecuación 08. Fotohuecos directos.

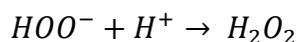
Intermediario(s) / Productos finales de degradación



Ecuación 09. Protonación de Súper óxidos.



Ecuación 10. Co-Barrido de e⁻



Ecuación 11. Formación de H_2O_2

Los e_{At}^- y h_{At}^+ en la (Ecuación 4) representan el electrón de la banda de valencia atrapado en la superficie y el hueco de la banda de conducción respectivamente. Se encuentra reportado que esos portadores atrapados están usualmente enlazados en la superficie del TiO_2 y no se recombinan inmediatamente después de la foto excitación (**Meng Nan Chong, 2010**). En la ausencia de electrones de barrido (Ecuación 4), el electrón fotoexcitado se recombina con los huecos de la banda de valencia en nanosegundos con la simultanea disipación de energía calorífica. Ya que, la presencia de electrones de barrido es vital para prolongar la recombinación y exitosa funcionalidad de la fotocatalisis. La Ecuación 5 muestra como la presencia de oxígeno impide la recombinación del par electrón-hueco, mientras permite la formación de radicales súperoxidantes (O_2^-). Este radical O_2^- puede ser más protonado para formar el radical hidroperoxilo ($HO_2 \cdot$) y subsecuentemente H_2O_2 como el que se muestra en las Ecuaciones 9 y 10, respectivamente. El radical $HO_2 \cdot$ formado y del cual se ha reportado tiene propiedades de barrido y ya que, la coexistencia de esas especies radicales pueden doblar prolongadamente el tiempo de recombinación de el h_{At}^+ durante toda la reacción de fotocatalisis. Sin embargo se debe notar que la presencia de ambos, oxígeno disuelto (OD) y moléculas de agua. Sin la

presencia de moléculas de agua, la alta reactividad de los radicales hidroxilo ($\cdot OH$) puede no ser formado e impedir la fotodegradación de orgánicos en fase líquida. Algunos compuestos orgánicos simples (oxalacetato y ácido fórmico) pueden ser mineralizados directamente por oxidación electroquímica donde el e_{At}^- es barrido por iones metálicos en el sistema sin la presencia de agua.

La primera investigación en este campo comienza con la demostración de la división fotoelectroquímica del agua usando un solo cristal de TiO_2 (foto-ánodo) con platino en el cátodo y una polarización externa. Esto es el conocido efecto Honda-Fujishima (**Ohtani, 2011**). Y su primer aplicación para el tratamiento de contaminantes orgánicos fue descrito en 1976 (**J.H. Carey, 1976**).

En la búsqueda de mejores propiedades que las anteriores es que en la actualidad se han desarrollado una gran cantidad de materiales como óxidos metálicos (ZnO , ZrO_2 , V_2O_5 , Fe_2O_3 y SnO_2) y sulfatos metálicos (CdS , ZnS) para su potencial aplicación como semiconductores fotocatalíticos. El TiO_2 ha sido el más popular de estos y se debe a su ancha banda de semiconductor en su fase cristalina de anatasa y su energía de banda de 3.2 eV (lo que significa que requiere adsorber una longitud de onda en UV para poder excitar su electrón de su banda de valencia a la de conducción) (**S. Malato, 2013**).

De acuerdo a las condiciones de en qué se buscan tratar los efluentes, para las aplicaciones solares, un material que logre activarse con la luz visible resulta perfecto. Sin embargo, una menor energía en el ancho de banda, mientras absorbe un mayor número de fotones de la radiación solar, provee una ventaja más estrecha en la ventana de voltaje para que se lleven a cabo las reacciones de óxido-reducción en la superficie del catalizador. Comparando estos con los semiconductores sulfuro-metálicos, los cuales absorben en la región del espectro visible, tienden por otro lado a corroerse. Dicho esto considerando el costo, la estabilidad química y fotoquímica, su disponibilidad, su toxicidad, el TiO_2 es el mejor catalizador reportado para el tratamiento de aguas residuales mediante la fotocatalisis solar heterogénea.

2.4 Fotoreactores

En la literatura existen un gran número de diseños y tipos distintos de fotoreactores que son alimentados con luz solar ((J. Colina-Márquez, 2010), (J. Esteban Duran, 2010), (M. Agulló-Barceló, 2013)). Algunos de los más comúnmente utilizados actualmente son los colectores parabólicos compuestos (CPC por sus siglas en inglés), el cual resulta con mayor ventaja con respecto a Colectores cilindro-parabólicos (PTCs) y los Colectores no Concentrados (NCCs) (Tsuyoshi Ochiai, 2012).

2.4.1 Reactores PTC

Aquellos que emplean ingeniería PTC fueron originalmente empleados para aplicaciones térmicas solares (Luyao Zhou, 2015), el sistema soporta flujo turbulento con una buena homogenización, y como este es un sistema cerrado, previene la vaporización de los compuestos volátiles. Su principal desventaja radica en su geometría, ya que únicamente puede usar radiación directa y con un típico flujo de radiación UV de 20 a 30 Wm^2 , concentrar luz solar en el fotoreactor no es aconsejable, porque el rango de reacción no es proporcional a los fotones entrantes (Figura 2). En la práctica, esto significa que por encima de los 50 Wm^2 (<400 nm) esto provoca una pérdida de la eficiencia fotónica, algunos atribuyen este efecto al exceso de especies fotogeneradas (e^- , h^+ y $OH \cdot$) (S. Malato, 2013).

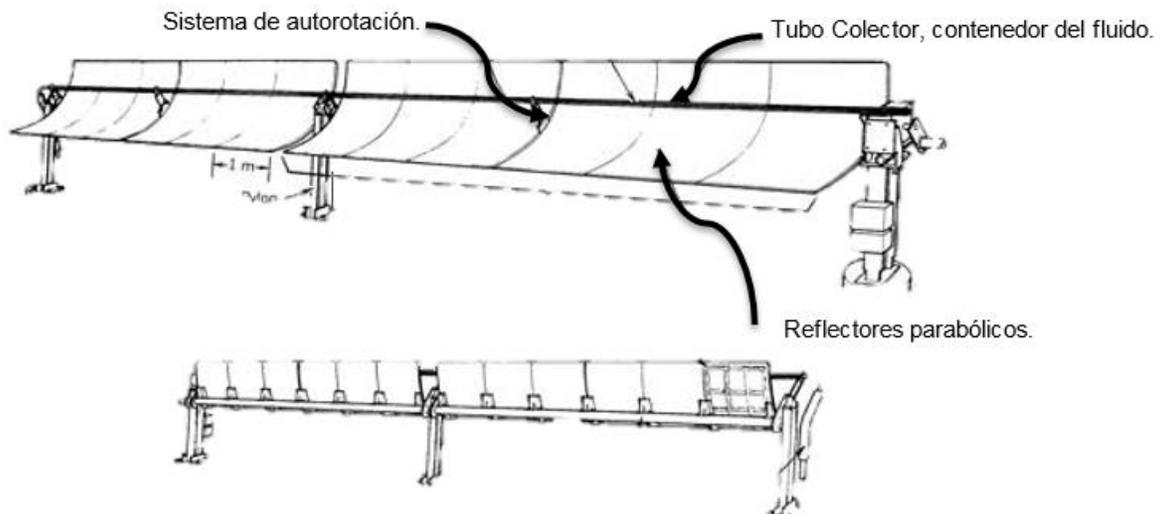


Figura 2 Diseño típico de un colector cilindro-parabólico.

2.4.2 Reactores NCC

Los colectores no concentrados por otra lado son mucho más baratos que los PTC, ya que no tienen un sistema de localización (o de rotación automática con base al sol), y difícilmente no sólo reciben la radiación directa, sino también la radiación difusa. Las desventajas son los problemas provocados por la transferencia de masa a través del flujo laminar, la posible vaporización de los contaminantes y que son difícilmente escalables (Figura 3).

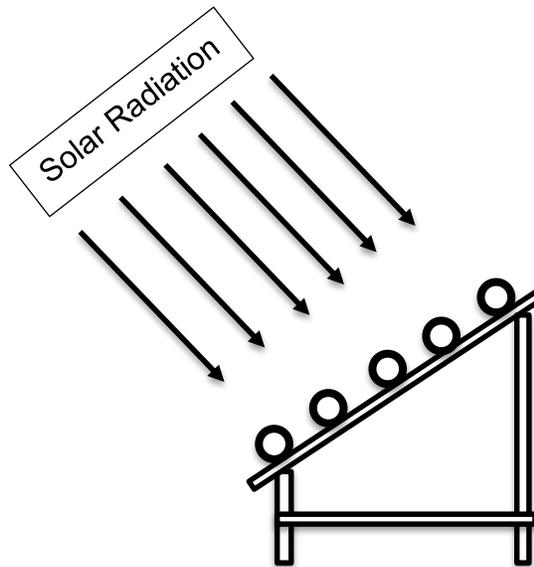


Figura 1 Diseño típico de un colector cilindro-parabólico.

2.4.3 Reactores CPC

Los colectores parabólicos compuestos combinan las ventajas de los dos ya mencionados tipos de reactores sin sus desventajas. Estos son reactores estacionarios, sin un sistema de localización, han mostrado ser los más eficientes debido a su forma comparada con los sistemas no concentrados (Figura 4) (**Luyao Zhou, 2015**). Estos soportan el flujo turbulento, son de sistema cerrado, fáciles de mantener y la temperatura no juega un rol significativo.

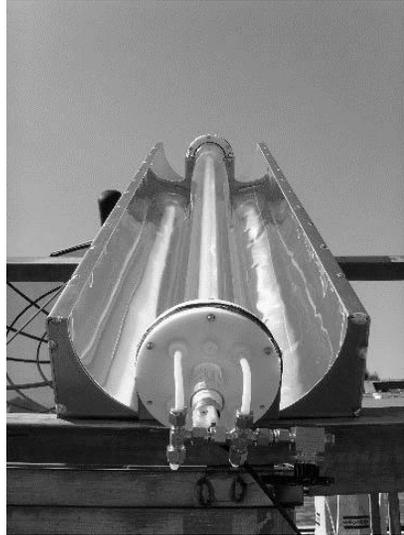


Figura 2 Diseño de un Colector parabólico compuesto

2.4.4 Componentes de un reactor fotoquímico

Los componentes de un reactor fotoquímico (Figura 5) son el tanque, donde las aguas residuales se encuentran mezcladas con los químicos (Fotocatalizador, H_2O_2 , etc.), las tuberías por donde esta mezcla fluye hacia el reactor en sí, la bomba para mantener un flujo constante con una caída mínima de la presión.

Las tuberías deben estar hechas de polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP) o cloruro de polivinilo (PVC), evitando el uso de metales o materiales compuestos los cuales pueden ser degradados por las condiciones oxidantes del proceso. Todos los materiales utilizados deben permanecer inertes ante la radiación solar al menos para cumplir el mínimo de tiempo de vida que requiere el sistema. La tubería debe resistir para una presión de flujo de 2 hasta 4 atmósferas.

El material reflexivo debe ser barato, resistente al clima, y tener una alta reflectancia de la radiación UV (del rango de 300 a 400 nm). La reflectividad de la radiación UV en este rango del espectro es muy baja (para los espejos ronda en 25.2% para los 280 nm a 92.8% en 385 nm), y aluminio es la única superficie de metal la cual es altamente reflexiva en este espectro del UV, con un rango de 92.3% en 280 nm a 92.5% en 385 nm. La distribución del flujo dentro

del reactor debe ser uniforme, de otra manera los tiempos de residencia dentro del reactor no serán uniformes y no tendrá un buen desempeño Fuente especificada no válida.. El número de Reynolds (Re) deberá ser siempre superior a los 4000 para garantizar un flujo turbulento. Esto es necesario que se cumpla para promover la catálisis (disuelto el TiO_2) y los reactivos (como peróxido de hidrógeno) bien mezclados, y para mantenerlos a ellos y otros sólidos suspendidos y no lleguen asentarse.

La tubería transparente en el reactor debe mantenerse de esa forma para dejar pasar a los rayos UV y a la luz visible, por lo que el material de esta se limita a fluoropolimeros, vidrio de boro silicatos o de cuarzo. El cuarzo posee excelentes propiedades, pero es muy costoso. Fluoropolimeros tienen la desventaja de que las paredes de la tubería deben incrementarse para permitir tener la presión deseada dentro de ella, lo cual disminuirá la transmisión de luz. El vidrio de boro silicatos es la mejor opción, ya que este material posee buena transmitancia con el UV en aproximadamente los 285 nm, es estable químicamente, mecánicamente y con la radiación UV, incluyendo además que es más económico que el vidrio de cuarzo. Todo el colector solar debe estar inclinado en la latitud local para maximizar la eficiencia de la colección de la radiación solar anual (**S. Malato, 2013**).

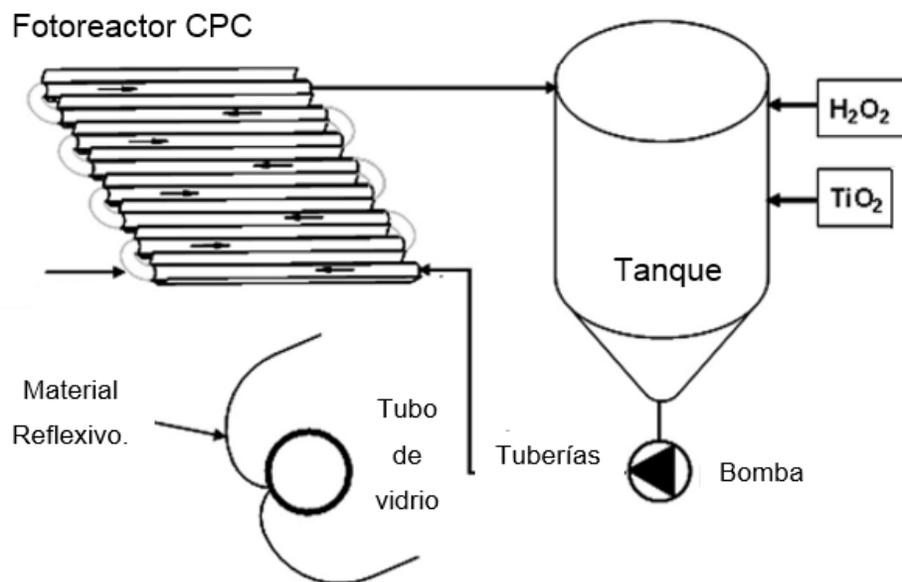


Figura 3 Componentes de un reactor fotoquímico.

Una planta fotocatalítica usualmente se encuentra formada por un gran número de colectores solares, todos acomodados en serie, con válvulas que permiten reducir o incrementar el número de estas en caso de ser necesario. Cuatro diferentes modos de operación son posibles: recirculación, de un solo paso, recirculación parcial y de sistema de limpieza.

Una bomba centrífuga con un motor eléctrico (calculado para proveer del flujo suficiente cuando se usa la longitud máxima del sistema), el rango de flujo debe estar controlado por un control de medición de flujo (puede ser que esta gobierne una electroválvula).

El más importante es el sistema de sensores dentro de los cuales pueden destacar los de temperatura, presión, oxígeno disuelto, pH, o inclusive un sensor piranómetro que debe ser colocado en una posición donde la radiación solar incidente que llega al fotoreactor puede ser medida por la evaluación de la luz UV. Cabe mencionar que este último punto es en el que este trabajo pretende contribuir de manera significativa, ya sea para la mejora en la eficiencia de los reactores fotocatalítico como los hay hasta ahora, como también para la evaluación de los materiales, fotocatalizadores, empleados en estos.

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis

El monitoreo de las variables (oxígeno disuelto, pH, temperatura y radiación solar), permitirá llevar a cabo un análisis de la eficiencia de desinfección del catalizador mediante fotocatalisis solar, minimizando tiempos de reacción y por ende una reducción de costos de operación.

3.2 Objetivo General:

Diseñar y monitorizar un prototipo a escala piloto de desinfección de agua tratada por procesos avanzados de oxidación.

3.3 Objetivo Particular:

- Sintetizar partículas de dióxido de titanio dopadas con plata a 0.1% en peso por el método de Sol-Gel asistido por microondas.
- Caracterizar mediante difracción de rayos X (XRD), S_{BET} , UV-Vis, RAMAN y XPS, las nanopartículas de dióxido de titanio.
- Comprobar la capacidad desinfectante de las nanopartículas de dióxido de titanio dopadas con plata dentro de un fotorreactor, cuantificando coliformes totales y fecales.
- Diseñar y construir el circuito electrónico del sensor de temperatura.
- Diseñar y construir el circuito electrónico del sensor de pH.
- Diseñar y construir el circuito electrónico del sensor de oxígeno disuelto.
- Diseñar y construir el circuito electrónico del sensor de radiación solar.
- Diseñar un software de procesamiento y manejo de los datos obtenidos a partir de los sensores a la salida del prototipo de desinfección de aguas.

4. METODOLOGÍA

En esta sección se describen las diferentes técnicas analíticas utilizadas en este trabajo, así como el tratamiento y preparación de las muestras de nanopartículas, incluyendo el diseño, armado y monitoreo del fotoreactor. De igual manera se describen los materiales y reactivos empleados.

4.1 Síntesis de las nanopartículas de TiO₂

La síntesis se realiza a partir de los reactivos de Tetraisopropóxido de titanio (TTIP, 97% ALDRICH), 2-propanol (J.T. Baker), agua, respectivamente, bajo una metodología ya estipulada **((K.Esquivel 2013) (Bridget K. Mutuma, 2014))**. La solución TTIP-alcohol se ubica bajo atmósfera inerte y temperatura ambiente, esto es para que la solución no reaccione con el oxígeno del ambiente. Durante la reacción de hidrólisis, se agrega la cantidad del dopante (Ag) correspondiente a 0.1 porcentaje en peso (% w) disuelta en una cantidad proporcional de agua.

La síntesis se someterán a microondas, la suspensión que se forma, calentándose en un equipo de microondas Synthos 3000 (AntonPaar), bajo agitación a velocidad media, en donde la temperatura del proceso se controla por 60 minutos a 215 °C.

Ahora a partir de eso una vez concluida la síntesis el material obtenido será lavado, filtrado y secado a temperatura ambiente por 18 horas y a 80°C por 20 horas. Posteriormente se lleva a cabo el calcinado de las muestras a 550°C por tres horas y se pulverizan en un mortero para poder obtener las nanopartículas a manera de polvo.

La caracterización de los materiales se lleva a cabo por difracción de rayos X (XRD) de $20 < 2\theta < 80^\circ$ con tamaño de paso de 0.01° (XRD, Bruker D8 Advance) esto para conocer la estructura cristalina de las nanopartículas, las mediciones de Reflectancia Difusa aplicando la teoría de Kubelka-Munk (Espectrofotómetro Varian, Cary 5000 UV-Vis-NIR) sirven para conocer la magnitud del Band Gap y así poder evaluar la actividad fotocatalítica del material y el espectro electromagnético en el que trabaja. La caracterización por XPS, con el uso del equipo hemispherical electron analyzer y una fuente de rayos X Mg K alfa ($h\nu = 1253.6$ eV), se para conocer los componentes de la muestra y el cómo los dopantes se encuentran dispersos en la

red cristalina. El equipo Raman un LabRAM HR, Horiba Scientific de Láser Nd:YAG ($\lambda=532\text{nm}$, poder de salida 80mW), es utilizado al igual que las técnicas de XPS para conocer los componentes de la muestra y donde se encuentran (si en su superficie o dentro de la red cristalina) y para corroborar los resultados obtenidos por XRD, Las muestras se analizan con una fuente de 6mW sobre un área de $1.5\mu\text{m}$ usando un microscopio con objetivo 10x. Para el método de S-BET se emplea el equipo Quantachrome Autosorb-iQ con el fin de obtener el área superficial de las nanopartículas, que viene siendo el área donde se lleva a cabo la catálisis.

4.2 Diseño del prototipo a escala piloto

El diseño estará basado en un prototipo utilizado con anterioridad en experimentos y pruebas de desinfección, el cual posee un volumen de 18 litros. (Figura 2). Este diseño pretende adaptarse a las necesidades del catalizador para la captación de radiación solar y el uso del espacio disponible. De acuerdo a estas prácticas realizadas anteriormente es que se opta por un reactor de tipo Batch, de lecho fluidizado en donde las nanopartículas del fotocatalizador se encontraran en suspensión. Es entonces que la alimentación es provocada por una bomba hidráulica que permitirá mantener un flujo de agua constante y además de la oxigenación de la misma dentro del reactor. Se utilizarán tubos de vidrio de boro silicatos para brindar al agua de un área de exposición a la radiación solar en la que pueda actuar el catalizador.

4.3 Desinfección del agua tratada mediante fotocátalisis solar

Para el proceso de desinfección se pretende usar un fotoreactor tipo Batch en el cual las nanopartículas dopadas se colocan en disolución a 0.2 gr/L con respecto al agua tratada dentro de un tanque donde una bomba de agua permite la circulación del agua constantemente a lo largo de una tubería que expone el agua a la luz solar. Durante 3 horas se toman 5 muestras de agua para posteriormente realizar pruebas de confirmativas y así evaluar el tiempo de eliminación de bacterias y microorganismos. Durante el proceso además se toma en cuenta la cantidad de radiación en el ambiente para poder medir la actividad catalítica y tener un mayor control de las variables que pueden afectar a la calidad del agua.

Con base en las Normas Oficiales Mexicanas NOM - 001-SEMARNAT-1996 y NOM-003-SEMARNAT-1997 que tienen como objetivo; establecer los máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales para calidad de esta, y para las aguas residuales tratadas que se re-usen en servicios al público. Las pruebas tratan de la determinación del número más probables de coliformes totales y fecales (**NMX-AA-042-SCFI-2005, 2011**).

El método se realizó en la inoculación de alicuotas de las diferentes muestras de agua en los tiempos de 0 horas, 1 hora, 2, 3 y 4 horas (T0, T1, T2, T3 y T4) de la prueba de tratamiento de TiO₂ por fotocátalisis. A estas muestras se les realizaron diluciones en 1:10, 1:100, 1:1000, 1:10,000 y 1:100,000. A cada una de las diluciones (siendo un total de 25, 5 para cada tiempo) se tomó una muestra de 1 ml inocular en una serie de tubos con campana de durham (3 repeticiones por cada dilución, dando un total de 75 tubos) de dos medios de cultivo líquido diferentes, uno conteniendo caldo lactosado y otro lauril sulfato. Los tubos se examinaron a las 24 y 48 horas de incubación, después de haber permanecido a una temperatura de entre a 35 y 37°C. Cada uno de los tubos que mostraron turbidez con producción de gas se consideran positivos, a las 24 hrs lo son para coliformes fecales y a las 48 hrs para coliformes totales. Al confirmarse la presencia de microorganismos en las muestras de tubos, se procedemos a realizar cultivos específicos, con el fin de conocer que tipo de microorganismos es el que eliminamos por este método de desinfección y cuales son resistentes al mismo. Por ello los medios confirmativos en que se realizaron las pruebas son:

- **Verde Brillante.** Medio de enriquecimiento altamente selectivo para el aislamiento de *Salmonella spp.*, excepto *S. typhi* y *S. paratyphi*, a partir de muestras clínicas, alimentos, y otros materiales de importancia sanitaria. Es de un valor excepcional cuando se investiga un gran número de muestras de heces o alimentos, por su alta capacidad de diferenciación de las colonias sospechosas. Las instrucciones indican suspender 58 g del polvo en 1 litro de agua purificada. reposar 5 minutos. Calentar con agitación frecuente y llevar a ebullición para disolución total. Distribuir en tubos de ensayo con campanas de Durham y esterilizar en autoclave a 118.-121°C durante 15 minutos.

- **Rojo de Metilo y Voges Proskauer (MR-VP).** Se utiliza para la clasificación de enterobacterias. Las instrucciones indican suspender 17 g del polvo en 1 litro de agua purificada. Reposar 5 minutos. Calentar con agitación frecuente y llevar a ebullición para disolución total. distribuir en tubos y esterilizar en autoclave a 118-121°C durante 15 minutos.
- **Agar Hierro Triple Azúcar (TSI).** Medio universalmente empleado para la diferenciación de enterobacterias, por la fermentación de la glucosa, lactosa y sacarosa y la producción de ácido sulfhídrico. De acuerdo a las instrucciones se deben de suspender 62,5 g del polvo en 1 litro de agua purificada. Dejar reposar 5 minutos. Mezclar bien, calentar con agitación frecuente y hervir 1 o 2 minutos hasta disolución total. Distribuir en tubos, llenandolos con un volumen que ocupe hasta la tercera parte de los mismos. Esterilizar en autoclave a 121°C por 15 minutos. Enfriar y dejar solidificar el agar en pico de flauta profundo.
- **Lisina Hierro Agar (LIA).** Es utilizado para diferenciar microorganismos, especialmente *Salmonella* spp. Basado en la decarboxilación y desaminación de la lisina y en la producción de ácido sulfhídrico. Las instrucciones especifican que se debe suspender 35 g del polvo en 1 litro de agua purificada. reposar 5 minutos. Calentar agitando con frecuencia y hervir durante un minuto hasta la disolución completa. distribuir en tubos y esterilizar en autoclave a 121°C durante 15 minutos. Enfriar y dejar solidificar en posición inclinada (pico de flauta pro-fundo).
- **Citrato de Simmons.** Utilizado para la diferenciación de enterobacterias en base a la capacidad de usar citrato como única fuente de carbono y energía. Para su preparación se indica que se deben suspender 24,2 g del polvo en 1 litro de agua purificada. dejar reposar 5 minutos. Calentar con agitación frecuente y llevar a ebullición durante 1 o 2 minutos para disolución total. distribuir en tubos y esterilizar en autoclave a 121°C durante 15 minutos. Enfriar y solidificar en posición inclinada (pico de flauta)
- **Salmonella Shigela.** Es un medio selectivo y diferencial utilizado para el aislamiento de *salmonella* spp. Y de algunas especies de *shigella* spp. A partir de heces, alimentos y otros materiales. Su preparación indica que se deben suspender 60 g del polvo en 1 litro de agua purificada. reposar 5 minutos y mezclar hasta homogeneizar. Calentar con agitación frecuente y llevar a ebullición durante 1 minuto para disolución total. no esterilizar en autoclave. Enfriar y distribuir en placas de Petri estériles.

4.4 Diseño y construcción de los circuitos electrónicos para los sensores

Esta parte consistió en diseñar y construir los circuitos necesarios para el sistema de recolección de datos (sensores), envío de la información y el manejo de datos para el análisis del proceso. Los circuitos necesarios para los sensores serán:

- Temperatura, puede ser de tipo analógico o digital, con un rango de precisión aceptable para las condiciones de trabajo, con un rango de medición de entre -20 hasta 155 °C, de bajo precio y alta precisión en sus mediciones, algunos de los más utilizados son el TMP36 marca Analog Devices o el LM35 de Texas Instruments.
- pH, el cual es un sensor electrolítico, en el diseño debe buscarse que sea de uso industrial, en la bibliografía se comenta que de ser de otro tipo estos pueden no soportar las condiciones de operación.
- Radiómetro, un sensor que mide la radiación del ambiente y nos permite entender el poder catalizador o de limpieza del TiO₂.
- Oxígeno Disuelto, al igual que el sensor de pH se trata de un potenciómetro que mide la saturación de oxígeno que se encuentra disuelto en el agua y del cual pretendemos obtener información acerca de cómo esta variable puede afectar el proceso.

Una vez diseñado y construido la parte de los sensores se busca un método por el cual se envíen los datos que estos recopilan en un servidor por el cual la persona encargada pueda tener acceso desde cualquier lugar y poder realizar análisis de los datos que arroja el proceso. Para observar su correcto funcionamiento, acoplamiento y para de ser necesario realizar correcciones.

Se dio uso de la plataforma arduino, una plataforma de hardware libre, se encuentra basada en una placa con un microcontrolador y un entorno de desarrollo, diseñada para facilitar el uso de la electrónica en proyectos multidisciplinarios. El software consiste en un entorno de desarrollo que implementa el lenguaje de programación Processing/Wiring que es similar a C++. Los proyectos desarrollados pueden ejecutarse sin necesidad de conectar a un computador, pero además es posible comunicar una aplicación que corra sobre Arduino con otros

dispositivos que corran otros lenguajes de programación y aplicaciones populares, debido a que Arduino usa la transmisión serial de datos, la cual es soportada por la mayoría de los lenguajes como pueden ser: Adobe Director, C, C++, Flash, Java, Mathematica, MATLAB, Visual Basic .NET, Python, Processing, entre otros. Y para los que no soportan el formato serie de forma nativa, es posible utilizar software intermediario que traduzca los mensajes enviados por ambas partes para permitir una comunicación fluida.

La placa cuenta con puertos de salida y entrada (ver Figura 6), registros de puertos que permiten la manipulación a más bajo nivel y de forma más rápida de los contactos de entrada/salida del microcontrolador de las placas Arduino. Haciendo uso de las señales de entrada ya sean analógicas o digitales, los registros permiten obtener datos únicamente de los puertos especificados en el programa (**Docente, 2012**).

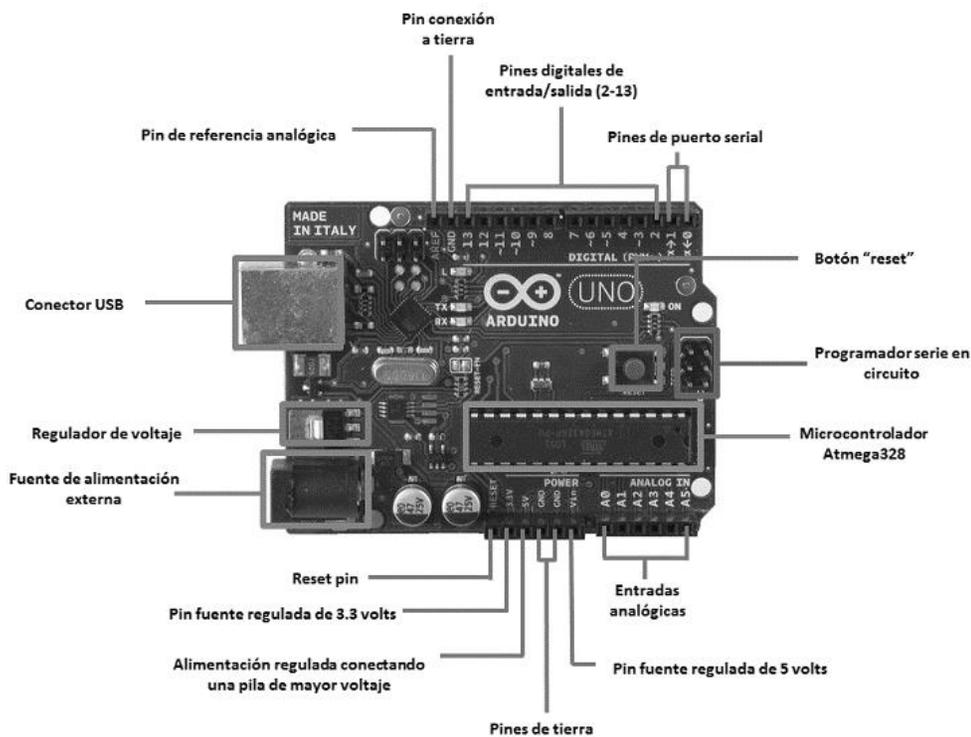


Figura 4 Diagrama de los puertos de entrada y salida de la placa Arduino.

4.5 Diseño y programación de un software de procesamiento y manejo de los datos obtenidos a partir de los sensores a la salida del prototipo de desinfección de aguas.

Con el fin de gestionar, administrar y garantizar la disponibilidad de los datos que se obtienen a partir de los sensores que se ubican en el reactor, se diseñó un software a partir del programa MATLAB, el cual permite realizar cálculos numéricos con vectores y matrices, además de trabajar con números escalares, tanto reales como complejos. Una de las capacidades más atractivas es la de realizar una amplia variedad de gráficos en dos y tres dimensiones, la implementación de algoritmos, la creación de interfaces de usuario (GUI) y la comunicación con programas en otros lenguajes y con otros dispositivos (hardware). Cuenta con un lenguaje de programación propio (lenguaje M), el cual es sencillo y no varía en gran manera a otros lenguajes más conocidos (Como C o C++).

4.5.1 Creando una GUI en MATLAB

La forma de implementar las GUI con MATLAB es crear los objetos y definir las acciones que cada uno va a realizar. Al usar GUIDE para crear una GUI obtendremos dos archivos: un archivo FIG que contiene la descripción de los componentes que contiene la interface y un archivo M que contiene las funciones y los controles del GUI así como el callback (ver Figura 7).

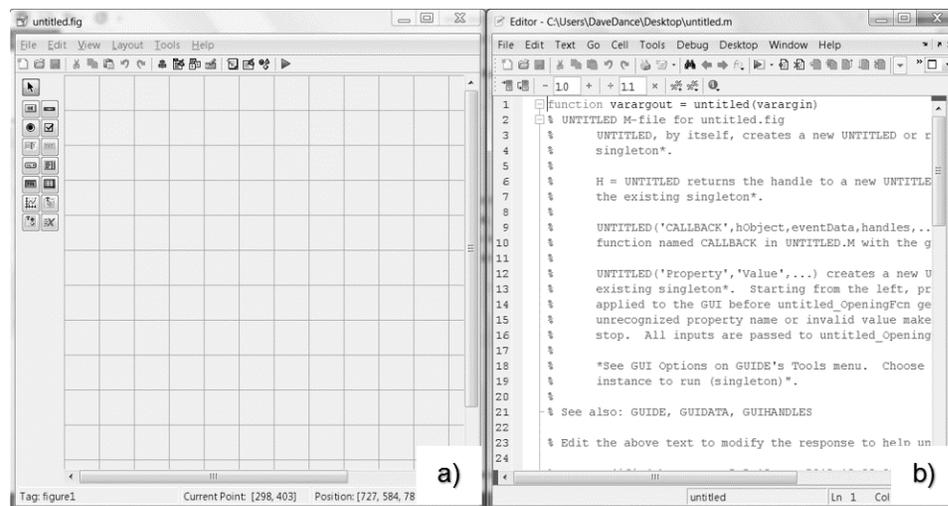


Figura 5 Vista de las ventanas de la GUIDE a) archivo.fig b) archivo.m.

Un callback se define como la acción que lleva a cabo un objeto de la GUI cuando el usuario lo active. Por ejemplo, suponga que en una ventana existe un botón que al presionarlo ejecutará una serie de instrucciones, a ese conjunto de instrucciones se le conoce como la función del callback.

Existen un gran número de herramientas de controles que proporciona MATLAB con el fin de establecer una comunicación más clara y sencilla entre el usuario y el programa, entre los que más destacan son los que se muestran en la Figura 8.

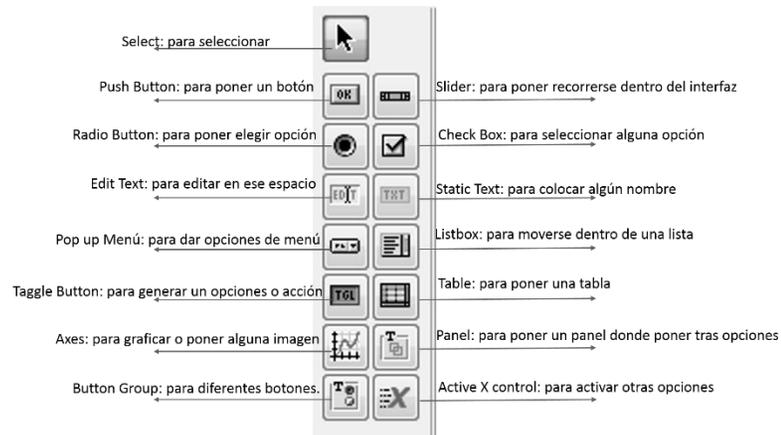


Figura 6 Objetos disponibles en la paleta de elementos.

Para empezar, se crea una nueva figura y se agregan 2 Static Box, a un lado un Edit Text, seis Push Buttons y 3 axes, al terminar se guarda el archivo. Haciendo doble click sobre alguno de los objetos en el archivo.fig se abrirá el inspector de propiedades (Figura 9), estas propiedades varían dependiendo del control a usar. Las más comunes son las siguientes:

- BackgroundColor. Cambia el color del fondo del control.
- Callback. La propiedad más importante, le dice al control que hacer cuando se active.
- Enable. Activa o desactiva un control.
- String. En el caso de botones, cajas de texto, texto estático; es el texto que se muestra en el control.
- Tag. Otra de las propiedades más importantes ya que con ésta es posible identificar al control.

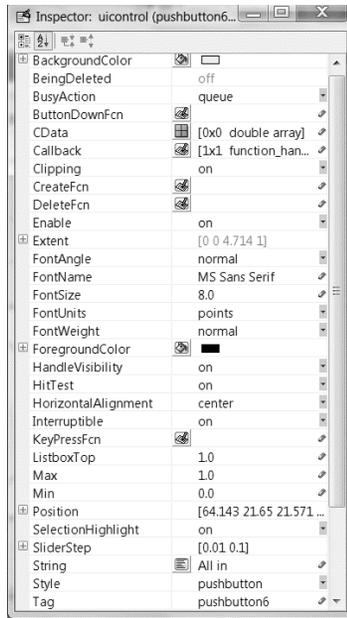


Figura 7 Propiedades del botón de presión (Push Button).

Ahora se procede a cambiar las propiedades de cada uno de los objetos, empezando por los Static Text, se modifican los String dejándolos vacíos y se la Tag se modifica a un nombre que después sea identificable como: “valordetiempo” y “all1”. Continuamos con el Edit Text, al cual se le modifica el String a “Texto en Minutos”, ya que aquí es donde el usuario colocara el valor de tiempo en que los dispositivos se encontraran trabajando (de igual manera puede modificarse el Tag para poder identificarlo). Para los Push Button igual se modifica en el String por el nombre de cada botón, lo mismo con sus Tags para al final tener los botones: Salir, para salir del programa; Ingresar Tiempo, para que el programa tome el valor de tiempo ingresado en el Edit Text como una variable; Temperatura, que ejecuta la lectura del sensor de temperatura; Oxígeno Disuelto, ejecuta la lectura del sensor de O.D.; Radiación, ejecuta la lectura del sensor de radiación solar; All in, que ejecuta los tres sensores y sus gráficos al mismo tiempo. Y por último los axes, a los cuales no se les hace ninguna modificación en particular.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización del compuesto generado es importante para el estudio y control de las propiedades del mismo y del proceso. Sin embargo, como las partículas pueden no poseer las mismas características, es que se requiere información acerca del tamaño y distribución promedio estas. Una caracterización busca obtener las determinaciones de las propiedades físicas y químicas de un material. Los parámetros generalmente se utilizan para caracterizar nanopartículas incluyen la estructura, la morfología, propiedades texturales, químicas, electrónicas y catalíticas (Figura 10). Al conocer todas estas características del material podemos llegar a concluir si es que este funciona o no, en la tarea en que se busca su aplicación. A continuación se muestran los resultados de las siguientes técnicas que se utilizaron.

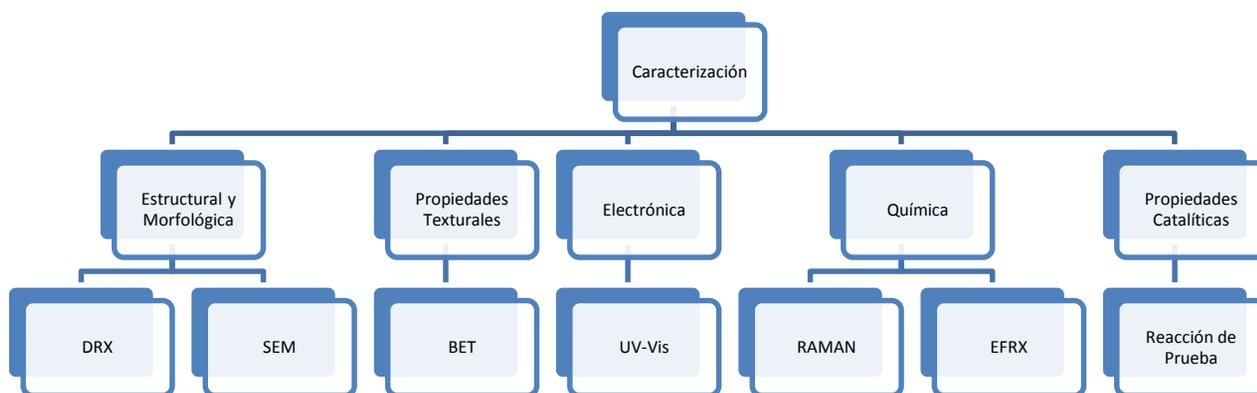


Figura 8 Proceso de caracterización utilizado para evaluar los diferentes parámetros de las nanopartículas de dióxido de titanio.

5.1 Difracción de Rayos X (DRX)

A partir de la síntesis de dióxido de titanio dopado con plata al 0.1% en peso por el método de Sol-Gel y asistido por microondas se obtuvieron geles blancos, que una vez calcinadas a 550°C fueron molidas a fin de obtener un polvo el cual pudiera ser sometido a la técnica DRX para caracterizar y calcular el tamaño de cristalita.

Como puede verse en la Figura 11 la muestra de TiO₂-Ag posee los picos correspondientes a la fase cristalina de anatasa en los valores de 2θ de 25.337° [101], 37.95° [004], 48.15° [200], 53.952° [105], 55.05° [211], 62.66° [204], 68.73° [116], 70.34° [220] y 75.12 [215], con un tamaño de cristalita de 13 nm, el cual se calculó con la ecuación de Scherrer (Ecuación 12). Es bien conocido que la cristalita y fase cristalina son factores cruciales en la actividad fotocatalítica del TiO₂, donde la fase cristalina de la anatasa es considerada como la más activa forma de este compuesto, mientras que rutilo y brookita se cree que son relativamente inactivos (**Zebao Rui, 2014**). Incluyendo el hecho de que nos permite ver que el material posee una cristalinidad de escala nanométrica, de acuerdo a lo calculado mediante el uso ecuación 12, por lo cual se entiende que posee una ventaja con respecto a materiales con mayor tamaño de cristalita, ya que los materiales de mayor tamaño sufren de un menor tiempo en el fenómeno de recombinación por lo cual el proceso se vuelve más ineficiente.

$$\beta = \frac{k \times \lambda}{FWHM(S) \times \cos \theta}$$

Ecuación 12. Ecuación de Scherrer

Donde:

β es el tamaño promedio de cristal, K es el factor de forma del cristal y su valor es de 1.0. λ es la Longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu}). θ es la posición del pico de difracción. $FWHM(S)$ es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra.

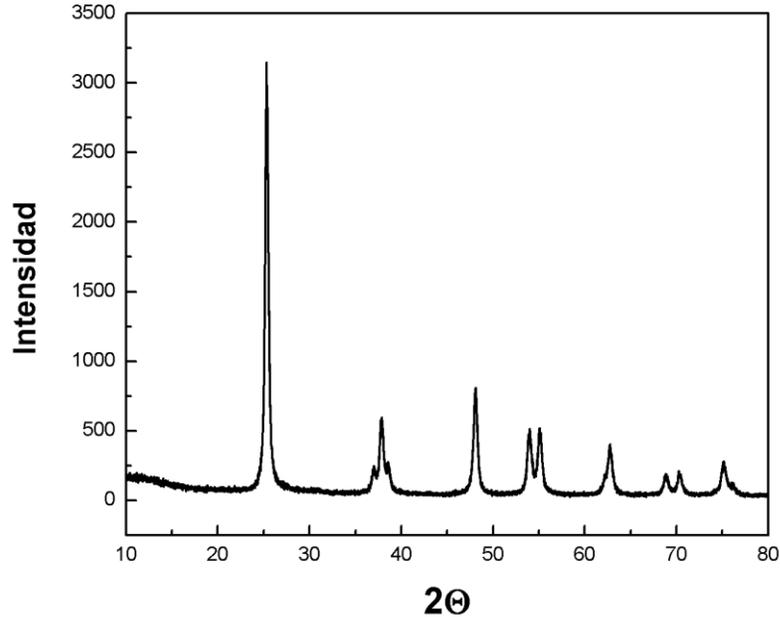


Figura 9 Patrón de difracción de rayos X Dióxido de Titanio Dopado con 0.1 % en peso de Plata sintetizado por método Sol-Gel asistido por Microondas.

Los difractogramas en la Figura 12, nos permiten realizar una comparación en como los diferentes porcentajes de plata influyen en la cristalinidad del material, se puede observar que estas muestras mantienen la fase cristalina de anatasa, y casi no varía el tamaño de cristalita (Tabla 2), ya que el método de síntesis fue el mismo para todas las muestras, esto pudiera ser atribuido a la plata en sus diferentes concentraciones.

Tabla 2 Diferencias en tamaños de cristalita en diferentes concentraciones de plata.

Muestra	Tamaño de Cristalita (nm)
TiO ₂ Ag 0.1%	13
TiO ₂ Ag 1%	13
TiO ₂ Ag 10%	14

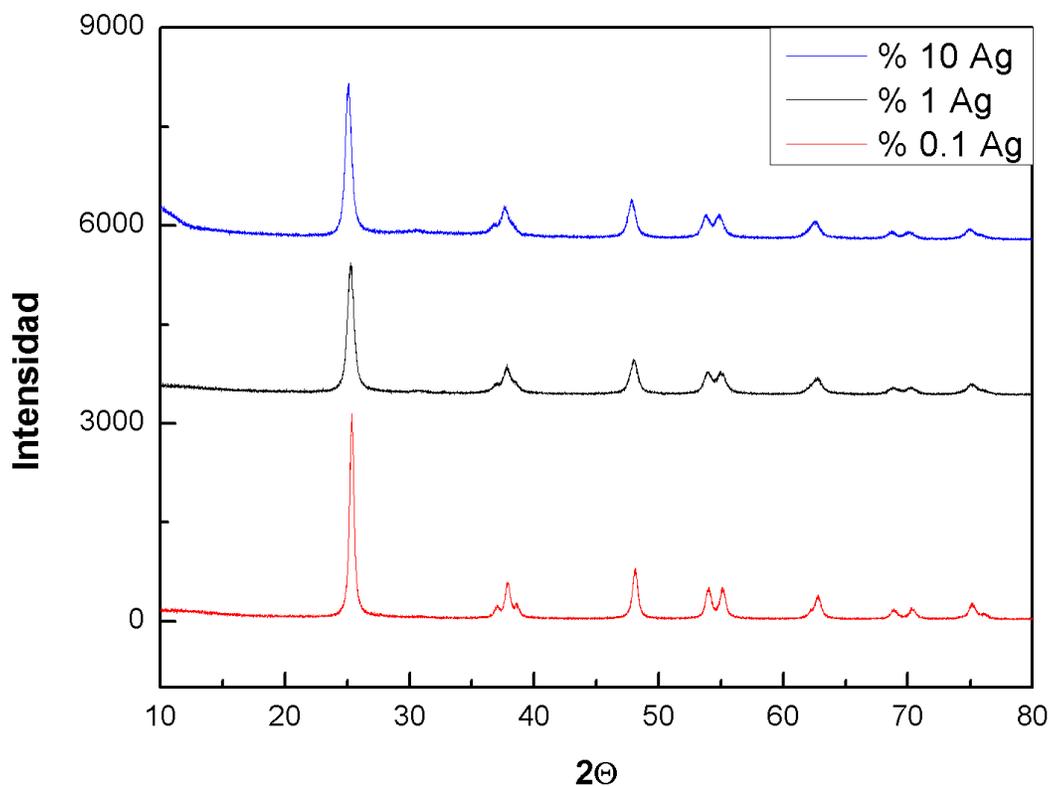


Figura 10 Comparación de Difractogramas de DRX de muestras de Dióxido de Titanio dopadas con diferentes porcentajes de peso en Plata, método Sol-Gel asistido con microondas y calcinadas a 550°C.

5.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

En la Figura 13 se muestra un espectro de barrido amplio de EFRX donde se ve la información elemental de la composición y estado químico que contienen las diferentes muestras en su superficie (los primeros 10 nm) comparados con TiO_2 puro, es entonces que existe una presencia de plata por los picos en 367.7 eV y 373.8 eV y en el caso de la plata a 10% en peso se muestra uno electrón Auger de plata (M5VV) en los 902 eV debido a que existe mayor cantidad de plata que en las muestras de porcentajes 0.1 y 1 en peso. Las líneas que se observan para elementos de Fe y Ca los cuales pueden deberse a contaminantes de dicha composición en las muestras. La huella de Carbono que logra verse a los 289 eV y el cual también posee señales de electrones Auger se encuentra debido a los precursores que se manejaron.

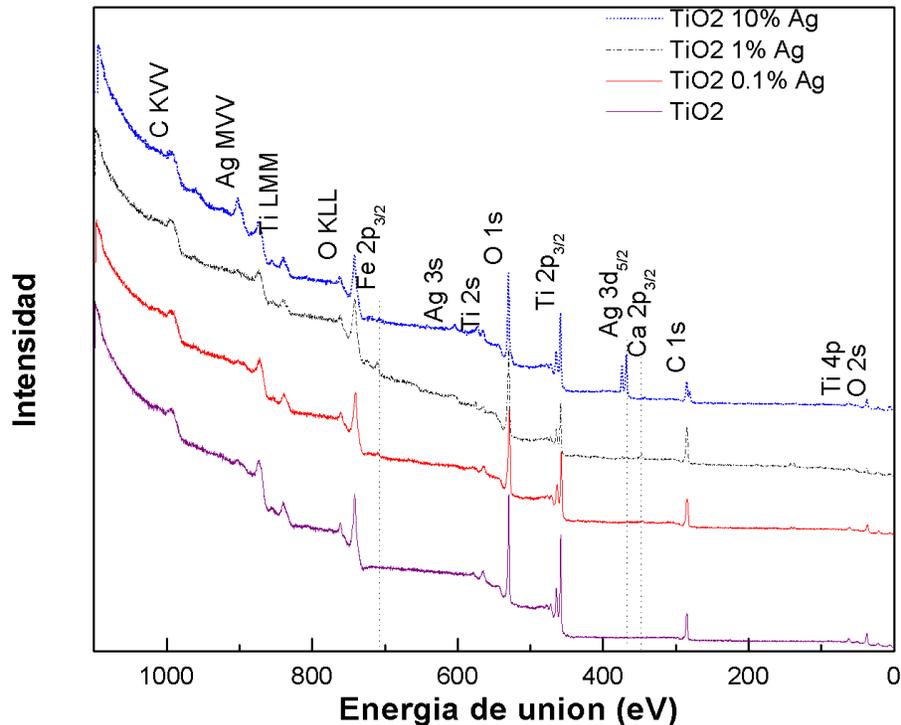


Figura 11 Espectro de barrido amplio de EFRX.

Para obtener mayor evidencia acerca de las interacciones entre la plata y dióxido de titanio. El espectro de Ag 3d en los porcentajes de 0.1 y 10 (Figura 14) pueden verse dos picos individuales localizados en 367 y 373 eV para el 10% de plata, están asignados a los electrones 3d_{5/2} y 3d_{3/2}, comparado con la muestra del 1% los picos se observan en 367.8 y 373.7 eV, que es un corrimiento negativo, que más allá indica que algunos electrones pueden migrar del dióxido de titanio a plata metálica, reduciéndola, formando una fuerte interacción entre la plata y el dióxido de titanio. En el espectro de EFRX del Ti 2p (ver Figura 15), la posición del pico para Ti 2p_{3/2} de las muestras dióxido de titanio puro y con plata en porcentajes de 1 y 10 cercano a 459 eV son especies de Ti (III) y para el porcentaje 0.1 de TiO₂-Ag un pico en los 458 eV se le atribuye a especies de Ti(IV), lo cual nos indica una mayor interacción formada entre las especies de plata y de dióxido de titanio, podemos concluir y de acuerdo a lo reportado (**Sunli Wang, 2013**) que esta especie tiene una band-gap más estrecha, lo cual puede ser una ventaja a una mayor actividad fotocatalítica que acerca la absorción del material al espectro visible.

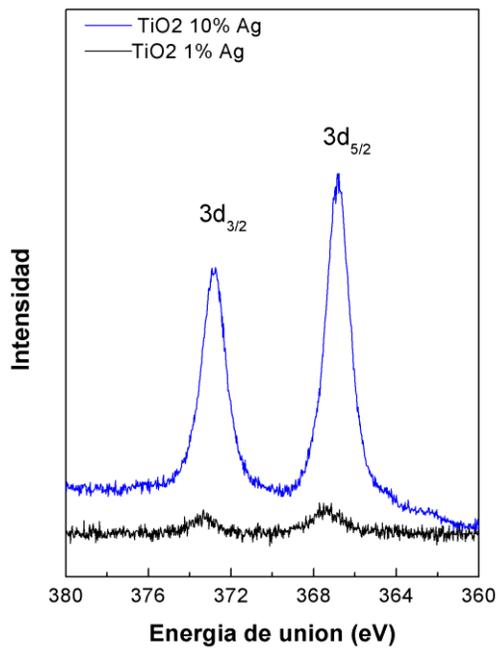


Figura 12 Espectro EFRX Ag 3d con TiO₂

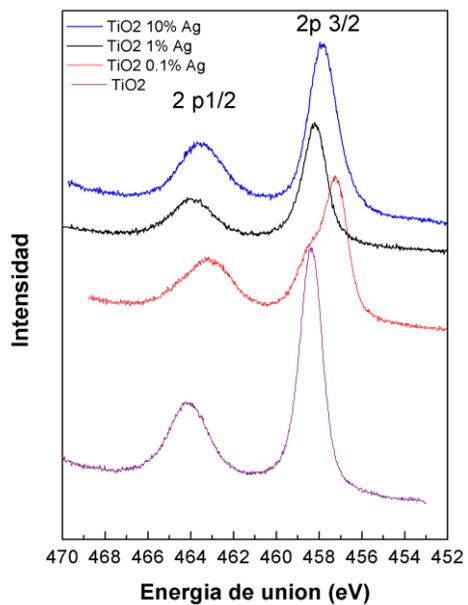


Figura 13 Espectro EFRX Ti 2p de TiO₂ puro y con porcentajes de plata 0.1 y 1%w

5.3 Reflectancia difusa UV-Visible

La Figura 16 muestra los espectros de reflectancia difusa UV-Visible del óxido de titanio sintetizado. En esta figura es posible observar que todos los materiales catalíticos presentan una fuerte absorción de luz en longitudes de onda alrededor de los 400 nm, la cual es atribuida a las transiciones de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción pertenecientes al TiO₂. Sin embargo, con la incorporación de diferentes concentraciones de especies de plata en la estructura del óxido de titanio, se presentan ligeras diferencias entre los materiales. Como que la absorción se desplaza ligeramente a la región visible. La band gap fue calculada usando la ecuación de Kubelka Munk:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2 K}{2R S} \quad \text{Ecuación 13. Kubelka Munk.}$$

En donde S es la dispersión, K es la absorción, y R es la reflectancia.

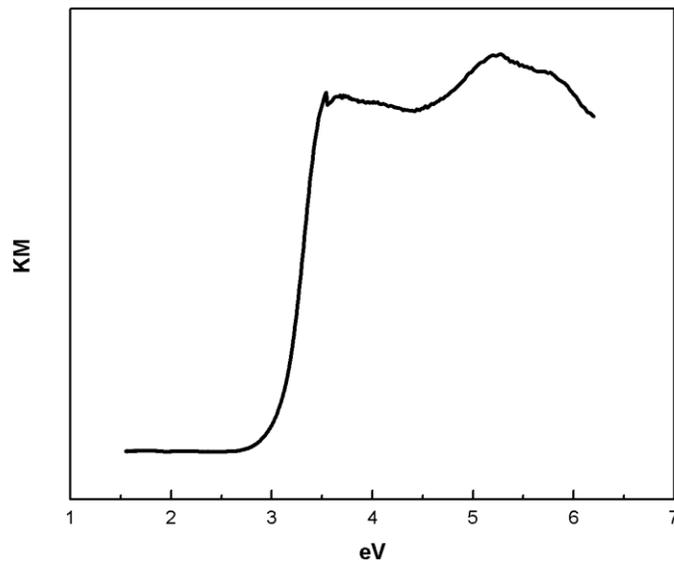


Figura 14 Espectro de reflectancia difusa del TiO₂ Ag al 0.1%.

En la Figura 17 se graficó K/S vs E, para posteriormente extrapolar la parte lineal del gráfico de la curva provocada por el incremento de la absorbancia a cero, cortando en el eje X en un valor determinado de eV que resulta ser de 2.97 eV. Comparando con las muestras de

porcentajes 1 y 10% (Figura 18) para lo que en principio hace notar que para todos estos se reduce el valor de la energía de gap, que para el TiO_2 su valor es de 3.2 eV (Swetha S, 2010). Particularmente para la muestra con 1% de plata el tamaño de band gap posee casi el mismo valor, aunque este es diferente para el caso del 10% de plata que es 2.65 eV. Esta energía de gap no es concluyente en si es más eficiente en su actividad fotocatalítica un material que otro, pero si es una buena señal en cuanto a su corrimiento a las longitudes de onda que corresponden al espectro visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$) (Swetha S, 2010).

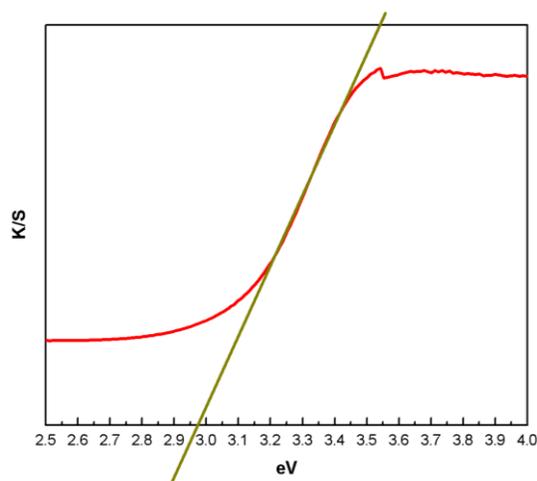


Figura 15 Extrapolación para el cálculo de la Band Gap del TiO_2 Ag 0.1%w

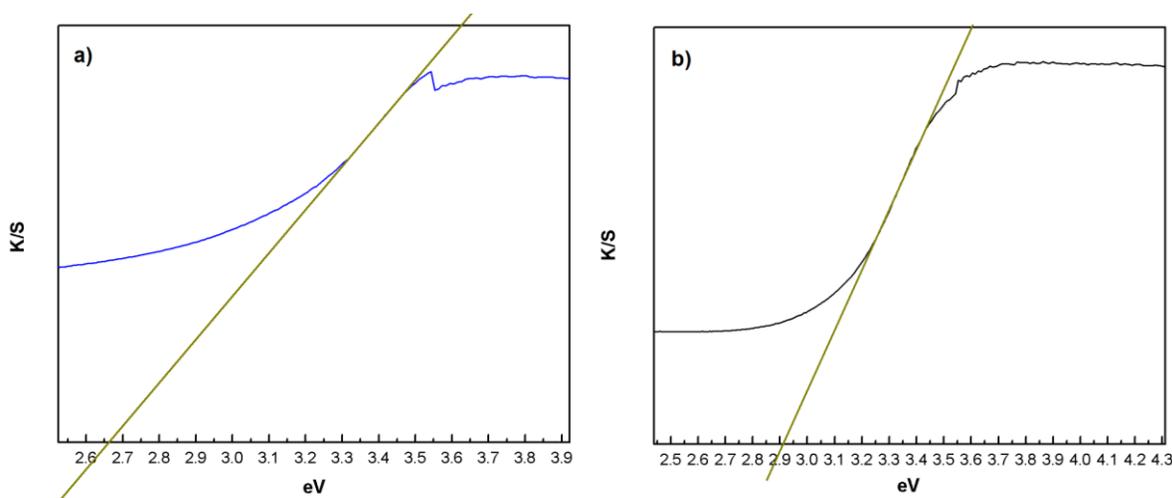


Figura 16 Extrapolación Band Gap a)10%w de plata y b)1%w de plata.

5.4 Espectroscopía Raman

El espectro recolectado de las muestras de $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ en la región de $0\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ (Figura 20). En los 3 diferentes porcentajes de plata logran verse las bandas características del dióxido de titanio en fase anatasa en $144, 197, 399, 515, 639\text{ cm}^{-1}$ siendo la banda de 144 la más notoria (Figura 20), corroborando el hecho de que se trata de TiO_2 fase anatasa, reduciendo en intensidad conforme se incrementa la cantidad de porcentaje de plata en la muestra (Hardcastle, 2011). Comparando los espectros de Raman, en las bandas el aumento de las intensidades de las señales se produce debido a una mejora en el campo eléctrico proporcionado por la superficie, lo que puede significar que la muestra de 0.1% w al ser el que muestra el pico más pronunciado es el que tiene mayor cantidad de plata en su superficie y las demás muestras (1 y 10% w) un pico menos intenso debido a que esta plata puede estar integrada en la red cristalina del TiO_2 según lo observado en las pruebas de XPS.

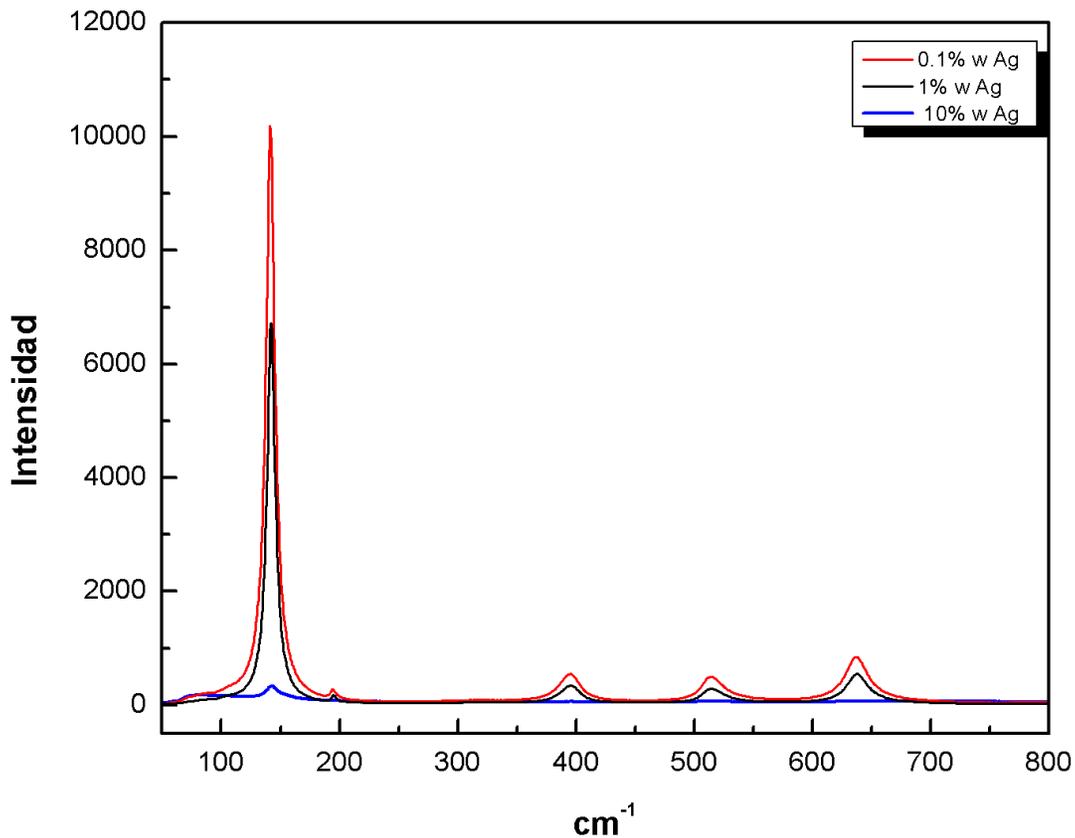


Figura 17 Espectro Raman de las nanopartículas de TiO_2 en sus diferentes porcentajes de plata.

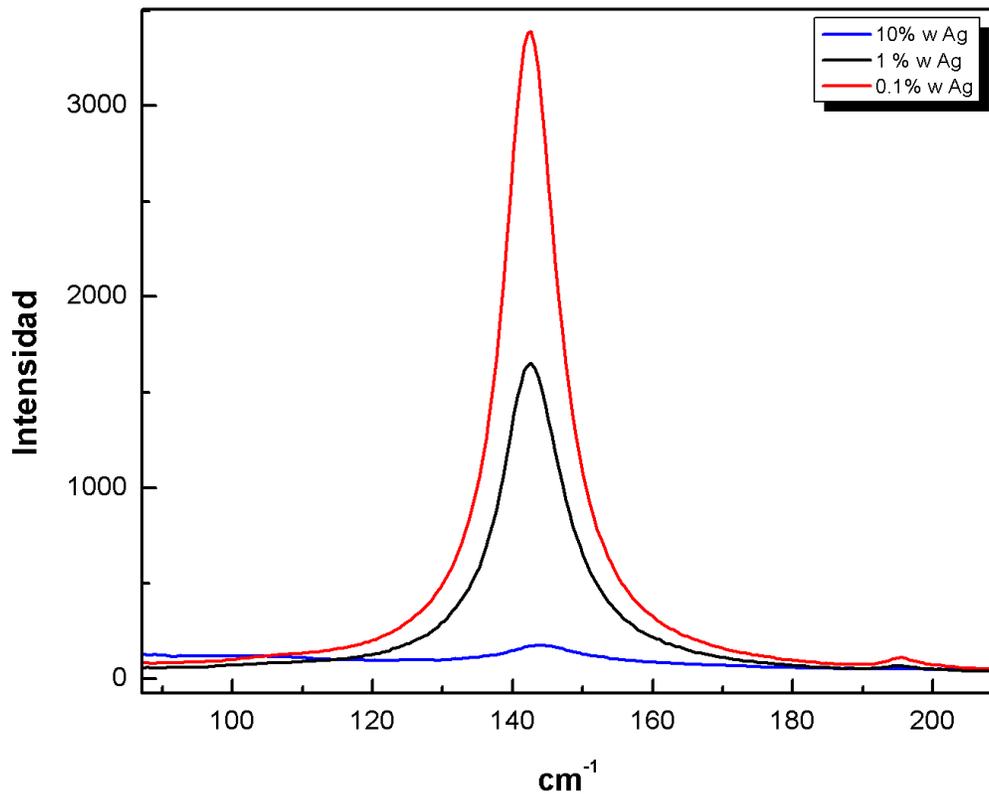


Figura 18 Banda de los 144 cm^{-1} donde se observa que las muestras corresponden a la fase cristalina de anatasa.

5.5 S-BET

Los resultados obtenidos por S-BET respecto al TiO_2 con 0.1% en peso de Ag busca obtener el valor de área específica que presenta este catalizador, debido a que un semiconductor con una amplia área superficial tiende a tener una mejor respuesta catalítica (**M. Pelaez, 2012**). El análisis se realiza mediante el cálculo de BET, que permite calcular el área específica y por aplicación de la ecuación de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) y es también posible determinar la distribución del tamaño de poro de los sólidos (**Quantachrome Corporation, 2010**). En la distribución de tamaño de poro de la figura 21, donde el valor del diámetro de poro es en un intervalo de 0-6 nm, lo que permite deducir que la muestra presenta un tamaño de poro uniforme como consecuencia de su área específica y se constituye como un indicio de la formación de una nanoestructura uniforme.

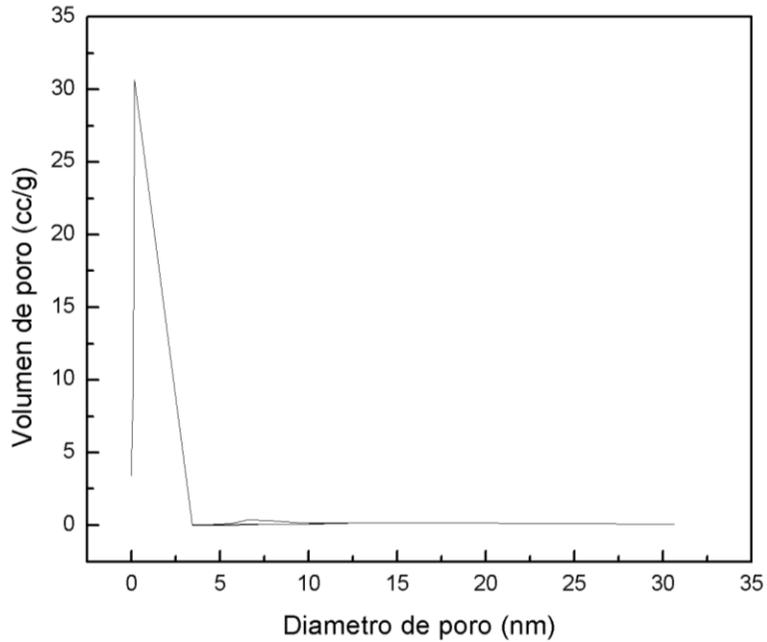


Figura 19 Distribución de diámetro de poro del TiO₂-Ag 0.1%w.

Es bien conocido que poros de un tamaño entre 2 y 50 nm corresponden a mesoporos, se ha observado que la isoterma de la figura 22 concuerda con el típico patrón de un material mesoporoso (Tipo IV de acuerdo a la Clasificación de isothermas adsorción física de la IUPAC) (Rodrigo Pereira Cavalcante, 2014).

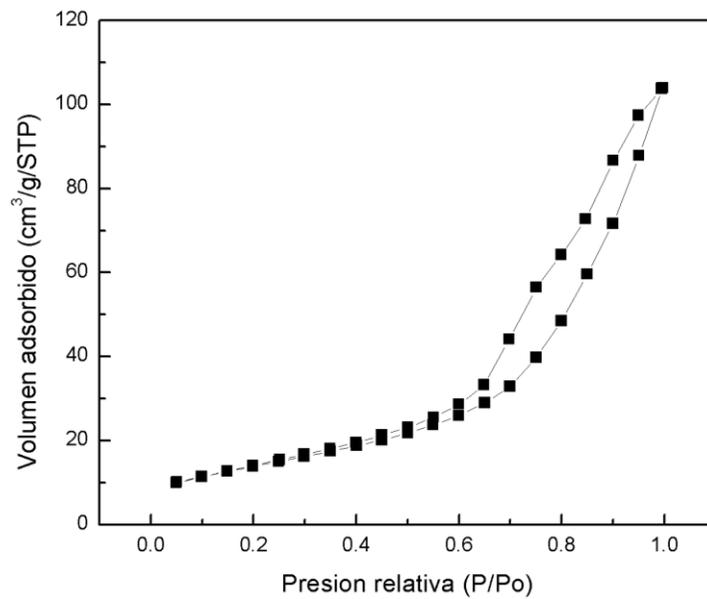


Figura 20 Isothermas de adsorción de N₂ del polvo del TiO₂-Ag al 0.1%w.

La superficie observada aunque reducida (de acuerdo a las propiedades que se busca en un catalizador) compite con áreas similares a las reportadas en la literatura (**(Viswanathan, 2009) (E.C. Muñiz, 2011)**), que por cierto dejan claro que al aumentar la temperatura en su tratamiento térmico, estas muestran una reducción en su área superficial (ver Tabla 3). Muestra que la deposición de las nanopartículas metálicas de Ag sobre el TiO₂ reduce el área superficial indicando que estas nanopartículas superficiales (dato corroborado por los resultados de XPS) pueden estar sellando los poros del TiO₂ sobre el que están soportadas.

Tabla 3 Superficie BET, Diametro y volumen de poro de diferentes muestras de TiO₂.

<i>Muestra</i>	<i>Diametro de Poro (nm)</i>	<i>Superficie (m²/g)</i>	<i>Vomulen (cm³/g)</i>
<i>Degussa P25</i>	17.5	56	0.25
<i>Degussa P25 500 °C</i>	13.7	52	0.18
<i>Degussa P25 700 °C</i>	17	25	0.1
<i>Degussa P25 900 °C</i>	23	17	0.07
<i>TiO₂ 450°C</i>	21.29	69.9	-
<i>TiO₂-Ag 0.1%w</i>	6.515	68.55	0.16

5.6.2 Sensor de oxígeno disuelto

Para el diseño de este sensor se hizo uso de una sonda de la marca Atlas Scientific, que es un dispositivo pasivo que genera pequeños voltajes entre 0 y 47 mV dependiendo de la saturación de oxígeno en la membrana del sensor, que está hecha de Polietileno de alta densidad (HDPE). Este voltaje puede ser fácilmente leído por un multímetro o por un conversor de señal analógica a digital.

Este sensor es un tubo con una varilla de zinc (ánodo) sumergida en un electrolito. El elemento sensor es la membrana de HDPE comprimida contra un disco de plata (cátodo) (ver Figura 25).

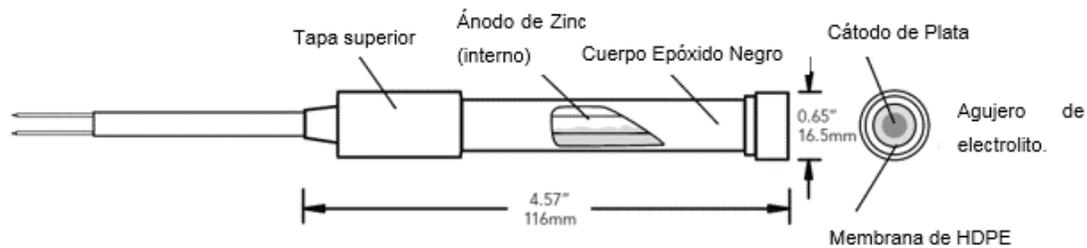


Figura 23 Diseño interno del sensor O.D. Atlas Scientific.

Los valores de oxígeno disuelto (O.D.) son expresados en mg/L. Pero existen muchos factores que deben tomarse a consideración cuando se lee oxígeno disuelto, como la salinidad y la temperatura. Por lo tanto, no existe una ecuación lineal de la cual derive un valor de O.D. de un voltaje de salida directo de la sonda. Esto es realmente complejo y es responsabilidad de los sistemas embebidos. Para poder determinar el porcentaje de O.D. es comparando con el oxígeno de la atmósfera (Ecuación 14).

$$\%Saturación = \left(\frac{mv \text{ en agua}}{mv \text{ en aire}} \right) (100) \quad \text{Ecuación 14. Saturación de sensor O.D.}$$

Para la parte del tratamiento de la señal de salida del Atlas Scientific O.D. se hizo uso de un microcontrolador diseñado especialmente para leer D.O. de sonda galvánica de HDPE mejor conocido como Atlas Scientific EZO. La señal que sale de la sonda es bastante sencilla; 0 mV significa no oxígeno y un voltaje de 36 mV a 54 mV significa un 100% de oxígeno. Como explica la ecuación 14 para determinar información básica acerca del porcentaje de saturación

se toman los mV de salida de la sonda cuando se encuentra sumergida en agua y se divide por los mV que salen de la sonda cuando esta se encuentra expuesta al aire.

Aunque esta información es importante nos dice muy poco acerca de la habilidad del agua para mantener el oxígeno. La temperatura, presión y salinidad son los 3 más importantes factores que cambian esta habilidad del agua para mantener el oxígeno. Estos factores causan que estas lecturas de O.D. salgan de la linealidad, por lo que es necesario cálculos en orden de corregir este error.

Para poder tomar una medición precisa en la lectura de O.D. el microcontrolador EZO genera una compensación en los 3 factores ya mencionados. Siendo la temperatura la que provoca el efecto más significativo el EZO ajusta una compensación por defecto a los 20 °C. Si la temperatura es mayor se requiere enviar el dato para que el dispositivo genere una vez más una corrección. Ahora para el efecto que provoca la salinidad, si el agua tiene una conductividad de menos de 2,500 μS esta puede ser considerada insignificante y puede omitirse, pero si la salinidad en el agua es constante puede ajustarse una vez y ser suficiente. Es porque las pequeñas fluctuaciones en la salinidad no llegan a tener un efecto en las lecturas. Presión es el parámetro menos usado. El EZO asume que el lugar donde está operando se encuentra a presión atmosférica, aunque seguramente la sonda se encuentre bajo el agua y pueda no estar bajo presión atmosférica sin embargo, no se consideran esas diferencias como algo significativo. Estas compensaciones deben tomarse en consideración cuando la sonda se encuentra leyendo en una profundidad de 10 m o se encuentra conectada en un tubo presurizado. Además de esto una vez calibrado el sensor el proveedor sugiere que la frecuencia de la calibración se lleve a cabo de acuerdo a los cambios de ambiente que involucren los factores que ya se mencionaron, en caso de no ser así, puede calibrarse una vez por año.

5.6.3 Sensor de radiación solar.

En orden de medir la radiación solar se diseñó un piranómetro, que colecta la radiación solar alrededor de la superficie donde es colocado en un cierto ángulo. Éste se encuentra compuesto de un elemento sensorial el cual responde de tal manera que transforma la radiación recibida en una diferencia de voltaje la cual es proporcional a la cantidad de radiación incidente. Existen diversos dispositivos que cumplen con esta tarea, dentro de los que destacan: celdas solares, fotoresistencias, fotodiodos y fototransistores; todos ellos variando en costo, tiempo de respuesta, espectro de medición, siendo estos los principales factores.

Siendo así se optó por utilizar un fototransistor, el cual en esencia es similar a un transistor normal, la diferencia es que la base de éste es sensible a la luz (ver Figura 26) En otras palabras, una excitación de luz en su base generará corriente entre el colector y el emisor, que es proporcional a la radiación incidente.

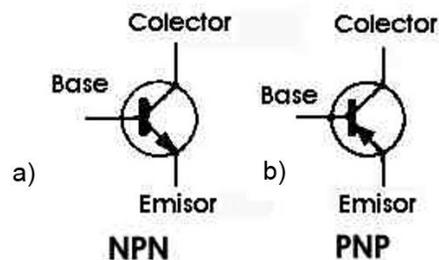


Figura 24 Diseño esquemático de un transistor. a) Transistor Tipo NPN b) Transistor tipo PNP.

En contraste con los fotodiodos, los fototransistores presentan un estado de amplificación. Por esta razón, ellos presentan más sensibilidad y una mayor respuesta a la radiación que los fotodiodos; además un mayor espectro comparado con una fotoresistencia y un menor precio comparado con una fotocelda. Se utilizó un fototransistor PT1302B/C2 debido a que presenta un relativo amplio espectro de sensibilidad en las longitudes de onda comparado con un fotodiodo. De acuerdo a las características eléctricas del PT1302B/C2, se diseñó el siguiente circuito:

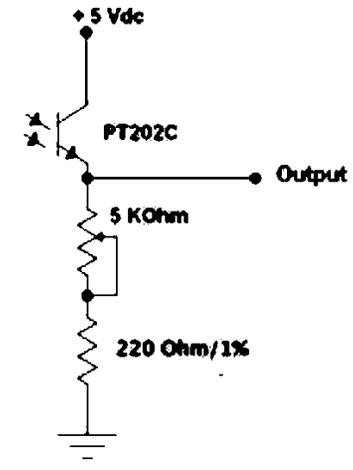


Figura 25 Configuración del circuito del piranómetro.

Esta configuración trabaja como un convertidor de corriente-voltaje donde I_c es proporcional a las variaciones de voltaje entre el emisor y la tierra. Entonces, cuando la radiación incidente modifica I_c , variando el voltaje correspondiendo a la radiación recibida por el fototransistor. La salida de la configuración provee un valor analógico en un rango que va de 0-5 Vdc el cual pasa al pasar al programa en MATLAB convierte esta señal análoga a digital. Esta conversión es para generar una escala de radiación en W/m^2 . Sin embargo, la respuesta del fototransistor PT1302B/C2 a la radiación es limitada por sus características intrínsecas; con una cobertura de 0.5 a 5 mW/cm^2 . Esto significa que el máximo nivel de radiación obtenida por este fototransistor será de 50 W/cm^2 a 5 Vdc. Este valor es bajo para la zona de Querétaro, ya que la radiación medida en el ambiente es de aproximadamente 1200 W/cm^2 . De esta forma, para un valor máximo de radiación de 40 W/cm^2 , en la superficie sensitiva del fototransistor, es necesaria una atenuación de 1200 W/cm^2 al valor deseado. Esta atenuación se calcula de acuerdo a la ecuación 15.

$$x = \frac{40 * 100}{1200} = 3.333 = 97.66 \%$$

Ecuación 15. Calculo de atenuación de radiación.

Por lo tanto, en orden de evadir la saturación en el fototransistor, fue necesario colocar un elemento atenuador sobre el sensor.

Los requerimientos del elemento atenuador son los siguientes:

- Tiene que permitir el paso de la radiación en las longitudes de onda entre 300 y 1200 nm.
- La atenuación tiene que ser proporcional al valor original de radiación.
- Las características del atenuador no se tienen que ver afectadas con el ambiente.
- Tiene que ser de bajo costo y de fácil manejo.

No presentar ningún tipo de pigmentación o aditivos que pueda absorber o atenuar la radiación (**Fernando Guerra Hidalgo, 2012**).

Un gran número de polímeros presentan una alta resistencia a la intemperie y un largo tiempo de vida útil por lo que son candidatos viables como atenuadores, algunos de los que se encontró que presentan estas características son los siguientes:

Tabla 4 Información técnica de cinco potenciales elementos atenuadores (Polipropileno, PVC, PVDF, HMW, FPTE).

Material	Densidad	Absorción de humedad	Temperatura (°C)
Propileno	0.90	0.0	-30 a 120
PVC	1.40	1.40	-20 a 79
PVDF	1.79	1.79	-40 a 150
HMW	0.95	0.95	-150 a 70
FPTE (Teflón)	2.17	0.0	-220 a 260

Cualquiera de esos cinco plásticos puede ser utilizado como un elemento atenuador. Sin embargo, la atenuación depende del espesor del elemento a usar. Por esta razón debe haber una forma de controlar fácilmente el espesor en el material a utilizar. De acuerdo a este criterio se hizo uso del Teflón, siendo el más adecuado para este propósito. Es manufacturado como una cinta blanca y delgada de un ancho variable (puede encontrarse hasta de 2”) y un espesor de entre 0.075 mm o 0.1 mm. Incluyendo por otra parte, su bajo costo y su amplia facilidad con la que puedes encontrarlo en cualquier ferretería.

Las propiedades del Teflón también indican que es uno de los plásticos más térmicamente estables con un coeficiente de dilatación lineal y una conductividad térmica baja. En contra de agentes externos, es casi inerte, insoluble y resistente a agentes ambientales y radiación **(DU PONT, 2004)**. Sus propiedades mecánicas muestran que es resistente a la tracción, compresión, flexión, fricción y desgaste.

Entonces aprovechando el fácil manejo del espesor del Teflón que puede lograrse al colocar varias capas del mismo una sobre otra hasta llegar a la atenuación deseada. Primeramente se colocó el sensor del fototransistor a la intemperie un día soleado cerca de un piranómetro CMP 6 marca KIPP & ZONEN el cual tenía una lectura de 1076 W/m^2 Se colocaron 14 capas de teflón de 1.05 mm de espesor sobre el fototransistor, hasta que este tuvo esa misma medida de radiación.



Figura 26 Diseño final del Piranómetro.

5.6.4 Procesamiento de datos.

La parte importante en el tratamiento y procesamiento de datos viene a la hora de darle interpretación a esos algoritmos programados y pulsos de voltaje que son medidos, bien es el caso de los transductores, con el mundo real. Hace tiempo la manera de trabajar con datos físicos consistía en adquirir un sistema comercial de adquisición de datos (DAQ) como los de la empresa National Instruments (**National Instruments, 1999**). Afortunadamente hoy en día hay alternativas más asequibles y dentro de ellas destaca el microcontrolador Arduino. Para lo cual se pueden encontrar un sin número de trabajos dentro los cuales consisten en leer datos de un sensor conectado al Arduino y transmitirlos al PC mediante comunicación en serie (**Vecchio, 2010**) (**Monk, 2014**) (**earl, 2014**) (**Ladyada, 2014**)); sin embargo, estos tienen limitaciones: se limitan a un único sensor y los datos se leen numéricamente en pantalla, pero no es posible adquirirlos ni trabajar con ellos. Por ello se propuso una configuración de tal manera que se obtengan las señales de los sensores ya mencionados (con opción a agregar más a la configuración) y transmitirlos a Matlab, a fin de poder trabajar con ella.

A fin de obtener las señales de manera separada se trabajo con las siguientes configuraciones en los microcontroladores Arduino:

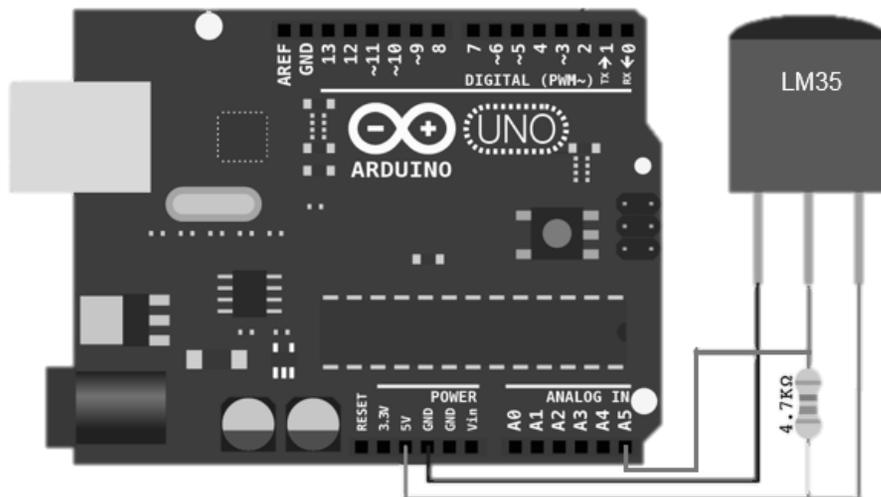


Figura 27 Configuración de conexión Sensor de temperatura (LM35)

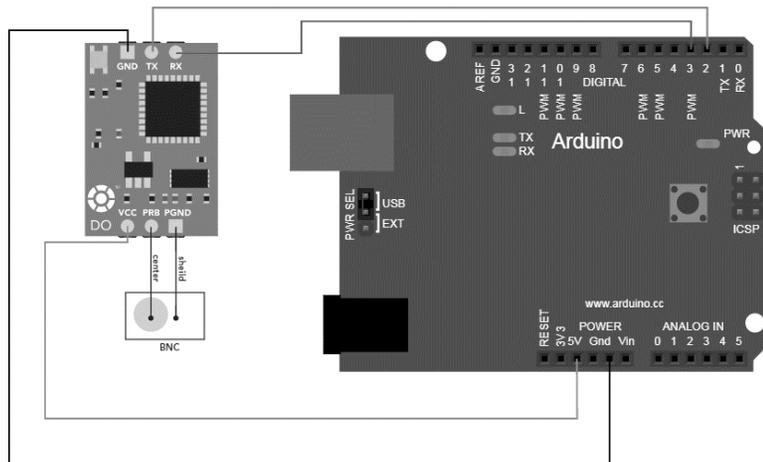


Figura 28 Configuración de conexión sensor de oxígeno disuelto Atlas Scientific.

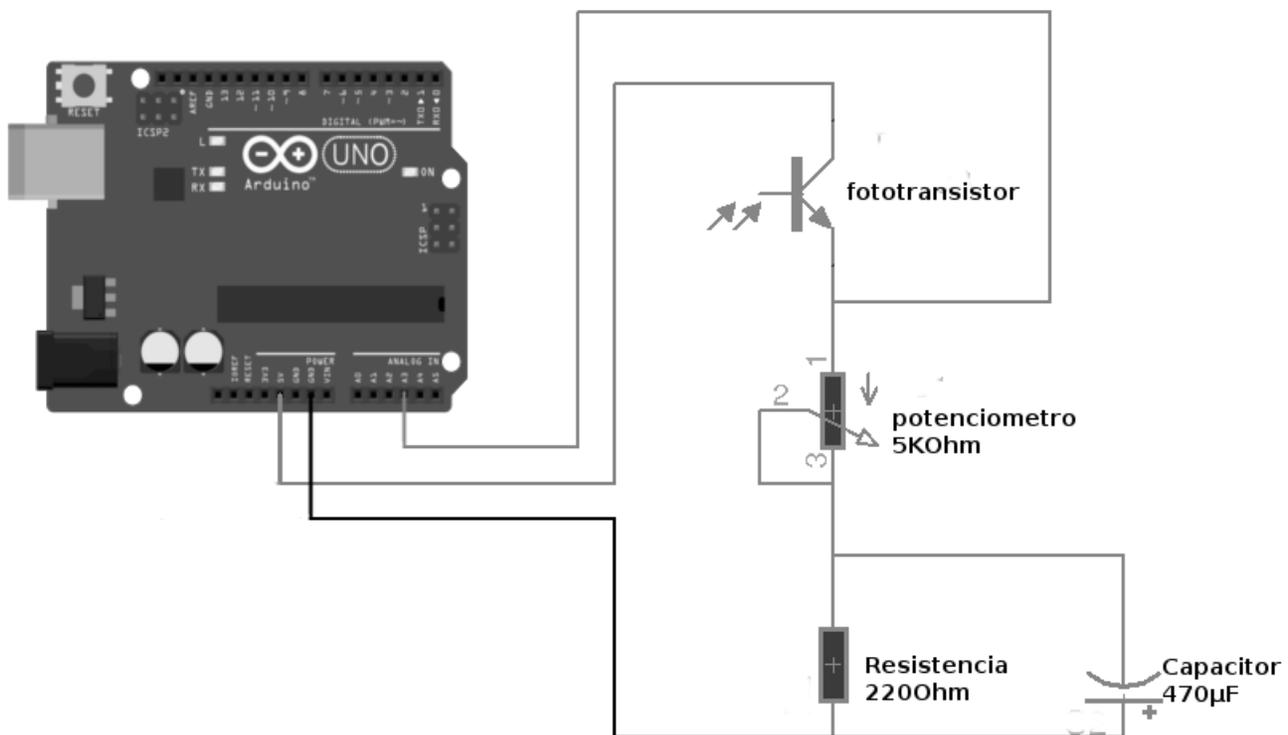


Figura 29 Configuración de conexión piranómetro.

Una vez hecho esto se separó por partes; los sensores analógicos (piranómetro y de temperatura) y el digital (sensor de oxígeno disuelto), para el O.D. primeramente fue necesario ingresar al software de la plataforma arduino (Figura 32).



Figura 30 Ventana de trabajo del Software Arduino.

Este es el software donde se llevó acabo la programación del sensor y se elige la tarjeta de acuerdo al puerto donde está se encuentra (para el sistema operativo Windows estos puertos llevan el nombre de COM). En el programa se optó por el uso del protocolo serial RS-232 (0 a VCC) y una tasa de baudios en 2,400 bps (8 bits de datos, 1 bit de parada, sin paridad y sin flujo de control) transmitiendo de esta manera la cantidad exacta de O.D. en mg/L y un porcentaje opcional de saturación del mismo os datos de salida como simples cadenas TTL RS-232 (0 a VCC) consistentes de la cantidad exacta de O.D. en mg/L y el porcentaje opcional de saturación del mismo.

Para los sensores analógicos al igual que en el digital se optó por el uso del Software Arduino, pero con la diferencia de que en este no fue necesario programar desde el éste, sino que se ingresó un paquete o librería (de nombre adiosrv) que permite a la tarjeta Arduino el recibir comandos desde Matlab. Además de cargar el paquete Arduino IO en la carpeta de Matlab de la PC. Este paquete es un complemento que se obtiene de manera gratuita desde internet por parte de los servidores de Matlab (**The MathWorks Inc., 2015**).

Desde Matlab para poder tener acceso a los datos que llegan desde el microcontrolador Arduino es necesario un código de comunicación serial de acceso a los puertos donde la tarjeta esté conectada, en el caso de que el programa que fue ingresado al sensor de O.D. simplemente se llama al instrumento el cual se encuentre conectado en el puerto COMX (siendo X cualquier número) y se ajusta la velocidad de baudios, los bits de datos, bits de parada, entre otros, guardando esta llamada al puerto en una variable (Figura 33), una vez que se abre esta variable (gracias al programa ingresado en el Software del Arduino) y los datos leídos por el sensor comienzan aparecer, ya contando con estos datos dentro del programa se utilizaron para hacer un gráfico y guardarse en forma de tabla.

```
201 - delete (instrfind({'port'},{'COM3'}));
202 - s = serial('COM3'); %assigns the object s to serial port
203
204 - set(s, 'InputBufferSize', 256); %number of bytes in inout buffer
205 - set(s, 'BaudRate', 2400);
206 - set(s, 'Parity', 'none');
207 - set(s, 'DataBits', 8);
208 - set(s, 'StopBit', 1);
```

Figura 31 Línea de código para llamar al puerto serial desde Matlab.

Para la tarjeta a la que se le ingresó la librería `adiosrv` nos permite que al escribir dentro de Matlab “arduino”, automáticamente tiene la función de escribir y leer datos o tareas en el microcontrolador, únicamente es necesario especificar el puerto COM en el que esta se conectó (Figura 34), sin ser necesario especificar la velocidad de baudios, bit de datos, etc. ya que esto ya tiene una programación por defecto.

```
delete (instrfind({'port'},{'COM6'}));
s2 = arduino('COM6');
```

Figura 32 Línea de código para llamar al puerto serial desde Matlab usando la librería `adiosrv`.

Esta librería `adiosrv` permitió hacer uso de funciones como cualquiera de las que forman parte de Matlab, por lo que usando una función de lectura de una de las conexiones del arduino como para el sensor de temperatura (ver Figura 29), que se encuentra recibiendo la señal en la entrada A5 (entrada de lectura analógica) , el problema con esto es que aún es necesario

transformar la señal analógica a digital, para que esta pueda ser interpretada por la PC, siendo así que 5 volts es el valor máximo de temperatura medible que equivale a un valor de 1024 (niveles discretos analógicos o 10 bits). De acuerdo a la hoja de datos del sensor LM35 (**Texas Instruments Inc., 2015**) el sensor tiene un comportamiento lineal con el cual nos muestra que un incremento valor de voltaje es proporcional a un valor en °C, siendo este de 10 mV/°C. De igual forma esto funciona para el piranómetro ya que este también es analógico. Entonces una vez convertida la señal de analógica a digital esta ya puede usarse como dato numérico correspondiente a una lectura, que puede utilizarse de igual forma para generar un gráfico.

5.7 Prueba de desinfección

Con el fin de demostrar la actividad fotocatalítica del TiO₂, y su habilidad de desinfección y descontaminación de las aguas tratadas, se realizó un ensayo por el cual se analizaron diferentes parámetros de interés con el fin de que una vez terminado este tratamiento la calidad de estos efluentes cumplieran con las normas de calidad que estipula la SEMARNAT (**NOM 001 y NOM 003**).

Los sistemas utilizados para estos ensayos de desinfección son los siguientes:

5.7.1 *Fotoreactor tipo Batch.*

El fotoreactor diseñado cumple con las especificaciones ya mencionadas en la sección 2.4.2 que habla de un reactor colector no concentrado (NCC), como se observa en la Figura 35, esté se encuentra conformado por una bomba hidráulica de 0.5 hp con un flujo de 30 L/min, los materiales de su estructura son tubería de PVC y tubos de vidrio de un diámetro de 4 pulgadas, los cuales dentro de su volumen pueden circular hasta 18 L, además cuenta con un reservorio de 35 L de capacidad. La tubería de vidrio es la que proporciona al catalizador una exposición a la radiación solar, que es un área de alrededor de 1.15 m², incluyendo una lámina de aluminio debajo de esta zona de exposición, con la propiedad de reflejar la luz solar y de esta manera proporcionar una mayor cantidad de radiación al TiO₂ (no sólo la radiación indirecta sino también

la difusa), por lo que esta luz reflejada se distribuye por detrás del fotoreactor tubular y así la mayoría de la circunferencia del tubo reactor se ilumina. Dentro de este reactor podemos encontrar los sensores de oxígeno disuelto y temperatura, mientras que en el exterior al piranómetro, que registra la radiación directa que llega al reactor.



Figura 33 Sistema con un reactor collector no concentrado (NCC) tipo Batch.

5.7.2 Procedimiento y condiciones

El ensayo se realizó el día 13 de Julio del 2015 y se ubicó en las instalaciones del Campus Aeropuerto de la Universidad Autónoma de Querétaro. Se tomó una muestra de 35 L de la salida de una de las plantas de tratamiento # 3 del mismo campus, la que tiene por objeto dar tratamiento a la facultad de Lenguas y Letras, se agregaron 7 gramos del material TiO_2 dopado con plata al 0.1% en peso, de manera que el material se encontrará en suspensión dentro del reactor, esta cantidad estandarizada se utilizó de acuerdo a resultados obtenidos anteriormente por el grupo de trabajo (**L. Pérez-Sánchez, 2014**) El día de acuerdo al informe del Servicio Meteorológico Nacional mencionaba una nubosidad de entre un 20 y 25% y un índice de UV de 11 (**Servicio Meteorológico Nacional, 2015**). La prueba se inició a las 11:30

hrs durante las cuales se tomaron muestras de agua del reactor en los tiempos: 0, 1 hora, 2 horas, 3 horas y 4 horas, siendo esta última al finalizar el tratamiento. A lo largo del procedimiento se registraron en el software que diseñado en Matlab (Figura 39) las variaciones de temperatura, oxígeno disuelto y radiación de los cuales en las Figuras 36, 37 y 38 se muestran respectivamente.

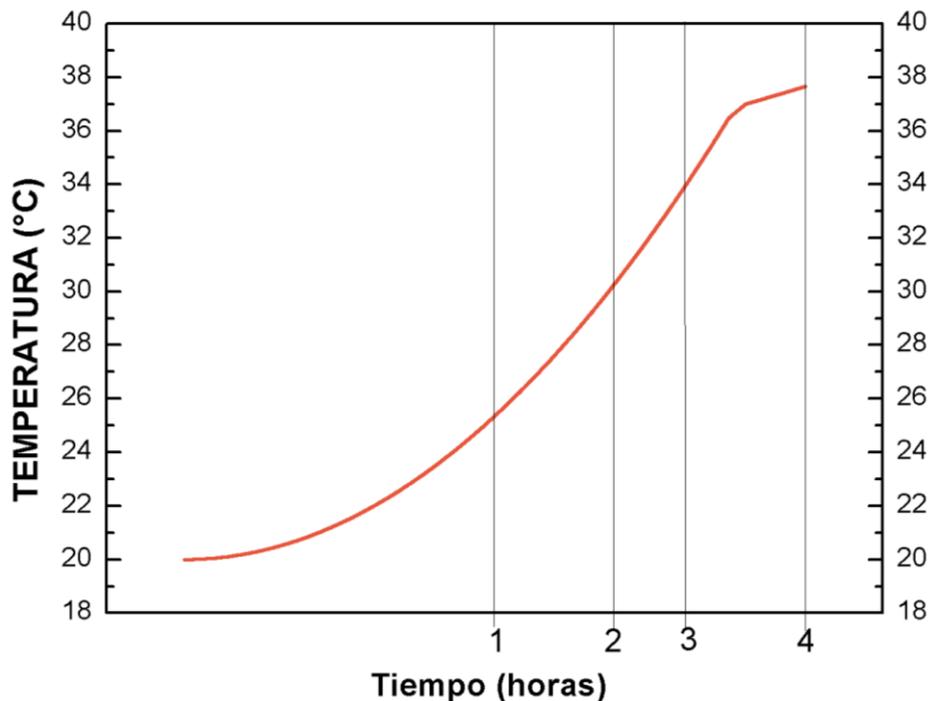


Figura 34 Variación de la temperatura del agua dentro del fotoreactor durante el tratamiento.

De la Figura 36 correspondiente a los valores de temperatura observamos que la forma de la gráfica es en forma sigmoide, un crecimiento a lo largo del tiempo de la cantidad de energía que obtiene el agua debido a la radiación solar, analizando lo anterior, podemos decir que ya que en los semiconductores existe la propiedad de aumentar la conductividad eléctrica cuando aumenta la temperatura, esta excitación térmica puede contribuir a que se generen pares electrón-hueco y con esto a la remoción de contaminantes disueltos en el agua (**César Augusto Jaramillo Páez, 2006**).

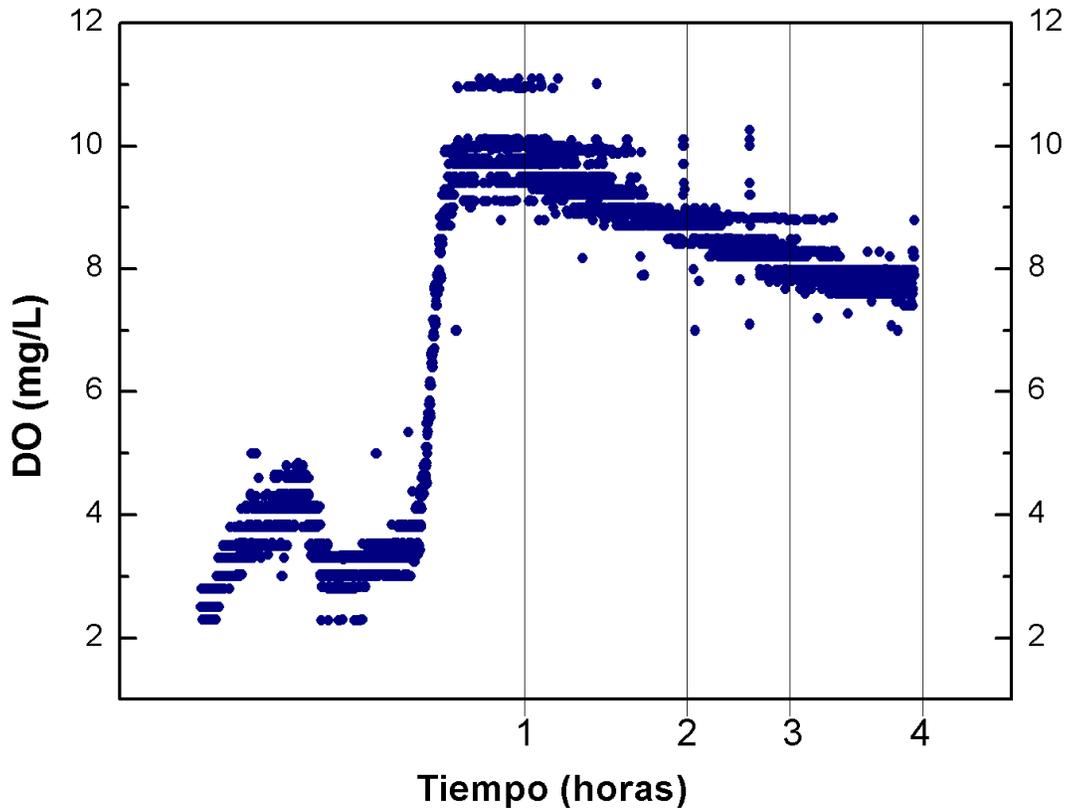


Figura 35 Variación de la cantidad de oxígeno disuelto en el agua durante el tratamiento.

La Figura 37 perteneciente a los datos obtenidos de OD en el transcurso del tratamiento, también podemos ver que existe un incremento que puede deberse al efecto de fuente o cascada que provoca el bombeo del agua, una caída de la misma por la retroalimentación del reactor en el reservorio, que provoca que se incorpore más oxígeno del ambiente al agua. Cabe mencionar que existe una caída en la cantidad de OD alrededor de los 30 min, que puede deberse principalmente a dos aspectos: debido al incremento de temperatura; ya que ésta afecta a la concentración de oxígeno en el agua y debido a la reacción de fotocátalisis; que hace uso de ese oxígeno para la generación de radicales libres para degradar contaminantes (véase sección 2.2). Lo cierto es que el bombeo constante de agua en el reservorio parece ser mayor que la cantidad de OD que se pierde por estos efectos, es por eso que esta cantidad alcanza niveles altos después de la primera hora de tratamiento.

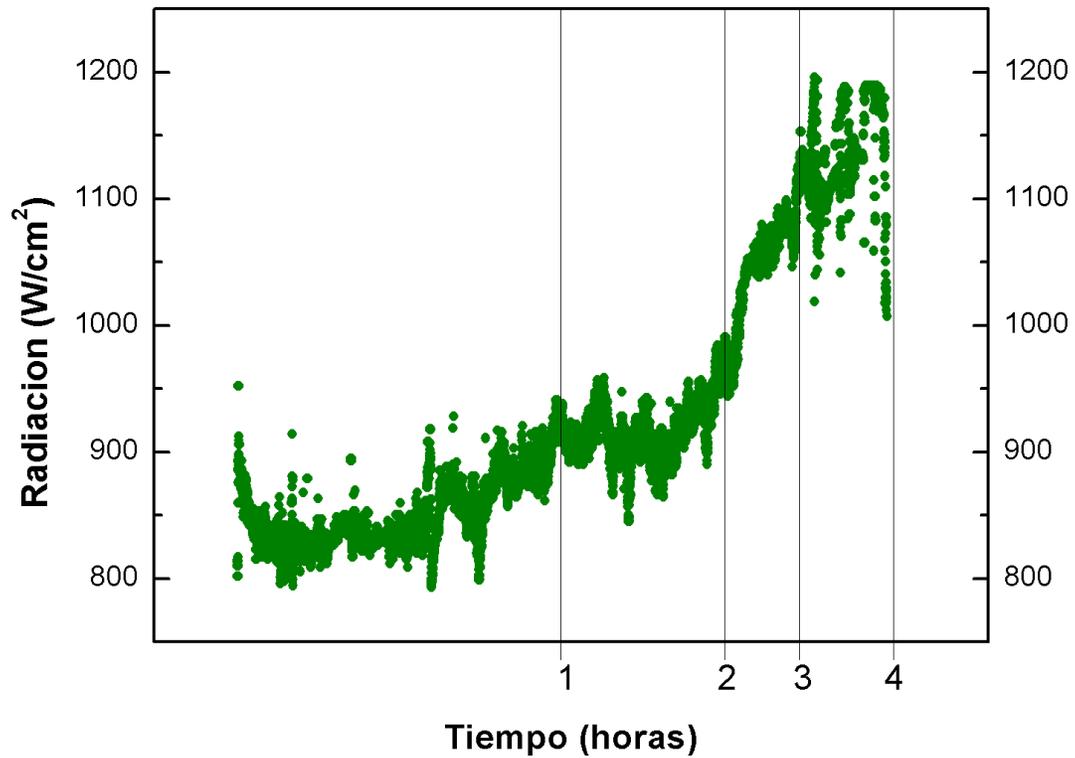


Figura 36 Variación de la radiación solar de las 11:30 a las 15:30 horas el día 13 de Julio del 2015

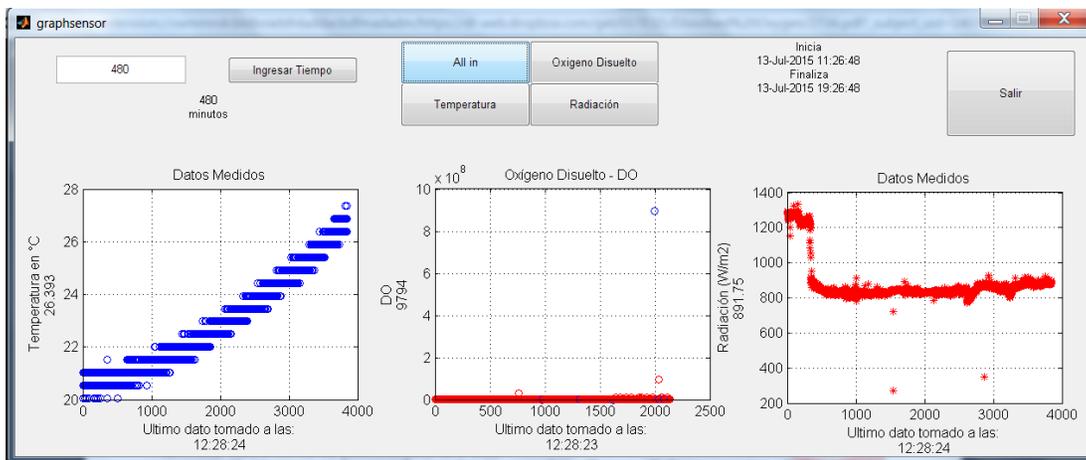


Figura 37 Software de toma de datos de sensores de temperatura, OD y radiación.

La Figura 38 está relacionada a los niveles de radiación, medidos con el sensor piranómetro diseñado, que obtiene directamente del ambiente en el transcurso de las 11:30 a las 15:30 horas, los cuales a su vez fueron corroborados de acuerdo a estaciones climatológicas ubicadas en la ciudad de Querétaro durante el tiempo que duró el procedimiento (**The Weather Channel, LLC, 2015**). Estos datos pretenden otorgar una aproximación de los valores de radiación que llegan al TiO_2 y que son aprovechados a manera de generar pares electrón-hueco. Y es que de acuerdo a la experiencia se ha comprobado cómo la relación entre la actividad fotocatalítica y la intensidad de radiación incidente en el fotoreactor varía al aumentar esta última y para comprobar estos resultados es que se realizó la toma de muestras de agua en diferentes tiempos durante el proceso.

5.7.3 Pruebas bioquímicas

5.7.3.1 Pruebas de número más probable

El número más probable es una expresión estadística, de la densidad de probable de bacterias coliformes totales en una muestra, está basado en la combinación de los resultados positivos y negativos obtenidos en cada disolución de los diferentes tiempos. La densidad de coliforme total se expresa como NMP de coliformes por 100ml. El NMP se obtiene a través de tablas en las que se presentan el límite de confianza de 95% para cada valor de NMP determinado (**Secretaría de Salud, Secretaría de recursos Hidráulicos, Secretaría de desarrollo urbano y ecología, 1987**). Aunque los códigos presentados en la Tabla 5 se refieren específicamente a la combinación de los resultados positivos obtenidos, de estos resultados podemos inferir dos puntos importantes:

- Que existe una reducción en la población de bacterias conforme avanzaba el proceso de desinfección del TiO₂.
- Que para los T4 (con excepción del lauril sulfato a las 48 horas) en ambos caldos no hay presencia de coliformes totales ni fecales, en el caso del T3 con caldo lactosado a las 24 horas no hay presencia de coliformes fecales. Cumpliendo de esta manera con lo que marca la NOM 001 y NOM 003.

Tabla 5 Resultados de pruebas de número más probable.

24 Horas				48 Horas			
Lactosado	Lauril Sulfato		Lactosado	Lauril Sulfato			
NMP		NMP		NMP		NMP	
T0	18.8	T0	25.8	T0	22.8	T0	18.8
T1	17	T1	9.3	T1	17	T1	21
T2	4.4	T2	11	T2	11	T2	17
T3	0	T3	4.4	T3	7.7	T3	14
T4	0	T4	0	T4	0	T4	1.9

5.7.3.2 *Determinación y clasificación de microorganismos presentes agua desinfectada mediante fotocátalisis solar.*

Con la finalidad de obtener un resultado más exacto en cuanto a las bacterias que se encuentran presentes en los efluentes se realizaron unas pruebas extras para confirmar la presencia de enterobacterias y/o Salmonellas. Las pruebas se realizaron en los medios mencionados en la sección 4.3

De los cuales podemos obtener una respuesta positiva a las 24 o a las 48 horas, pasado este tiempo es muy probable que los resultados sean negativos. Al igual que las pruebas de NMP, se realizaron 3 repeticiones por cada uno de los tiempos T (para un total de 15 pruebas por medio). Los resultados de las pruebas a los tiempos 0 (al inicio) y después de las 4 horas de prueba se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6 Resultados de pruebas bioquímicas de T0 y T4 para enterobacterias y salmonellas (en las fotografías el tubo de la extrema izquierda es el blanco).

P. BIOQUIMICAS		RESULTADOS (T0)	
LIA	DESAMINACION DE LISINA	2 tubos K/A	
	DESCARBOXILACION DE LISINA	1 tubo K/K	
	PRODUCCION DE H ₂ S	1 tubo positivo	
TSI	FERMENTACION DE SACAROSA Y LACTOSA	1 tubo K/A + H ₂ S	
	FERMENTACION DE GLUCOSA	1 tubo A/A	
		1 tubo K/K	

PRODUCCION DE CO₂ 3 tubos negativo

CITRATO COLOR
2 tubos negativo

1 tubo positivo



V.B. TURBIDEZ
3 tubos positivo
(Gas)



SS
1 placa positivo
2 placas negativo



MR-VP ROJO DE METILO
1 tubo positivo
2 tubos negativo



**P.
BIOQUIMICAS**

RESULTADOS (T4)

MIO

MOVILIDAD

Indeterm.



INDOL

Indeterm.

**DESCARBOXILACION
ORNITINA**

**3 tubos
negativo**

LIA

**DESAMINACION DE
LISINA**

1 tubo A/A

1 tubo K/K

**DESCARBOXILACION
DE LISINA**

1 tubo K/A

PRODUCCION DE H₂S

**3 tubos
negativo**



TSI

**FERMENTACION DE
SACAROSA Y
LACTOSA**

2 tubos A/A

1 tubo K/K

**FERMENTACION DE
GLUCOSA**

PRODUCCION DE CO₂

**3 tubos
negativo**



CITRATO

COLOR

**3 tubos
positivo**



V.B.

TURBIDEZ

3 tubos
negativo



SS

3 placas
negativo

Sin imagen

MR-VP

ROJO DE METILO

3 tubos
negativo



La interpretación de los resultados para los diferentes medios es distinta, presentando características muy particulares:

Para la Lisina Hierro Agar:

A: Reacción ácida. Color Amarillo

K: Reacción alcalina. Color Violeta.

R: Reacción alcalina, Color Rojo.

K/K: Descarboxilación de lisina

K/A: Fermentación de glucosa.

Descarboxilación de lisina.

R/A: Desaminación lisina. Fermentación de
glucosa.

Interpretación

- La descarboxilación de la lisina puede suceder sí, hay una superficie alcalina y una profundidad alcalina (un pico violeta y un fondo violeta). Si esto no sucede

entonces logrará verse una superficie alcalina y una profundidad ácida (un pico violeta y un fondo amarillo).

- Una Desaminación de la lisina es cuando existe una superficie rojiza y una profundidad ácida (amarilla).
- Hay una producción de SH₃ cuando se ennegrece el medio de cultivo (especialmente en el límite entre la superficie y profundidad). Es negativo si el medio de cultivo permanece sin este cambio de color.

Un control de calidad permite reconocer mejor de que microorganismo se trata ver Tabla 7:

Tabla 7 Control de calidad de microorganismos presentes en el medio de cultivo LIA (**Laboratorios Brintania S.A., 2010**).

Microorganismos	Descarboxilación de lisina (fondo)	Desaminación de Lisina (superficie)	Producción de SH ₂
<i>Proteus mirabilis</i> ATCC 43071	- (color amarillo)	+ (Color rojo)	-
<i>Salmonella typhimurium</i> ATCC 14022	+ (Color púrpura)	- (Color púrpura)	+ (Color negro)
<i>Shigella flexneri</i> ATCC 12022	- (color amarillo)	- (Color púrpura)	-
<i>Klebsiella pneumoniae</i> ATCC 700603	+ (Color púrpura)	- (Color púrpura)	-
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	+ (Color púrpura)	- (Color púrpura)	-

De esta manera en los tubos podemos reconocer que tipo de microorganismos están presentes:

Tubo	Microorganismo
T0	<i>Salmonella typhimurium</i> y <i>shigella flexneri</i>
T1	<i>Shigella flexneri</i>
T2	<i>Shigella flexneri</i> y <i>E. coli</i>
T3	<i>Shigella flexneri</i>
T4	<i>Shigella flexneri</i>

Verde Brillante:

En este caso particular se recurrió a añadir una campana de Durham, aprovechando la capacidad para fermentar la lactosa con producción de ácido y gas en presencia de sales biliares. La reacción es positiva cuando se produce por lo menos una décima parte de gas en el volumen de la campana (**Creative Commons License, 2010**). Por lo que los resultados arrojados nos dicen que los microorganismos presentes son:

Tubo	Microorganismo
T0	<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922
T1	<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922
T2	<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922
T3	Negativo
T4	Negativo

Rojo de Metilo y Voges Proskauer:

Al examinar los tubos para revelar las pruebas bioquímicas se añaden unas gotas de una solución de rojo de metilo al 0.04% y se observa el color del medio, si este es de color rojo es positivo (indicando que en la superficie hubo la suficiente producción de ácido como para disminuir el pH a 4.4) al ser amarillo es negativo (puede ser un color naranja o intermedio entre amarillo y rojo, pero esto no es necesariamente positivo) (**Laboratorios Britania S.A., 2010**). Los microorganismos presentes pueden ser:

Tubo	Microorganismo
<i>T0</i>	<i>E. Coli</i> y Especies de <i>Yersinia</i>
<i>T1</i>	<i>E. Coli</i> y Especies de <i>Yersinia</i>
<i>T2</i>	<i>E. Coli</i> y Especies de <i>Yersinia</i>
<i>T3</i>	Negativo
<i>T4</i>	Negativo

Agar Hierro Triple Azúcar (TSI):

Interpretando los resultados es necesario observar el color del medio de cultivo y la producción de gas (ver Tabla 8).

Tabla 8 Interpretación de los resultados para el medio TSI (Laboratorios Britania S.A., 2010)

Característica del Medio	Colores presentes	Acción del Microorganismo
Superficie alcalina y Profundidad ácida	Pico rojo (alcalino) y fondo amarillo (ácida)	Sólo fermenta glucosa
Superficie ácida y profundidad ácida	Pico amarillo y fondo amarillo	Fermenta glucosa, lactosa y/o sacarosa
Superficie alcalina y profundidad alcalina	Pico rojo y fondo rojo	Es no fermentador de azúcares.
Presencia de burbujas o ruptura del medio		Produce gas
Ennegrecimiento del medio	Negro	Produce ácido sulfhídrico

Tubo

Microorganismo

T0	<i>Salmonella typhimurium</i> ATCC 14028, <i>Escherichia coli</i> ATCC 25922, <i>Kebsiella pneumoniae</i> ATCC 700603 y <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853
T1	<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922, <i>Kebsiella pneumoniae</i> ATCC 700603 y <i>Shigella flexneri</i> ATCC 12022.
T2	<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922, <i>Kebsiella pneumoniae</i> ATCC 700603 y <i>Shigella flexneri</i> ATCC 12022.
T3	<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922, <i>Kebsiella pneumoniae</i> ATCC 700603
T4	Negativo

Citrato de Simmons:

La interpretación de los resultados es que de ser positivo, habrá un crecimiento bacteriano con un intenso color azul en el pico de flauta. Al ser negativo hay una ausencia de crecimiento y permanencia del color verde del medio de cultivo (**Laboratorios Britania S.A., 2010**). El control de prueba de este medio mostró que:

Tubo	Microorganismo
T0	<i>Kiebsiella pneumoniae</i> ATCC 700603, <i>Salmonella typhimurium</i> ATCC 14028 y <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853
T1	<i>Kiebsiella pneumoniae</i> ATCC 700603, <i>Salmonella typhimurium</i> ATCC 14028 y <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853
T2	<i>Kiebsiella pneumoniae</i> ATCC 700603, <i>Salmonella typhimurium</i> ATCC 14028 y <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853
T3	<i>Kiebsiella pneumoniae</i> ATCC 700603, <i>Salmonella typhimurium</i> ATCC 14028 y <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853
T4	<i>Kiebsiella pneumoniae</i> ATCC 700603, <i>Salmonella typhimurium</i> ATCC 14028 y <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853

Salmonella shigella agar:

Los microorganismos fermentadores de lactosa forman colonias rosadas o rojizas. Si no son fermentadores de lactosa forman colonias del color del medio, son incoloras. Para los microorganismos productores de SH₂ son colonias con el centro negro (**Laboratorios Britania S.A., 2010**). El control de prueba mostró que:

Tubo	Microorganismo
T0	<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922
T1	<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922
T2	<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922
T3	Negativo
T4	Negativo

En resumen encontramos que después de un periodo de 3 horas existen ciertos tipos de bacterias que son eliminadas en el proceso y otras que persisten (Tabla 9). La resistencia de estas bacterias puede ser una propiedad natural de estos organismos o puede ser conseguida por mutación o adquisición de plásmidos, por lo que en búsqueda de la eliminación de los mismos pudiera requerirse algún otro método más específico para estas cepas. Además cabe mencionar que estas bacterias forman parte de uno de los problemas de salud a nivel mundial en cuanto a la resistencia que presentan a los antibióticos, antisépticos y desinfectantes (Cristina Eugenia Cabrera, 2007).

Tabla 9 Microorganismos eliminados mediante el proceso de oxidación avanzada del TiO₂-Ag al 0.1%.

Microorganismo Eliminado	Microorganismo Persistente
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	<i>Kiebsiella pneumoniae</i> ATCC 700603
<i>Yersinia enterocolitica</i>	<i>Shigella flexneri</i> ATCC 12022
<i>Yersinia pestis</i>	<i>Salmonella typhimurium</i> ATCC 14028
<i>Yersinia pseudotuberculosis</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853

6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS A FUTURO.

La presente tesis tuvo como objetivo principal el diseñar y monitorizar un prototipo a escala piloto de fotoreactor Batch de tipo colector no concentrado de desinfección de agua tratada por procesos avanzados de oxidación (PAOs). Con lo que se buscaba primordialmente una aportación en los sistemas de tratamiento y desinfección de aguas como un proceso terciario, que al ser escalable permitía un mayor aprovechamiento de catalizador, espacio y energía, el aditamento o el uso de sensores de temperatura, oxígeno disuelto y radiación, ya que con el propósito de monitorear las condiciones en que las reacciones de fotocátalisis se llevan a cabo dentro del prototipo de reactor, pudieron llegar a conocerse los parámetros y las condiciones óptimas en que puede trabajar el catalizador sintetizado, el dióxido de titanio dopado con 0.1% de peso de plata, y su potencial uso como desinfectante de efluentes de agua tratada. Se sintetizaron de manera exitosa las nanopartículas de TiO_2 0.1, y gracias a las técnicas de caracterización como XRD, UV-Vis, Ramman, XPS y SBET pudieron ser analizadas, para que la plata en 0.1% en peso diera a conocer como la cantidad más calificada de plata como dopante en su uso como material desinfectante, y de esta manera dando como resultado un cumplimiento a las normas de calidad de los efluentes (NOM 001 y NOM 003 de la SEMARNAT) para el uso público de los efluentes ya que esta ahora ya no afectara a la salud de las personas que llegaran a hacer uso de ellas.

El uso exitoso de software y hardware como sistema de recopilación de datos por sensores que a su vez fueron diseñados y construidos de manera económica.

Como perspectiva a futuro podemos mencionar varias, dentro de las que destacan, de acuerdo a cada punto en la metodología que se llevó a cabo que: Un método de recuperación de las nanopartículas una vez realizado el tratamiento a los efluentes; la adición de los sensores de pH, de turbidez y conductividad; El acondicionamiento de un sistema automatizado por parte del fotoreactor, sin mencionar el paso a un fotoreactor de tipo colector parabólico compuesto.

7. APÉNDICE

7.1 Espectroscopía de Rayos X

7.1.1 *Introducción*

Los rayos X son la radiación electromagnética, invisible, capaz de atravesar cuerpos opacos. Su longitud de onda se encuentra entre los 10 a 10.1 nanómetros (nm), correspondiendo a frecuencias del rango de 30-30 PHz. Los rayos X surgen de fenómenos extra nucleares, a nivel de la órbita electrónica, principalmente producidos por desaceleraciones de electrones.

La energía de los rayos X es del orden de 12.3 KeV y es debido a esto y al tamaño de su longitud de onda (λ) que los rayos X pueden ser utilizados para explorar la estructura de los cristales por medio de experimentos de difracción de rayos X, pues la distancia entre los átomos de una red cristalina similar a λ de los rayos X.

7.1.2 *Cristalografía de rayos X*

Es una técnica que utiliza un haz de rayos X que atraviesa un cristal. Al entrar en contacto con el cristal, el haz se divide en varias direcciones debido a la simetría y agrupación de los átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos de los cristales, aplicando la ley de Bragg.

7.1.3 *Métodos de difracción de rayos X*

Cuando el haz de rayos X incide sobre un cristal, provocara que los átomos que conforman a este dispersen a la onda incidente tal que cada uno de ellos produce un fenómeno de interferencia que para determinadas direcciones de incidencia será destructivo y para otras constructivo surgiendo así el fenómeno de difracción.

La información que proporciona el patrón de difracción de Rayos X, se puede ver como dos aspectos diferentes pero complementarios: por un lado, la geometría de las direcciones de difracción (condicionadas por el tamaño y forma de la celdilla elemental del cristal) nos ofrecen información sobre el sistema cristalino. Y por otro lado la intensidad de los rayos difractados,

están íntimamente relacionados con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red, tal que su medida constituye la información tridimensional necesaria para conocer la estructura interna del cristal.

En general, existen tres grandes métodos de DRX utilizados, como son:

7.1.3.1 Método de Laue

Históricamente fue el primer método de difracción. Se utiliza un policromático de rayos X que incide sobre un cristal fijo y perpendicularmente a este se sitúa una placa fotográfica plana encerrada en un sobre a prueba de luz. El haz directo produce un ennegrecimiento en el centro de la película y por lo tanto, se pone un pequeño disco de plomo delante de la película para interceptarlo y absorberlo. En sus primeros experimentos usó radiación continua incidida sobre un cristal estacionario. El cristal generaba un conjunto de haces que representan la simetría interna del cristal.

El diagrama de Laue es simplemente una proyección estereográfica de los planos del cristal (Figura 40).

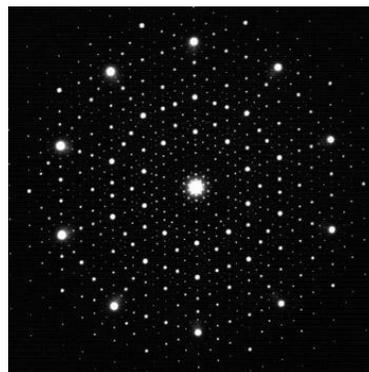


Figura 38 Diagrama de Laue.

Existen dos variantes de dicho modelo, dependiendo de la posición del cristal respecto a la placa fotográfica, y puede ser:

- Método de Laue en modo transmisión. La película se coloca detrás del cristal para registrar los rayos que son transmitidos por el cristal. Un lado del cono de reflexiones de Laue es definido por el rayo de transmisión. La película cruza el

cono, de manera que las manchas de difracción generalmente se encuentren sobre una elipse.

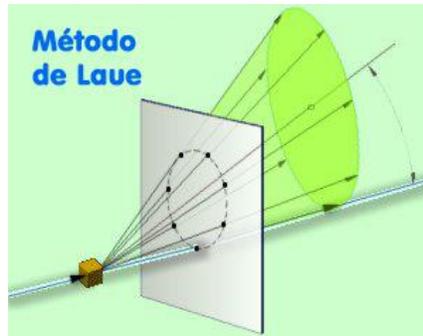


Figura 39 Proyección de la difracción de un cristal mediante el método de Laue en modo de transmisión.

- Método de Laue en modo reflexión. La película es colocada entre la fuente de rayo X y el cristal. Los rayos que son difractados en una dirección anterior son registrados. Una parte del cono de reflexiones de Laue es definido por el rayo transmitido. La película cruza el cono, de manera tal que las manchas de difracción se encuentran, generalmente están sobre una hipérbola.

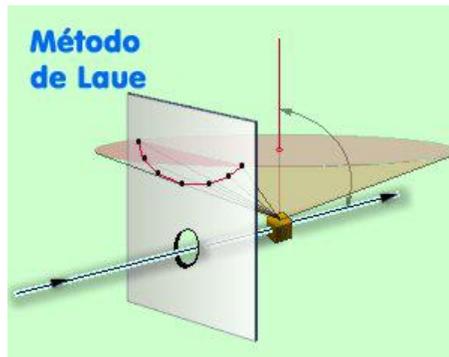


Figura 40 Método de Laue en modo de reflexión.

7.1.4 Métodos de rotación o del cristal giratorio

Se emplea un monocristal. El cristal se orienta de tal manera que puede hacerse girar según uno de los ejes cristalográficos principales. La cámara es un cilindro de diámetro conocido, coaxial con el eje de giro del cristal, y lleva en su interior una película fotográfica protegida de la luz por una cubierta de papel negro (Figura 43).

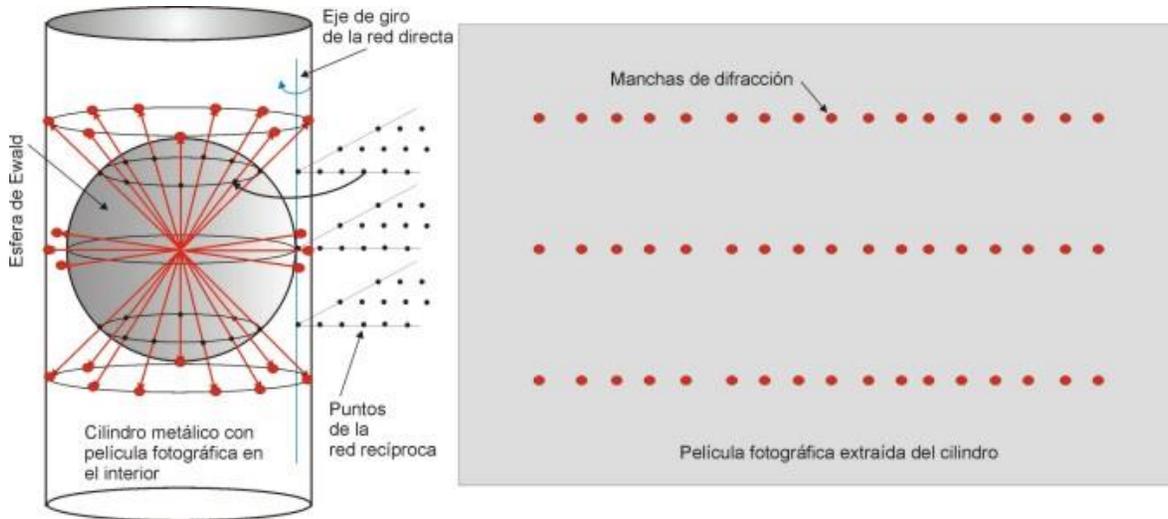


Figura 41 Esquema que explica la producción de un diagrama de Weissenberg del tipo rotación-oscilación

Cuando se toma una fotografía de rotación, el cristal gira alrededor de una de las filas reticulares principales, generalmente un eje cristalográfico. Esta fila reticular es perpendicular al haz incidente, y por lo tanto los rayos difractados estarán siempre contenidos en conos cuyos ejes son comunes con el eje de rotación del cristal. Este eje es el de la película cilíndrica, por lo que la intersección de los conos sobre la película será una serie de círculos, que al revelar la película y aplanarse aparecerá como líneas rectas paralelas. Cada una de ellas es una línea de capa, que corresponde a un cono de rayos difractados para las cuales n tiene un cierto valor entero. De esta forma, la línea de capa que incluye el rayo incidente se denomina capa cero o ecuador, la primera línea es la que cumple $n=1$, la segunda $n=2$ y así sucesivamente. Las líneas de capa no son continuas puesto que las distintas manchas de difracción aparecen solo cuando los tres conos se cortan.

La separación de las líneas de capa viene condicionada por los ángulos de los conos, que a su vez depende de la periodicidad de la fila reticular alrededor de la cual se hace girar el cristal. Por lo tanto, conociendo el diámetro de la película cilíndrica, la longitud de onda de los

rayos X y la distancia de la capa n sobre el ecuador en la película, podemos determinar el espaciado o periodo de identidad a lo largo del eje de rotación del cristal.

Si en el método del cristal giratorio se toman fotografías de rotación con el cristal girando alrededor de cada uno de los tres ejes cristalográficos, podemos determinar las dimensiones de la celda unidad, de modo que los periodos de identidad determinados al girar el cristal sucesivamente son las aristas de la celda unidad, lo cual es cierto sea cual fuere la simetría del cristal.

7.1.5 *Método Powder*

Debido a la escasez de los cristales verdaderamente bien formados y la dificultad de llevar a cabo la precisa orientación requerida por los métodos de Laue y de cristal giratorio llevaron al descubrimiento del método del polvo en la investigación de la difracción por los rayos X.

En este método la muestra se pulveriza tan finamente como sea posible y se asocia con un material amorfo, en forma de eje acicular de 0.2 a 0.3 mm de diámetro. Esta muestra de polvo está formada idealmente por partículas cristalinas en cualquier orientación; para asegurar que la orientación de estas pequeñas partículas sea totalmente al azar con respecto del haz incidente, la muestra generalmente se hace girar en el haz de rayos X durante la exposición. La cámara de polvo es una caja plana en forma de disco con una aguja ajustable en el centro de la misma para montar la muestra. La pared cilíndrica está cortada diametralmente por un colimador y un obturador del rayo opuesto a aquel. Se sitúa la película dentro de la cámara, con dos agujeros perforados, de modo que el tubo del colimador y del obturador pasa a través de ellos una vez que la película se adapta adecuadamente a la superficie interna de la cámara (Figura 44).

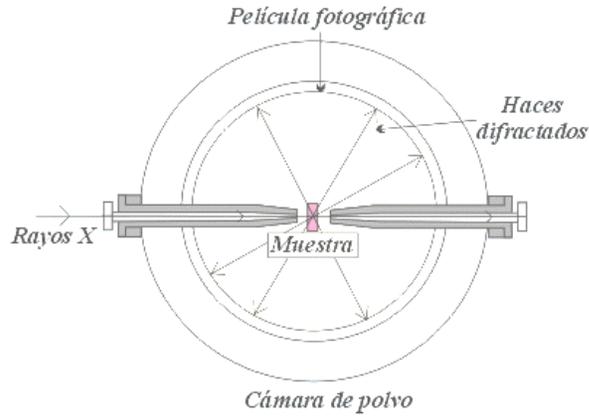


Figura 42 Diagrama de la cámara de polvo.

Un fino haz de rayos X monocromáticos se hace pasar por el sistema colimador e incide sobre la muestra, que está cuidadosamente centrada en el eje corto de la cámara, de tal manera que la muestra permanece en el haz mientras gira durante la exposición. Los rayos que no han sido desviados pasan a través y alrededor de la muestra y pasan por el obturador antes de salir de la cámara. Los máximos de difracción de un conjunto de planos determinados forman 2 conos simétricos cuyo eje coincide con el haz incidente. El ángulo entre el haz no difractado y los haces difractados que constituyen los conos es de n y valores enteros n , dando lugar a conjuntos diferentes de conos de haces difractados. La intersección de cada cono de haces difractados con la película fotográfica produce dos arcos simétricos con respecto a dos centros que representan el lugar de entrada y salida del haz de rayos X de la cámara (Figura 45).

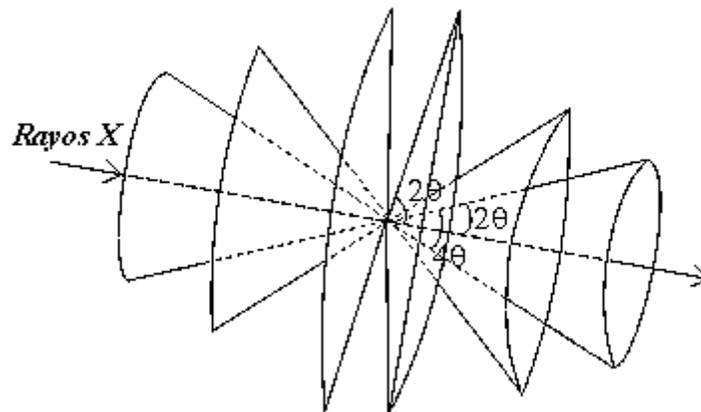


Figura 43 Los máximos de difracción de un conjunto de planos.

La película se coloca de manera envolvente en la cámara (de manera circular) tal que registra el patrón de difracción como se muestra en la Figura 46- 4. Cada cono que cruza la película da la línea de difracción, que son vistas como arcos (Figura 46-C).

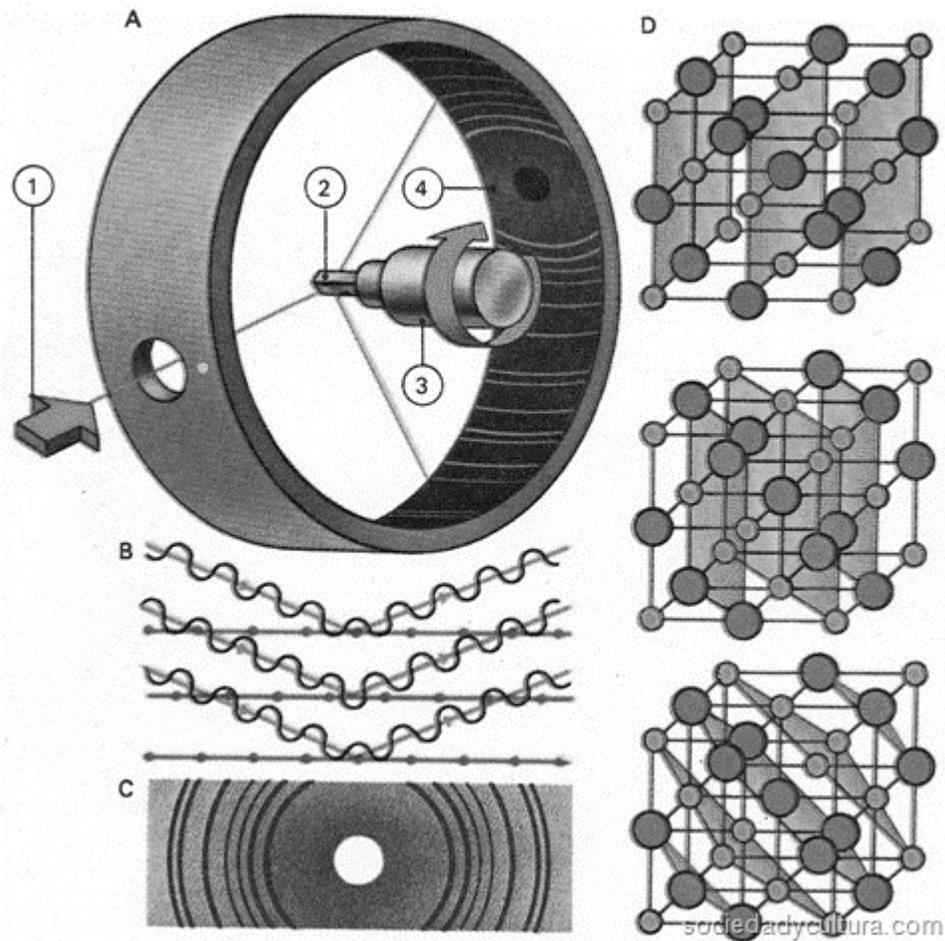


Figura 44 En el aparato de difracción [A], la fuente [1] genera rayos X de longitud de onda simple que inciden en un cristal orientado [2] colocado en un soporte giratorio [3]. Según la ley de Bragg, se produce difracción cuando el haz pasa entre los planos de la malla [B]. Los rayos difractados están en fase en ciertos ángulos, dibujando líneas curvas en una tira de película fotográfica [C] colocada en el interior [4] del aparato de difracción. En un mismo cristal pueden existir diferentes planos [D], cada uno de ellos con orientación diferente.

Cuando la película se despliega se observa una serie de arcos concéntricos y simétricos con respecto a los dos orificios. Así, por ejemplo consideraremos el modelo en polvo de un cristal de una muestra de la cual se sabe tiene estructura cubica, pero se desconoce cuál.

Aplicando este método, obtenemos la tira de película de la cámara de Debye después de la exposición, desarrollamos y fijamos. De la tira medimos la posición de cada línea de difracción. De los resultados es posible asociar la muestra con un tipo particular de estructura cúbica y también determinar un valor para su parámetro de enrejado.

Cuando la película es puesta el punto S_1 puede ser medido. Esto es la distancia a lo largo de la película, de una línea de difracción, al centro del agujero para el rayo transmitido directo. Para reflexiones traseras, por ejemplo con $2\theta > 90^\circ$ puede medirse S_2 como la distancia del punto de entrada de rayo.

Determinando dichas cantidades y utilizando la ley de Bragg y lo que se conoce sobre los planos de la red recíproca, se obtiene el tipo de cristal que es (por analogía).

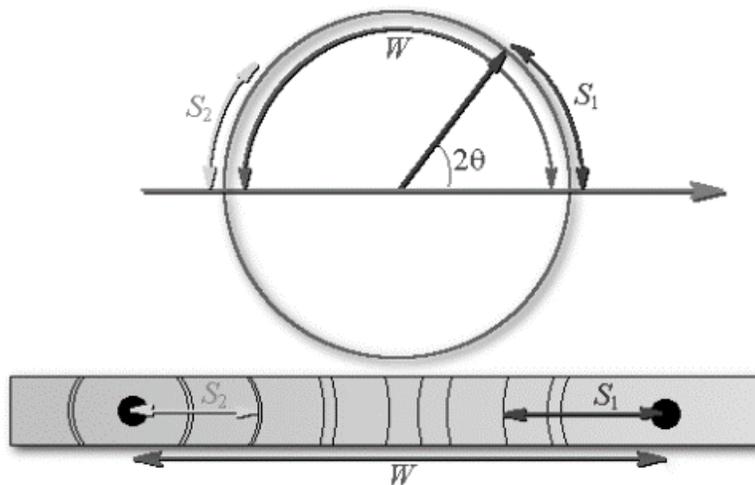


Figura 45 Patrón de arcos generados por la difracción de rayos X.

7.2 Técnica de Reflectancia Difusa

La luz reflejada se puede clasificar en 2 categorías. La primera es la luz que vuelve de una superficie lisa. Esta luz se denomina reflexión especular, y se ve cuando se refleja la luz de un espejo o, más generalmente, cuando una superficie plana se produce un cambio en el índice de refracción. Los pasos de luz para la reflexión especular se muestran en la Figura 46. La reflexión total interna es otro ejemplo de reflexión especular.

La segunda clase de luz reflejada es cuando la luz se dispersa en todas las direcciones debido a interfaces rugosas entre, por ejemplo, un sólido y un gas, o un sólido y las interfaces cristalinas (Figura 48). Esta dispersión se denomina reflexión difusa. La cantidad de luz reflejada se cuantifica como reflectancia, que es la relación entre el flujo de luz total reflejado y el flujo incidente total.

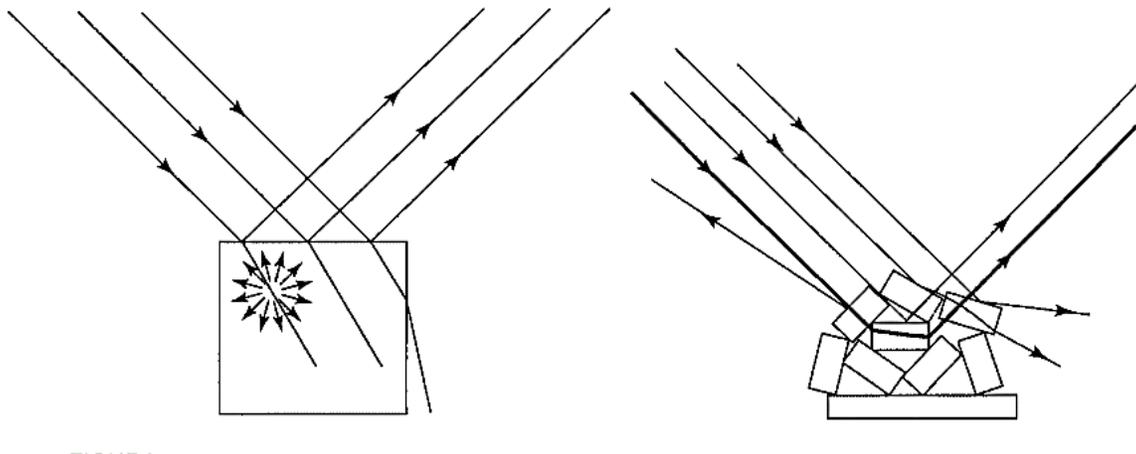


Figura 46 Interacción de la luz con un gran cristal imperfecto y un grupo de pequeños cristales, tal como ocurriría con muestras reflectadas.

Sin embargo, la medida exacta y precisa de esta relación no es tan simple como parece. Después de esto, si la reflexión es difusa (que se extienda la luz en todas direcciones) se puede detectar la luz a los distintos ángulos. Las medidas más precisas de la reflectancia difusa se hacen utilizando una esfera integrada. En la Figura 49 se muestra un diagrama de este dispositivo.

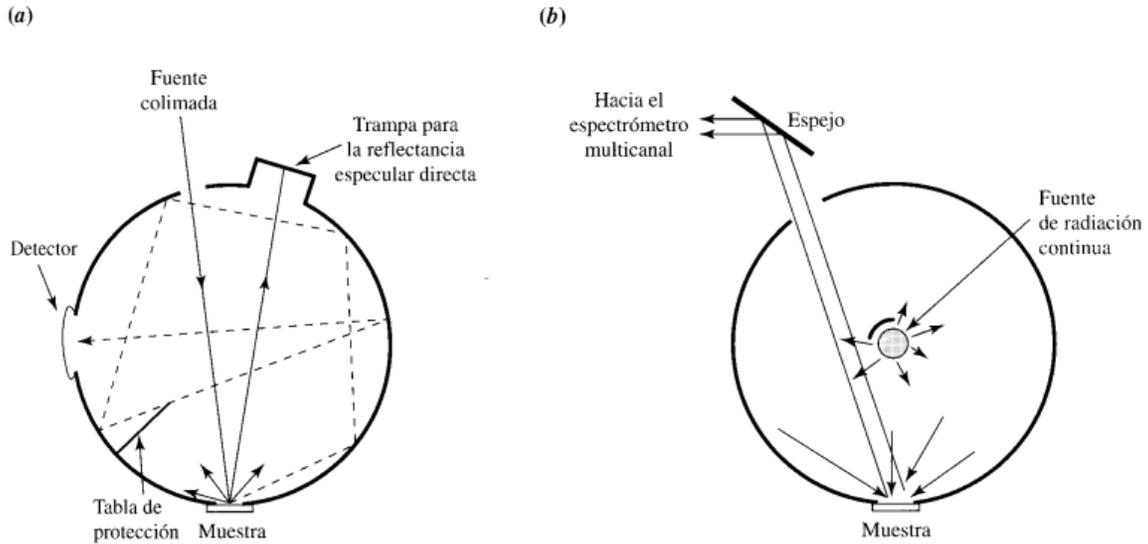


Figura 47 Diagrama de una esfera integradora.

La esfera integrada recoge toda la luz que vuelve hacia la superficie: correctamente expuesta, su dirección de propagación es la parte del hemisferio superior. De la luz recogida en la esfera integrada, una fracción constante de la radiación alcanza el detector.

Experimentalmente, la relación de reflectancia se encuentra comparando el espectro de la luz reflejada por las muestras con el espectro de la luz reflejada por los estándares, los cuales tienen altas reflectividades, en un amplio intervalo de longitudes de onda. En la Figura 50 se muestra el espectro de reflectancia de los tres estándares más comúnmente utilizados. (Estos mismos materiales también se utilizan para cubrir la superficie interna de la esfera integradora). Sin embargo, la muestra no debe proporcionar una absorbancia elevada, con el objeto de hacer medidas cuantitativas.

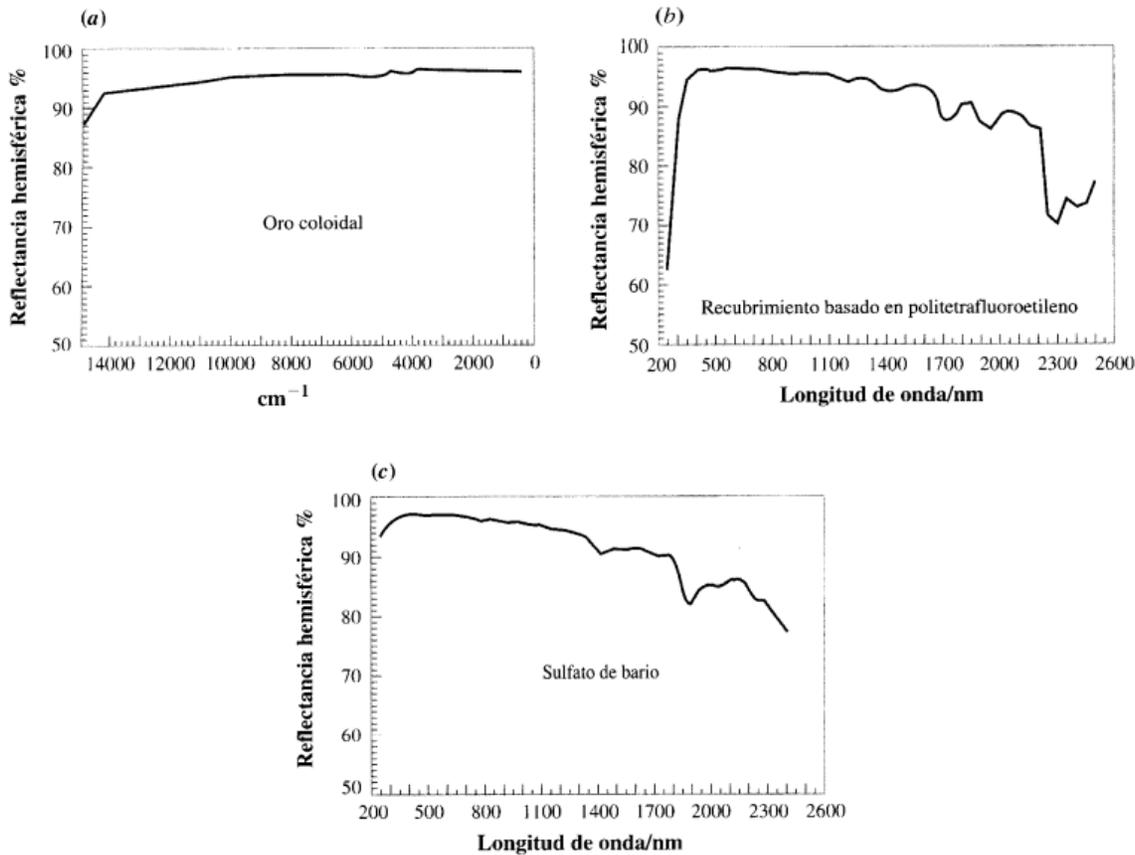


Figura 48 Espectros estándares para espectrometría de reflectancia. A) oro coloidal, utilizado en el infrarrojo b) microgotas de politetrafluoroetileno y c) Sulfato de bario se utilizan en el visible al infrarrojo cercano.

Para entender la razón de lo anterior se considera cómo se difracta y absorbe la luz cuando aumenta la absorbancia, para una partícula representativa grande y una pequeña. Cuando se produce una pequeña o nula absorción, la luz se dispersa en las superficies y en las imperfecciones de los cristales. Si la muestra es el fondo de una esfera integrada, se pierde, aproximadamente, la mitad de la luz (la mitad de la que se queda pasa al interior de la esfera). La otra mitad se recoge. No hay grandes diferencias entre partículas grandes y pequeñas. Ahora vamos a suponer que las partículas contengan, a baja concentración especies que absorben luz. La definición de “baja” es que la luz se dispersa como antes, pero la absorbancia para la longitud de paso óptico a través de la muestra es menor que aproximadamente 1. En este caso, el espectro que se mide puede aproximarse al espectro que obtendríamos en un espectro de transmisión.

Ahora, vamos a aumentar la concentración para que la Absorbancia ≈ 3 para una trayectoria media a través de la partícula mayor y a algunas longitudes de onda del espectro. Encontrándose dos efectos diferentes:

Primero, para la partícula grande, en el pico del espectro, la luz se absorbe solamente en una distancia pequeña dentro de la superficie, y la partícula es opaca a esa longitud de onda. Sin embargo, en la región en la que la absorbancia en el espectro es baja, la luz actúa todavía como en el caso de la menor concentración. En otras palabras, para medidas de reflectancia en estos intervalos de mayor absorbancia, la longitud de paso efectivo por el que pasa la luz depende de la absorbancia. Un efecto práctico de esta diferencia en el paso es distorsionar la escala de absorbancia. Los picos se hacen más llanos en las regiones altas, pero el espectro a las longitudes de onda de baja absorbancia permanece inalterado.

Otro efecto es que a la longitud de onda en la que se produce la mayor absorbancia, las partículas más pequeñas contribuyen relativamente más al espectro que las partículas grandes. La razón de esto es:

1. Una fracción diferente del volumen de distintas partículas contribuye a la absorción. Véase la Figura 51. Los lados internos y alejados de las partículas grandes no son muestreados por la luz, ya que se absorbe antes de alcanzarlos. Mientras tanto, las partículas pequeñas son muestreadas en su volumen total.

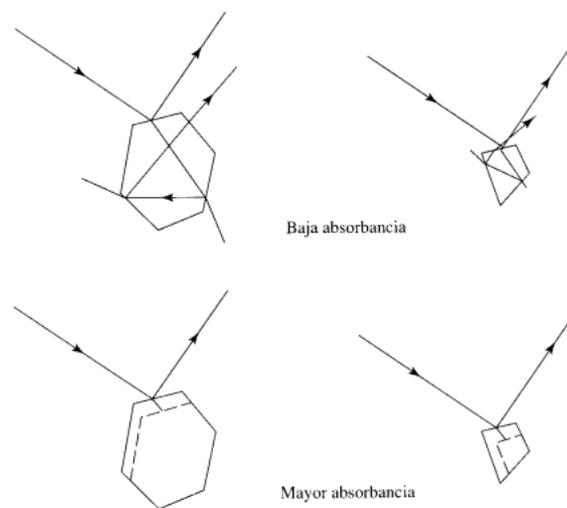


Figura 49 Efecto de la absorbancia de acuerdo al tamaño de partícula y estructura.

2. Las partículas pequeñas contribuyen al espectro en una proporción mayor que su contenido inherente ya que la reflectancia difusa es proporcional a la sección geométrica transversal de las partículas, y la sección transversal no aumenta tanto como en el volumen. Por ejemplo, suponemos que las partículas son esferas. El volumen de una esfera es $(4/3)\pi r^3$, mientras que su sección transversal es un disco con área πr^2 . Si, se dice, una muestra tiene partículas mayores y menores de la misma densidad, y el peso de las partículas mayores es ocho veces el de las pequeñas presentes, las partículas mayores tienen un radio que es el doble del radio de las pequeñas. Pero las partículas mayores tienen un disco de sección sólo cuatro veces el de las pequeñas. El área presentada al haz, y, por tanto, su reflectancia difusa, no es proporcional a la masa.

De estas dos propiedades, podemos deducir un resultado general: excepto en la región del espectro en la que la absorbancia es baja, las partículas pequeñas contribuyen más al espectro que las partículas grandes dentro de un mismo material. Este efecto sugiere que para obtener resultados cuantitativos, se puede trabajar a bajas concentraciones y, si es posible, trabajar con tamaños de partícula homogéneos. Si el material es muy absorbente, entonces se prefieren tamaños de partícula más pequeños para alcanzar la absorción de todo el volumen de las partículas. Se deben evitar los materiales en capas.

Si se sigue el argumento anterior, la calidad física del sólido afecta también al espectro. Por ejemplo, si existen huecos en el material, éstos proporcionan una superficie interior que difracta la luz. En efecto, hacen que el espectro de reflectancia surja a partir de partículas más pequeñas que su verdadero tamaño, ya que antes de llegar al lado opuesto alcanza una interface aire-sólido. También las muestras en polvo de tamaño muy pequeño pueden causar problemas (Figura 51).

Conviene señalar aquí una advertencia final. Los análisis del espectro de reflectancia difusa mediante valores de reflectancia generalmente utilizan la función de Kubelka-Munk,

$$\frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} = \frac{\epsilon * c}{s}$$

Ecuación 15-2. Función de Kubelka Munk

Donde k es el coeficiente de absorción, s es el coeficiente de dispersión y R_{∞} es la reflectancia de una capa opaca infinitamente delgada. El coeficiente de absorción (k) es igual a la concentración de la especie responsable de la absorción de la radiación multiplicada por la absorptividad molar definida en la ley de Lambert –Beer ($\epsilon * c$). En la práctica la reflectancia difusa se mide con respecto a un estándar no absorbente y a continuación se aplica la función logaritmo a la ecuación 16 y se llega a una relación lineal con la concentración:

$$\log \frac{R_{s \tan d}}{R} = \log \frac{1}{R} + \log R_{s \tan d} \propto \frac{\epsilon * c}{s}$$

Ecuación 16. Relación lineal de la concentración de la reflectancia difusa.

$R_{s \tan d}$ y R representan las reflectancias del estándar o referencia y de la muestra, respectivamente ($R_{s \tan d} > R$). El valor de $\log R_{s \tan d}$ es constante si la luz es monocromática, entonces la ecuación 17 puede ser escrita como sigue:

$$c = cte + \frac{s}{\epsilon} \log \frac{1}{R}$$

Ecuación 17. Relación entre la concentración de la muestra y la radiación medida en el espectro.

Así se llega a una expresión que relaciona la concentración de la muestra y la radiación medida en el espectro. En este caso debe tenerse en cuenta que s no es constante y depende del tamaño de la partícula y del contenido de humedad. Un aumento en el tamaño medio de la partícula conlleva a una reducción del dispersión ($s \sim 1/d$) y consecuentemente a un aumento de la profundidad de penetración de la radiación en la materia, por lo tanto a un incremento en el valor de $\log \frac{1}{R}$. Debido a que s depende a su vez de la longitud de onda de la radiación, el incremento de R no es constante a lo largo del espectro. La presencia de agua no solo afecta el espectro IR por la aparición de las bandas de absorción característica, sino porque se

introduce variación en el índice de refracción del medio (n_0). Es por esta razón que se debe intentar trabajar con un grado de humedad constante, pero aun así la incertidumbre en este parámetro se traslada al valor de s y dificulta el análisis cuantitativo.

En la Figura 52 se muestra en detalle el camino óptico del haz IR en el accesorio diseñado para el registro de espectros de reflectancia difusa de muestras de partículas. El accesorio DRIFTS consta de 6 espejos. Dos de ellos (3 y 4) son elipsoidales. Mientras el primero de ellos (3) focaliza el haz sobre la muestra (S), el segundo (4) colecta la radiación difusa reflejada por la muestra y la dirige al detector. En el interior de la muestra, el haz luminoso es varias veces reflejado y atenuado a su vez por la absorción de la muestra. Debido a la atenuación de la intensidad de la radiación IR en la muestra es necesario realizar una optimización de la posición de los cuatro espejos móviles (1, 2, 5 y 6) para alcanzar el máximo de la señal en el detector.

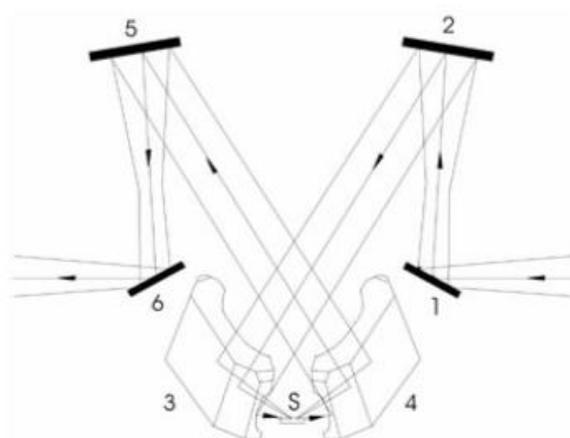


Figura 50 Esquema del camino óptico del haz IR en el accesorio diseñado para la medida de espectros IR de reflectancia difusa (DRIFTS).

En la práctica, la preparación de la muestra debe cumplir con ciertas condiciones a fin de lograr buena calidad de espectros IR. La profundidad de la muestra (S) en el porta muestra debe ser mayor que la profundidad de penetración del haz IR en la muestra. En caso contrario la radiación incidente no será reflejada desde la superficie. La calidad de los espectros DRIFTS depende fuertemente del tamaño de las partículas y de la concentración y características de la muestra. Las partículas de mayores tamaños reflejan más eficientemente a radiación, desfavoreciendo una buena interacción con los compuestos orgánicos presentes en la

superficie de las partículas en las capas más internas de la muestra. Para evitar esta situación, las mezclas a ser analizadas deben molerse previamente, por lo que se obtienen cristales de menores tamaños y más homogéneos. Por otro lado, si el coeficiente de absorptividad molar de la muestra es elevado, ésta debe ser diluida hasta que la energía que alcanza el detector sea suficiente para obtener un interferograma aceptable. La dilución de la muestra aumenta además la profundidad de penetración de la radiación y mejora por ende la interacción con el compuesto orgánico a ser analizado.

7.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

La utilización de esta técnica fue introducida por el físico sueco K. Siegbahn, quien recibió el premio Nobel de Física en 1981 por su trabajo, antes llamada espectroscopia de electrones para análisis químico (ESCA), la diferencia que presenta con respecto a los otros 2 tipos de espectroscopias de electrones, es que proporciona información no sólo relacionada con la composición atómica de la muestra, sino también de la estructura y el estado de oxidación de los compuestos que están siendo estudiados.

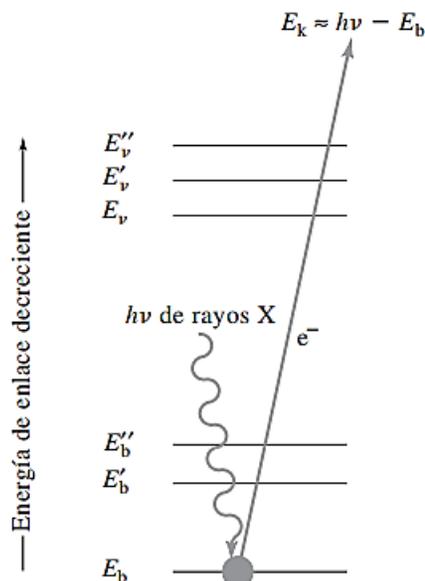


Figura 51 Esquema del proceso ESCA. El haz incidente está constituido por rayos X monoenergéticos. El haz emitido se compone de electrones.

La Figura 53 es una representación esquemática del proceso físico de la ESCA. Las tres líneas más bajas designadas por E_b , E'_b y E''_b representan las energías de los electrones de las capas internas K y L de un átomo. Las tres líneas superiores representan algunos de los niveles de energía de los electrones de la capa más externa o de valencia. Como se muestra en la figura, uno de los fotones de un haz monocromático de rayos X de energía conocida $h\nu$ desplaza a un electrón e^- de un orbital K de energía E_b . El proceso se puede representar mediante



Donde A puede ser un átomo, una molécula o un ion y A^{++} es un ion electrónicamente excitado con una carga positiva mayor que la de A .

La energía cinética del electrón emitido E_k se mide en un espectrómetro de electrones. La *energía de enlace* del electrón E_b se puede calcular mediante la ecuación:

$$E_b = h\nu - E_k - w \quad \text{Ecuación 19. Energía de enlace de un } e^-.$$

En la ecuación 19, w es la función trabajo del espectrómetro, un factor corrector del entorno electrostático en el cual el electrón se forma y se mide. Existe varios métodos para determinar el valor de w . La energía de enlace de un electrón es característica del átomo y del orbital que lo expulsa.

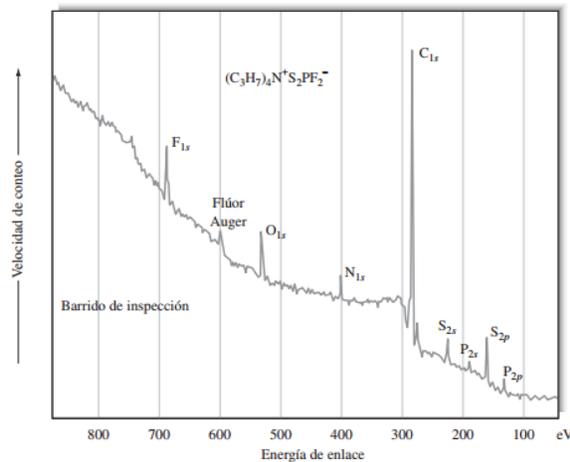


Figura 52 Espectro del difluorotiofosfato de tetrapropilamonio obtenido por espectrometría fotoelectrónica de rayos X. Los picos se designan de acuerdo con el elemento y el orbital a partir del cual se originan los electrones emitidos.

En la Figura 54 se observa un espectro de baja resolución obtenido mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X que consiste en la representación de la velocidad de conteo de electrones en función de la energía de enlace E_b . El analito es un compuesto orgánico formado por seis elementos. Con la excepción del hidrógeno, se pueden observar picos bien separados para cada uno de los elementos. Además, está presente un pico para el oxígeno, lo que sugiere que ha tenido lugar alguna oxidación en la superficie del compuesto. Hay que señalar que, tal como era de esperarse, las energías de enlace de los electrones $1s$ se incrementan con el número atómico debido al aumento de carga positiva del núcleo. Observe también que se puede apreciar más de un pico para un elemento dado; por consiguiente, se pueden ver picos tanto para los electrones $2s$ y $2p$ del azufre y del fósforo. El alto conteo de fondo que se observa se produce porque hay una cola asociada a cada pico característico debida a los electrones expulsados que han perdido parte de su energía en colisiones inelásticas dentro de la muestra sólida. Estos electrones tienen menos energía cinética que sus equivalentes no dispersados y, por tanto, aparecerán a energías cinéticas más bajas o a energías de enlace más altas. Es evidente a partir de la Figura 54 que la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X proporciona un medio para la identificación cualitativa de los elementos presentes en la superficie de los sólidos.

7.3.1 Instrumentación

Varias casas comerciales ofrecen instrumentos para espectroscopia de electrones. Estos productos difieren considerablemente en componentes, configuraciones y costos. Algunos están diseñados para un único tipo de aplicación, como espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, y otros pueden adaptarse para la espectroscopia Auger y espectroscopia fotoelectrónica ultravioleta, para la cual se adquieren también los accesorios adecuados. Todos son caros: su precio varía de 300 000 a $> 10^6$ dólares. Los espectrómetros de electrones se fabrican con componentes cuyas funciones son análogas a las que hay en los instrumentos espectroscópicos ópticos. Entre las partes están 1) una fuente; 2) una porta muestra, 3) un

analizador, que tiene la misma función que un monocromador; 4) un detector y 5) un procesador de señales y un dispositivo de lectura. En la Figura 55 se muestra una configuración característica de estos componentes. En general, los espectrómetros de electrones requieren sistemas de vacío complejos para reducir la presión en todos los componentes entre 10^{-8} y 10^{-10} torr.

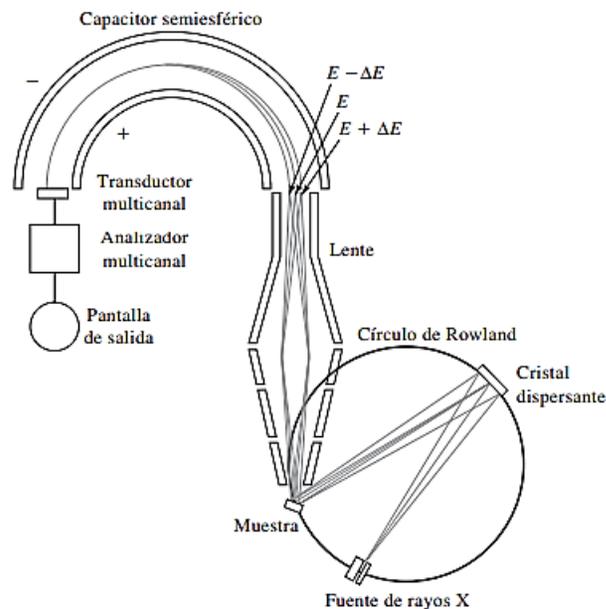


Figura 53 Principio de un instrumento moderno para ESCA que emplea una fuente monocromática de rayos X y un espectrómetro de campo semiesférico.

7.3.1.1 Fuentes

Las fuentes de rayos X más sencillas para los espectrómetros de XPS son tubos equipados con blancos de magnesio o aluminio que actúan como filtros adecuados. Las líneas $K\alpha$ de estos dos elementos tienen unas anchuras de banda considerablemente más estrechas (de 0.8 a 0.9 eV) que las que se obtienen con blancos de número atómico superior. Hay que señalar que las bandas estrechas son deseables porque proporcionan una mejor resolución. Las fuentes monocromáticas iluminan por lo regular un punto de pocos centímetros de diámetro.

Los instrumentos relativamente complicados para espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, como el que se muestra en la Figura 55, están equipados con un monocromador de cristal para proporcionar un rayo X cuya anchura de banda es de casi 0.3 eV. Los monocromadores eliminan la radiación de fondo, lo que mejora las relaciones señal-ruido.

También permiten puntos mucho más pequeños sobre la superficie que se quiere estudiar (dimensiones de los puntos $\sim 50 \mu\text{m}$).

7.3.1.2 *Portamuestras*

Las muestras sólidas se colocan en una posición fija lo más cerca posible de la fuente de electrones o de fotones y de la rendija de entrada del espectrómetro (véase Figura 55). Con el propósito de evitar la atenuación del haz de electrones, el compartimento de muestra debe mantenerse al vacío, a una presión de 10^{-5} torr o incluso menor. Sin embargo, se requieren a menudo vacíos mayores (de 10^{-9} a 10^{-10} torr) para evitar la contaminación de la superficie de la muestra por sustancias como oxígeno o agua, que pueden reaccionar o adsorberse en la superficie. Las muestras de gases se introducen en el portamuestras a través de una rendija de un tamaño tal que pueda dar una presión de alrededor de unos 10^{-2} torr. Presiones mayores causan una atenuación excesiva del haz de electrones debido a colisiones inelásticas y, por otro lado, si la presión de la muestra es demasiado baja se obtienen señales muy débiles.

7.3.1.3 *Analizadores*

Este instrumento consta de la lente o lentes de recolección y el analizador de energía del electrón, el cual dispersa los electrones emitidos de acuerdo con su energía cinética. Por lo regular, el sistema de lentes facilita un ángulo amplio de recolección ($\sim 30^\circ$) para lograr una alta efectividad. En algunos de los experimentos resueltos con ángulo, una abertura reduce los ángulos recolectados. Dichos experimentos se aplican en los estudios de perfil de profundidad. Por lo regular, los experimentos fotoelectrónicos se llevan a cabo en el modo de energía constante del analizador, en el cual los electrones son acelerados o retardados por el sistema de lentes a alguna energía definida por el usuario a medida que atraviesan el analizador (la energía de paso, E en la Figura 55). A menudo, las energías de paso de 5 a 25 eV dan espectros de alta resolución, y las energías de paso de 100 a 200 eV se usan para el barrido de inspección. La intensidad de la señal disminuye cuando la energía de paso decrece.

La mayoría de los espectrómetros de electrones son del tipo que se ilustra en la Figura 55; en ellos el haz de electrones es desviado por el campo electrostático de un capacitor semiesférico. Los electrones se mueven entonces siguiendo una trayectoria curva desde la lente hasta el transductor multicanal. El radio de curvatura depende de la energía cinética de los electrones y de la magnitud del campo electrostático. Se obtiene un espectro entero

haciendo variar el campo para enfocar los electrones de varias energías cinéticas en el transductor.

7.3.1.4 Transductores

Los espectrómetros de electrones más modernos se basan en los multiplicadores de electrones de canal de estado sólido, que consisten en tubos de vidrio que han sido dopados o contaminados con plomo o vanadio. Al aplicar a estos materiales un potencial de varios kilovoltios se produce una cascada o pulso de 10^6 a 10^8 electrones por cada electrón incidente. Estos pulsos se cuentan a continuación electrónicamente. En estos detectores, todos los elementos relacionados con la resolución de un espectro de electrones se controlan de manera simultánea y los resultados se almacenan en una computadora para el análisis subsecuente. Las ventajas de un sistema como éste son similares a las obtenidas con los detectores de fotones multicanal.

7.3.1.5 Sistemas de información

Los instrumentos modernos de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X tienen casi todos sus componentes controlados por la computadora. Por tanto, los cañones de electrones, los cañones de iones, válvulas, voltajes de la lente, posición de la muestra y parámetros del analizador son seleccionados por el ordenador. Los programas actuales para los instrumentos de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X proveen diversas opciones para analizar la información, entre las que se incluyen: determinación de los picos, identificación de los mismos y medición de su intensidad. Muchos de los programas efectúan además análisis de datos quimiométricos, como el procesamiento estadístico de varias variables y el reconocimiento de modelos.

7.3.2 Aplicaciones del EFRX

Esta técnica proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre la composición elemental de la materia, en particular de superficies de sólidos. Además, proporciona a menudo información estructural de gran utilidad.

7.3.2.1 *Análisis cualitativo*

En la Figura 54 se ilustra un espectro obtenido por EFRX de amplio barrido y baja resolución, llamado a menudo espectro de inspección, que sirve como base para determinar la composición elemental de las muestras.

Con una fuente $K\alpha$ de magnesio o aluminio, todos los elementos, excepto el hidrógeno y el helio, emiten electrones internos que tienen energías de enlace características. Por lo regular, un espectro de inspección abarca un intervalo de energías cinéticas de 250 a 1500 eV, lo cual corresponde a energías de enlace de entre 0 y 1250 eV. Cada elemento de la tabla periódica tiene uno o más niveles de energía que dan lugar a la aparición de picos en esta región. En muchos casos, los picos están bien resueltos y permiten identificaciones inequívocas, siempre y cuando el elemento esté presente en concentraciones superiores a 0.1%. A veces se encuentran picos superpuestos, por ejemplo O(1s) con Sb(3d) o Al(2s, 2p) con Cu(3s, 3p). Por lo regular, los problemas debidos al traslape espectral se pueden resolver investigando otras regiones del espectro. Con frecuencia, los picos que resultan de los electrones Auger se encuentran en los espectros por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (véase, por ejemplo, el pico en alrededor de 610 eV en la Figura 54). Las líneas Auger se identifican con rapidez comparando los espectros producidos por dos fuentes de rayos X, de ordinario magnesio y aluminio $K\alpha$. Las líneas Auger permanecen inalteradas en la escala de energía cinética, pero los picos de los fotoelectrones se desplazan. La razón de tal comportamiento para los electrones Auger se explica en la siguiente sección.

7.3.2.2 *Desplazamientos químicos y estados de oxidación*

Cuando uno de los picos de un espectro de inspección se examina en condiciones de elevada resolución de energía, la posición del máximo depende en alguna medida del entorno químico del átomo que causa el pico. Es decir, las variaciones en la cantidad de electrones de valencia y los tipos de enlace que forman influyen en las energías de enlace de los electrones más internos. El efecto del número de electrones de valencia y, por tanto, del estado de oxidación se pone de manifiesto en los datos de varios elementos que se muestran en la Tabla

10. Hay que señalar que, en cada caso, las energías de enlace aumentan a medida que el estado de oxidación se hace más positivo. Este desplazamiento químico se puede explicar si se supone que la atracción del núcleo hacia un electrón interno disminuye por la presencia de electrones externos. Cuando uno de estos electrones es expulsado, aumenta la carga efectiva de los electrones internos, de modo que se incrementa la energía de enlace.

Una de las aplicaciones más importantes de la EFRX es la identificación de los estados de oxidación de los elementos contenidos en diversos tipos de compuestos orgánicos.

Tabla 10 Desplazamientos químicos en función del estado de oxidación.

Elemento	Estado de oxidación									
	<u>-2</u>	<u>-1</u>	<u>0</u>	<u>+1</u>	<u>+2</u>	<u>+3</u>	<u>+4</u>	<u>+5</u>	<u>+6</u>	<u>+7</u>
<i>Nitrógeno (1s)</i>	—	*0	—	+4.5	—	+5.1	—	+8.0	—	—
<i>Azufre (1s)</i>	-2.0	—	*0	—	—	—	+4.5	—	+5.8	—
<i>Cloro (2p)</i>	—	*0	—	—	—	+3.8	—	+7.1	—	+9.5
<i>Cobre (1s)</i>	—	—	*0	+0.7	+4.4	—	—	—	—	—
<i>Iodo (4s)</i>	—	*0	—	—	—	—	—	+5.3	—	+6.5
<i>Europio (3d)</i>	—	—	—	—	*0	+9.6	—	—	—	—

7.3.2.3 Desplazamientos químicos y estructura.

La Figura 56 ilustra el efecto de la estructura en la posición de los picos de un elemento. Cada pico corresponde al electrón 1s del átomo de carbono indicado con guiones en la fórmula estructural. En este caso, el desplazamiento en las energías de enlace se puede explicar si se toma en cuenta el efecto de los diversos grupos funcionales sobre la carga nuclear efectiva que experimenta el electrón 1s interno. Por ejemplo, de todos los grupos unidos, los átomos de flúor tienen la mayor capacidad para atraer la densidad de carga electrónica del átomo de carbono. La carga nuclear efectiva que experimenta el electrón 1s del carbono es por tanto máxima, como lo es la energía de enlace.

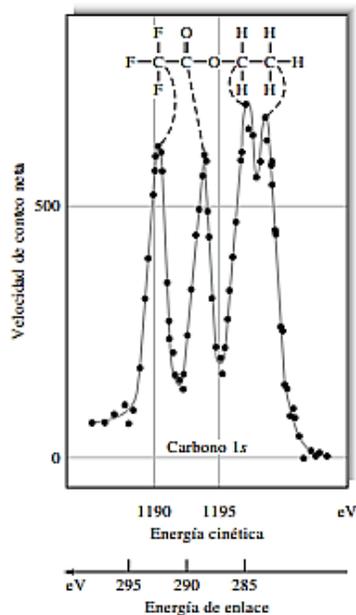


Figura 54 Espectro fotoeléctrico con rayos X del nivel 1s del carbono del trifluoroacetato de etilo. (Reproducción autorizada de K. Siegbahn y col., ESCA: Atomic, Molecular, and Solid-State Studies by Means of Electron Spectroscopy, p. 21, Upsala: Almqvist and Wiksells, 1967.)

En la Figura 55 se indica la posición de los picos para el azufre en sus diversos estados de oxidación y en varios tipos de compuestos orgánicos. La información del renglón superior demuestra claramente el efecto del estado de oxidación. Observe también en los cuatro últimos renglones del cuadro que la EFRX es capaz de discriminar entre dos átomos de azufre contenidos en un único ion o molécula. Por consiguiente, los dos picos que se observan para el ion tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$), sugieren diferentes estados de oxidación para los dos átomos de azufre que contiene.

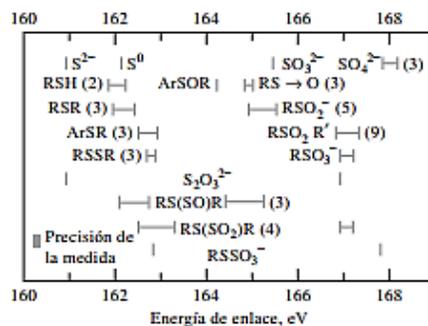


Figura 55 Cuadro de correlación para las energías de enlace de los electrones 2s del azufre. Los números entre paréntesis indican el número de compuestos examinados. (Reproducción autorizada de D. M. Hercules, Anal. Chem., 1970, 42, p. 35A. Copyright 1970, American Chemical Society).

Los espectros obtenidos mediante EFRX proporcionan no sólo información cualitativa sobre los tipos de átomos presentes en un compuesto, sino también sobre el número relativo de cada tipo. Por ejemplo, el espectro de $1s$ del nitrógeno para la azida sódica ($Na^+N_3^-$) está compuesto de dos picos que tienen áreas relativas en la proporción 2:1 que corresponden a los dos nitrógenos terminales y al nitrógeno del centro, respectivamente.

Es importante señalar de nuevo que los fotoelectrones producidos en EFRX son incapaces de pasar a través de más de 1 a 5 nm de un sólido. Por tanto, las aplicaciones más importantes de la espectroscopía de electrones, igual que en la espectroscopía de microsonda de rayos X, son para la obtención de información sobre las superficies. Ejemplos de algunos de los usos son la identificación de los sitios activos y el envenenamiento de superficies catalíticas, la determinación de contaminantes en las superficies de los semiconductores, el análisis de la composición de la piel humana y el estudio de las capas superficiales de óxido en metales y aleaciones.

Es también evidente que el método tiene un gran potencial en la elucidación de la estructura química (véanse Figuras 56 y 57). La información que proporciona la EFRX es similar a la obtenida mediante la espectroscopía de resonancia magnética nuclear o de infrarrojo. Una cualidad que se debe resaltar de la EFRX es su capacidad para distinguir entre los estados de oxidación de un elemento.

Es interesante señalar que la información que se obtiene con EFRX también debe estar presente en el borde de absorción de un espectro de absorción de rayos X de un compuesto. Sin embargo, la mayor parte de los ERX no tienen suficiente resolución como para obtener con facilidad esta información estructural.

7.3.2.4 Aplicaciones cuantitativas.

Alguna vez se consideró que la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X no sería muy útil como técnica cuantitativa. Sin embargo, se ha incrementado el uso de esta técnica en la determinación de la composición química de la superficie de sólidos. Si el sólido es homogéneo hasta una profundidad de varias trayectorias libres medias de los electrones es posible expresar la cantidad de fotoelectrones detectados cada segundo I como:

$$I = n\varphi\sigma\varepsilon\eta ATl$$

Ecuación 20. Fotoelectrones detectados por EFRX.

Donde n es la densidad numérica de átomos (átomos cm^{-3}) de la muestra, φ es el flujo del haz incidente de rayos X (fotones $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$), σ es la sección transversal fotoeléctrica para la transición ($\text{cm}^2/\text{átomo}$), ε es el factor de eficiencia angular del instrumento, η es la eficiencia de producción de fotoelectrones (fotoelectrones/fotón), A es el área de la muestra a partir de la cual los fotoelectrones son detectados (cm^2), T es la eficiencia de detección de los fotoelectrones e l es la trayectoria libre media de los fotoelectrones en la muestra (cm).

En el caso de una transición dada, los últimos seis términos son constantes y es factible expresar el factor atómico de sensibilidad S como:

$$S = \sigma\varepsilon\eta ATl$$

Ecuación 21. Factor atómico de sensibilidad.

Para un espectrómetro dado, se puede desarrollar un conjunto de valores relativos de S para los elementos de interés. Observe que la relación I/S es directamente proporcional a la concentración n en la superficie. La cantidad I se suele tomar como el área máxima, aunque las alturas de los picos también se utilizan. A menudo, en el trabajo cuantitativo, se usan los patrones internos. La precisión relativa de alrededor de 5% es característica. En el caso del análisis de sólidos y líquidos, es necesario suponer que la composición de la superficie de la muestra es igual que la composición de toda la muestra. En muchas aplicaciones esta suposición origina errores importantes. La detección de un elemento mediante EFRX requiere que esté presente a una escala de por lo menos 0.1%. De ordinario, el análisis cuantitativo puede efectuarse si 5% del elemento está presente.

7.4 Espectroscopía Raman

7.4.1 *Introducción*

La espectroscopia Raman nos permite obtener información molecular en tan sólo unos cuantos segundos, consiguiendo identificar el material por comparación con otros espectros conocidos. El análisis de materiales con espectroscopia Raman se fundamenta en la gestión de la información contenida en un haz de luz dispersada por el material cuando éste es incidido con luz monocromática, es decir, un láser. Aunque un porcentaje muy elevado es dispersado elásticamente, uno muy pequeño lo hace inelásticamente y sufriendo cambios en la frecuencia que son característicos de la estructura química del material y totalmente independiente de la frecuencia de la luz incidente [5]. Es una técnica que se realiza directamente sobre el material, sin necesidad de prepararlo para la medida y sin que éste experimente ninguna modificación tanto permanente como temporal, es decir, se trata de una técnica no invasiva, lo cual es muy importante para las aplicaciones en obras de arte. Tras su descubrimiento en 1930, la espectroscopia Raman comenzó a situarse como preferente frente a otras técnicas de análisis como la espectroscopia de absorción infrarroja. A pesar de ello, la aplicación de esta técnica era complicada, requiriendo personal cualificado capaz de usar los primeros equipos consistentes en lámparas de mercurio, espectrógrafos o películas fotográficas para almacenar los espectros. Pero la espectroscopia Raman estaba cerca de experimentar grandes avances como la aparición del láser en 1960, que sustituyó a la lámpara de mercurio, el desarrollo de la fibra óptica en la década de los 80 y, por supuesto, la utilización en la década de los 90 de los CCD's, filtros, gratings o redes de difracción, convirtieron la espectroscopia Raman en una tecnología potente y fácil de usar. Actualmente incluso disponemos de un equipo portable de espectroscopia Raman, el cual ha comenzado su andanza en el Museo de Cerámica de Barcelona, donde he realizado medidas para este trabajo.

7.4.2 *Fenómeno Raman*

Si hacemos incidir un haz de luz monocromática (láser) sobre el material que se desea estudiar, la mayor parte de este haz de luz se dispersará y presentará la misma frecuencia que

la onda incidente, lo que se conoce como radiación elástica. Ésta no aporta ningún tipo de información molecular. Otra pequeña parte de la luz es dispersada de forma inelástica y devuelve frecuencias propias de cada molécula que compone el material, lo que se conoce como efecto Raman. Las variaciones de frecuencia que se observan en este fenómeno se deben a ciertas variaciones de energía entre los enlaces moleculares. Intuitivamente, cada uno de estos enlaces se puede entender como un muelle que une dos masas (Figura 56) y que al excitarlo con luz monocromática produce un movimiento (vibracional y rotacional) a una frecuencia propia de cada enlace. A cada uno de estos movimientos le corresponde un determinado valor de la energía molecular.



Figura 56 Diagrama de una vibración de enlaces moleculares.

Para este tipo de dispersión no elástica se distinguen dos casos. Si el fotón dispersado tiene una energía menor que el incidente, se produce la dispersión Stokes. Si, por lo contrario, la energía es mayor, se produce la dispersión Anti-Stokes (Figura 57).

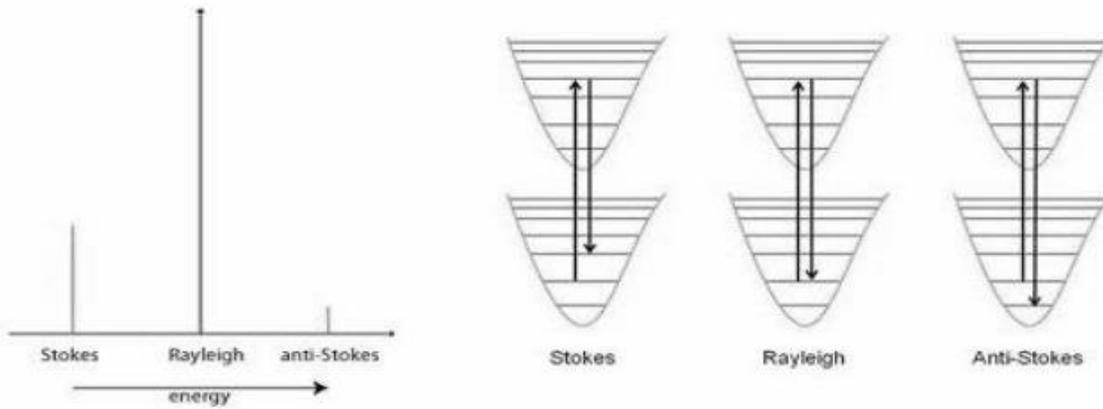


Figura 57 Diagramas de Jablonski simplificados ilustrando los procesos de dispersión Rayleigh y Raman (Stokes y Anti-Stokes) para una irradiación.

Según la ley de distribución de energías de Maxwell-Boltzmann, como la mayoría de moléculas se encuentran en el estado de menor energía, es mucho más probable que se produzca la dispersión Stokes. Por ello, la intensidad de la dispersión Stokes es del orden de 100 veces superior a la de la dispersión Anti-Stokes. Debido a esta diferencia, habitualmente se trabaja midiendo sólo el efecto Stokes situándolo en la parte positiva del eje de ordenadas cuando trabajamos en un eje de longitudes de ondas de números de onda normalizados.

7.5 Método de B.E.T. (Brunauer, Emmett y Teller)

7.5.1 Introducción

La superficie de un material es la línea divisoria entre un sólido y su entorno, líquido, gas u otro sólido. Entonces puede anticiparse, que la cantidad de superficie, o área superficial, es un factor importante en el comportamiento de un sólido. El área superficial afecta, por ejemplo, la velocidad con la que se disuelve un fármaco, la actividad de un catalizador que tan rápido se hidrata un cemento, la capacidad de absorción de un purificador de aire y agua. Siempre que la materia sólida está dividida en pequeñas partículas nuevas superficies serán creadas entonces incrementará su área superficial. Algo similar ocurre, cuando se crean poros en el interior de una partícula (por disolución, descomposición o por algunos otros medios químicos o físicos) de esta manera igualmente se incrementa el área superficial. Por ejemplo puede haber más de 2000m² de área superficial en un solo gramo de carbón activado.

7.5.2 Sorción de gas

La verdadera área superficial, incluyendo las irregularidades superficiales y el interior de los poros, no puede ser calculada a partir de la información que se tiene del tamaño de partícula, sino es más bien determinado a nivel atómico por la adsorción de un gas inerte o no reactivo. La cantidad absorbida, puede ser llamada x , es una función no sólo de la cantidad total de superficie expuesta, sino también de (a) temperatura, (b) presión de gas y (c) la fuerza de interacción entre el gas y el sólido. Es porque la mayoría de los gases y sólidos interaccionan débilmente, la superficie debe estar enfriada substancialmente en orden de provocar cantidades medibles de absorción (suficientes para cubrir toda la superficie). Como es incrementada la presión del gas, más es absorbida en la superficie (de manera no lineal). Pero, la absorción de un gas frío no se detiene cuando la superficie está cubierta completamente por una capa de una molécula de grosor (llamada la cantidad de una monocapa teórica de un gas como X_m) como la presión relativa sea incrementada, el exceso de gas será adsorbido en forma de multicapas.

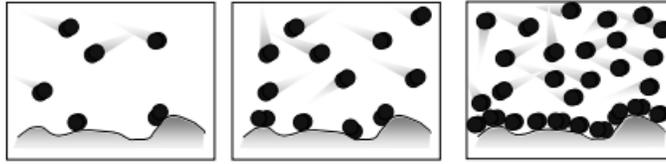


Figura 58 Esquema de absorción de las moléculas de un gas en la superficie de un material.

Entonces, la adsorción del gas (como función de la presión) no sigue una relación simple, debe usarse un modelo matemático apropiado para calcular el área superficial, se utiliza la ecuación de B.E.T.:

$$\frac{1}{x\left[\left(\frac{P_0}{P}\right) - 1\right]} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C - 1}{X_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Ecuación 22. Ecuación de B.E.T.}$$

Donde $\frac{P}{P_0}$ es la presión relativa del gas y la constante C esta relacionada a la fuerza de interacción entre el gas y el sólido. El dato importante es que X y $\frac{P}{P_0}$ son las medidas por el analizador de área superficial, y que X_m relaciona directamente al área superficial. Todo lo que queda es convertir la teórica (estadística) cantidad de gas X_m a un área.

7.5.3 Principios de Medición

El gas más comúnmente utilizado es nitrógeno, debido a: que es altamente disponible en alta pureza, es usado como congelante, la interacción del nitrógeno con la mayoría de las superficies sólidas es relativamente fuerte y por último, hay una amplia aceptación del área de sección transversal.

En la clásica técnica manométrica, presiones relativas menores que las unidades alcanzadas se crean bajo condiciones de vacío parcial (presiones absolutas de nitrógeno puro debajo de presión atmosférica). Transductores de presión exactos y de alta precisión monitorean esos cambios de presión (en un volumen conocido) provocados debido al proceso de adsorción y permiten el cálculo de los volúmenes de gas. Este método es fácil de automatizar

y la cantidad de gas adsorbido se realiza en un número diferente de presiones relativas (FIGURA 59). Usualmente el analizador obtiene al menos tres puntos de datos en el rango de presión entre 0.025 y 0.3. Experimentalmente los datos de medición son grabados como valores pares: la cantidad de gas adsorbido expresado como volumen STP (V_{STP}) y la correspondiente presión relativa ($\frac{P}{P_0}$). Una gráfica de esos datos es llamada una isoterma de adsorción física de langmuir (Figura 59).

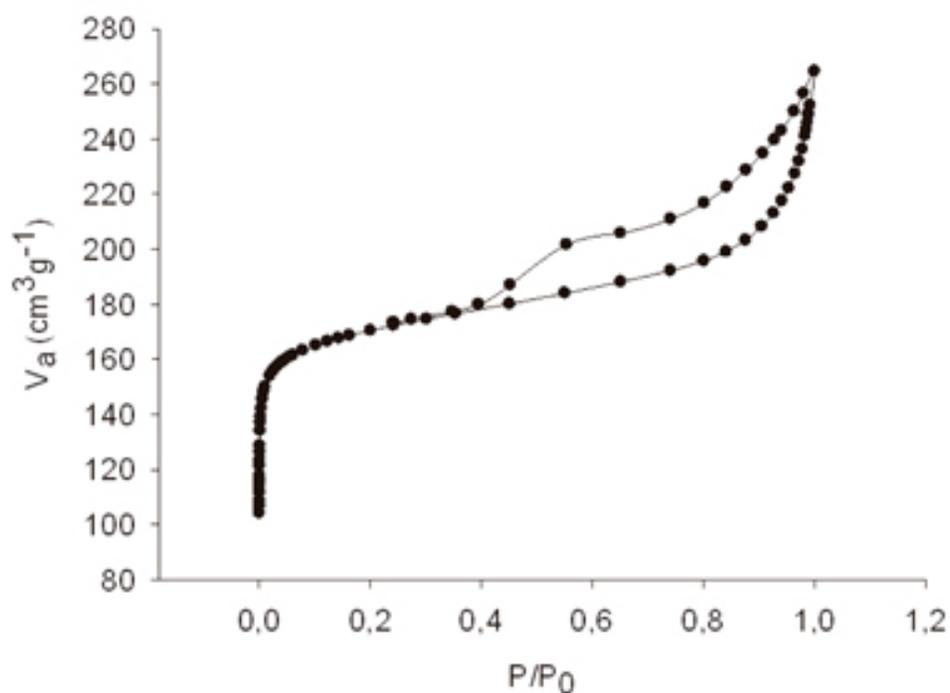


Figura 59 Isoterma de adsorción de N_2 a 77 K para el carbón activado empleado como soporte catalítico.

7.6 Microscopio electrónico de barrido

7.6.1 Introducción

La posibilidad de observar muestras íntegras y en sus tres dimensiones mediante la microscopía electrónica, fue hecha realidad con la aparición del microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés), en el año 1965. Sin embargo, los conceptos básicos para este tipo de microscopía fueron propuestos por Knoll en 1935, tres años después de que Ruska y Knoll lo hicieran para el microscopio electrónico de transmisión (TEM). Mientras que en el desarrollo de este último se hicieron grandes y rápidos progresos hasta el punto de que en 1939 Siemens y Halske comercializaron el primer TEM, la microscopía de barrido tendría que esperar hasta que en 1965, la Cambridge Instrument Co. lanzase el primer SEM. Desde entonces hasta la fecha, este tipo de microscopía ha avanzado rápidamente constituyéndose en una técnica imprescindible en distintos tipos de estudio, tanto sobre material biológico como en el campo inorgánico. Aunque los fundamentos teóricos del TEM y del SEM son similares, conviene recalcar cuales son los puntos principales comunes y que diferencian ambos sistemas, a saber:

TEM	SEM
Necesidad de alto vacío	Necesidad de alto vacío
Haz electrónico estático	Haz electrónico móvil
Haz electrónico no puntual	Haz electrónico puntual
Necesidad de secciones ultrafinas	Muestras íntegras
Electrones transmitidos	Electrones secundarios
Lente proyectora	Ausencia de lente proyectora
Pantalla en el interior de la columna	Pantalla en tubo Brown

Imagen en dos dimensiones	Imagen Tridimensional
Resolución de 0.5 nm	Resolución de 10 nm
Aumentos hasta 500,000	Aumentos hasta 140,000
Contraste químico de la muestra	Contraste no químico

8. Referencias

- Howard Perlman. (Miercoles de Marzo de 2014). *U.S. Department of the Interior*. Obtenido de U.S. Geological Survey: <http://water.usgs.gov/edu/earthhowmuch.html>
- A.R. Khataee, M. K. (2010). Artificial neural networks modeling of contaminated water treatment processes by homogeneous and heterogeneous nanocatalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 86-100.
- Ai Ni Soon, B. H. (2011). Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination*, 1-16.
- Alex Omo Ibadon, P. F. (2013). Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysis*, 189-218.
- Anand, S. V. (2013). Global Environmental Issues. *Open Access Scientific Reports*, 9.
- Anu Matilainen, M. S. (2010). Removal of natural organic matter from drinking water by. *El Servier*, 351-365.
- Arjunan Babuponnusami, K. M. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 557-572.
- B. Bayarri, J. G. (2013). 2,4-Dichlorophenol degradation by means of heterogeneous photocatalysis. Comparison between laboratory and pilot plant performance. *Chemical Engineering Journal*, 405-417.
- Bridget K. Mutuma, G. N. (2014). Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties. *Journal of Colloid and Interface Science* 442, 1-7.
- Cátia Oliveira, A. A. (2014). Treatment of water networks (waters and deposits) contaminated with chlorfenvinphos by oxidation with Fenton's reagent. *Chemical Engineering Journal*, 190-199.

- César Augusto Jaramillo Páez, G. T. (2006). La fotocatalisis: aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes. *Universidad de Caldas*, 71-88.
- Cherng-Yuh Su, H.-Z. T.-K. (2014). Cosmetic properties of TiO₂/mica-BN composite powder prepared by spray drying. *Ceramics International Volume 40*, 6903-6911.
- Collin G. Joseph, G. L. (2009). Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 583-589.
- Comisión Nacional del Agua. (2006). *Programa Nacional Hidráulico* . México.
- Comisión Nacional del Agua. (2012). *Estadísticas del Agua en México*. México.
- CONAGUA. (2012). *Situación del Subsector de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento*. México D.F.
- Creative Commons License. (2010). *Práctica 1 - Microorganismos marcadores: recuento total de microorganismos en los alimentos*. Murcia, España: Universidad de Murcia .
- Cristina Eugenia Cabrera, M. S. (2007). 149Colombia Médica Vol. 38 N° 2, 2007 (Abril-Junio)© 2007 Corporación Editora Médica del Valle La resistencia de bacterias a antibióticos, antisépticos y desinfectantes, una manifestación de los mecanismos de supervivencia y adaptación. *Colombia Médica*, 149-158.
- Daisuke Minakata, K. L. (2009). Development of a Group Contribution Method To Predict Aqueous Phase Hydroxyl Radical (HO•) Reaction Rate Constants. *Environmental Science & Technology*, 6220-6227.
- De Luca, A. D. (2013). Atrazine Removal in Municipal Secondary Effluents by Fenton and Photo-Fenton Treatments. *Chemical Engineering & Technology*, 2155-2162.
- Docente, U. d. (2012). Comenzando con Arduino. *ANEXOS de la Universidad de Cádiz España*.
- DU PONT. (2004). *Teflon PTFE fluoropolymer resin*. U.S.A.: E.I. du Pont de Nemours and Company.

- E.C. Muñiz, M. G. (2011). Synthesis and characterization of mesoporous TiO₂ nanostructured films prepared by a modified sol–gel method for application in dye solar cells. *Ceramics International*, 1017-1024.
- earl, b. (2014). Adafruit Color Sensors. *Adafruit learning system*.
- Fernando Guerra Hidalgo, R. F. (2012). Desing of a low-cost sensor for solar irradiance. 8.
- GATES, B. (05 de Enero de 2015). *Gates Notes*. Obtenido de <http://www.gatesnotes.com/Development/Omniprocessor-From-Poop-to-Potable>
- Gray, N. (2010). Water treatment and distribution. En *Water Technology: An introduction for enviromental scientists and engineers* (págs. 301-327). Dublin: IWA Publishing.
- Hardcastle, F. (2011). Raman spectroscopy of titania (TiO₂) nanotubular water-splitting catalyts . *Journal of the Arkansas Academy of Science Vol. 65*, 43-48.
- Honda, A. F. (1972). Influence of iron(III) and humic acid on the photodegradation of pentachlorophenol. *Nature* 37.
- I. Oller, S. M.-P. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *El Servier*, 4141-4166.
- INEGI. (2011). *Censo de Población y Vivienda, 2010. Tabulados Básicos*. México.
- J. Colina-Márquez, F. M.-M. (2010). Radiation adsorption and optmisation of solar photocatalytic reactors for enviromental applications. *Enviromental Science Techonology* 44, 5112-5120.
- J. Esteban Duran, F. T. (2010). Irradiance modeling in annular photoreactors using the finite-volume method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 81-89.
- J. Herney-Ramirez, M. A. (2010). Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Enviromental*, 10-26.

- J.H. Carey, J. H. (1976). Photodechlorination of PCBs in the presence of TiO in aqueous suspensions. *Contamination Toxicol* 16, 697-701.
- K. Esquivel, F. J.-M.-A. (2011). Photo-electro-catalytic wastewater treatment using TiO₂/ITO bilayers prepared on optical fibers by pulsed laser deposition. *Journal of Environmental Engineering* 137:5, 35-362.
- K. Esquivel, M. G.-F.-A. (2011). Titanium dioxide doped with transition metals (MxTi_{1-x}O₂, M:Ni, Co): synthesis and characterization for its future application as photo-anode. *Journal of Nanoparticle Research* 13, 3313-3325.
- Kurt Birkett, G. H. (2011). *Introduction to General Wastewater Study Guide*. Madison: Wisconsin Department of Natural Resources.
- L. Pérez-Sánchez, A. R.-M.-R.-H.-L.-S.-L.-M.-P.-E. (2014). Biofactories for Food Production in the Century XXI . *Biosystems Engineering*, 77-97.
- L.A.W. Abdou, O. H.-N. (2011). Comparative study between the efficiency of electron beam and gamma irradiation for treatment of dye solutions. *Chemical Engineering Journal*, 752-758.
- Laboratorios Brintania S.A. (2010). *Lisina Hierro Agar*. Caba, Argentina.
- Laboratorios Britania S.A. (2010). *MR-VP Medio*. Caba, Argentina.
- Laboratorios Britania S.A. (2010). *Salmonella Shigella Agar*. Caba, Argentina.
- Laboratorios Britania S.A. (2010). *Simmons Citrato Agar*. Caba, Argentina.
- Laboratorios Britania S.A. (2010). *T.S.I. Agar (Triple Sugar Iron Agar)*. Caba, Argentina.
- Ladyada. (2014). Adafruit Optical Fingerprint Sensor. *adafruit learning system*.
- Landa, J. C. (2005). *Agua, Medio Ambiente y Sociedad. Hacia la gestión integral de los recursos hídricos en México*. México: Colegio de México, Universidad Nacional Autónoma de México.

- Ling Feng, E. D. (2013). Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 944-964.
- Luyao Zhou, Y. L. (2015). Comparison in net solar efficiency between the use of concentrating and non-concentrating solar collectors in solar aided power generation systems. *Applied Thermal Engineering* 75, 685-691.
- M. Agulló-Barceló, M. I.-L.-I. (2013). Solar Advanced Oxidation Processes as disinfection tertiary treatments for real wastewater: Implications for water reclamation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 341-350.
- M. Pelaez, N. N. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 331-349.
- M.I. Pariente, J. S. (2013). Treatment of an agrochemical wastewater by integration of heterogeneous catalytic wet hydrogen peroxide oxidation and rotating biological contactors. *Chemical Engineering Journal*, 409-415.
- Meng Nan Chong, B. J. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* 44, 2997-3027.
- Mokhbi Yasmina, K. M. (2014). Treatment Heterogeneous Photocatalysis; Factors Influencing the Photocatalytic Degradation by TiO₂. *Energy Procedia*, 559-566.
- Monk, S. (2014). Arduino Lesson 17. Email sending movement detector. *adafruit learning system*.
- National Instruments. (1999). Data Acquisition (DAQ) Fundamentals. En *Application Note 007* (págs. 1-13).
- Nick Serpone, S. H. (2010). Microwaves in advanced oxidation processes for environmental applications. A brief review. *El Servier*, 114-131.
- NMX-AA-042-SCFI-2005. (2011). ANÁLISIS DE AGUA-DETECCIÓN Y ENUMERACIÓN DE ORGANISMOS COLIFORMES, ORGANISMOS COLIFORMES TERMOTOLERANTES

Y Escherichia coli PRESUNTIVA-MÉTODO DEL NÚMERO MÁS PROBABLE EN TUBOS MÚLTIPLES. México.

Ohtani, B. (2011). Advances in Inorganic Chemistry Volume 63. En *Photocatalysis by inorganic solid materials* (págs. 396-425). Sapporo: El Servier.

P.V. Nidheesh, R. G. (2012). Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*, 1-15.

Parsons, S. B. (2004). Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater. *IWA Publishing*, 185-208.

Peña, M. E. (2013). *Tratamiento de Aguas Residuales en México.* México: Banco Interamericano de Desarrollo.

Quantachrome Corporation. (2010). *analizadores de area superficial y de tamaño de poros.*

R. Taylor, R. D. (2014). Status of the solar sulfur ammonia thermochemical hydrogen production system for splitting water. *Energy Procedia* 49, 2047-2058.

Rodrigo Pereira Cavalcante, R. F. (2014). Synthesis and characterization of B-doped TiO₂ and their performance for the degradation of metoprolol. *Catalysis Today*.

S. Malato, P. F.-I. (2013). Solar Photocatalytic Processes: Water Decontamination and Desinfection. En *New and Future Developments in Catalysis: Solar Photocatalysis* (págs. 371-393). Almería: CIEMAT.

Secretaria de Salud, Secretaria de recursos Hidráulicos, Secretaria de desarrollo urbano y ecología. (1987). *CALIDAD DEL AGUA DETERMINACION DEL NUMERO MAS PROBABLE (NMP) DE COLIFORMES TOTALES, COLIFORMES FECALES (TERMOTOLERANTES) Y Escherichia coli PRESUNTIVA.* México.

Sergio Morales-Torres, A. M.-C.-H.-M. (2010). Wet air oxidation of trinitrophenol with activated carbon catalysts: Effect of textural properties on the mechanism of degradation. *Applied Catalysis B: Environmental* , 310-317.

- Servicio Meteorológico Nacional. (13 de Julio de 2015). *Pronóstico del Tiempo*. Obtenido de http://smn.cna.gob.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=48
- Sievers, M. (2011). Advanced Oxidation Processes. En *Treatise On Water Science* (págs. 377-408). Clausthal-Zellerfeld: Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences.
- Skibinski, K. (2013). Wastewater. En B. D. Patricia Cerro-Reehil, *Wastewater Management Handbook for Local Representatives* (págs. 11-30). New York: New York Water Environment Association.
- Sunli Wang, H. Q. (2013). Facile one-pot synthesis of uniform TiO₂-Ag hybrid hollow spheres with enhanced photocatalytic activity. *School of Materials Science & Engineering, Nanyang Technological University, Singapore, 639798.*, 1122-1128.
- Swetha S, S. S. (2010). Synthesis and comparative study of nano-TiO₂ over Degussa P-25 in disinfection of water. *Photochem photobiol.*, 628-632.
- Texas Instruments Inc. (2015). LM35 Precision Centigrade Temperature Sensors.
- The MathWorks Inc. (Abril de 2015). *Mathlab Central*. Obtenido de <http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/27843-arduino-io-package--slides-and-examples>
- The Weather Channel, LLC. (13 de Julio de 2015). *Weather Underground Global Stations*. Obtenido de <http://www.wunderground.com/global/stations/76626.html>
- Tianyi Wang, H. J. (2014). Potential application of functional porous TiO₂ nanoparticles in light-controlled drug release and targeted drug delivery. *Acta Biomaterialia*.
- Tim Anderson, J. W. (2009). chapter 4: Introduction to water treatment. En *Introduction to Small Water Systems* (págs. 96-145). Sitka: Alaska Department of Environmental Conservation.
- Tsuyoshi Ochiai, A. F. (2012). Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 247-262.

- Vecchio, C. (2010). Communicating between MaxMSP and the arduino. *Physiscal Computing Spring 2010*.
- Veerachandra K. Yemmireddy, Y.-C. H. (2015). Selection of photocatalytic bactericidal titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles for food safety applications. *LWT - Food Science and Technology*, 1-6.
- Violeta Valdillo, J. S.-O. (2014). Supercritical Water Oxidation for Wastewater Destruction with Energy Recovery. *Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications*, 181-190.
- Viswanathan, K. J. (2009). Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile. *Indian Journal of Chemistry*, 1378-1382.
- Wenbao, J. Y. (2014). Radiation-induced degradation of cyclohexanebutyric acid in aqueous solutions by gamma ray irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 17-22.
- WHO/UNICEF . (2012). *Millennium Development Goal Drinking Water Target Met*. GENEVA/NEW YORK.
- Yildiz, B. S. (2012). Water and wastewater treatment: biological processes. *Metropolitan sustainability*, 406-428.
- Zebao Rui, S. W. (2014). Comparison of TiO₂ Degussa P25 with anatase and rutile crystalline phases for methane combustion. *Chemical Engineering Journal*, 254-264.
- Zoltán Zsilák, E. S.-B. (2014). Degradation of benzenesulfonate by heterogeneous photocatalysis combined with ozonation. *Catalysis Today*, 55-60.