

Portada Externa de Tesis

Síntesis y caracterización de nanopartículas de TiO_2 dopadas con plata mediante sol-gel para desinfección de aguas residuales.

2016

Autor: Álvaro Gaspar Rodríguez Méndez



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería



Nombre de la tesis:
**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 DOPADAS CON PLATA
PARA DESINFECCIÓN DE AGUAS RESIDUALES.**

Tesis
Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

Presenta:

Álvaro Gaspar Rodríguez Méndez



Portada Interna de Tesis

Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 DOPADAS CON PLATA
PARA DESINFECCIÓN DE AGUAS RESIDUALES.**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

Presenta:

Álvaro Gaspar Rodríguez Méndez

Dirigido por:

Dra. Karen Esquivel Escalante

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Febrero 2016
México

RESUMEN

Actualmente, gracias a los avances tecnológicos e industriales del hombre, el problema de la contaminación del agua ha llamado la atención de la comunidad científica con la intención de evitar mayores percances. El agua es indispensable para el ser humano y el resto de los seres vivos, es empleada en todo tipo de actividad: consumo, procesos industriales, riego, entre otros.

Existen diversos métodos para desinfectar el agua, pero traen consigo algunas desventajas. Gracias a la nanotecnología y los procesos avanzados de oxidación, es posible obtener una ruta alterna para desinfectar el agua y poder reutilizarla en otras actividades, como lo es el riego a hortalizas.

En este trabajo se realizó el estudio de la síntesis de un material fotocatalítico nanoestructurado de dióxido de titanio dopado con plata, por el método sol gel asistido por microondas. Se evaluaron diferentes variables en el material: la asistencia de microondas en el proceso, la variación de la concentración de plata en la muestra y el efecto de una mezcla de fases anatasa/rutilo. El material sintetizado fue caracterizado físicamente por TEM, BET, Reflectancia difusa (UV-Visible), XRD, Raman, y XPS.

Se realizaron pruebas de desinfección empleando como fuente de radiación la luz solar. Se determinó la carga óptima de catalizador. Se evaluó la desinfección por medio de pruebas biológicas empleando medios de cultivo de caldo lactosado y lauril sulfato, con base en la técnica del número más probable de acuerdo a la norma, NOM-112-SSA1-1994.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el mejor fotocatalizador de Ag-TiO₂ contiene 1%w de plata, el dióxido de titanio se encuentra en fase anatasa y se sintetizó por el método sol-gel asistido por microondas. La carga ideal es de 0.2 g de catalizador por litro de agua a desinfectar. El material es capaz de realizar la desinfección hasta obtener niveles adecuados para su uso en contacto directo con el ser humano de acuerdo a la norma NOM-003-SEMARNAT-1997.

Palabras claves: Fotocatálisis, TiO₂, Nanotecnología, Aguas residuales

Abstract

Nowadays, thanks to the technological and industrial advances from people, the water contamination problems have called the scientific community's attention with the purpose of avoid major mishaps. The water is indispensable for the humans and the rest of living beings, it' is used by every kind of activity: consumption, industrial processes, irrigation, and others.

There are different methods to disinfect the water, but they have some disadvantages. Thanks to Nanotechnology and Advanced Oxidation Processes, It's possible to get an alternative route to disinfect the water and can use it in other activities like culture irrigation.

In this Work was made the study of the synthesis of a nanostructured photocatalytic material based on titanium dioxide doped with silver by sol-gel microwave assisted method. There were evaluated different material's variables: the microwave assistance in the process, the silver concentration in the sample and the effect of a mix of faces anatase/rutile. The material synthesized was characterized by TEM, BET, diffuse reflectance (UV-Visible), XRD, Raman and XPS.

The disinfection tests were made employing solar light like radiation source. The optimal catalyst's charge was determined. Disinfection grade was evaluated by biological test employing lactose and lauryl sulphate like culture mediums, based on the Most Likely Number technical in accordance with the norm NOM-112-SSA1-1994.

In accordance with the results obtained, the best Ag-TiO₂ photocatalyst contain 1%w silver, anatase is the phase in titanium dioxide and was made by sol-gel microwave assisted method. The ideal charge is 0.2g of catalyst per liter of water to disinfect. The material is capable to realize disinfection until obtain suitable levels for the direct contact use with people in accordance with the norm NOM-003-SEMARNAT-1997.

Key Words: Photocatalysis, TiO₂, Nanotechnology, Wastewater

A mi familia, amigos y profesores que me han apoyado en todo momento para cumplir esta meta.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Querétaro por permitirme iniciar mi experiencia como universitario, con lo que logré obtener una mejor visión del panorama, por demostrarme que delante de todo esfuerzo se obtiene un gran logro, y sobre todo, por darme la oportunidad de estudiar esta carrera.

A mi familia por apoyarme en todo momento, y ahora, a pesar de la distancia, ellos seguían conmigo para poder realizar este sueño.

A mis amigos por brindarme sus consejos, por acompañarme en este curso, por darme un momento de diversión, risas, desahogo; por todos sus buenos deseos.

A mis profesores por ayudarme en mi trayectoria académica

Y por último, agradezco a la Dra. Karen Esquivel Escalante y al grupo del laboratorio, por todo su apoyo en los trabajos de investigación, las presentaciones en los congresos, por la convivencia y permitirme llevar a cabo el trabajo de tesis.

INDICE

	Página
Resumen.....	i
Abstract.....	ii
Dedicatorias.....	iii
Agradecimientos.....	iv
Índice General	v
Índice de Cuadros.....	vii
Índice de Figuras.....	viii
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO II. REVISION DE LITERATURA.....	4
2.1. Nanotecnología.....	4
2.2. Nanopartículas.....	5
2.3. Fotocatálisis.....	7
2.4. Dióxido de titano como fotocatalizador.....	11
2.4.1 La plata como dopante.....	16
2.4.2 Método sol-gel.....	18
2.5 Justificación.....	19
CAPITULO III. OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....	21
3.1. Objetivo General.....	21
3.2. Objetivos Particulares.....	21
3.3. Hipótesis.....	21
CAPITULO IV. METODOLOGÍA.....	22
4.1. Síntesis del material.....	22
4.2. Caracterización física del material.....	25
4.3. Pruebas fotocatalíticas para la desinfección del agua.....	26
4.4. Pruebas biológicas del agua desinfectada.....	28
CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	31
5.1. Caracterización física del material.....	31
5.1.1 Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	31

5.1.2. Determinación del área superficial y tamaño de poro (BET)	32
5.1.3. Reflectancia Difusa (UV-Vis).....	33
5.1.4. Caracterización por difracción de rayos X (XRD)	35
5.1.5 Caracterización Raman.....	41
5.1.6 Caracterización por espectroscopía electrónica de rayos X (XPS)	43
5.2. Pruebas fotocatalíticas y biológicas.....	45
5.2.1 Determinación de la mejor concentración de plata en el material..	45
5.2.2 Determinación de la mejor relación de fases del dióxido de titanio.....	49
5.2.3 Determinación de la carga del catalizador.....	50
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES.....	54
REFERENCIAS.....	57
APÉNDICES.....	69

INDICE DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 2.4.1 Propiedades de las fases del dióxido de titanio.....	12
Tabla 4.4.1 Microorganismos que se consideran positivos en los caldos lactosado y lauril sulfato.....	28
Tabla 5.1.1 Valores del área superficial y diámetro de poro de las muestras de AgTiO ₂ sintetizadas por SG Mw obtenidos mediante.....	33
Tabla 5.1.2 Valores de band gap de las diferentes muestras de Ag-TiO ₂	34
Tabla 5.1.3 Tamaños de cristalito de las muestras de Ag TiO ₂ por sol-gel y sol-gel Mw.....	37
Tabla 5.1.4 Parámetros de red de las muestras de Ag TiO ₂ por sol-gel y sol-gel Mw.....	37
Tabla 5.1.5 Tamaños de cristalito de las muestras de Ag-TiO ₂ calcinados a diferentes temperaturas.....	39
Tabla 5.1.6 Parámetros de red de las muestras de Ag TiO ₂ por sol-gel y sol-gel Mw.....	40
Tabla 5.1.7 Porcentaje de anatasa en las muestras de Ag-TiO ₂ 1% por SG Mw calcinados a diferentes temperaturas.....	41
Tabla 5.2.1 Índice del NMP y límites de confianza 95% para varias combinaciones de resultados positivos cuando son usados varios números de tubos.	45
Tabla 5.2.2 Evaluación de los catalizadores de Ag-TiO ₂ por sol gel y sol-gel asistido por microondas empleando caldo lactosado.	46
Tabla 5.2.3 Resultados de las pruebas con caldo lactosado obtenidos en la primera evaluación de la mejor concentración de plata.....	47
Tabla 5.2.4 Resultados de las pruebas con caldo lauril sulfato obtenidos en la primera evaluación de la mejor concentración de plata.....	47
Tabla 5.2.5 Resultados de las pruebas con caldo lactosado obtenidos en la segunda evaluación de la mejor concentración de plata.....	48

Tabla 5.2.6 Resultados de las pruebas con caldo lauril sulfato obtenidos en la segunda evaluación de la mejor concentración de plata.	48
Tabla 5.2.7 Resultados de las pruebas con caldo lactosado obtenidos en la evaluación de la mejor relación de fases.....	49
Tabla 5.2.8 Resultados de las pruebas con caldo lauril sulfato obtenidos en la evaluación de la mejor relación de fases.....	49
Tabla 5.2.9 Resultados de las pruebas con caldo lactosado obtenidos en la primera evaluación de carga del catalizador.....	51
Tabla 5.2.10. Resultados de las pruebas con caldo lauril sulfato obtenidos en la primera evaluación de carga del catalizador.....	51
Tabla 5.2.11 Resultados de las pruebas con caldo lactosado obtenidos en la segunda evaluación de carga del catalizador.....	52
Tabla 5.2.12 Resultados de las pruebas con caldo lauril sulfato obtenidos en la segunda evaluación de carga del catalizador.....	52

INDICE DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 2.1.1. Ejemplos de nanomateriales en función a su dimensión: a) Nanopartículas, b) Nanoalambres, c) Películas delgadas, d) Super-red de nanopartículas.....	5
Figura 2.2.1. Esquema de las rutas de síntesis "Top-Down" y "Bottom-Up" para la síntesis de nanomateriales.....	6
Figura 2.3.1. Procesos que ocurren en el semiconductor al ser irradiado. Se puede apreciar la formación del par electrón-hueco, la recombinación de este y la oxido-reducción de los reactivos que se adsorben en el fotocatalizador.....	9
Figura 2.3.2 Esquema energético de las bandas de un metal, un semiconductor y un aislante.....	10
Figura 2.4.1. Fases cristalinas del TiO ₂ . A) Anatasa, B) Rutilo, C) Brokita.....	12
Figura 2.4.2. Diagrama de las bandas de valencia y conducción del TiO ₂ con su fase anatasa y rutilo combinados.....	13
Figura 2.4.3. Espectro solar a nivel del mar. La región sombreada representa la porción del espectro solar que absorbe el TiO ₂	14
Figura 2.4.4 Mecanismo de fotoactividad en el TiO ₂ dopado con metales y no metales.....	16
Figura 2.5.1 Esquema de los mecanismos propuestos del efecto antibacterial de la plata.....	17
Figura 4.1.1 Diagrama de la metodología empleada para la síntesis del Ag-TiO ₂	22
Figura 4.1.2. Sistema de reacción controlando una atmosfera inerte al emplear un flujo constante de nitrógeno.....	23
Figura 4.1.3 Disoluciones formadas después de la adición del agua con el nitrato de plata.....	23

Figura 4.1.4 Lavado y filtrado de las muestras empleando una bomba de vacío para acelerar el proceso.....	24
Figura 4.1.5. Muestra de Ag-TiO ₂ después de la etapa de secado.....	24
Figura 4.1.6. Muestras de AgTiO ₂ a diferentes concentraciones de plata después de la calcinación a 550 °C y de la pulverización con mortero.....	25
Figura 4.3.1 Sistemas de reacción para las pruebas de fotocátalisis.....	27
Figura4.4.1 Tubos con medio de cultivo de caldo lauril sulfato (izquierda) y caldo lactosado (derecha) después de la inoculación.	29
Figura 4.4.2 Resultados positivos en los medios de cultivos. Es posible apreciar la formación de gas en el interior de los tubos ocasionando que la campanita de Durham flote.	29
Figura 5.1.1 Imágenes obtenidas por TEM del Ag-TiO ₂ al 1% w (A y B) y al 10%w (C y D). Se indica con recuadros rojos algunas nanopartículas con morfología cúbica.....	31
Figura 5.1.2 Isotherma de adsorción del Ag-TiO ₂ a 0.1 %w.....	32
Figura 5.1.3 Gráficas de difracción de rayos x de las muestras 0.1, 1 y 10%w Ag-TiO ₂ por el método sol-gel.....	35
Figura 5.1.4 Gráficas de difracción de rayos x de las muestras 0.1, 1 y 10%w Ag-TiO ₂ por el método sol-gel asistido por microondas.....	36
Figura 5.1.5 Gráficas de XRD de las diferentes muestras de calcinación a a) 550 °C, b) 650 °C y c) 700 °C.....	39
Figura 5.1.6 Gráficas Raman de las muestras 0.1, 1 y 10%w Ag-TiO ₂ por SG-Mw (a) y un acercamiento de 80 a 210 cm ⁻¹ (b)	42
Figura 5.1.7 Gráficas por XPS de las muestras a 0.1, 1 y 10%w Ag-TiO ₂ por SG-Mw y 1%w Ag-TiO ₂ por SG. En la imagen B) se encuentra el espectro panorámico de todas las muestras. En la imagen B) se presenta un zoom de las muestras 1 y 10%w.....	44

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

La calidad del agua es un factor para determinar el bienestar humano debido a que es el elemento central de vida de cualquier especie en el planeta y, en la sociedad moderna, es indispensable en todo proceso industrial [1]. El agua contaminada por fuentes naturales o humanas sigue causando problemas a las personas que se ven obligadas a usarla, tanto para su consumo como para el cultivo [2].

El agua residual es un tipo de agua contaminada principalmente por sustancias fecales y orina, de origen humano o animal. La composición del agua residual varía dependiendo de su origen. Las aguas residuales industriales contienen gran cantidad y variedad de elementos y compuestos tóxicos. Los más abundantes son [3]:

- Metales pesados (Hg, Cr, Cd, Zn, Se y Pb).
- Plaguicidas.
- Compuestos a base de nitratos y cianuros
- Compuestos organoclorados.

Las aguas residuales domésticas contienen todos los organismos patógenos que afectan al ser humano y que se hospedan en el aparato digestivo. Están compuestas por nutrientes como fósforo, nitrógeno, carbono y biomoléculas de mayor tamaño como grasas polisaturadas. En estas aguas el número de bacterias coliformes varía entre 100 y 1000 millones por cada 100 mL [4].

Las bacterias coliformes son uno de los tipos de microorganismos más frecuentes, se encuentran en el intestino humano o de otras especies y llegan al agua por medio de las heces u otros restos orgánicos que producen los organismos infectados con ellas. Estas bacterias pueden causar desde náuseas, mareos vómitos leves, hemorragias, hasta la muerte [5-6].

Para generar un método que proporcione la solución ante el problema de la contaminación del agua es necesaria la participación de distintas disciplinas: ciencias aplicadas e ingeniería, ciencias biológicas, ciencias de la tierra, ciencias sociales y económicas [7].

Se han empleado diferentes métodos para la purificación del agua, pero tienen sus limitantes, como son:

- En la utilización del cloro, siendo el método de desinfección más común, se emplean numerosos derivados clorados para llevar a cabo la desinfección. La principal desventaja es la generación de subproductos tóxicos, encontrándose como subproductos los trihalometanos, ácidos haloacéticos y halógenos orgánicos disueltos, que han sido identificados como potencialmente cancerígenos en concentraciones menores de 0.1 mg/L. Un importante problema es el impacto de los efluentes clorados a los ecosistemas que reciben esa agua, de ahí que las aguas residuales deban realizar un proceso de dechloración del cloro residual presente [8].
- La ozonización es ampliamente utilizada en el tratamiento de las aguas, tanto potables como residuales. Permite la eliminación de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos, reduciéndose el sabor, olor, color (TOC por sus siglas en inglés) y turbidez de las aguas. Aunque es necesaria su generación “in situ” (mediante “descargas eléctricas silenciosas”) y su costo inicial es alto, es un potente desinfectante debido a su alta reactividad y poder de reducción. Las desventajas de este método es que es altamente corrosivo y tóxico, los generadores requieren mucha energía, hay dificultad en el almacenamiento y transporte de ozono, además que su vida media es de 25 minutos a temperatura ambiente, requiere de filtros activados para la eliminación de carbono orgánico biodegradable y la generación de varios subproductos tóxicos [9].
- La desinfección con ultravioleta (UV) es uno de los métodos más prácticos debido a que es capaz de inactivar bacterias, virus, esporas y quistes de protozoos. Es aplicada en aguas industriales y para la desinfección de agua residual tratada. El efecto germicida de la luz UV se vincula a la energía asociada a la longitud de onda o frecuencia asociada a dicha luz, que es capaz de producir daños fotoquímicos en los ácidos nucleicos de los microorganismos. Uno de los grandes inconvenientes de la utilización de la

UV es la fotoreactivación, en la cual, los microorganismos son capaces de reparar sus ácidos nucleicos dañados; por otro lado, algunos microorganismos son capaces de resistir la luz ultravioleta; además se requiere un programa de mantenimiento preventivo para controlar la acumulación de sólidos en la parte externa de los tubos UV y el proceso se ve afectado por la turbidez del fluido y los sólidos suspendidos [10].

En los últimos años, empleando conocimientos de nuevos campos de estudio, se han desarrollado métodos alternos, con la finalidad de reducir gastos y no generar subproductos tóxicos. Con los avances en nanotecnología y el empleo de fotocatalisis solar, que forma parte de los procesos avanzados de oxidación (PAO), se ha trabajado con la remediación de los contaminantes del agua. Uno de los fotocatalizadores más empleados es el dióxido de titanio (TiO_2). Éste es capaz de generar radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) que tienen alta capacidad oxidante, permitiendo llevar la materia orgánica hasta dióxido de carbono y agua; y conservando su propiedad como catalizador, no reacciona y permite ser reutilizado en futuros procesos [11-13].

CAPITULO II. REVISION DE LITERATURA

2.1. Nanotecnología

La nanotecnología es la manipulación de la materia en escala atómica, molecular y supramolecular. De acuerdo a la Iniciativa Nacional de Nanotecnología (NNI por sus siglas en inglés), la define como la manipulación de la materia con al menos una dimensión medida de 1 a 100 nm. El interés de la materia a esta escala reside en los fenómenos mecano-cuánticos que se presentan, a diferencia de un material a mayor escala o bulto (“bulk”), donde se presentan los fenómenos de la mecánica clásica [14].

La NNI ha descrito cuatro generaciones del desarrollo de la nanotecnología [15,16]:

- 1) La primera generación representa la era de “nanoestructuras pasivas” o materiales que solo cumplen una función tomando ventaja de las propiedades pasivas de los nanomateriales (2000-2005).
- 2) La segunda generación introduce “nanoestructuras activas” multitarea, las cuales cambiarán de estado durante su uso, respondiendo predeciblemente a modificaciones en el medio en el que se encuentran (2005-2010).
- 3) La tercera generación comprende “sistemas de nanosistemas”. En esta etapa, complejos de nanoherramientas trabajarán juntos para realizar un objetivo, teniendo como objetivo clave cambiar información durante el proceso (2010-2015).
- 4) La cuarta generación es la era de los nanosistemas moleculares, la cual involucra el diseño inteligente de dispositivos moleculares y atómicos. En esta etapa, un simple producto podrá integrar una amplia variedad de capacidades diferentes. (2015-2020).

Las aplicaciones de la nanotecnología se encuentran en diversos campos e industrias, como la farmacéutica [17], constructora [18], biotecnológica [19], energía [20], electrónica [21], salud [22], textil [23], alimenticia [24], entre otras.

Los materiales nanométricos, o nanomateriales, se pueden clasificar de acuerdo al número de dimensiones que se encuentren en régimen nanométrico [25-27] (Figura 2.1.1):

- 1) Materiales de dimensión cero: Las tres dimensiones se encuentran en la escala nanométrica (Ejemplo: Nanopartículas).
- 2) Materiales de dimensión uno: Dos dimensiones se encuentran dentro de la escala nanométrica, teniendo una dimensión variable (Ejemplo: Nanofibras)
- 3) Materiales de dimensión dos: Dos dimensiones son de longitud variable y una se encuentra dentro del régimen nanométrico (Ejemplo: Películas delgadas).
- 4) Materiales de dimensión tres: Las tres dimensiones se encuentran fuera de la nanoescala, pero el material está conformado por unidades nanométricas (Ejemplo: Super-red de nanopartículas).

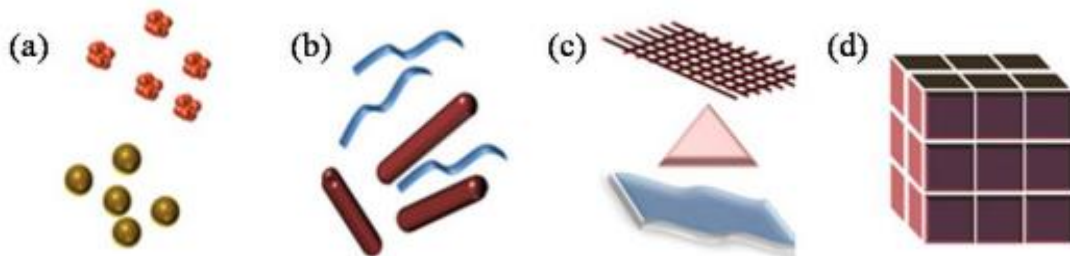


Figura 2.1.1. Ejemplos de nanomateriales en función a su dimensión: a) Nanopartículas, b) Nanoalambres, c) Películas delgadas, d) Super-red de nanopartículas

2.2. Nanopartículas

Las nanopartículas se pueden definir como partículas sólidas de un tamaño entre el rango de 10-1000 nm [28]. Existen diferentes tipos de nanopartículas, pueden ser: metálicas, poliméricas, semiconductoras, cerámicas y compósitos. Existen diferentes criterios de clasificación [29]:

- A) Origen: Naturales y antropogénicas.
- B) Tamaño: De 1-10 nm, 10-100 nm y superiores a 1000 nm.
- C) Composición química: Inorgánicos, orgánicos y elementos del reino vivo.

Las propiedades físicas más importantes de las nanopartículas son el área superficial, sus características ópticas, su uniformidad, su confinamiento cuántico y su funcionalización [30].

Las nanopartículas se pueden sintetizar por múltiples métodos, los cuales se clasifican en dos grandes grupos (Figura 2.2.1) [31]:

- A. Procesos "Top-down": Son aquellos métodos en los que, a partir de un material "bulk", se reducen sus dimensiones hasta obtener el material nanoparticulado. El método más común de este grupo es la fotolitografía.
- B. Y Procesos "Bottom-up": Son aquellos métodos en los que se ensamblan átomos o iones hasta incrementar su tamaño dentro de la nanoescala. Por ejemplo: Algunos ejemplos son la deposición química de vapor y el método sol-gel.

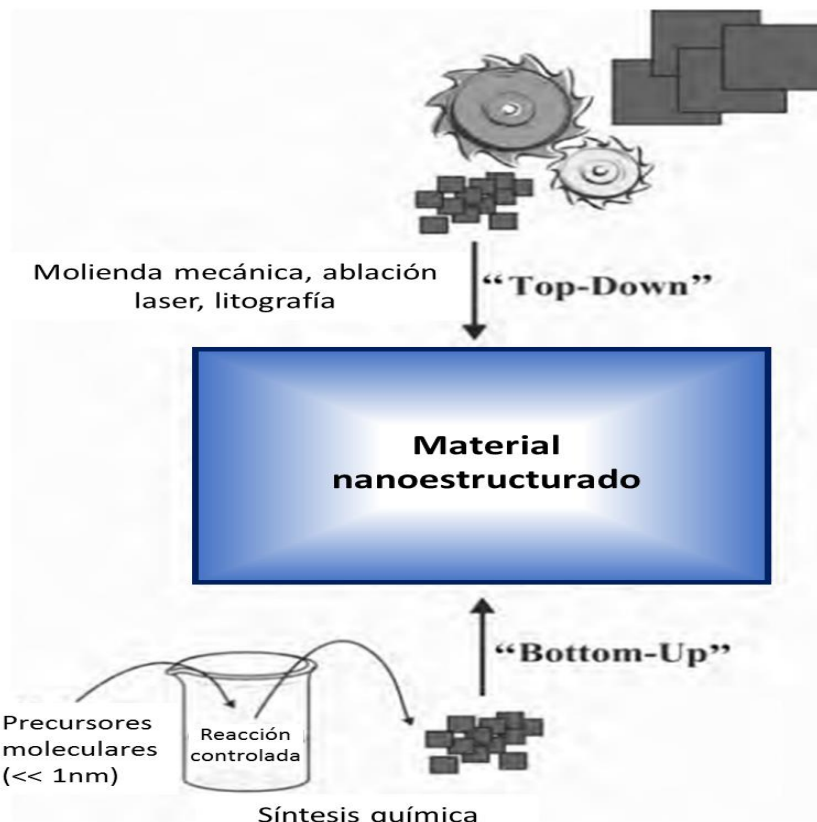


Figura 2.2.1. Esquema de las rutas de síntesis "Top-Down" y "Bottom-Up" para la síntesis de nanomateriales.

Las aplicaciones de las nanopartículas incluyen superficies autolimpiables [32], dispositivos electroquímicos [33], sensores [34], diagnóstico médico [35], liberación controlada de fármacos [36], refuerzo de las propiedades mecánicas de materiales [37], degradación de contaminantes orgánicos [38], entre otras.

2.3. Fotocatálisis

Dentro de la degradación de contaminantes, aplicando la nanotecnología, la fotocatálisis forma parte de los procesos avanzados de oxidación (PAO). Estos procesos implican la generación de radicales altamente oxidantes, principalmente radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), capaces de reaccionar con los compuestos orgánicos del medio, llevando a cabo la oxidación de estos hasta la formación de compuestos sencillos y menos contaminantes [39].

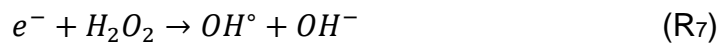
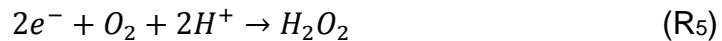
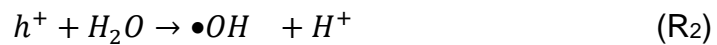
La fotocatálisis se inició a estudiar a partir del año 1970, según describe S. J. Teichner en su artículo "The origins of the photocatalysis", donde se definen los términos fotocatálisis, fotosíntesis catalítica y fotodegradación. Los primeros estudios se basaban en la foto-oxidación de alcanos e hidrocarburos oleafínicos [40].

Actualmente la IUPAC define a la fotocatálisis como: "El cambio en la velocidad de una reacción química bajo la acción de la radiación ultravioleta, visible o infrarroja, en presencia de una sustancia que absorbe la luz y participa en la transformación química de los participantes de la reacción" [41].

A su vez, definen a un fotocatalizador como: "Un material capaz de producir, ante previa absorción de luz, transformaciones químicas en una reacción. El estado excitado del fotocatalizador interactúa periódicamente con los participantes de la reacción, formando intermediarios y regenerarse después de cada ciclo de interacciones".

La fotocatálisis heterogénea es un proceso en donde alguna de las etapas se lleva a cabo mediante la fotogeneración de pares electrón-hueco en la superficie del fotocatalizador (F) cuando es irradiado con una longitud de onda específica ($h\nu$).

Los huecos (h^+) pueden oxidar las moléculas adsorbidas, directamente o mediante la formación de radicales hidroxilos ($\bullet OH$); mientras que los electrones (e^-) son atrapados por moléculas oxidantes [42]. Las reacciones que se llevan a cabo durante este proceso son las siguientes [43]:



El proceso inicia cuando se aplica una radiación adecuada al fotocatalizador ocasionando que un electrón de la banda de valencia se excite y pase a la banda de conducción, generando un hueco en la banda de valencia (R₁). El par electrón-hueco puede migrar a la superficie y continuar con las secuencias de reacciones.

Los huecos pueden oxidar las moléculas de agua (H₂O) (R₂) y los iones hidroxilo ($\bullet OH$) (R₃) y formar radicales hidroxilo. Por otro lado, los electrones pueden reducir al oxígeno disuelto (O₂) para formar radicales superóxido (O₂^{°-}) (R₄) o moléculas de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en caso de haber iones hidrógeno presentes (H⁺) (R₅). Estas dos productos pueden seguir reaccionando para formar más radicales hidroxilo, como se puede apreciar en las últimas dos reacciones (R₆-R₇).

Cabe mencionar que el par electrón-hueco no siempre logra desatar esta cadena de reacciones, su tiempo de vida se encuentra en el orden de nanosegundos, por lo que puede ocurrir la recombinación del electrón-hueco y liberar la energía en

forma de calor (recombinación no radioactiva) o liberando fotones (recombinación radioactiva). La recombinación puede ocurrir en el interior de la partícula o en la superficie de esta, en caso de no encontrarse con moléculas adsorbidas (Figura 2.3.1) [44].

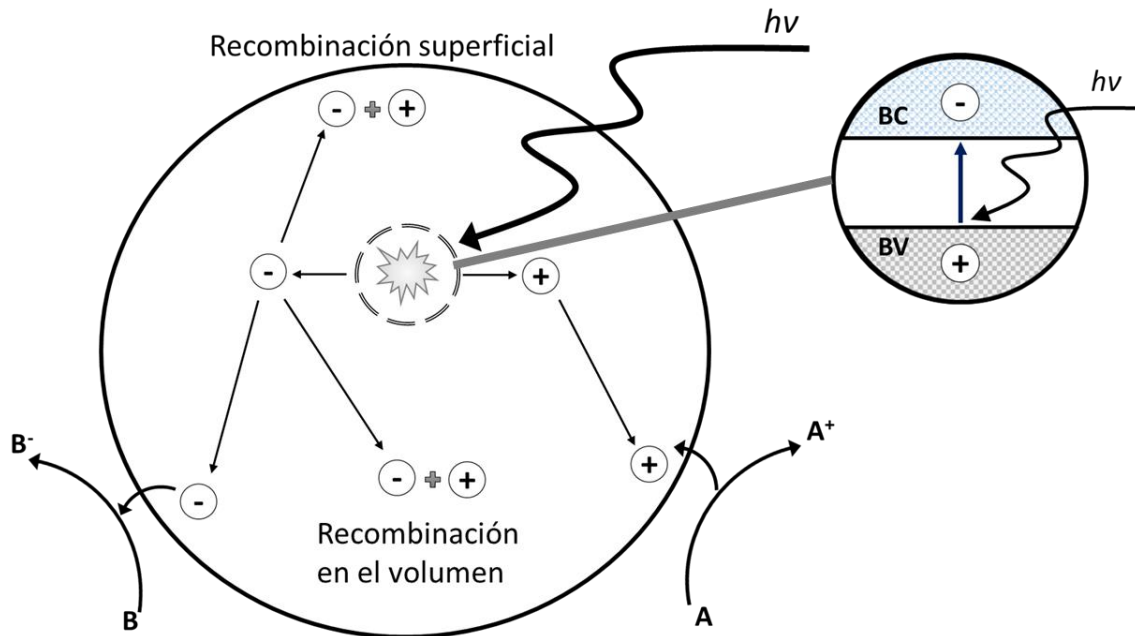


Figura 2.3.1. Procesos que ocurren en el semiconductor al ser irradiado. Se puede apreciar la formación del par electrón-hueco, la recombinación de este y la oxido-reducción de los reactivos que se adsorben en el fotocatalizador.

No cualquier material puede funcionar como un fotocatalizador. De acuerdo al diagrama de bandas de energía (Figura 2.3.2) los materiales se pueden clasificar en metales, aislantes y semiconductores [45].

Los metales presentan su banda de valencia y de conducción solapados, lo que permite que los electrones exteriores se encuentren compartidos con todos los átomos como un mar de electrones, por ello es que son buenos conductores de la electricidad y el calor.

La banda de valencia y la banda de conducción de los materiales aislantes se encuentran separados por una brecha energética, conocida como band gap o zona prohibida, muy alta; lo que impide que los electrones de la última capa de valencia

puedan pasar a la banda de conducción, es por esto que los materiales aislantes no permiten la conducción de calor o electricidad.

Por último, los materiales semiconductores presentan propiedades de un metal a altas temperaturas y un material aislante a bajas temperaturas. Su valor de band gap se encuentra entre los materiales metálicos y los aislantes, por ello, algunas condiciones del medio puedan excitar a los electrones de la banda de valencia para pasar por la brecha prohibida y llegar a la banda de conducción. Gracias a esta propiedad es que los materiales semiconductores se pueden emplear como fotocatalizadores.

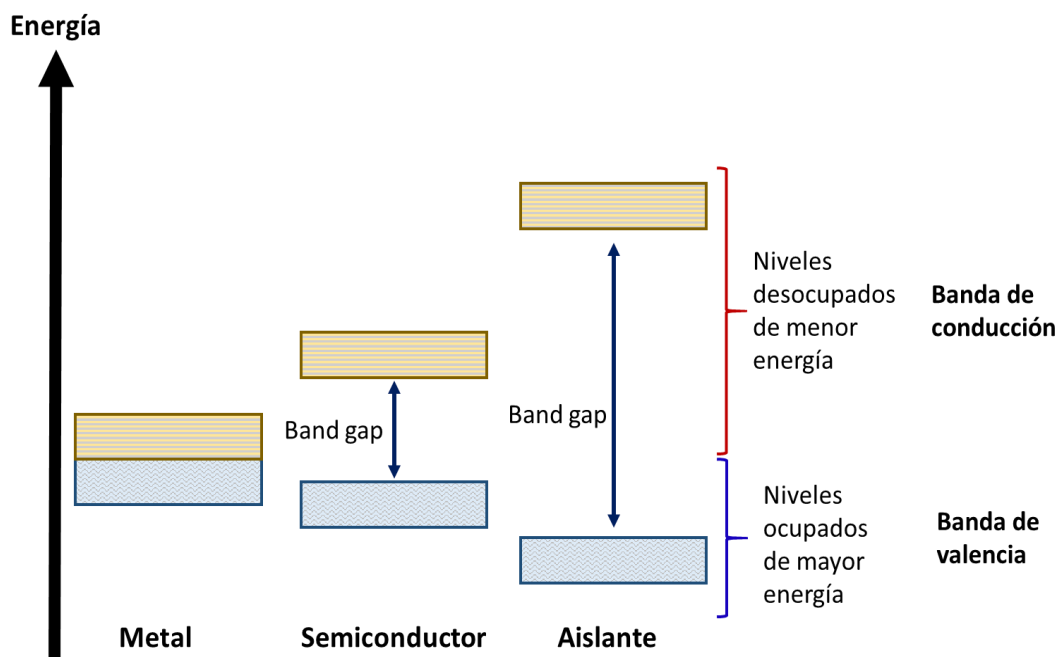


Figura 2.3.2 Esquema energético de las bandas de un metal, un semiconductor y un aislante

Dentro de los fotocatalizadores más empleados se encuentra el dióxido de titanio (TiO_2), el cuál ha sido ampliamente estudiado y usado para la remoción de contaminantes orgánicos debido a sus propiedades físicas y químicas, como su alta estabilidad química y actividad superficial [46,47].

2.4. Dióxido de titanio como material fotocatalítico

En los últimos años el dióxido de titanio ha sido de gran interés para la comunidad científica. Tiene muchos campos de aplicación, como su empleo en sensores [48], celdas solares [49], superficies autolimpiables [50], agentes anticancerígenos [51], dispositivos electroquímicos [52] y degradación de compuestos orgánicos [53].

El dióxido de titanio es bien conocido como un excelente fotocatalizador que permite la degradación y finalmente la mineralización de compuestos xenobioticos del agua [54]. Este fotocatalizador es usado para la remoción de una amplia variedad de compuestos orgánicos, esto debido a las propiedades únicas que tiene, como su alta estabilidad química y su habilidad de ser activado bajo la luz solar, por su buena eficiencia de degradación de contaminantes, por su insolubilidad en el agua, facilidad de síntesis y bajos riesgos para el medio ambiente y el ser humano [55].

La actividad fotocatalítica del dióxido de titanio es depende de su área superficial, tamaño y distribución de partícula, porosidad, valor de band gap y cristalinidad. Probablemente la propiedad más importante es el tamaño de partícula; ya que de esta depende la razón área superficial/volumen, obteniendo valores elevados mientras más pequeño el tamaño de partícula y, por tanto, mayor área activa para la fotocatálisis [56].

El TiO_2 es un cerámico polimórfico, esto es, que puede tener más de una fase cristalina diferente. Son tres sus fases cristalinas más comunes: brokita, anatasa y rutilo (Figura 2.4.1). Cada una tiene propiedades y aplicaciones distintas (Tabla 2.4.1). La fase brokita se obtiene mediante operaciones de alta presión, mientras que la anatasa se obtiene a bajas temperaturas. Ambas son metaestables y se convierten irreversiblemente en rutilo, la fase estable, al incrementar su temperatura [57,58].

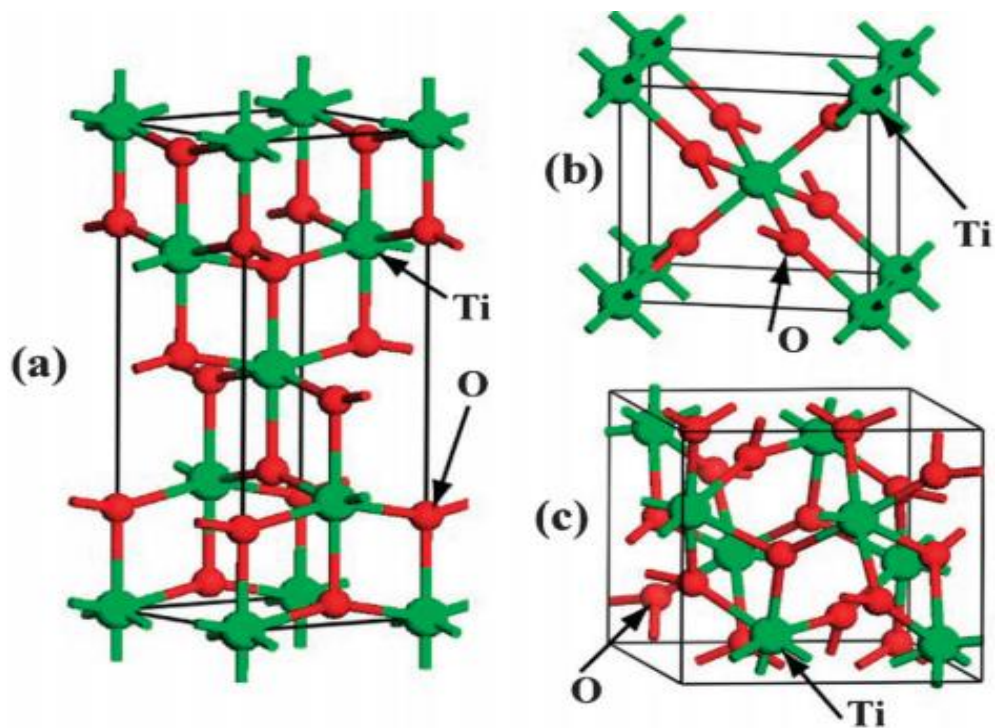


Figura 2.4.1. Fases cristalinas del TiO₂. A) Anatasa, B) Rutilo, C) Brokita

Tabla 2.4.1 Propiedades de las fases del dióxido de titanio [59]

Fase	Brokita	Anatasa	Rutilo
Estructura cristalina	Ortorrómbica	Tetragonal centrada en el cuerpo	Tetragonal simple
Parámetros reticulares (Å)	a= 5.4558 b= 9.1819 c= 5.1429	a= 3.777 c= 9.501	a= 4.593 c= 2.961
Temperatura de estabilidad	< 400 °C	300 – 700 °C	500 – 1200 °C
Aplicaciones	Microelectrónica	Fotocatálisis Antibacterial Producción de energía Aislante térmico	Colorantes Catalizadores Ornamental

El TiO_2 tiene un valor de band gap de 3.2 eV para la fase anatasa y 3.0 eV para la fase rutilo, correspondiente a la región de radiación de UV cercano ($< 380 \text{ nm}$). A pesar que la distancia de banda prohibida de la fase rutilo sea menor que la fase anatasa, este no es fotoactivo. Esto se debe a que, de acuerdo a sus diagramas de bandas, el rutilo presenta una banda prohibida directa (el máximo valor de la banda de valencia y el mínimo valor de la banda de conducción presentan el mismo momento) mientras que la anatasa presenta una banda prohibida indirecta (el máximo valor de la banda de valencia y el mínimo valor de la banda de conducción no presentan el mismo momento), y el tiempo de vida del par electrón hueco es menor en los band gap directos que en los indirectos, por lo tanto la velocidad de recombinación del par es mayor y no tiene tiempo suficiente para generar la serie de reacciones para la fotocatalisis [60].

Además de esta propiedad electrónica que define al rutilo como mal fotocatalizador, otra deficiencia es su tamaño de partícula, que es mayor debido a los procesos de

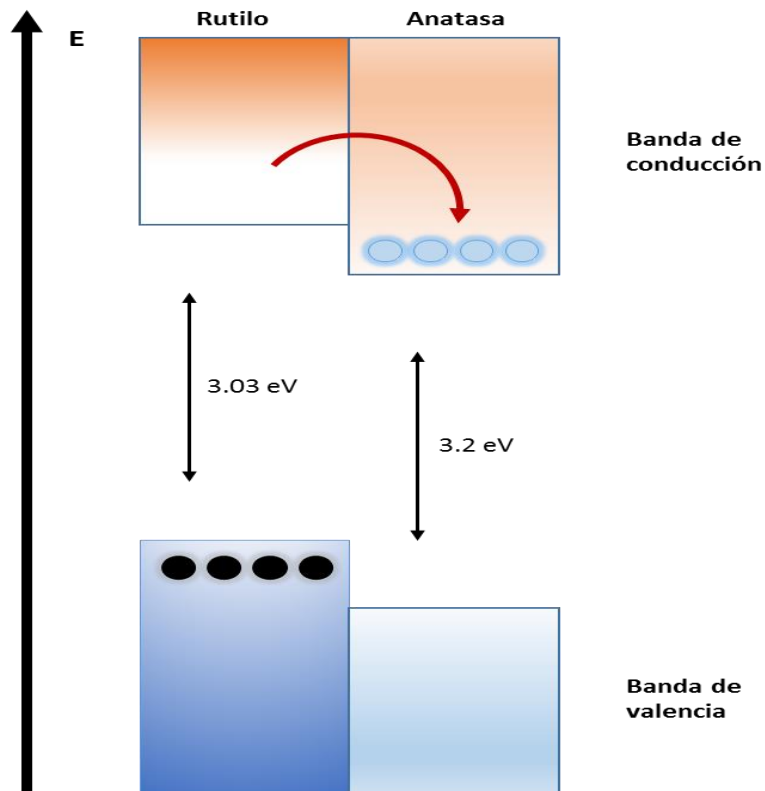


Figura 2.4.2. Diagrama de las bandas de valencia y conducción del TiO_2 con su fase anatasa y rutilo combinados.

altas temperaturas requeridos para llevar a cabo su síntesis. A pesar de esto, en algunos casos el fotocatalizador en fase anatasa tiene mejor rendimiento en fotocátalisis si se combina con su fase rutilo. Por ejemplo, el dióxido de titanio comercial degussa P25 tiene una composición de fases 78% anatasa, 14% rutilo y 8% amorfo. Se ha postulado que este efecto se debe a que la banda de conducción de la anatasa retiene los electrones que fueron excitados de la banda de valencia del rutilo, evitando el proceso de recombinación (Figura 2.4.2) [61, 62].

Para su aplicación en fotocátalisis solar, considerando el espectro solar (Figura 2.4.3), el TiO_2 se aprovecha menos del 10% de la radiación solar debido a su alto band gap; es por ello que se recurre a modificar al material para incrementar su rendimiento mediante diferentes vías [63]:

- A. Dopar el TiO_2 con otros elementos para modificar sus propiedades electrónicas y, con ello, sus propiedades ópticas.
- B. Sintetizar el TiO_2 con compuestos colorantes orgánicos o inorgánicos para poder mejorar sus propiedades ópticas en la región visible del espectro solar.
- C. Sintetizar nanocompositos de TiO_2 con metales que presenten plasmones superficiales.
- D. Modificar la superficie del TiO_2 con otros semiconductores para alterar sus propiedades de transferencia de carga.

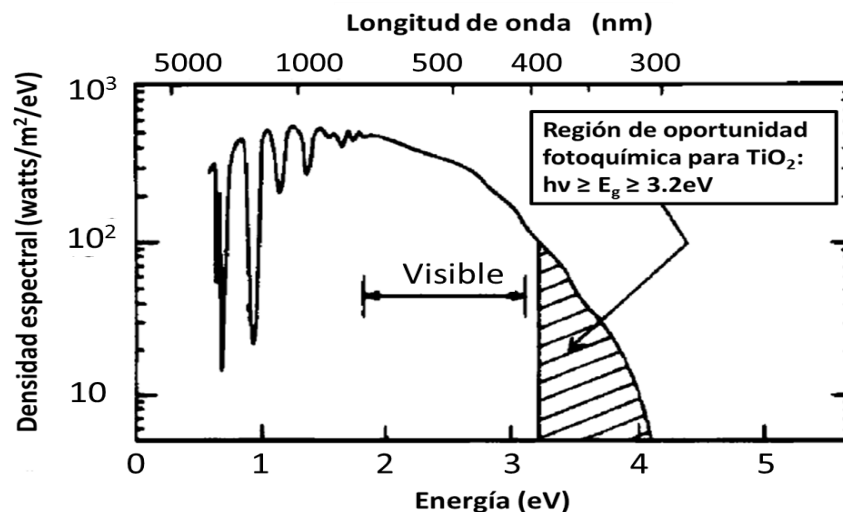


Figura 2.4.3. Espectro solar a nivel del mar. La región sombreada representa la porción del espectro solar que absorbe el TiO_2

Con respecto al tema del dopaje, se ha realizado la síntesis del TiO_2 incorporando elementos metálicos y no metálicos. En el caso de los átomos metálicos, se ha reportado que la incorporación de hierro reduce la energía del band gap e incrementa su capacidad de foto oxidación durante su exposición a la región de luz cercana al visible [64]. El platino incrementa la velocidad de eliminación de contaminantes orgánicos, esto debido a que el platino reduce la velocidad de recombinación del par electrón y tiene propiedades termocatalíticas [65]. La incorporación de nanopartículas de metales nobles permite aprovechar una mayor región en el espectro visible e infrarrojo debido a la resonancia de plasmones superficiales característica de estas nanopartículas, además que incrementa el tiempo de separación de los pares electrón hueco [66].

Por otro lado, dentro del grupo de elementos no metálicos que se han trabajado en el dopaje del TiO_2 , el nitrógeno ha sido ampliamente usado debido a su comparable tamaño iónico, que le permite introducirse a la red del TiO_2 . La incorporación del nitrógeno permite reducir el band gap y lograr que el TiO_2 tenga actividad fotocatalítica en la región del espectro visible [67, 68]. Otros elementos no metálicos con los que se han trabajado son el carbono, flúor y azufre [69].

El mecanismo de fotoactividad del TiO_2 dopado con metales y no metales (Figura 2.4.4) consiste en la aparición de niveles energéticos cercanos a la banda de conducción y la banda de valencia respectivamente, ocasionando que la energía necesaria para la excitación electrónica sea menor a la energía que se requiere en el TiO_2 puro. El dopaje con los metales permite la captura de electrones después de ser excitados de la banda de valencia del TiO_2 con una radiación $h\nu_2$. Los niveles energéticos sobre la banda de valencia, otorgados por los átomos no metálicos, facilitan la formación del par electrón-hueco al emplear la radiación de la luz visible $h\nu_3$ [70].

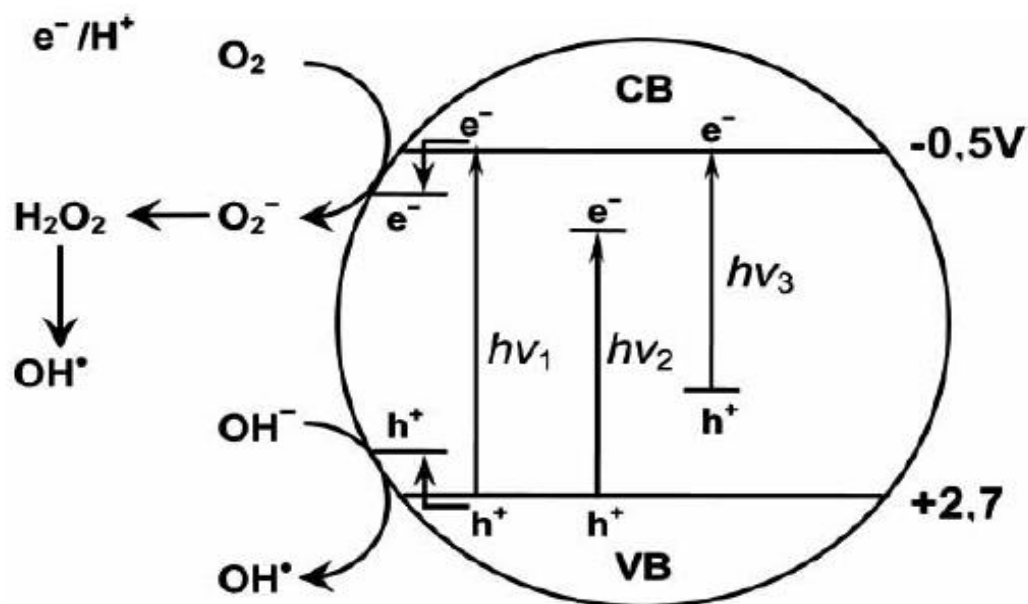


Figura 2.4.4 Mecanismo de fotoactividad en el TiO_2 dopado con metales y no metales.

2.4.1 La plata como dopante

Desde hace muchos años se han empleado compuesto e iones de plata con fines tanto higiénicos como de salud. Algunas sales de plata han demostrado ser efectivas contra quemaduras, osteomielitis crónica severa, infecciones del tracto urinario e infecciones por catéteres venoso centrales. Con el paso del tiempo se ha disminuido su uso debido al desarrollo de antibióticos y otros agentes desinfectantes. A pesar de esto, la plata y sus diversos compuestos siguen siendo un campo interesante de investigación debido a las propiedades biológicas y fisicoquímica [71, 72].

Los compuesto y iones de plata tiene un amplio espectro antibacterial, siendo altamente tóxico para muchos microorganismos, incluyendo 16 especies principales de bacterias. No se conoce el mecanismo exacto del efecto antimicrobial, pero hay varias teorías de cómo se lleva a cabo (Figura 2.5.1) [73]:

- A. Las nanopartículas de plata se pueden anclar a la pared celular de la bacteria, penetrarla y generar cambios estructurales, ocasionando la permeabilidad de la célula y su muerte.
- B. Las nanopartículas de plata pueden reaccionar con el medio celular y generar radicales que destruirán la membrana celular.
- C. Los iones de plata pueden penetrar el interior de la célula e interactuar con los grupos tiol de muchas enzimas vitales, logrando inactivarlas. Al inactivarse las enzimas respiratorias se generan especies de oxígeno reactivo que terminan atacando a la célula misma.
- D. Debido a que la plata es un ácido de Lewis, puede interactuar con algunas moléculas de la célula que sean bases de Lewis. La plata puede enlazarse al fosforo y al azufre de las bases nitrogenadas del ADN, trayendo como consecuencia la inhibición de la señal de transducción y la muerte celular.
- E. La inhibición de la señal de transducción también se puede llevar a cabo por la desfosforilación de tirosina ocasionado por la presencia de plata en la célula.

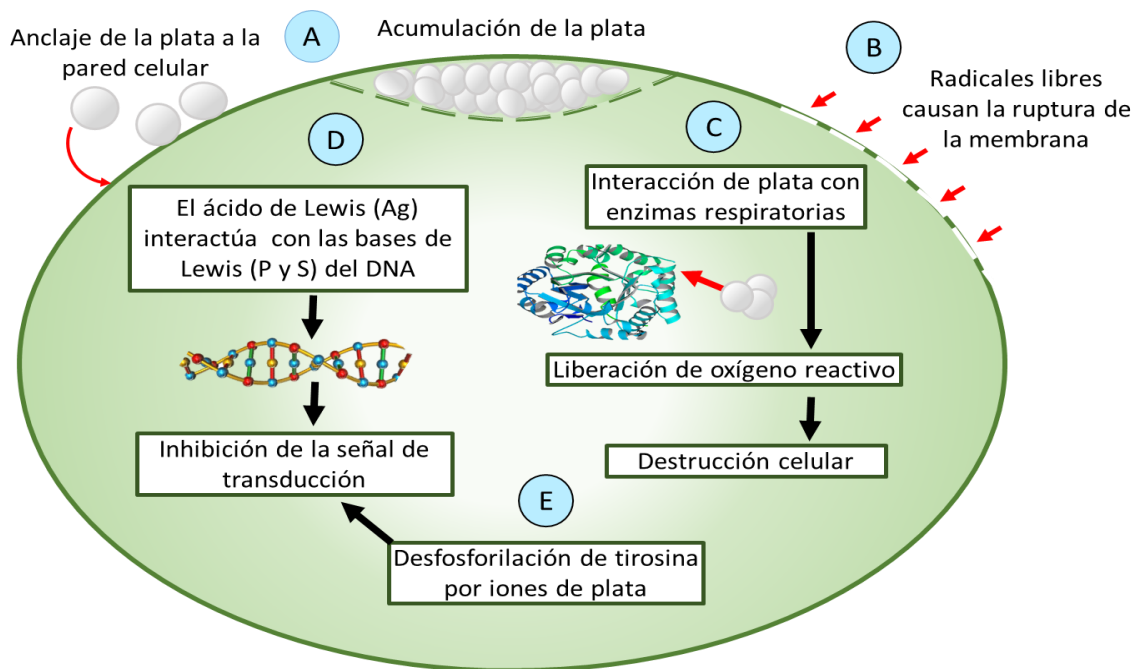


Figura 2.5.1 Esquema de los mecanismos propuestos del efecto antibacteriano de la plata.

2.4.2 Método sol-gel

Para obtener un material fotocatalítico con mejores propiedades, se han desarrollado diferentes métodos para la síntesis del TiO_2 , como lo es el método hidrotermal [74], solvotermal [75], por sonoquímica [76], por deposición química de vapor [77], por deposición física de vapor [78], micela inversa [79] y sol-gel [80].

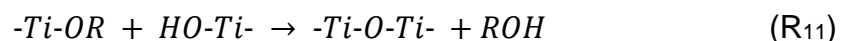
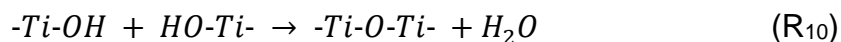
El método sol-gel ha sido ampliamente usado para la síntesis de cerámicos inorgánicos y vidrios. Es un método económico, sencillo y se lleva a cabo a bajas temperaturas. El método consiste en la formación de una disolución denominada “sol”, que es una suspensión coloidal de partículas nanométricas, mediante la hidrólisis de alcóxidos metálicos, posteriormente se efectúa una polimerización o policondensación para transitar a una fase denominada “gel”, que sólido constituido por una fase líquida inmovilizada en una fase sólida. Dependiendo de cómo se lleve a cabo el secado durante la condensación, se pueden generar diferentes productos; si el proceso de secado es a temperatura ambiente se pueden formar cerámicos porosos, como aerogeles o xerogeles, o si el secado se realiza a alta temperatura se pueden formar cerámicos densos o vidrios [81, 82].

El mecanismo de reacción de la hidrólisis consiste en la sustitución de los grupos alcóxido por grupos OH hasta estar completamente sustituido el metal. En el caso del TiO_2 , el precursor metálico $Ti(OR)_n$ será sustituido por grupos OH hasta obtener $Ti(OH)_n$. La condensación consiste en la formación de cadenas “Metal-Óxido-Metal” mediante la reacción de los metales hidroxilados o parcialmente hidroxilados. Las reacciones que ocurren en el proceso son las siguientes [83]:

Hidrólisis



Condensación



2.7 Justificación

El propósito de este proyecto es producir un material fotocatalítico que sea capaz de aprovechar la radiación solar y tenga un alto índice de desinfección; con la finalidad de que sea empleado en el tratamiento de aguas residuales como medida de prevención para evitar las enfermedades ocasionadas por el uso de agua no apta para contacto o consumo humano. Para lograr este propósito, se sugiere realizar la síntesis y evaluación de nanopartículas de dióxido de titanio dopado con plata (Ag-TiO₂) mediante el método sol gel asistido por microondas.

La técnica de fotocatalisis es ampliamente empleada para la remoción de contaminantes orgánicos, aunque también ha sido usada extensivamente en la destrucción de especies microbianas [84-87]. El mecanismo de la inactivación microbiana fotocatalítica fue propuesta por Matsunaga [88]. El efecto antimicrobiano del TiO₂ es atribuido a los radicales hidroxilos y superóxidos generados dentro del proceso de la fotocatalisis, en donde la membrana celular de la bacteria es el sitio primario de ataque, a través de la oxidación de los fosfolípidos, principal compuesto de la membrana plasmática; hasta conducir a la lisis celular [89, 90]. Se ha reportado que el TiO₂ alcanza una desinfección del 50% comparado con el agua tratada, después de un ciclo de trabajo de tres horas de exposición al sol [91].

Se han realizado algunas investigaciones del dióxido de titanio dopado con plata Ag-TiO₂ en diferentes formas estructurales, como core-shell, nanoalambres, nanopelículas y nanopartículas; para su aplicación en fotocatalisis [92-95]. La

incorporación de la plata permite obtener niveles energéticos bajo la banda de conducción para reducir el valor de band gap, permite la retención electrónica para disminuir la velocidad de recombinación del par electrón-hueco, y además, dependiendo de la ubicación de la plata en la estructura del TiO_2 , se puede aprovechar su capacidad bactericida para la remoción de contaminantes biológicos en las aguas residuales.

El método sol gel se ha empleado para la síntesis del TiO_2 y trae como ventaja que es un método sencillo de llevar a cabo, no requiere equipos costosos, no se generan contaminantes y trabaja a bajas temperaturas. Además el método permite la incorporación de otros elementos a la estructura del TiO_2 , lo cual facilita el propósito de este proyecto.

El empleo del microondas para la asistencia de síntesis de materiales genera muchas ventajas en el producto final de la síntesis: permite realizar las reacciones a mayor velocidad; el material obtenido es más homogéneo debido a la producción eficiente de calor interno a comparación de los métodos de convección y conducción; un tamaño de partícula más pequeño y el proceso se realiza controlando los parámetros de presión y temperatura, facilitando la repetición del trabajo [96]. Se han realizado numerosos trabajos en la síntesis de materiales cerámicos incorporando la asistencia por microondas y han obtenido resultados satisfactorios con los productos [97-99].

Por todas estas características planteadas, se espera que el dióxido de titanio dopado con plata y sintetizado por el método sol gel asistido por microondas tenga la capacidad de funcionar como un potente fotocatalizador para su uso en la desinfección de aguas residuales empleando la radiación solar.

CAPITULO III. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

3.1. Hipótesis

La presencia de plata en las nanopartículas de Dióxido de titanio mejorará al menos 90% la desinfección de las aguas residuales mediante la fotocatalisis solar.

3.2. Objetivo General

Sintetizar mediante sol gel asistido por microondas nanopartículas de dióxido de titanio dopadas con plata (Ag-TiO₂) para su aplicación en fotocatalisis solar

3.3. Objetivos Particulares

- 3.2.1 Sintetizar nanopartículas de TiO₂ dopadas con plata a diferentes porcentajes en peso (0.1, 1, 2, 5, 7, 10%w). Comparar la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de TiO₂-Ag sintetizadas por sol gel (SG) y sol gel asistido por microondas (SG MW).
- 3.2.2 Caracterizar las nanopartículas de TiO₂ dopadas con plata mediante TEM, BET, Reflectancia Difusa (UV-Vis), XRD, Raman y XPS.
- 3.2.3 Evaluar la capacidad fotocatalítica de las nanopartículas de TiO₂ dopadas con plata en la desinfección de agua residual tratada domestica mediante la técnica del número más probable.
- 3.2.4 Comparar la actividad fotocatalítica para desinfección de aguas residuales con las nanopartículas de TiO₂-Ag a diferentes relaciones anatasa/rutilo.
- 3.2.5 Determinar la carga del catalizador por litro de agua para la fotocatalisis.

CAPITULO IV. METODOLOGÍA

4.1. Síntesis de las nanopartículas de dióxido de titanio dopadas a diferentes porcentajes de plata.

Es desarrollo de la síntesis se encuentra esquematizado en la Figura 4.1.1

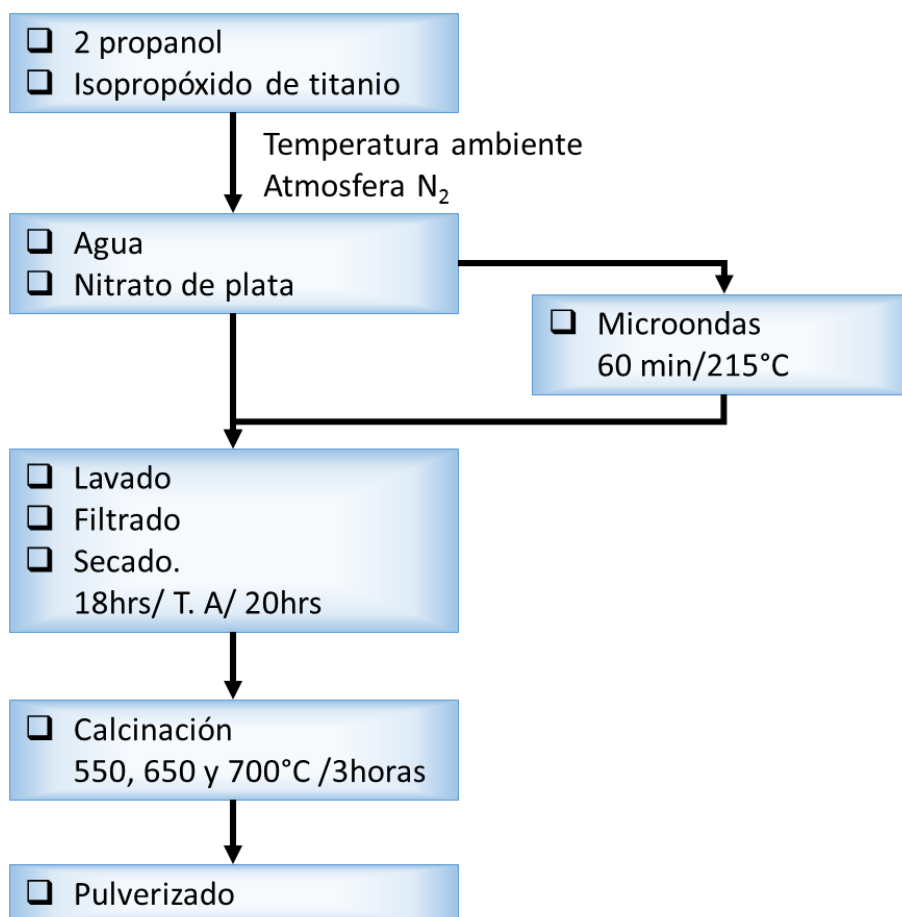


Figura 4.1.1 Diagrama de la metodología empleada para la síntesis del Ag-TiO₂

La síntesis se realizó por el método sol-gel a partir de una relación molar 0.04:1.3:160 de Tetraisopropóxido de titanio (TTIP, 97% ALDRICH), 2-propanol (99.9% J.T. Baker), agua, respectivamente, bajo una metodología ya estipulada [100]. La solución TTIP-alcohol se llevó a cabo bajo atmósfera inerte y temperatura ambiente (Figura 4.1.2). Durante la reacción de hidrólisis, se agregó el dopante, nitrato de plata (99.9% Sigma-Aldrich), en una cantidad correspondiente a 0.1, 1, 2, 5, 7 y 10 porcentaje en peso (%w) disuelta en los 160 mol de agua (Figura 4.1.3).



Figura 4.1.2. Sistema de reacción controlando una atmosfera inerte al emplear un flujo constante de nitrógeno.



Figura 4.1.3 Disoluciones formadas después de la adición del agua con el nitrato de plata

Se aplicó un tratamiento por microondas a una porción de las disoluciones en el equipo Synthos 3000 (Anton Paar), bajo agitación a velocidad media, en donde la temperatura del proceso se controló por 60 minutos a 215 °C y se observó los cambios en la presión dentro de los viales de reacción. Las muestras obtenidas se enfriaron a temperatura ambiente

El material sintetizado por sol-gel y sol-gel asistido por microondas fue lavado y filtrado empleando agua desionizada y una bomba de vacío para acelerar el proceso

(Figura 4.1.4). Se secó a temperatura ambiente por 18 horas y a 80 °C por 20 horas (Figura 4.1.5). Posteriormente se llevó a cabo la calcinación de la muestra a 550 °C por tres horas y se pulverizó en un mortero (Figura 4.1.6). Para la evaluación de las fases cristalinas, se modificó la temperatura de calcinado a 650 °C y 700 °C por muestra.



Figura 4.1.4 Lavado y filtrado de las muestras empleando una bomba de vacío para acelerar el proceso

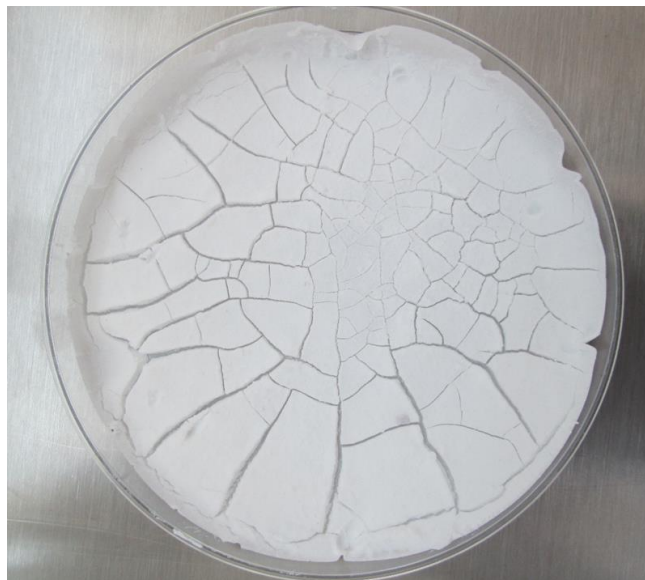


Figura 4.1.5. Muestra de Ag-TiO₂ después de la etapa de secado



Figura 4.1.6. Muestras de AgTiO_2 a diferentes concentraciones de plata después de la calcinación a $550\text{ }^\circ\text{C}$ y de la pulverización con mortero

4.2 Caracterización física del material.

La caracterización física del material se realizó con el fin de confirmar que el material sintetizado haya sido el deseado, es decir, encontrar dióxido de titanio en fase Anatasa/Rutilo en tamaño nanométrico y con presencia de plata en su estructura. También con el objetivo de determinar la morfología, tamaño de grano, área superficial y composición. Esto permitió evaluar y comparar las diferentes variaciones realizadas en la síntesis del material.

Se realizó un análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRTEM), usando el microscopio JEOL JEM 2000FX. La muestra fue pulverizada y dispersada en acetona empleando ultrasonido a temperatura ambiente y después fue propagada en una microred de cobre-carbón. La operación se llevó a cabo operando a 200 kV y usando un filamento de LaB_6 .

El área superficial específica y el tamaño de poro de los fotocatalizadores fueron determinados mediante la isoterma de desorción empleando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y del isoterma de desorción usando el método Barret-Joyner-Halender; utilizando el equipo Autosorb iQ2.

Se determinaron los valores de band gap de las muestras mediante la medición de reflectancia difusa con el equipo de espectrofotometría Cary 5000 UV-Vis-NIR Varian, y mediante la función de Kubelka-Munk [101].

Para el estudio de la estructura cristalina se realizó un análisis de difracción de rayos x usando un equipo de difracción Bruker D8 Advanced con un tubo sellado de cobre que genera radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) dentro de los ángulos de Bragg $10 < 2\theta < 80^\circ$ en pasos de 0.01° .

Las mediciones de espectroscopía Raman fueron obtenidas con el equipo LabRAM, Horiba Scientific con un láser de Nd:YAG ($\lambda = 1.5406 \text{ nm}$, voltaje de salida de 80mW). Las muestras fueron analizadas con un voltaje de 6mW sobre un área con diámetro de $1.5 \mu\text{m}$ usando un microscopio con objetivo 10X.

Se obtuvo un espectro fotoelectrónico de rayos X de las muestras empleando un espectrómetro Perkin-Elmer PHI 5100 equipado con un analizador semiesférico de electrones y un ánodo dual de Al/Mg. Se usó una fuente de rayos X de Mg K α ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$).

4.3 Pruebas fotocatalíticas para la desinfección del agua

El sistema de reacción se llevó a cabo en un cristalizador, empleando 0.5 gramos del fotocatalizador por litro de agua y un volumen de 100 mL de agua tratada obtenida de la planta tratadora número 4 de la Universidad Autónoma de Querétaro campus Aeropuerto, ubicado en la Carretera a Chichimequillas S/N en Terrenos Ejidales Bolaños, CP 76140, estado de Querétaro.

Se expuso a la radiación solar en agitación constante por tres horas (Figura 4.3.1). El horario en el que se realizó el trabajo de fotocátalisis fue de las 10:00 a 16:00 horas, periodo en el que se alcanza la mayor radiación solar, partiendo de un mínimo de índice de radiación de 300 W/m^2 y alcanzando un máximo de 1000 W/m^2 ; los datos fueron obtenidos del sitio web del centro meteorológico de la UNAM campus Juriquilla (Longitud $100^{\circ}26'48.81''$ Oeste, Latitud $20^{\circ}42'14.87''$ Norte, Altura 1946 m). Se tomaron muestras a tiempo 0 y 180 minutos.



Figura **¡Error! No hay texto con el estilo especificado en el documento.** Sistemas de reacción para las pruebas de fotocátalisis

Para la determinación de la mejor concentración de plata, se evaluaron las muestras con 0.1, 1 y 10% en peso de plata. Por los resultados obtenidos, se realizó una repetición de la prueba evaluando las muestras con 1, 2, 5, 7 y 10% en peso de plata.

Se repite la prueba de desinfección comparando entre una muestra sintetizada por el método sol gel y otra por el método sol gel asistido por microondas.

También se realizó la fotocátalisis empleando las tres muestras que se calcinaron a diferentes temperaturas (550 , 650 y $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

Una vez que se determinaron las condiciones de síntesis óptimas del catalizador, se evaluaron cargas de 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 y 0.9 gramos de catalizador por litro de agua tratada. También se realizó una prueba de fotólisis (sin carga de catalizador)

4.4 Pruebas biológicas del agua desinfectada.

Para determinar el grado de desinfección en el agua que se logró por la fotocatalisis solar probando las diferentes muestras de Ag-TiO₂, se empleó la técnica de cuantificación por el número más probable; establecida por la Norma Oficial Mexicana NOM-112-SSA1-1994 de Bienes y Servicios.

Se emplearon los medios de cultivo lactosado y lauril sulfato (Tabla 4.4.1). El caldo lactosado se preparó suspendiendo 13 g del polvo por cada litro de agua desionizada, se introdujeron 10 mL de la disolución en tubos de ensayo con campanas de Durham y se esterilizaron en autoclave por 30 minutos a 120°C. El caldo lauril sulfato se preparó suspendiendo 35.6 g del polvo por cada litro de agua desionizada, se introdujeron 10 mL de la disolución en tubos de ensayo con campanas Durham y se esterilizaron en autoclave por 15 minutos a 120°C.

Tabla 4.4.1 Microorganismos que se consideran positivos en los caldos lactosado y lauril sulfato.

Caldo lactosado	Caldo lauril Sulfato
Escherichia coli ATCC 25922 K. pneumoniae ATCC 700603 Citrobacter freundii E. faecalis ATCC 29212 P. aeruginosa ATCC 27853 Salmonella typhimurium ATCC 14028	Enterobacter aerogenes Escherichia coli ATCC 25922 Salmonella typhimurium ATCC 14028

Se realizaron diluciones del agua desinfectada desde una concentración de 10⁻¹ hasta 10⁻⁵. Una vez que los medios de cultivo estuvieran a temperatura ambiente, se adicionó un mililitro de cada disolución del agua desinfectada en un tubo de ensayo de cada medio de cultivo, realizando esta operación por triplicado. Se realizó la misma operación para una muestra de agua tratada sin desinfectar. Se conservaron tres tubos de cada medio de cultivo para que sirvieran como blanco (Figura 4.4.1). Todo este proceso se llevó a cabo en un área de trabajo aséptico.



Figura 4.4.1 Tubos con medio de cultivo de caldo lauril sulfato (izquierda) y caldo lactosado (derecha) después de la inoculación.

Se metieron los tubos a una incubadora a 35 °C y se revisaron a las 12 y 24 horas. Los tubos con un crecimiento celular positivo tendrán una producción de gases en el interior, debido al metabolismo microbiano, y ocasionarán que la campana de Durham flote (Figura 4.4.2).

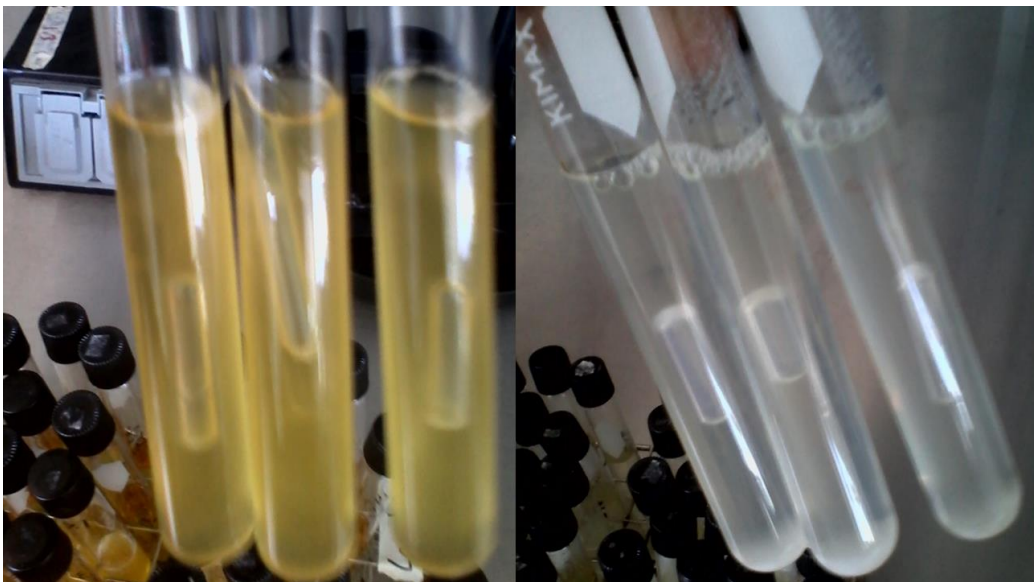


Figura 4.4.2 Resultados positivos en los medios de cultivos. Es posible apreciar la formación de gas en el interior de los tubos ocasionando que la campanita de Durham flote.

Se registró en una tabla el número de tubos positivos obtenidos por cada disolución. Se utilizó la tabla de la NOM-112-SSA1-1994 para determinar el “número más probable” (NMP) a partir del número de tubos positivos de las disoluciones, y se compara el valor obtenido con los datos establecidos por la norma NOM-003-SEMARNAT-1997 de los límites máximos permisibles de coliformes fecales

CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización física del material.

5.1.1 Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La Figura 5.1.1 muestra las imágenes obtenidas por TEM del Ag-TiO₂ al 1%w (A-B) y al 10%w (C-D). Es posible apreciar que el material obtenido está en forma de partículas y se encuentra en el régimen de los nanómetros ya que no superan los 50 nm de diámetro. Esto es benéfico ya que sirve como indicio para saber que la

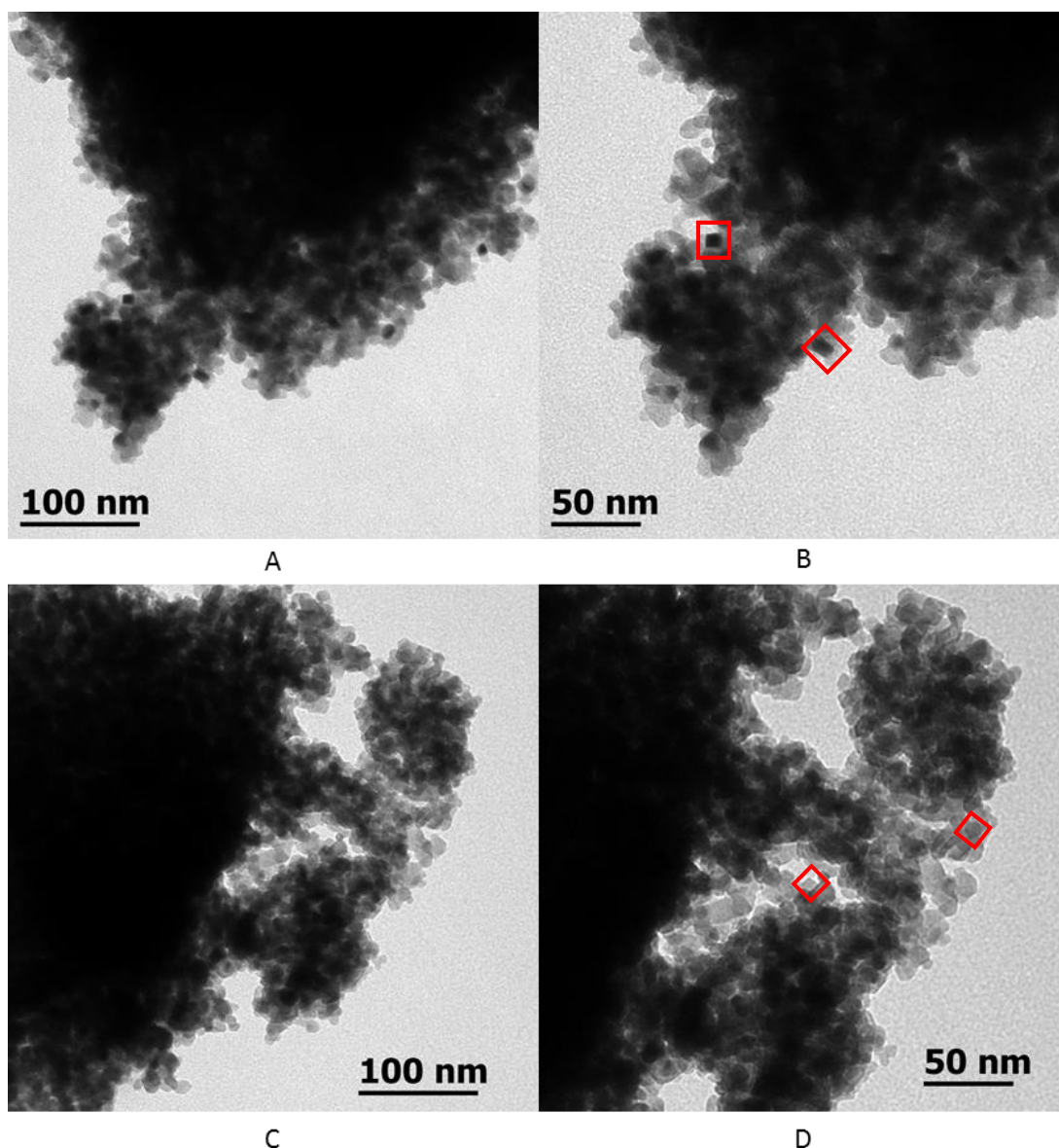


Figura 5.1.1 Imágenes obtenidas por TEM del Ag-TiO₂ al 1% w (A y B) y al 10% w (C y D). Se indica con recuadros rojos algunas nanopartículas con morfología cúbica.

relación área superficial/volumen es grande y esto será favorable para la fotocatalisis [102].

También se puede observar que las nanopartículas están aglomeradas y tienen morfología esférica y cúbica. Comparando las imágenes de las diferentes concentraciones, es posible observar que no hay cambios apreciables, por lo tanto el incremento de la concentración de plata, en un bajo rango, no genera cambios en la morfología de las nanopartículas.

5.1.2 Determinación del área superficial y tamaño de poro (BET).

La Figura 5.1.2 corresponde a la gráfica de la isoterma de adsorción de la muestra de Ag-TiO₂ a 0.1%w. La isoterma obtenida es del tipo III, el cual representa a los materiales con baja interacción adsorbato-adsorbente, característico de los materiales hidrofóbicos [103].

En la Tabla 5.1.1 se encuentran registrados los valores del área superficial y diámetro de poro de las muestras de Ag-TiO₂ sintetizadas por SG Mw. Se observa una considerable reducción del área superficial casi del 50% a lo que se reporta en

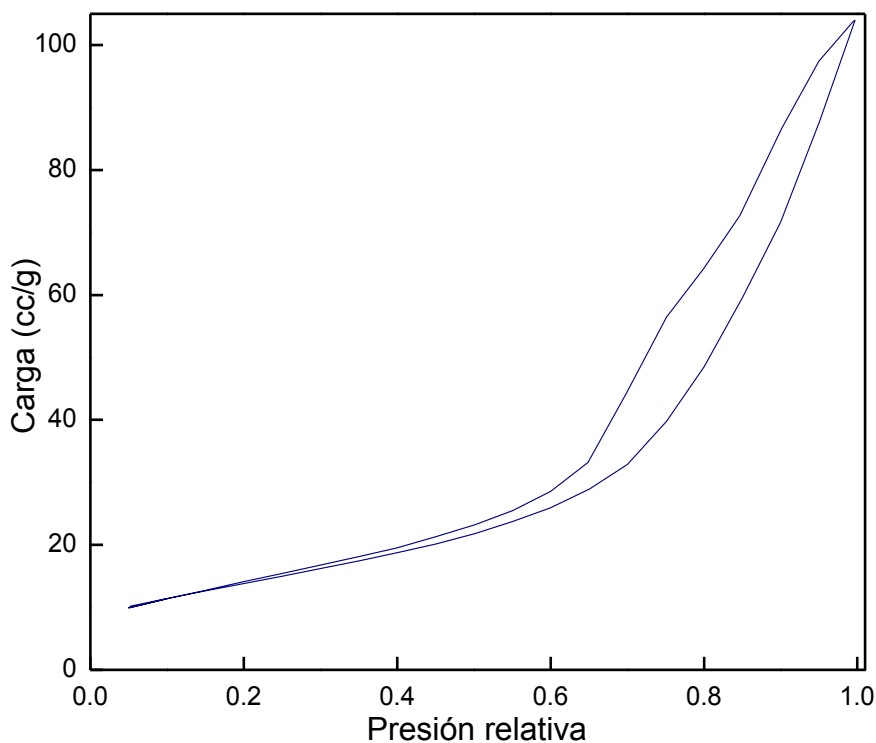


Figura 5.1.2 Isoterma de adsorción del Ag-TiO₂ a 0.1 % w.

otros trabajos del TiO₂ asistido por Mw [104]. Un área superficial grande proyecta una alta capacidad fotocatalítica, ya que este es un fenómeno de superficie; por lo tanto, el resultado obtenido podría indicar un bajo rendimiento en la fotocatalisis.

Esta reducción del área superficial se atribuye a la plata, ya que se puede observar que al incrementar su concentración se obtiene una menor área superficial, alcanzando 39.89 m²/g para el AgTiO₂ al 10%w. Es posible que la plata se ubique dentro de los poros del TiO₂, ocasionando la disminución del área superficial [105].

Tabla 5.1.1 Valores del área superficial y diámetro de poro de las muestras de AgTiO₂ sintetizadas por SG Mw obtenidos mediante

Material	Área superficial (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)
TiO ₂	110	6.6
AgTiO ₂ 0.1%w	68.557	6.5
AgTiO ₂ 1%w	51.938	6.5
AgTiO ₂ 10%w	39.894	6.5

5.1.3 Reflectancia Difusa (UV-Vis).

Mediante la espectrofotometría de UV-VIS se obtuvieron los valores de reflectancia de las diferentes muestras de Ag-TiO₂, con los que se pudieron calcular los valores de band gap (Tabla 5.1.2) empleando la ecuación de Kubelka-Munk:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} = \frac{Ac}{s} \quad (1)$$

Donde F es el valor de Band gap, R es la reflectancia, k el coeficiente de absorción, s el coeficiente de dispersión, c la concentración de las especies absorbidas y A la absorbancia.

Tabla 5.1.2 Valores de band gap de las diferentes muestras de Ag-TiO₂

Material	Band Gap (eV)	
	Sol-Gel	Sol-Gel Mw
TiO ₂	3.2	3.2
0.1%w Ag-TiO ₂	3.19	2.96
1%w Ag-TiO ₂	3.14	2.9
10%w Ag-TiO ₂	3.07	2.66

Se observa una reducción del band-gap al incrementar la concentración de plata en el material, además se observa una mayor reducción del band gap en las muestras que fueron asistidas por microondas durante su síntesis; logrando una mayor reducción para la muestra con 10%w de plata con valor de 2.66 eV. Gracias a la reducción del band gap el Ag-TiO₂ puede absorber radiación de la región visible; logrando absorber la luz correspondiente al color azul para el caso del Ag-TiO₂.

La reducción del band gap por la adición de la plata indica que esta se está incorporando en la estructura cristalina del TiO₂, generando la aparición de niveles energéticos por debajo de la banda de conducción, lo cual explica el descenso del band-gap. Se espera también que estos niveles energéticos permitan la retención de los electrones para disminuir la velocidad de recombinación del par electrón-hueco, favoreciendo la probabilidad de que se lleven a cabo las reacciones del proceso fotocatalítico.

Comparando los valores obtenidos, se observa un mayor descenso del band gap para las muestras que fueron sintetizadas por sol gel asistido por microondas. Esto indica que el tratamiento por microondas favorece la incorporación de la plata en la estructura cristalina del TiO₂. Esto puede ser causado por el efecto térmico del tratamiento por microondas, generando una ampliación de la red o por la generación de vibraciones que permiten la incorporación del dopante en la estructura del TiO₂.

5.1.4 Caracterización por difracción de rayos X (XRD).

En las Figuras 5.1.4 y 5.1.5 se pueden observar los resultados de caracterización del Ag-TiO₂ para las muestras sintetizadas por sol-gel y sol-gel asistido por microondas.

Es posible apreciar en las gráficas que se obtuvieron materiales cristalinos y que presentan las señales características del TiO₂ en fase anatasa. Se obtuvo la señal del plano [101] con mayor intensidad en la posición 25.3° de 2θ.

Se puede observar que a mayor concentración de plata en la muestra la intensidad de la señal disminuye y el ancho de la señal aumenta. Este efecto puede deberse a la incorporación de la plata en la estructura del TiO₂, lo cual se puede corroborar con el cálculo del parámetro de red. No se puede apreciar una señal característica de la plata, ya sea en forma iónica o en óxido, en este análisis debido a su baja concentración en la muestra.

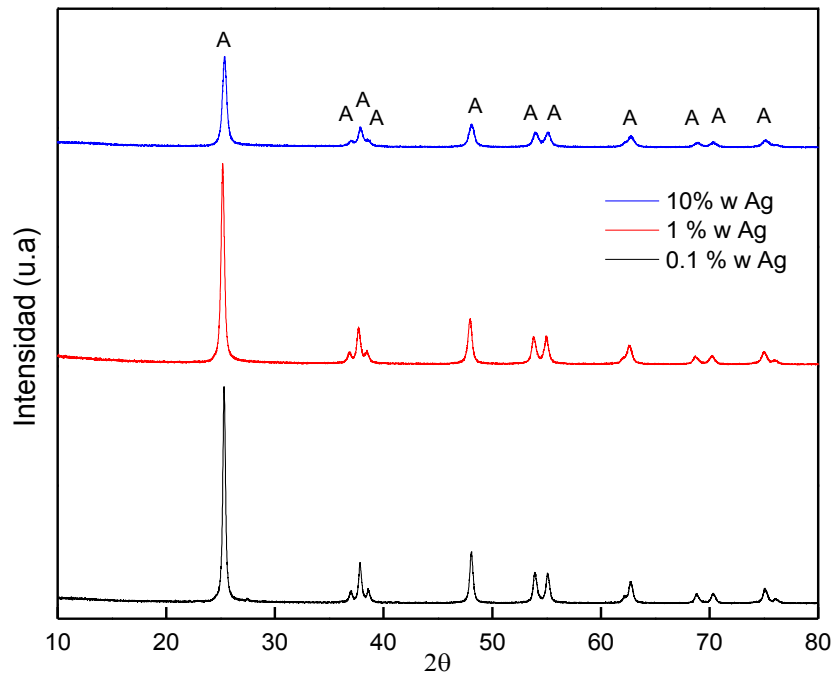


Figura 5.1.3 Gráficas de difracción de rayos x de las muestras 0.1, 1 y 10% w Ag-TiO₂ por el método sol-gel

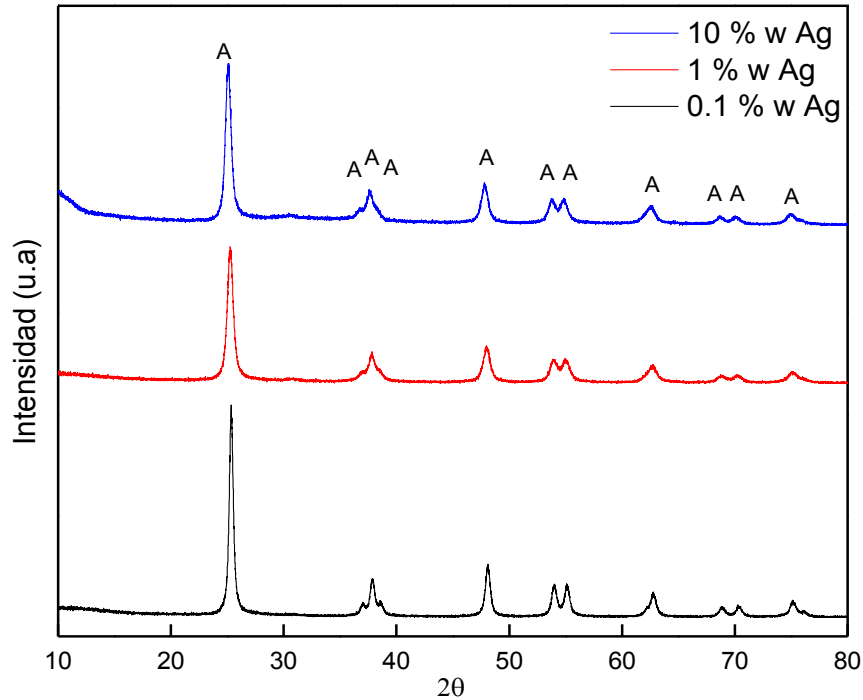


Figura 5.1.4 Gráficas de difracción de rayos x de las muestras 0.1, 1 y 10%w Ag-TiO₂ por el método sol-gel asistido por microondas

En ensanchamiento de las señales principales de la anatasa indican que se obtiene un tamaño de cristalito (o de grano) pequeño. Se determinó el tamaño de cristalito empleando la ecuación de Debye-Scherrer (2):

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Donde d es el tamaño promedio del cristal, K es el factor de forma del cristal, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, β es el ancho medio del pico y θ es el ángulo correspondiente con el máximo del pico.

Los datos obtenidos fueron reportados en la Tabla 5.1.3. Por el método sol-gel fue posible obtener tamaños de grano de 23-15 nm mientras la concentración de plata aumentaba; mientras que por la síntesis asistida por microondas se obtuvieron tamaños de grano menores, de 13 y 14 nm. Como se planteó en la justificación, el tratamiento por microondas favoreció la reducción del tamaño del cristalito.

Los cristalitas de menores tamaños en un material fotocatalítico representan un factor que favorece a la actividad fotocatalítica; ya que permiten maximizar el área superficial [106].

Tabla 5.1.3 Tamaños de cristalito de las muestras de Ag TiO₂ por sol-gel y sol-gel Mw.

Concentración de plata	Tamaño de cristalito (nm)	
	Sol gel	Sol gel Mw
0.1%w	23	13
1%w	20	13
10% w	15	14

Se determinaron los valores de los parámetros de red de las muestras de Ag TiO₂ (Tabla 5.1.4) mediante la ley de Bragg (3) y la ecuación de la distancia interplanar para un sistema tetraédrico (4):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

Donde n representa un número entero, λ la longitud empleada para la difracción, d_{hkl} la distancia interplanar, θ el ángulo de difracción, h, k y l los índices de miller del plano cristalino, a y c los parámetros de red.

Tabla 5.1.4 Parámetros de red de las muestras de Ag TiO₂ por sol-gel y sol-gel Mw.

Material	Sol gel			Sol gel Mw		
	a	c	r/R	a	c	r/R
0.1%w	3.786	9.505	0.398	3.781	9.498	0.398
1%w	3.803	9.539	0.399	3.784	9.541	0.396
10%w	3.773	9.488	0.398	3.814	9.551	0.399

Los parámetros de red del TiO_2 presentados en la revisión de la literatura son $a=3.777$, $c=9.501$ y $r/R=0.397$. Se observa que todas las muestras, excepto para 10%w SG, presentan valores de los parámetros reticulares mayores al TiO_2 . Esto puede sustentar que la plata se está incorporando dentro de la estructura cristalina del dióxido de titanio. Se puede confirmar también que el efecto térmico del microondas favorece la incorporación de la plata en la estructura, y debido al incremento proporcional de los parámetros de red con relación a la concentración de plata, se asume que este tratamiento térmico permite un dopaje más homogéneo.

Para el estudio de la relación de fases del TiO_2 obtenido por el incremento de la temperatura de calcinación, se realizó el estudio de XRD de las muestras de Ag- TiO_2 al 1%w por SG Mw calcinadas a 550, 650 y 700°C (Figura 5.1.6).

Se puede observar en la gráfica la aparición de señales adicionales a la fase anatasa, que son las señales características de la fase rutilo. La señal principal corresponde al plano [110] y se encuentra ubicada en 27.5° de 2θ . A mayor temperatura de calcinación, las señales de la fase rutilo se presentan con mayor intensidad, mientras que las señales de la fase anatasa se ven reducidas.

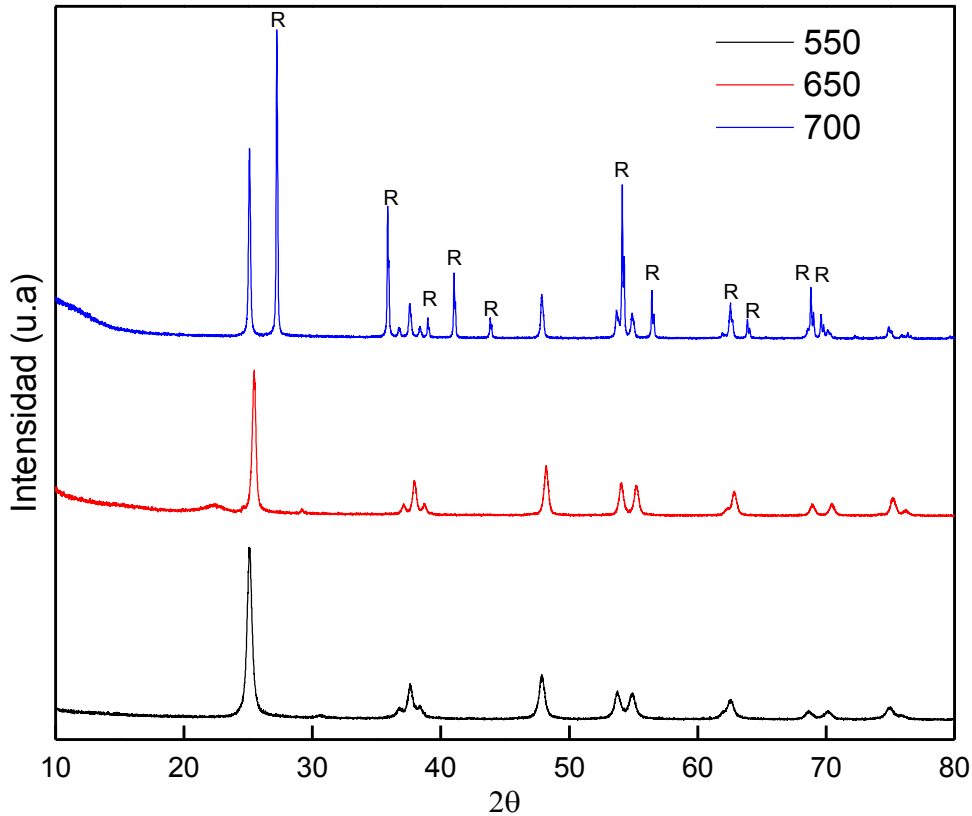


Figura 5.1.5 Gráficas de XRD de las diferentes muestras de calcinación a a) 550 °C, b) 650 °C y c) 700 °C.

Mediante la ecuación de Debye-Scherrer (Ec. 2) se determinaron los tamaños de cristalito promedio de las muestras (Tabla 5.1.5)

Tabla 5.1.5 Tamaños de cristalito de las muestras de Ag-TiO₂ calcinados a diferentes temperaturas.

Temperatura de calcinación	Tamaño de cristalito
550°C	13
650 °C	22.9
700 °C	48.7

El TiO₂ en fase rutilo presenta un tamaño de grano más grande que en fase anatasa debido a la elevada temperatura a la que se somete. A mayor temperatura de calcinación, mayor es el porcentaje de rutilo presente y, por ende, el tamaño de grano de la muestra será mayor. Al presentar un tamaño de grano tres veces superior para el material calcinado a 700°C, se espera que su actividad fotocatalítica no sea mejor que la muestra calcinada a 550°C.

Se calcularon los parámetros de red de las muestras de TiO₂ con diferente relación de fases mediante las ecuaciones 3 y 4 (Tabla 5.1.6)

Tabla 5.1.6 Parámetros de red de las muestras de Ag TiO₂ por sol-gel y sol-gel Mw.

Material	Sol gel		
	a	c	r/R
550 °C	3.784	9.541	0.396
650 °C	3.761	9.4664	0.397
700 °C	4.628	2.9744	1.555

Se puede observar que no hay gran diferencia entre los parámetros de red de la muestra a 550 y 650 °C; posiblemente porque la fase anatasa se encuentra en mayor porcentaje que la fase rutilo. Aun así, la disminución de los parámetros de red indican que ya empieza a haber una deformación de en la estructura cristalina. La muestra a 700°C presenta los parámetros de red correspondientes al TiO₂ en la fase rutilo (a = 4.59, c= 2.96). Se logra apreciar un pequeño incremento con los valores reportados debido, probablemente, a la incorporación de la plata en la red del TiO₂.

Se determinó el valor de la fracción anatasa-rutilo de cada material (Tabla 5.1.7) a partir de la ecuación 5 [107]:

$$X_A = \frac{1}{1 + \frac{I_R}{KI_A}} \quad (5)$$

Donde X_A es la fracción de anatasa en la muestra, I_R es la intensidad de la señal de rutilo, I_A es la intensidad de la señal de anatasa en la muestra, y K es una constante con un valor de 0.79.

Tabla 5.1.7 Porcentaje de anatasa en las muestras de Ag-TiO₂ 1% por SG Mw calcinados a diferentes temperaturas.

Muestra	Porcentaje de anatasa	Porcentaje de rutilo
550 °C	100%	0%
650 °C	92.44%	7.56%
700 °C	32.796%	67.204%

Se puede observar que, conforme aumenta la temperatura, la cantidad de rutilo en la muestra incrementa, obteniendo un máximo de 67.2% de rutilo en la muestra a 700 °C.

De acuerdo con la literatura, el rutilo puede retener los electrones para reducir la velocidad de recombinación del par electrón-hueco. Considerando esto, se puede esperar que la muestra de calcinación a 700 °C no tendrá una gran capacidad de desinfección comparada con las otras muestras, ya que la fracción de anatasa es muy pequeña en la muestra y el material tendrá mayor capacidad de retención de electrones a comparación de los pares electrón-hueco que puede formar. Por otro lado, la muestra de calcinación 650 °C pueda aprovechar este fenómeno de retención de electrones debido a que la fase rutilo solo está presente en un 7.56%.

5.1.5 Caracterización Raman.

Las gráficas por espectroscopia Raman (Figura 5.1.7) de las muestras de Ag-TiO₂ por SG-Mw presentan las señales correspondientes al TiO₂ en fase anatasa, 147 (E_g), 401(B_{1g}), 516(A_{1g}) and 640 (E_g) cm⁻¹. Las señales E_g corresponden a los estiramientos simétricos, las señales B_{1g} corresponden al “tijereteo” y la señal A_{1g} corresponde al balanceo [108].

También es posible observar que la cristalinidad disminuye mientras se incrementa la concentración de plata. Al perder cristalinidad el TiO₂ es probable que disminuya su capacidad fotocatalítica.

En la gráfica con zoom se puede observar que la muestra de AgTiO_2 al 10%w presenta una señal adicional entre 80 y 100 cm^{-1} que puede ser atribuido a la formación de algún óxido de plata.

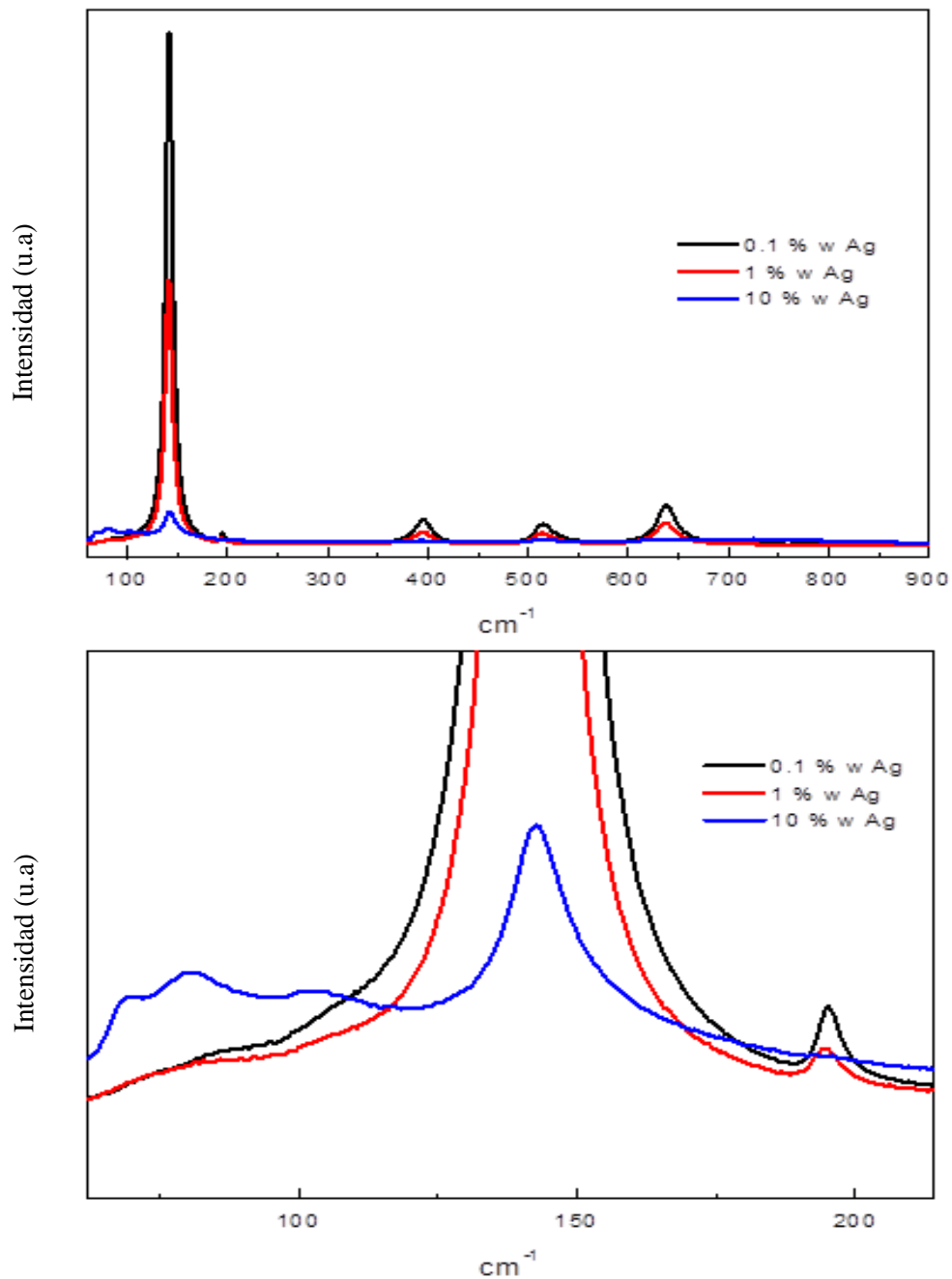


Figura 5.1.6 Gráficas Raman de las muestras 0.1, 1 y 10%w Ag-TiO_2 por SG-Mw (a) y un acercamiento de 80 a 210 cm^{-1} (b).

5.1.6 Caracterización por espectroscopía electrónica de rayos X (XPS).

En la Figura 5.1.8 se presenta la gráfica con los resultados de la caracterización por XPS. En las gráficas se puede ver el espectro panorámico de las muestras de Ag-TiO₂ a 0.1%w por SG y a 0.1, 1 y 10%w por SG Mw. También se compara con una referencia de TiO₂.

Se pueden observar algunas señales correspondientes al calcio y hierro, probablemente obtenidas como impurezas durante la síntesis.

Se puede observar la presencia de plata en las muestras de 1 y 10%w mediante la señal del doblete Ag 3d. En la Figura 5.1.8 B) se aprecia un zoom donde se aprecia mejor esta señal de plata. Las señales de Ag 3d_{5/2} y Ag 2d_{3/2} están localizados en 367.5 y 373.5 eV respectivamente para la muestra del Ag-TiO₂ 1%w; y están asociadas al ión Ag⁺, presente como Ag₂O. En el caso de la muestra de Ag-TiO₂ al 10%w el doblete de Ag 3d se desplaza a un valor de energía menor y el Ag 3d_{5/2} se encuentra localizado a 366.5 eV, correspondiente al Ag₂O₃; pero como la caracterización por XRD no determinó la presencia de algún óxido de plata, se puede inferir que el ión Ag³⁺ se encuentra sustituyendo un sitio del titanio.

Se puede observar que el doblete del Ti 2p presenta varios cambios de posición al incrementar la concentración de plata. El TiO₂ de referencia presenta las señales Ti 2p_{3/2} y Ti p_{1/2} en 458.4 y 464.1 eV respectivamente, cuya diferencia de posiciones corresponde al ión Ti⁴⁺ del TiO₂. La muestra de Ag-TiO₂ por SG muestra un desplazamiento de la señal a 457.7 eV, el cual se atribuye a la presencia de Ti³⁺ en Ti₂O₃. La señal Ti 2p_{3/2} del Ag-TiO₂ SG Mw al 0.1%w se encuentra localizada en 457.3 eV, lo cual también se asocia al Ti₂O₃, y este también muestra una amplia señal relacionada al Ti⁴⁺.

El cambio puede ser atribuido por la presencia de plata durante la síntesis. Por otro lado, se ve un cambio a un mayor valor de energía de 458.2 eV para la señal del Ti

$2p_{3/2}$ de la muestra AgTiO_2 1%w, la cual se relaciona al Ti_2O_3 . A pesar de esto, es probable la combinación de ambas contribuciones, Ti^{3+} y Ti^{4+} , en el que predomina el TiO_2 de acuerdo a lo observado en la muestra de TiO_2 . Para la muestra con mayor contenido de plata, la señal $\text{Ti } 2p_{3/2}$ aparece en 458.7 eV para el Ti^{3+} .

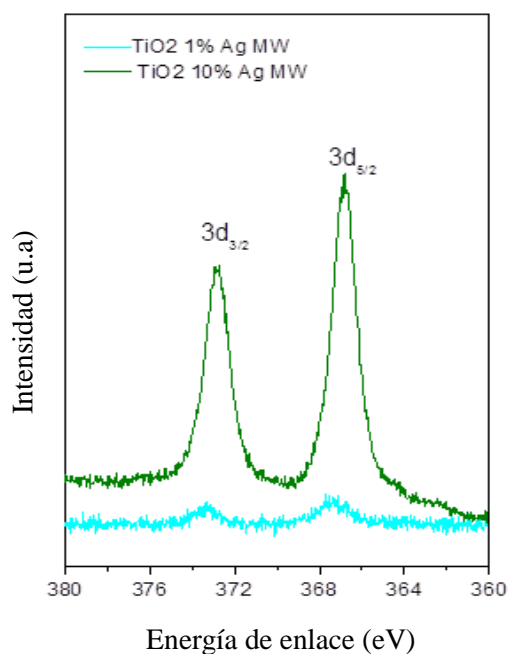
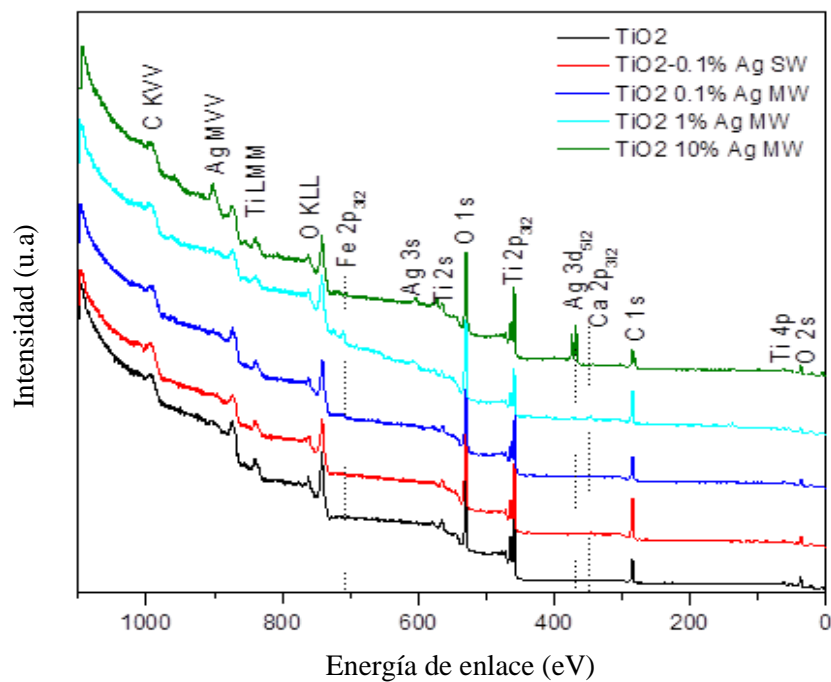


Figura 5.1.7 Gráficas por XPS de las muestras a 0.1, 1 y 10%w Ag-TiO₂ por SG-Mw y 1%w Ag-TiO₂ por SG. En la imagen B) se encuentra el espectro panorámico de todas las muestras. En la imagen B) se presenta un zoom de las muestras 1 y 10% w.

5.2 Pruebas fotocatalíticas y biológicas.

5.2.1 Determinación de la mejor concentración de plata en el material

Se determinó el número más probable (NMP) con base en la norma NOM-112-SSA1-1994 (Tabla 5.2.1) de acuerdo al número de tubos positivos por muestra. Una vez que se determinó el NMP, se comparó el valor obtenido con los datos establecidos por la norma NOM-003-SEMARNAT-1997 de los límites máximos permisibles de coliformes fecales, siendo para servicios al público con contacto indirecto u ocasional de 1000 NMP/ 100 mL y para servicios al público con contacto directo de 240 NMP/ 100 mL.

Tabla 5.2.1 Índice del NMP y límites de confianza 95% para varias combinaciones de resultados positivos cuando son usados varios números de tubos.

Combinación de positivos	Diluciones 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3}			Diluciones 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4}		
	Índice del NMP por 100 mL	95% límites de confianza		Índice del NMP por 100 mL	95% límites de confianza	
		Bajo	Alto		Bajo	Alto
0-0-0	< 3	< 0.5	< 9	< 30	< 5	
0-0-1	3	< 0.5	9	30	< 5	
0-1-0	3	< 0.5	13	30	< 5	
0-2-0	--	--	--	--	--	
1-0-0	4	< 0.5	20	40	< 5	
1-0-1	7	1	21	70	10	
1-1-0	7	1	23	70	10	
1-1-1	11	3	36	110	30	
1-2-0	11	3	36	110	30	
2-0-0	9	1	36	90	10	360
2-0-1	14	3	37	140	30	370
2-1-0	15	3	44	150	30	440
2-1-1	20	7	89	200	70	890
2-2-0	21	4	47	210	40	470
2-2-1	28	10	150	280	100	1500
2-3-0	--	--	--	--	--	--
3-0-0	23	4	120	230	40	1200
3-0-1	39	7	13	390	70	1300
3-0-2	64	15	380	640	150	3800
3-1-0	43	7	210	430	70	2100
3-1-1	75	14	230	750	140	2300
3-1-2	120	30	380	1200	300	3800
3-2-0	93	15	380	930	150	3800

3-2-1	150	30	440	1500	300	4400
3-2-2	210	35	470	2100	350	4700
3-3-0	240	36	130	2400	360	13000
3-3-1	460	71	240	4600	710	24000
3-3-2	1100	150	480	11000	1500	48000
3-3-3	> 1100	> 150	> 480	> 11000	> 1500	> 48000
*Los valores indicados con "--" son resultados no permisibles, indican un error estadístico aceptado						

La Tabla 5.2.2 compara los resultados obtenidos de las pruebas biológicas entre las muestras sintetizadas por sol-gel y sol-gel asistido por microondas.

Tabla 5.2.2 Evaluación de los catalizadores de Ag-TiO₂ por sol gel y sol-gel asistido por microondas empleando caldo lactosado.

Dilución	24 horas			48 horas		
	Agua tratada	AgTiO ₂ 1%w		Agua tratada	AgTiO ₂ 1%w	
		Sol-Gel	Sol-Gel Mw		Sol-Gel	Sol-Gel Mw
1 x 10 ⁻¹	3	0	0	3	3	1
1 x 10 ⁻²	3	0	0	3	0	0
1 x 10 ⁻³	3	0	0	3	0	0
NMP	>2400	<3	<3	>2400	23	4

En la determinación de la concentración de coliformes fecales, los resultados muestran que el agua con una concentración inicial mayor a 2400 NMP (Número más probable), después de la fotocatalisis, la concentración de las coliformes fecales disminuyó a 3 NMP; obteniendo mejores resultados para la muestra sintetizada por microondas. Esto determina que el efecto del microondas favorece en las propiedades del fotocatalizador permitiendo tener una mayor capacidad de desinfección. De acuerdo a la NOM 003, los resultados obtenidos por ambos materiales permiten reutilizar el agua desinfectada para su uso en contacto directo, ya que se encuentran por debajo de los 100 NMP/ 100 mL.

Las Tablas 5.2.3 y 5.2.4 muestran los resultados de las pruebas biológicas evaluando las diferentes concentraciones de plata de las muestras sintetizadas por sol-gel asistido por microondas.

Tabla 5.2.3 Resultados de las pruebas con caldo lactosado obtenidos en la primera evaluación de la mejor concentración de plata

Dilución	24 horas				48 horas			
	Agua tratada	0.1	1	10	Agua tratada	0.1	1	10
1X10 ⁻¹	3	3	0	1	3	3	1	2
1X10 ⁻²	3	3	0	0	3	3	0	1
1X10 ⁻³	3	1	0	0	3	1	0	0
1X10 ⁻⁴	3	0	0	0	3	0	0	0
1X10 ⁻⁵	2	0	0	0	3	0	0	0
NMP	>2400	500	<3	4	>2400	500	4	15

Tabla 5.2.4 Resultados de las pruebas con caldo lauril sulfato obtenidos en la primera evaluación de la mejor concentración de plata

Dilución	24 horas				48 horas			
	Agua tratada	0.1	1	10	Agua tratada	0.1	1	10
1X10 ⁻¹	3	3	0	2	3	3	0	2
1X10 ⁻²	3	1	0	0	3	1	0	1
1X10 ⁻³	3	1	0	0	3	1	0	0
1X10 ⁻⁴	3	0	0	0	3	0	0	0
1X10 ⁻⁵	1	0	0	0	1	0	0	0
NMP	>2400	70	<3	9	>2400	70	<3	15

Se puede observar que los mejores resultados se obtienen empleando la muestra de AgTiO₂ al 1%w de plata.

En una segunda serie de síntesis, que fue realizada para encontrar una concentración óptima de dióxido de titanio, se evaluaron las muestras con una concentración de plata de 2, 5 y 7%w. Los resultados se registraron en las tablas 5.2.5 y 5.2.6.

Tabla 5.2.6 Resultados de las pruebas con caldo lauril sulfato obtenidos en la segunda evaluación de la mejor concentración de plata.

Dilución	24 horas						48 horas					
	Agua tratada	1%	2%	5%	7%	10%	Agua tratada	1%	2%	5%	7%	10%
1X10 ⁻¹	3	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0
1X10 ⁻²	3	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0
1X10 ⁻³	3	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0
1X10 ⁻⁴	2	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0
1X10 ⁻⁵	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
NMP	>2400	<3	<3	<3	<3	<3	>2400	<3	<3	<3	<3	<3

Tabla 5.2.5 Resultados de las pruebas con caldo lactosado obtenidos en la segunda evaluación de la mejor concentración de plata

Dilución	24 horas						48 horas					
	Agua tratada	1%	2%	5%	7%	10%	Agua tratada	1%	2%	5%	7%	10%
1X10 ⁻¹	3	0	0	0	0	3	3	0	2	2	3	3
1X10 ⁻²	3	0	0	0	0	2	3	0	0	0	0	2
1X10 ⁻³	3	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0
1X10 ⁻⁴	3	0	0	0	0	1	3	0	0	0	0	1
1X10 ⁻⁵	2	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0
NMP	>2400	<3	<3	<3	<3	200	>2400	<3	9	9	23	200

De estas pruebas se puede concluir que existe un efecto sinérgico entre el dióxido de titanio y la plata para la desinfección de agua. El decremento de la capacidad de desinfección del Ag-TiO₂ al aumentar la concentración de plata se puede deber a la reducción del área superficial del material. Es por esto que, a pesar de que la presencia de plata favorece el proceso de desinfección y por ello la muestra al 1%w en plata es mejor que la muestra al 0.1%w, un excedente de plata en el material ocasiona una disminución en su capacidad fotocatalítica. Los resultados obtenidos entran dentro del límite de la NOM 003 para el reúso del agua para contacto directo, excepto para la muestra al 10%w, que solo se permite el reúso del agua para contacto indirecto.

5.2.2 Determinación de la mejor relación de fases del dióxido de titanio

Una vez que se determinó que el Ag-TiO₂ al 1%w de plata sintetizado por SG Mw tuvo un mayor nivel de desinfección, se procedió a evaluar el efecto de la mezcla de fases en la capacidad de desinfección de las aguas residuales. En las Tablas 5.2.7 y 5.2.8 se encuentran los resultados de las pruebas de desinfección para las muestras con diferentes relaciones de fases anatasa/rutilo.

Tabla 5.2.7 Resultados de las pruebas con caldo lactosado obtenidos en la evaluación de la mejor relación de fases.

Dilución	24 horas				48 horas			
	Agua tratada	550°C	650°C	700°C	Agua tratada	550°C	650°C	700°C
1X10 ⁻¹	3	1	3	3	3	3	3	3
1X10 ⁻²	3	0	0	3	3	0	0	3
1X10 ⁻³	1	0	0	0	1	0	0	0
1X10 ⁻⁴	0	0	0	0	0	0	0	0
1X10 ⁻⁵	0	0	0	0	0	0	0	0
NMP	460	4	23	240	460	23	23	240

Tabla 5.2.8 Resultados de las pruebas con caldo lauril sulfato obtenidos en la evaluación de la mejor relación de fases.

Dilución	24 horas				48 horas			
	Agua tratada	550°C	650°C	700°C	Agua tratada	550°C	650°C	700°C
1X10 ⁻¹	3	0	0	0	3	0	0	0
1X10 ⁻²	1	0	0	0	1	0	0	0
1X10 ⁻³	1	0	0	0	1	0	0	0
1X10 ⁻⁴	0	0	0	0	0	0	0	0
1X10 ⁻⁵	0	0	0	0	0	0	0	0
NMP	75	<3	<3	<3	75	<3	<3	<3

Los resultados obtenidos en el medio de caldo lauril sulfato no muestra diferencia alguna; pero en el caldo lactosado se presenta una diferencia entre la muestra a 700°C con las de 650 y 550°C.

Con estos resultados se pueden ver dos efectos en contra de la muestra calcinada a 650°C: a) debido a que el tamaño de grano obtenido es mayor comparado con la muestra calcinada a 550°C, se espera una reducción de su capacidad fotocatalítica; b) por otro lado, la presencia de rutilo en el material fotocatalítico permitió la retención de los electrones disminuyendo con ello la velocidad de recombinación del par electrón-hueco, e incrementando con esto la probabilidad de que se lleven a cabo la series de reacciones fotocatalíticas.

A pesar de presentar el mismo nivel de desinfección entre las muestras a 650°C y 550°C, es preferible usar la segunda muestra ya que es innecesario el gasto extra de energía durante la calcinación.

Se concluye que, a pesar que en otras aplicaciones se ve favorecido tener una mezcla de fases en el material, la muestra con 100% anatasa es la mejor opción para su uso en la desinfección de aguas residuales mediante la fotocatalisis solar.

5.2.3 Determinación de la carga del catalizador

Una vez que se determinaron las mejores condiciones para sintetizar el Ag-TiO₂, se procedió a determinar la carga del catalizador por litro de agua a desinfectar. En la primera evaluación se compararon cargas de 0.05, 0.3, 0.5 y 0.9 g/L. En las Tablas 5.2.9 y 5.2.10 se reportan los resultados de las pruebas biológicas para las muestras con diferente carga de catalizador.

Tabla 5.2.9 Resultados de las pruebas con caldo lactosado obtenidos en la primera evaluación de carga del catalizador.

Dilución	24 horas					48 horas				
	Agua tratada	0.05 g/L	0.3 g/L	0.5 g/L	0.9 g/L	Agua tratada	0.05 g/L	0.3 g/L	0.5 g/L	0.9 g/L
1X10 ⁻¹	3	1	3	2	2	3	2	3	3	3
1X10 ⁻²	2	0	0	0	1	3	1	1	0	2
1X10 ⁻³	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1X10 ⁻⁴	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1X10 ⁻⁵	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NMP	150	3	23	9	15	460	15	43	23	93

Tabla 5.2.10. Resultados de las pruebas con caldo lauril sulfato obtenidos en la primera evaluación de carga del catalizador.

Dilución	24 horas					48 horas				
	Agua tratada	0.05 g/L	0.3 g/L	0.5 g/L	0.9 g/L	Agua tratada	0.05 g/L	0.3 g/L	0.5 g/L	0.9 g/L
1X10 ⁻¹	3	0	0	0	0	3	0	0	0	0
1X10 ⁻²	1	0	0	0	0	3	0	0	0	0
1X10 ⁻³	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1X10 ⁻⁴	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1X10 ⁻⁵	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NMP	75	<3	<3	<3	<3	460	<3	<3	<3	<3

Se encontró que los mejores resultados se encontraban entre 0.05 y 0.5 g/L, en un rango de 15 a 23 como número más probable en el caldo lactosado; mientras que en el lauril sulfato se obtuvo un número más probable menor a 3 para todas las muestras.

Debido a la falta de linealidad en los resultados obtenidos, se realizó una segunda serie de pruebas, incorporando cargas con valores intermedios a los mejores resultados anteriores. También se realizó una prueba de desinfección con carga cero o sin catalizador (fotólisis), para corroborar que el efecto del sol no es suficiente para realizar la desinfección. Los resultados obtenidos se encuentran en las tablas 5.2.11 y 5.2.12.

Tabla 5.2.11 Resultados de las pruebas con caldo lactosado obtenidos en la segunda evaluación de carga del catalizador.

Dilución	24 horas						48 horas					
	Agua tratada	0 g/L	0.05 g/L	0.1 g/L	0.2 g/L	0.3 g/L	Agua tratada	0 g/L	0.05 g/L	0.1 g/L	0.2 g/L	0.3 g/L
1X10 ⁻¹	3	3	3	2	2	2	3	3	3	2	2	2
1X10 ⁻²	2	1	0	1	0	0	3	2	0	1	0	0
1X10 ⁻³	1	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0
NMP	150	43	23	15	9	9	>1100	93	23	15	9	9

Tabla 5.2.12 Resultados de las pruebas con caldo lauril sulfato obtenidos en la segunda evaluación de carga del catalizador.

Dilución	24 horas						48 horas					
	Agua tratada	0 g/L	0.05 g/L	0.1 g/L	0.2 g/L	0.3 g/L	Agua tratada	0 g/L	0.05 g/L	0.1 g/L	0.2 g/L	0.3 g/L
1X10 ⁻¹	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
1X10 ⁻²	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1X10 ⁻³	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NMP	3	<3	<3	<3	<3	<3	3	<3	<3	<3	<3	<3

Los mejores resultados obtenidos fueron de las muestras con 0.2 y 0.3 %/L. consiguiendo un número más probable de 9 empleando caldo lactosado, y un número más probable menor a 3 en todas las muestras empleando caldo lauril

sulfato. De acuerdo a la NOM 003, el reúso del agua obtenida puede emplearse en contacto directo.

La carga de catalizador ideal para la desinfección de aguas residuales mediante fotocatalisis solar y empleando Ag-TiO_2 , es de 0.2 g/L; ya que se logra el mismo nivel de desinfección que al emplear una carga de 0.3 g/L, pero es necesario menor cantidad de catalizador. A partir de este resultado, se generan dos puntos de análisis:

- Una carga de catalizador inferior a esta no será suficiente para generar los radicales para el proceso fotocatalítico, o bien, no tendrá la plata suficiente para romper las membranas bacterianas a la misma velocidad que la carga ideal.
- Al haber mayor cantidad de catalizador es posible que haya un obstrucción con el medio ya sea que el oxígeno o que los fotones sean dispersado y no lleguen a todas las partículas del catalizador. También es posible que el catalizador no se disperse lo suficiente y termine agrupándose, generando aglomerados con una menor relación área superficial/volumen. Esto explica él porque no se mantiene constante el mismo nivel de desinfección a partir de la carga ideal de catalizador.

Se puede concluir que los resultados de las diferentes cargas de catalizador no son lineales debido a la intervención de diferentes factores para realizar la desinfección. Se confirmó que la fotólisis no es suficiente para realizar la desinfección del agua tratada y que la carga ideal de catalizador para este tipo de procesos es de 0.2 g/L.

CAPITULO VI. CONCLUSIONES

Durante el proyecto fue posible obtener resultados que contribuyeron para determinar que la hipótesis (Capítulo 3) es verdadera; y se llevó a cabo el cumplimiento del objetivo general y los objetivos específicos. Por esto, se concluye lo siguiente:

Fue posible sintetizar mediante el método sol gel y sol gel asistido por microondas nanopartículas de TiO_2 dopadas con plata para su aplicación en fotocatalisis solar, empleándose para la desinfección de aguas residuales

Se realizó a cabo la síntesis del material empleando diferentes concentraciones de plata, se evaluó el efecto del microondas en la síntesis y se varió la relación de fases anatasa/rutilo al modificar la temperatura de calcinación.

Se realizó la caracterización de las diferentes muestras sintetizadas.

Mediante TEM se comprobó que se obtuvo un material nanoparticulado, con un diámetro menor a 50 nm, presentando una morfología esférica y cúbica.

Con la caracterización por BET se determinó que el área superficial obtenida fue desfavorable, ya que se obtuvieron valores por debajo del 50% del área superficial obtenida en el TiO_2 sintetizado por la misma técnica; este efecto se atribuyó a la plata.

Se determinó el valor del band gap mediante espectrofotometría UV-VIS, determinando que el efecto del microondas favoreció la incorporación de la plata a la estructura del TiO_2 y con ello se alcanzó un menor valor del band gap de 2.66 eV para la muestra de Ag-TiO_2 SG Mw a 10 %w.

Mediante la caracterización por XRD se confirmó la presencia de la fase anatasa en las muestras sintetizadas. Se obtuvieron tamaños de grano entre 25-13 nm para las muestras sintetizadas por SG y 13-14 nm para las muestras sintetizadas por SG Mw. Se determinó el porcentaje de rutilo en las muestras que presentaban mezcla de fases del TiO_2 , alcanzando un valor máximo de 67.204% para la muestra calcinada a 700°C. Se calcularon los parámetros de red y con ello se determinó que

la plata se encontraba dentro de la red del TiO_2 , y que el efecto del microondas favorecía la incorporación de la plata.

Con la espectroscopía Raman se confirmó la presencia de la fase anatasa en el material y se confirmó que la presencia de plata podía disminuir la cristalinidad del TiO_2 .

La caracterización por XPS permitió confirmar la presencia de plata en las muestras de Ag- TiO_2 por SG Mw a 1 y 10%w; presentándose como Ag_2O y Ag_2O_3 respectivamente. También se confirmó la presencia del TiO_2 con una mezcla de Ti_2O_3 para todas las muestras evaluadas por esta técnica.

En base a las pruebas biológicas para medir la desinfección se aguas residuales se determinó que el mejor fotocatalizador de Ag- TiO_2 presenta una concentración de plata del 1%w, el dióxido de titanio se encuentra en fase anatasa y la síntesis se llevó a cabo por sol-gel asistido por microondas. Se logró una alta desinfección, disminuyendo de un valor de >2400 NMP del agua residual, a un valor de < 3 NMP; logrando una desinfección mayor al 99%. Este resultado, de acuerdo a la NOM 003, permite la reutilización del agua para contacto directo.

Se determinó la carga de catalizador a por litro de agua a desinfectar; siendo de 0.2g/L el valor óptimo; una cantidad menor a esta no será capaz de producir la cantidad suficiente de radicales para ocasionar la desinfección del agua, y una cantidad mayor a esta puede ocasionar problemas de aglomeración del catalizador y dispersión de la luz.

Perspectivas a futuro

El empleo de fotocatalizadores a base de Ag-TiO₂ sintetizados por el método sol-gel y asistido por microondas representa una buena opción para los procesos de desinfección de aguas residuales y con ello poder emplear el agua para su reuso en actividades de contacto directo.

A pesar de los buenos resultados obtenidos, el método de síntesis para producir el dióxido de titanio no es tan accesible por el costo del precursor de titanio. Por ello sería conveniente el empleo de otra ruta de síntesis que sea menos costoso y permita obtener las mismas propiedades que este fotocatalizador.

Futuras líneas de investigación

- Obtener un alcóxido metálico precursor del TiO₂ que sea económico.
- Modificar el método de síntesis del material para obtenerlo de manera más económica y mismas propiedades
- Sintetizar el material en forma de estructuras core-shell empleando núcleos de magnetita y corazas de dióxido de titanio, con la finalidad de facilitar su manipulación durante la fotocatalisis y extraerlo de manera más sencilla.

Referencias

1. Sun, W., C. Xia, et al. "Application of modified water quality indices as indicators to assess the spatial and temporal trends of water quality in the Dongjiang River." Ecological Indicators **66**: 306-312..
2. Lyubimova, T., A. Lepikhin, et al. "The risk of river pollution due to washout from contaminated floodplain water bodies during periods of high magnitude floods." Journal of Hydrology **534**: 579-589.
3. Simate, G. S., S. E. Iyuke, et al. "Human health effects of residual carbon nanotubes and traditional water treatment chemicals in drinking water." Environment International **39**(1): 38-49.
4. Culbertson, C.W., Huntington, T.G., Stoeckel, D.M., Caldwell, J.M., and O'Donnell, Cara, 2014, Water quality and sources of fecal coliform bacteria in the Meduxnekeag River, Houlton, Maine: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2013–5144, 31 p.
5. Gruber JS, Ercumen A, Colford JM Jr (2014) Coliform Bacteria as Indicators of Diarrheal Risk in Household Drinking Water: Systematic Review and MetaAnalysis. PLoS ONE 9(9): e107429. doi:10.1371/journal.pone.0107429
6. Colclasure, V. J., T. J. Soderquist, et al. "Coliform bacteria, fabrics, and the environment." American Journal of Infection Control **43**(2): 154-158.
7. J. Glynn Henry, Gary W. Heinke. (1999). Ingeniería Ambiental. México: Pearson education.
8. M. Cohl, L. Lazar, I. Cretescu, I. B. (2015). "Trihalomethanes Issues Drinking Water After Chlorination Treatment" REV. CHIM. (Bucharest) 66 N° 9: 1282-1287.
9. Mahmoudi A, Shafahee HA, Roudbari AA. The effects of water ozonation on disinfection by-product formation. Int J Health Stud 2015; 1(1):32-35.
10. Rodriguez, R. A., S. Bounty, et al. "Photoreactivation of bacteriophages after UV disinfection: Role of genome structure and impacts of UV source." Water Research **55**: 143-149.

11. Oh, B.-T., Y.-S. Seo, et al. "Oxidative degradation of endotoxin by advanced oxidation process (O₃/H₂O₂ & UV/H₂O₂)." *Journal of Hazardous Materials* 279: 105-110.
12. Helali, S., M. I. Polo-López, et al. "Solar photocatalysis: A green technology for E. coli contaminated water disinfection. Effect of concentration and different types of suspended catalyst." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 276: 31-40.
13. Dragan N., Crisan M. (2014). The effect of Co dopant on TiO₂ structure of sol-gel nanopowders used as photocatalysts. *Ceramics International*, 40, 1-2.
14. Davood G., Sayyid K. (2015). Chapter 1 – Introduction to Nanotechnology, Nanomechanics, Micromechanics, and Nanofluid. In *Application of Nonlinear Systems in Nanomechanics and Nanofluids*(1-11). Elsevier: William Andrew.
15. Said E., Firoozeh D, Hassan R.. (2015). Chapter 2 From Nanotechnology to Nanoengineering. In *Nanotechnology for Chemical Engineers*(79-81). Singapore: Springer.
16. Roco, M. C. NBIC. Handbook of Science and Technology Convergence. S. W. Bainbridge and C. M. Roco. Cham, Springer International Publishing: 1-14.
17. Mei, L., Z. Zhang, et al. "Pharmaceutical nanotechnology for oral delivery of anticancer drugs." Advanced Drug Delivery Reviews **65**(6): 880-890.
18. Rao, N. V., M. Rajasekhar, et al. "The Future of Civil Engineering with the Influence and Impact of Nanotechnology on Properties of Materials." Procedia Materials Science **10**: 111-115.
19. Verma, M. L., C. J. Barrow, et al. "Nanobiotechnology as a novel paradigm for enzyme immobilisation and stabilisation with potential applications in biodiesel production." Applied Microbiology and Biotechnology **97**(1): 23-39.
20. Cabrera, C.I., Hernández, L., Rimada, J.C., Courel, M., Nanotecnología para la energía fotovoltaica, *Revista Mexicana de Física* 2013, 59 (Octubre-)
21. Guangyuan Zheng, Yi Cui, Erdem Karabulut, Lars Wågberg, Hongli Zhu and Liangbing Hu (2013). Nanostructured paper for flexible energy and electronic devices. *MRS Bulletin*, 38, pp 320-325. doi:10.1557/mrs.2013.59.

22. Choi, D.-H., A. Dudo, et al. U.S. News Coverage of Neuroscience Nanotechnology: How U.S. Newspapers Have Covered Neuroscience Nanotechnology During the Last Decade. Nanotechnology, the Brain, and the Future. A. S. Hays, S. J. Robert, A. C. Miller and I. Bennett. Dordrecht, Springer Netherlands: 67-78.
23. Ngô, C. and M. H. Van de Voorde Nanotechnology for the Textile Industry. Nanotechnology in a Nutshell: From Simple to Complex Systems. Paris, Atlantis Press: 321-329.
24. Coles, D. and L. J. Frewer "Nanotechnology applied to European food production -A review of ethical and regulatory issues." Trends in Food Science & Technology **34**(1): 32-43.
25. Amarnath, C. A., S. S. Nanda, et al. "Nanohybridization of Low-Dimensional Nanomaterials: Synthesis, Classification, and Application." Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **38**(1): 1-56.
26. Nath, D. and P. Banerjee "Green nanotechnology-A new hope for medical biology." Environmental Toxicology and Pharmacology **36**(3): 997-1014.
27. Tiwari, J. N., R. N. Tiwari, et al. "Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices." Progress in Materials Science **57**(4): 724-803.
28. A. Nikam, M. Ratnaparkhiand, S. Chaudhari (2014) "Nanoparticles – an overview" International Journal of Research and Development in Pharmacy and Life Sciences, Vol. 3 (5) pp 1121-1127.
29. Kango, S., S. Kalia, et al. "Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites-A review." Progress in Polymer Science **38**(8): 1232-1261.
30. Strambeanu, N., L. Demetrovici, et al. Nanoparticles: Definition, Classification and General Physical Properties. Nanoparticles' Promises and Risks: Characterization, Manipulation, and Potential Hazards to Humanity and the Environment. M. Lungu, A. Neculae, M. Bunoiu and C. Biris. Cham, Springer International Publishing: 3-8.

31. Biswas, A., I. S. Bayer, et al. "Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects." Advances in Colloid and Interface Science **170**(1-2): 2-27.
32. E. González, A. Bonfond, M. Barrado, A.M. Casado Barrasa, J.M. Asua, J.R. Leiza, Photoactive Self-cleaning Polymer Coatings by TiO₂ nanoparticle Pickering Miniemulsion Polymerization, *Chemical Engineering Journal* (2015).
33. Marina Baccarin, Bruno C. Janegitz, Rodrigo Bert'e, Fernando Campanha Vicentini, Craig E. Banks, nd Valtencir Zucolotto Orlando Fatibello-Filho, Direct electrochemistry of hemoglobin and biosensing for hydrogen peroxide using a film containing silver nanoparticles and poly(amidoamine) dendrimer, *Materials Science & Engineering C* (2015).
34. Zhijie Li, Yanwu Huang, Shouchao Zhang, Weimei Chen, Zhong Kuang, Dongyi Ao, Wei Liu, Yongqing Fu, A fast response and recovery H₂S gas sensor based on x₂₅₁-Fe₂O₃ nanoparticles with ppb level detection limit, *Journal of Hazardous Materials* (2015).
35. I. Rosenberger, A. Strauss, S. Dobiasch, C. Weis, S. Szanyi, L. Gil-Iceta, E. Alonso, M. González Esparza, V. Gómez-Vallejo, B. Szczupak, S. Plaza-García, S. Mirzaei, L.L. Israel, S. Bianchessi, E. Scanziani, J.-P. Lellouche, P. Knoll, J. Werner, K. Felix, L. Grenacher, T. Reese, J. Kreuter, M. Jiménez-González, Targeted diagnostic magnetic nanoparticles for medical imaging of pancreatic cancer, *Journal of Controlled Release* (2015).
36. Du X-J, Wang J-L, Liu W-W, Yang J-X, Sun C-Y, Sun R, Li H-J, Shen S, Luo Y-L, Ye X-D, Zhu Y-H, Yang X-Z, Wang J, Regulating the Surface Poly(ethylene glycol) Density of Polymeric Nanoparticles and Evaluating its Role in Drug Delivery In Vivo, *Biomaterials* (2015).
37. Xie, X., Shen, J., Cheng, L., Li, Y., Pu, Y., Effects of nano-particles strengthening activating flux on the microstructures and mechanical properties of TIG welded AZ31 magnesium alloy joints, *Materials and Design* (2015)

38. Kowalska, E., K. Yoshiiri, et al. "Hybrid photocatalysts composed of titania modified with plasmonic nanoparticles and ruthenium complexes for decomposition of organic compounds." *Applied Catalysis B: Environmental* 178: 133-143.
39. Yu, H.-W., T. Anumol, et al. "On-line sensor monitoring for chemical contaminant attenuation during UV/H₂O₂ advanced oxidation process." *Water Research* 81: 250-260.
40. Q. Rosendo López Gonzáles. Fotodegradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa empleando fotocatalizadores de TiO₂ modificados con metales de transición. UAM (2011). P. 25.
41. Y. Weng, F Wang. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Elsevier (1993). Pp 713-718.
42. R. Portela Rodríguez. Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A. USC. Pp 22-28
43. Reinoso p. (2009). "Degradación de Resorcinol por fotocatalisis heterogénea mediada por TiO₂ y H₂O₂", Escuela de Tecnología Química Pereira. Pp 26-28
44. Wang, H., L. Zhang, et al. "Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances." *Chemical Society Reviews* 43(15): 5234-5244.
45. K. Seeger (2013) Semiconductor Physics. Springer-Verlag Wien GmbH. Pp 1-3
46. Wang, Q., X. Wang, et al. "Influence of Ag-Au microstructure on the photoelectrocatalytic performance of TiO₂ nanotube array photocatalysts." *Journal of Colloid and Interface Science* 463: 308-316.
47. Pan, H. "Principles on design and fabrication of nanomaterials as photocatalysts for water-splitting." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 57: 584-601.
48. Islam, S., N. Bidin, et al. "Sol-gel based phenolphthalein encapsulated heterogeneous silica-titania optochemical pH nanosensor." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 34: 258-268.

49. Iosif Tantis, Maria Vittoria Dozzi, Luca Giacomo Bettini, Gian Luca Chiarello, Vassilios Dracopoulos, Elena Selli, Panagiotis Lianos, Highly functional titania nanoparticles produced by flame spray pyrolysis. Photoelectrochemical and solar cell applications, *Applied Catalysis B, Environmental*
50. Wang, Y., J. Wu, et al. "Effective balance of antireflection and self-cleaning properties via hollow silica nanospheres-based surface coated with scattered titania nanoparticles." *Solar Energy* **122**: 763-772.
51. Chen, X., K. Cai, et al. "Fabrication of selenium-deposited and chitosan-coated titania nanotubes with anticancer and antibacterial properties." *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **103**: 149-157.
52. Ahmadi, S., I. Mohammadi, et al. "Hydroxyapatite based and anodic Titania nanotube biocomposite coatings: Fabrication, characterization and electrochemical behavior." *Surface and Coatings Technology* **287**: 67-75.
53. Hu, A., R. Liang, et al. "Enhanced photocatalytic degradation of dyes by TiO₂ nanobelts with hierarchical structures." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **256**: 7-15.
54. Erjavec, B. t., P. Hudoklin, et al. "Glass fiber-supported TiO₂ photocatalyst: Efficient mineralization and removal of toxicity/estrogenicity of bisphenol A and its analogs." *Applied Catalysis B: Environmental* **183**: 149-158.
55. N. Dragan, Crisan M. The effect of Co dopan ton TiO₂ structure of sol-gel nanopowders used as photocatalysts. *Ceramics International* (2014). Pp. 1-2.
56. M. Xu, Y. Gao, E. . Moreno, M. Kunst, et al. "Photocatalytic Activity of Bulk TiO₂ Anatase and Rutile Single Crystals Using Infrared Absorption Spectroscopy" *Physical Review Letters* PRL106
57. G. Sauthier (2012). Preparación y caracterización de capas delgadas y estructuras de óxido de titanio para aplicaciones fotocatalíticas activadas mediante radiación UV o visible; Universidad Autónoma de Barcelona. Pp 10-11

58. Zhang, J., P. Zhou, et al. "New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂." *Physical Chemistry Chemical Physics* 16(38): 20382-20386.
59. D. Zavaleta (2009). *Desarrollo de cerámicos nanoestructurados de TiO₂ dopados con Pd y Pt por Sol Gel y su evaluación fotocatalítica en la degradación de 4-clorofenol*. Instituto Politécnico Nacional: México. Pp 24-26
60. Luttrell, T., S. Halpegamage, et al. "Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films." *Scientific Reports* 4: 4043.
61. M. Hassan, Y. Zhao, B. Xie, Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development, *Chemical Engineering Journal* (2015)
62. Scanlon, D. O., C. W. Dunnill, et al. "Band alignment of rutile and anatase TiO₂." *Nat Mater* 12(9): 798-801.
63. X. Chen, S. Mao (2007). *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*. *Chem Rev* 107: 2891-2959
64. Chen, D., S. Chen, et al. "Synergetic effects of W⁶⁺ doping and Au modification on the photocatalytic performance of mesoporous TiO₂ clusters." *Advanced Powder Technology* 26(6): 1590-1596.
65. Afshar, S., H. Samari Jahromi, et al. "Degradation of malachite green oxalate by UV and visible lights irradiation using nanophotocatalyst." *Scientia Iranica* 18(3): 772-779.
66. Jiao, J., J. Tang, et al. "Plasmonic silver nanoparticles matched with vertically aligned nitrogen-doped titanium dioxide nanotube arrays for enhanced photoelectrochemical activity." *Journal of Power Sources* 274: 464-470.
67. Noor Aman, N.N. Das, T. Mishra, Effect of N-doping on Visible Light Activity of TiO₂-SiO₂ Mixed Oxide Photocatalysts, *Journal of Environmental Chemical Engineering*
68. Cheng, X., X. Yu, et al. "Enhanced Photocatalytic Activity of Nitrogen Doped TiO₂ Anatase Nano-Particle under Simulated Sunlight Irradiation." *Energy Procedia* 16, Part A: 598-605.

69. Park, E. J., B. Jeong, et al. "Synergetic effects of hydrophilic surface modification and N-doping for visible light response on photocatalytic activity of TiO₂." *Current Applied Physics* 14(3): 300-305.
70. Zaleska A. (2008). "Doped-TiO₂: A Review" *Recent Patents on Engineering* 2: 157-164
71. A. Nuñez, Nilda V. Nanopartículas de plata como microbicidas: actividad y mecanismos de acción contra la infección por el virus de inmunodeficiencia humana (VIH) y diferentes bacterias resistentes a antibióticos. Universidad Autónoma de Nuevo León (2010). P 12
72. Tolaymat, T. M., A. M. El Badawy, et al. "An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers." *Science of The Total Environment* 408(5): 999-1006.
73. Prabhu, S. and E. K. Poulouse "Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects." *International Nano Letters* 2(1): 1-10.
74. Wu, W.-Q., B.-X. Lei, et al. "Hydrothermal Fabrication of Hierarchically Anatase TiO₂ Nanowire arrays on FTO Glass for Dye-sensitized Solar Cells." *Scientific Reports* 3: 1352.
75. Karunakaran, C. and P. Gomathisankar "Solvothermal Synthesis of CeO₂-TiO₂ Nanocomposite for Visible Light Photocatalytic Detoxification of Cyanide." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 1(12): 1555-1563.
76. Yu, C., Q. Shu, et al. "A sonochemical route to fabricate the novel porous F, Ce-codoped TiO₂ photocatalyst with efficient photocatalytic performance." *Journal of Porous Materials* 19(5): 903-911.
77. E. Bet-moushoul, Y. Mansourpanah, Kh. Farhadi, M. Tabatabaei, TiO₂ nanocomposite based polymeric membranes: a review on performance improvement for various applications in chemical engineering processes, *Chemical Engineering Journal* (2015)

78. Piszczek, P., Ā. Muchewicz, et al. "CVD of TiO₂ and TiO₂/Ag antimicrobial layers: Deposition from the hexanuclear μoxo Ti(IV) complex as a precursor, and the characterization." Surface and Coatings Technology **222**: 38-43.
79. J. Noh, M. Yi, S. Hwang, K.M. Im, T. Yu, J. Kim, A facile synthesis of rutile-rich titanium oxide nanoparticles using reverse micelle method and their photocatalytic applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2015)
80. Răileanu, M., M. Crișan, et al. "The Influence of Ni Dopant on the Structure and Photocatalytic Properties of Sol-Gel TiO₂ Nanopowders." *Water, Air, & Soil Pollution* 224(11): 1-10.
81. M. Ramírez, R. Hurache, G. Acosta, G. Hernández (2010). Estado del arte del proceso sol-gel en México, UNAM Espacio del divulgador; México. Pp 183-186.
82. Atkins (2008). *Química Inorgánica 4ta Edición*. Mc Graw Hill; México. Pp 616
83. Ciriminna, R., A. Fidalgo, et al. "The Sol-Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications." *Chemical Reviews* 113(8): 6592-6620.
84. Kacem, M., V. r. Bru-Adan, et al. "Inactivation of Escherichia coli by TiO₂-mediated photocatalysis evaluated by a culture method and viability-qPCR." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **317**: 81-87.
85. Etacheri, V., G. Michlits, et al. "A Highly Efficient TiO₂-xCx Nano-heterojunction Photocatalyst for Visible Light Induced Antibacterial Applications." ACS Applied Materials & Interfaces **5**(5): 1663-1672.
86. Liu, W., P. Su, et al. "Antibacterial and osteogenic stem cell differentiation properties of photoinduced TiO₂ nanoparticle-decorated TiO₂ nanotubes." Nanomedicine **10**(5): 713-723.
87. T. Verdier, M. Coutand, A. Bertron, C. Roques (2014). "Antibacterial Activity of TiO₂ Photocatalyst Alone or in Coatings on E. coli: The Influence of Methodological Aspects", *Coatings* 4; 670-682.
88. T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake (1985). Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiology Letters* 29. Pp211-214

89. M. Ratova, A. Mills. Antimicrobial titania-based photocatalytic extruded plastic films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Elsevier (2014). P 159
90. U. Joost, K. Juganson, M. Visnapuu, M. Mortimer, A. Kahru, E. Nõmmiste, U. Joost, V. Kisand, A. Ivask, Photocatalytic antibacterial activity of nano-TiO₂ (anatase)-based thin films: effects on *Escherichia coli* cells and fatty acids, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* (2014).
91. Pérez-Sánchez, L., A. Rodríguez-Méndez, et al. Water Recycling in Biosystems for Food Production. *Biosystems Engineering: Biofactories for Food Production in the Century XXI*. R. Guevara-Gonzalez and I. Torres-Pacheco. Cham, Springer International Publishing: 77-97.
92. Kuo, D.-H., W.-T. Hsu, et al. "From the fluorescent lamp-induced bactericidal performance of sputtered Ag/TiO₂ films to re-explore the photocatalytic mechanism." *Applied Catalysis B: Environmental* 184: 191-200.
93. Peter, A., L. Mihaly-Cozmuta, et al. "Changes in the microbiological and chemical characteristics of white bread during storage in paper packages modified with Ag/TiO-SiO₂, Ag/N-TiO₂ or Au/TiO₂." *Food Chemistry* 197, Part A: 790-798.
94. Zhang, L., Z. Wu, et al. "Preparation of magnetic Fe₃O₄/TiO₂/Ag composite microspheres with enhanced photocatalytic activity." *Solid State Sciences* 52: 42-48.
95. Lu, Q., Z. Lu, et al. "Photocatalytic Synthesis and Photovoltaic Application of Ag-TiO₂ Nanorod Composites." *Nano Letters* 13(11): 5698-5702.
96. Bilecka, I. and M. Niederberger "Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis." *Nanoscale* 2(8): 1358-1374.
97. Jaimy, K. B., K. Vidya, et al. "Dopant-free anatase titanium dioxide as visible-light catalyst: Facile sol-gel microwave approach." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3(2): 1277-1286.
98. Tongon, W., C. Chawengkijwanich, et al. "Visible light responsive Ag/TiO₂/MCM-41 nanocomposite films synthesized by a microwave assisted sol-gel technique." *Superlattices and Microstructures* 69: 108-121.

99. Kaneva, N., I. Stambolova, et al. Microwave-assisted and conventional sol-gel preparation of photocatalytically active ZnO/TiO₂/glass multilayers. *Open Chemistry*. 11: 1055.
100. Y.J. Acosta-silva, R. Nava, V. Hernandez-morales, s.a. Macias-Sanchez, M.L. Gomez-Herrera, B. Pawelec. Methylene blue photodegradation over titania-decorated sba-15. *Applied catalysis B: Environmental*. Volume 110, (2011) Pp 108-117
101. "Shen, J., Y. Li, et al. "On the Kubelka-Munk absorption coefficient." *Dyes and Pigments* 127: 187-188.
102. Nakata, K. and A. Fujishima "TiO₂ photocatalysis: Design and applications." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13(3): 169-189.
103. Zhao, X. S. and G. Q. Lu (1998). "Modification of MCM-41 by Surface Silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study." *The Journal of Physical Chemistry B* 102(9): 1556-1561.
104. K. Esquivel, R. Nava, A. Zamudio-Méndez, M.V. González, O.E. Jaime-Acuña, L. Escobar-Alarcón, J.M. Peralta-Hernández, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, Microwave-assisted synthesis of (S)Fe/TiO₂ systems: Effects of synthesis conditions and dopant concentration on photoactivity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 140–141 (2013).
105. Bumajdad, A., M. Madkour, et al. "Nanostructured mesoporous Au/TiO₂ for photocatalytic degradation of a textile dye: the effect of size similarity of the deposited Au with that of TiO₂ pores." *Journal of Materials Science* **49**(4): 1743-1754.
106. Amy A. Gribb, Jillian F. Banfield. "Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂" *American Mineralogist*. Volume 82, Issue 7-8, Pages 717–728, ISSN (Online) 1945-3027, ISSN (Print) 0003-004X, November 2015.
107. Esquivel, K., M. G. García J, et al. "Titanium dioxide doped with transition metals (M x Ti_{1-x} O₂, M: Ni, Co): synthesis and characterization

for its potential application as photoanode." *Journal of Nanoparticle Research* 13(8): 3313-3325.27. síntesis del material.

108. Tian, F., Y. Zhang, et al. "Raman Spectroscopy: A New Approach to Measure the Percentage of Anatase TiO₂ Exposed (001) Facets." *The Journal of Physical Chemistry C* 116(13): 7515-7519.

ANEXOS

Capítulo 3 del libro “Biosystems Engineering: Biofactories for Food Production in the Century XXI” ISBN: 978-3-319-03879-7/978-3-319-03880-3; Springer.

Chapter 3 Water Recycling in Biosystems for Food Production

L. Pérez-Sánchez, A. Rodríguez-Méndez, I. Montañar-Reyes,
R. Trejo-Hernández, M. Mayorga-Garay, A. C. Montoya-Izarraga,
L. M. Macías-Simano, B. Reséndiz-Luján,
J. Alberto Rodríguez-Morales, Eduardo A. Elizalde-Peña
and K. Esquivel-Escalante

Contents

3.1	Introduction.....	77
3.2	Experimental Conditions.....	83
3.2.1	Wastewater Treatment Plant.....	83
3.2.2	Solar Photoacalys Distillation.....	84
3.2.3	Meal Removal.....	85
3.3	Results.....	86
3.3.1	Physicochemical Characteristics of the Wastewater.....	86
3.3.2	Distillation.....	87
3.3.3	Meal Removal.....	90
3.4	Conclusion.....	94
	References.....	95

3.1 Introduction

Nowadays, experts are discussing the issue of water taking into account the Declaration of Dublin, in which the topic of water is treated like a sustainable issue. This declaration was presented in 1992. It is a fact that the scarcity and

L. Pérez-Sánchez · I. Montañar-Reyes
Universidad Tecnológica de Coahuila, Carretera Santa Bárbara-Coroneo, Km. 11.2,
Coahuila, Querétaro, México
A. Rodríguez-Méndez · R. Trejo-Hernández · M. Mayorga-Garay · J. Alberto Rodríguez-
Morales · E. A. Elizalde-Peña · K. Esquivel-Escalante (✉)
Facultad de Ingeniería, U/AQ, Centro de las Campañas, 76000 Santiago de Querétaro,
Querétaro, México
e-mail: karen_esq_2001@yahoo.com
A. C. Montoya-Izarraga · L. M. Macías-Simano · B. Reséndiz-Luján
Facultad de Química, U/AQ, Cerro de las Campanas, 76000 Santiago de Querétaro,
Querétaro, México

R. Guerrero-González and I. Torres-Pacheco (eds), *Biosystems Engineering:
Biofactories for Food Production in the Century XXI*, DOI: 10.1007/978-3-319-03880-3_3,
© Springer International Publishing Switzerland 2014

77

78

L. Pérez-Sánchez et al.

inadequate use of freshwater are leading us to a nonrational and sustainable development from an ecological point of view (N.R.W.C. Committee 1993; Chapman 2006; Walsh et al. 2006). Health and well-being, food security, and industrialization are other threatened areas, which are affecting ecosystems on which all human beings depend. That is the reason why to secure a future, it is necessary to have an effective management of water and soil resources.

Within the acceptable minimum ethics, it should be noted that the general environment, including water resources in particular, is a heritage of mankind that we have inherited, and that we must protect for future generations. Proper management must certainly rely on the three commonly accepted principles of solidarity, subsidiarity, and participation (F.L. Report 2009).

Solidarity recognizes that all men have equal rights to participate in environmental and water resources; subsidiarity states that can make a lower social group, it is better than form a larger social group. Participation leads to the integration of the different users in the management of the environment and its resources (Sokolov 2002).

In the agro-food industry, there is considerable water consumption due to the different kinds of processes and unit operation in which water is involved (e.g., cleaning, cooling, pasteurizing, etc.). In addition to this, good water quality and quantity are essential for food processing (Bazilian et al. 2011; Casani and Knechtel 2002; Palumbo et al. 1997). On the other hand, large volumes of wastewater are generated as a result of the need to use water in these processes. For instance, in Germany, 30 m³ of wastewater is generated per ton of frozen carrot produced, 1.2 m³ for apple juice, and 4.15 m³ in beer production (Yang et al. 2007). Therefore, wastewater treatment and water management are fundamental concerns to ensure water supply over the years.

Wastewater effluents are continuous when water input and output exists in the different processes for food production. They can be derived from cooling and heating systems (condensers, cooling towers, and boilers) or industry cleaning processes (cleaning-in-place systems for the internal surface of pipes, vessels, process equipment, filters, and other accessories). Discontinuous wastewater effluents can also be generated from intermediate operations such as soaking, raw material cleaning, scalding, etc., and are prone to be the most polluted. Wastewater from the agro-food industry is characterized by high organic content, cleaning agents, salts, and suspended solids. High levels of Biological Oxygen Demand (BOD) and Chemical Oxygen Demand (COD) as well as considerable seasonal changes in flow and composition make their treatment difficult (Todd and Josephson 1996). Costs associated with water are the result of an elevated consumption of high-quality water plus wastewater treatments and the cost of wastewater disposal. Therefore, searching for profitable alternatives becomes necessary in order to minimize consumption, as well as searching for environmentally friendly wastewater treatment strategies, which will be determined by the taxes applied to each effluent (Gray 2005). In the food and beverages industry, effluent charges were the principal factor in inducing water polluters to invest in biological wastewater technologies in the Netherlands (Casani and Knechtel 2002).

This is an essential and determinant factor for the development of new wastewater treatments and establishing their potential markets. An increasing need exists for creating an appropriate tax designed to encourage water treatment and savings.

A reconsideration of traditional irrigation practices is starting and a new appreciation of the advantages of traditional know-how is beginning to appear. However, pressures on irrigating farmers are continuing to require them to increase irrigation efficiency, achieve higher water productivity, and use less water. Yet there is often a lack of assistance for them to develop and adopt improved approaches and techniques appropriate to these changing farming objectives, however keeping farmers' objectives of financial and social nature. In addition, perceptions of an urban society that highly prioritizes environmental preservation for future water allocation are also challenging farmers' attitudes and requiring new approaches.

A new communication model has to be developed that could lead to a better understanding of water use in agriculture and demonstrate why performance improvement must occur within the context of the needs of the society and the objectives of farming (Elizaguivel et al. 2011, 2012; Sánchez et al. 2012). New approaches are required to properly define and account for each item of water use and productivity with water conservation and saving being the primary drivers to achieve higher performance (García-Pérez et al. 2013). From this perspective, the performance concepts need to be differently defined, understood, and applied. In other words, we need a new model in terms of conceptualization of water use performance that can be understood by users, managers, and decision makers alike. This improved conceptualization can then provide a common framework around which actual water use (hopefully monitored water use—debate over words is not very useful if the actual volumes involved are only approximate) can become sustainable for large and small farmers or other users, in all climates and in societies with different degrees of development, utilizing a wide range of technologies (Chan et al. 2009; Kabwar et al. 2012; Muga and Mihelcic 2008; Tomar and Sathar 2011; Travis et al. 2012).

The terms water conservation and water saving are generally associated with the management of water resources under scarcity. However, these terms are often used with different meanings within specific scientific and technical disciplines or in the water user sector considered. Often, both terms are used synonymously. The term water conservation is used here to refer to every policy, managerial measure, or user practice that aims to conserve or preserve the water resource, as well as to combat the degradation of the water resource, including its quality. Differently, the term water saving describes the avoidance of loss of water by limiting or controlling water demand and use for any specific purpose (Muga and Mihelcic 2008; Jin et al. 2013), including the avoidance of wastes and the misuse of water.

In practice, these terms or perspectives are complementary and interrelated. Water conservation plays a major role in rain-fed agriculture and when irrigation is supplemental of rainfall (Chan et al. 2009; Muga and Mihelcic 2008; Wang et al. 2012), but it is essential in all water use systems, often as a means to achieve water saving. Water conservation can play a major role in agricultural and landscape

irrigation considering that predictions for climate change indicate a concentration of rainfall and an increase of its intensity. A coupling of soil and water conservation is then essential to increase water infiltration and storage in the soil profile as well as to control soil evaporation.

Water conservation increases the amount of consumptive use by crops and natural vegetation, sometimes called the green water fraction, and assists in preserving the quality of flows that are often called the blue water, the general good quality environmental water (Rodríguez-García et al. 2011). Water savings usually refer to the blue water fraction. Despite it often not being easy to distinguish between "conservation" and "saving," these terms should not be used synonymously. For example, questions related to preservation and upgrading of water quality are essential in water conservation but are rarely relevant to the usual ideas of water saving. It is arguably a modern tragedy that considerable volumes of the scarce resource can and are being lost or wasted due to lack of clarity of terms used and miscommunication between those involved. This is analyzed in most papers in this issue, with the various authors adopting a variety of approaches. Yet, communication must also apply to specific fields or scales: our main focus in this chapter is water use at the farm scale, or a group of users served by the same system, not basin planning, or water allocation. Therefore, the aim of this chapter is twofold: (1) to demonstrate the confusion of the terms used both between and within disciplines and groups of users, and the resulting potential for poor use of water and (2) to suggest alternative terms that could gain wide acceptance and common usage. Some case study applications are used to illustrate the use of these terms and ideas.

Two important aspects must be analyzed in the field of water: (i) The physicochemical characteristics of water according to the nature and source of the water and (ii) Water as a fact of life. In this regard, considerations of water as life support, clean water and its uses, wastewater and the effects of pollution, and the health considerations of drinking water cannot be ignored (Muga and Mihelcic 2008).

The general principle in wastewater treatment is to remove pollutants from the water by getting them to either settle or float, and then removing this material. Some pollutants are easily removable. Others must be converted to a settleable form before they can be removed. Treatment facilities are designed in stages. Each stage either removes particles from the wastewater or changes dissolved and suspended material to a form that can be removed. A modern wastewater treatment plant (WWTP) may include the following stages: (i) influent, (ii) primary treatment, (iii) secondary treatment, and (iv) tertiary treatment and effluent discharge (Walsh et al. 2006).

In the final stage, the disinfection process has the objective to eliminate all the pathogen agents to prevent plant and human diseases. While most of these microorganisms are not pathogens, pathogens must be assumed to be potentially present. Thus, whenever wastewater effluents are discharged into receiving waters which may be used for water supply, swimming, shell fishing, or if its quality is really good, it can be used in food production, and the reduction of bacterial

numbers to minimize health hazards is a very desirable goal (Abdel-Raouf et al. 2012).

A variety of physical or chemical methods are capable of destroying microorganisms under certain conditions. Physical methods might include, for example, heating to boiling or incineration or irradiation with X-rays or ultraviolet rays. Chemical methods might theoretically include the use of strong acids, alcohols, or a variety of oxidizing chemicals or surface active agents (such as special detergents). However, the treatment of wastewaters for the destruction of pathogens demands the use of practical measures that can be used economically and efficiently at all times on large quantities of wastewaters which have been treated at various degrees (Pablos et al. 2013).

The prevalent use of chlorine has come about because chlorine is an excellent disinfecting chemical and, until recently, has been available at a reasonable cost. However, the rising cost of chlorine coupled with the fact that chlorine even at low concentrations is toxic to fish and other biota, as well as the possibility that potentially harmful chlorinated hydrocarbons may be formed, has made chlorination less favored as the disinfectant of choice in wastewater treatment. As a result, newer technologies are showing promising results, such as the use of nanocatalysts like titanium dioxide (TiO₂) as disinfection agent by the photocatalysis process (Bodaghi et al. 2013; Fang et al. 2013; Hossain et al. 2014; Lin et al. 2013; Liu et al. 2013; Wang and Lim 2013).

Another important process related to wastewater treatment is that of metal removal to obtain the best water quality for reuse in food production (Bonnett et al. 2006; Lalov et al. 2000).

Heavy metal ions and waste dye are two major industrial pollutants, and many methods have been developed to remove them from wastewater (Ahiuwalia and Goyal 2005; Nguyen et al. 2006; Monteguido et al. 2006; Asma et al. 2006). In recent years, various methods including foam flotation, filtration, microbial reduction, chemical oxidation, reverse osmosis, coagulation and flocculation, biological treatments, photo degradation, and adsorption have been developed for treating dye contaminated wastewater. Among these methods, adsorption is known to be a promising technique due to the ease of operation and comparable low cost of application. These processes may be ineffective or extremely expensive, especially when the metals in solution are in the range of 1–100 mg/L (Liu and Lu 2011; Kasnuti et al. 2011).

Heavy metal pollution represents an important environmental problem; environmental contamination by heavy metals is of growing concern because of health risks on live organisms. At least 20 metals are classified as toxic and half of these are emitted into the environment in quantities that pose risks to human health. Accumulation of metals like Cd, Cr, Cu, Hg, and Zn, in humans has several consequences such as growth and developmental abnormalities, mental retardation, and a wide range of other illnesses (Liu and Lu 2011; Kortenkamp et al. 1996; Wang et al. 2008; Thiele 1995).

The above-mentioned are traditional methods of effluent treatment, nevertheless these methods have to be supplemented with modern and more effective means of

treatment and this is where bioremediation becomes relevant providing several techniques for cleaning up pollutants by means of biological tools (Shetty 2006). Biological tools include living and nonliving microorganisms for removal or recovery of toxic substances from wastewater. The natural affinity of biological compounds for metallic elements could contribute to the purification of wastewater polluted with metals (Sahin and Öztürk 2005). The biosorption process is a feasible option as it is efficient and cheap. Compared with conventional methods for removing toxic metals from effluents, the biosorption process has the advantages of low-operating cost, minimization of volume of chemicals and biological sludge to be disposed of, and high efficiency in detoxifying very dilute effluents (Shetty 2006).

There are many different types of biosorbents like (i) Active biomass belonging to algae, bacteria, or fungi; (ii) Nonactive kind of biosorbent which is essentially a waste product or a by-product of a fermentation process; and (iii) Abundant natural materials or polymers.

There is a small degree of selectivity, in solution, from numerous biosorbents in the collection of heavy metals. The mechanism of metal sequestration can occur by processes such as complexation, chelation, ion-exchange or coordination; or physical mechanisms like adsorption or precipitation. However, since biomaterials used for sorption are complex, a number of these mechanisms could be occurring simultaneously. Biomaterials have several chemical groups: acetamide groups in chitin, amino and phosphate groups in nucleic acids, amino, amide, sulphydryl and carboxyl groups in proteins, and hydroxyls in polysaccharides, which could potentially attract and sequester metal ions. The efficiency of a biosorption process depends not only on the binding properties of the biosorbents, but also on the composition of the wastewater that will be used for treating (Sahin and Öztürk 2005; Volosky and Holan 1995; Krishnam and Ayyappan 2006; Barros et al. 2006).

Polymers are used like biosorbents because they have different properties that should be considered, such as degradation, hydrolysis and mechanical shearing, and chemical and mechanical stability. Some polymers possess a flexible structure and at certain hydrodynamic conditions the shape of such polymers can change so that they will pass through the membrane even though their mass is more than the molecular weight cut-off (MWCO) of the membrane (Shetty 2006; Geckeler and Volchek 1996).

Among the many other low-cost adsorbents identified, chitosan has the highest sorption capacity for several metal ions (Chauhan et al. 2012; Juang and Shiao 2000; Laus et al. 2007; Liu et al. 2011; Santharamkrishnan et al. 2007; Sobahi et al. 2010). Chitosan (β -1 \rightarrow 4)-2-amino-2-deoxy-D-glucose) is a natural polysaccharide that is formed by altering the N-deacetylation of its precursor, Chitin. Chitin is the second most abundant natural polymer, and is widely distributed in nature, especially in the exoskeletons of marine invertebrates such as prawn, crab, and lobster.

The difference between chitin and chitosan is essentially related to the possibility to solubilize the polymer in dilute acidic media. Therefore the degree of acetylation (DA), which is related to the population balance of acetylated and deacetylated (100-DA) groups, is essential to define these two terms. When chitin

is deacetylated in heterogeneous conditions, the solubility in aqueous acidic media is achieved for DA generally below 30 %. Nevertheless, on reacting chitosan it is possible to observe a solubilization up to DA close to 60 %. As a consequence, the frontier between chitin/chitosan can be located at a DA of 60 %. An effect of the DA can be appreciated in the chitosan, which is a polymer semicrystalline and the degree of crystallinity is a function of the degree of deacetylation. In addition, the amino groups in chitosan structure are responsible for complex formation between metal ions and the polymer chain (Bhattacharjee and Siliampala 2009; Bolito et al. 2004; Szyguda et al. 2009; Domard and Domard 2002).

Chitosan chelates five to six times greater amounts of metal than chitin, this effect is attributed to the free amino groups present in the chemical structure of chitosan caused by deacetylation process; this fact is used in several important applications, and specifically for wastewater treatment because it can absorb dye molecules, remove proteinaceous matter, and metallic ions, including Cu(II), Co(II), Ni(II), Hg(II), and Zn(II), either physically or chemically (Kasmani et al. 2011; Alves and Mano 2008; Babbel and Kurniawan 2003; Hu et al. 2013; Kamari and Ngah 2009; Milosavljević et al. 2011; Xi and Wu 2004).

Finally, after the above information was described, the main route for sustainability and water management is to produce recycled water or treated at high quality, which is sure to meet the demand in a sustainable way and which in turn benefits to the environment.

To obtain these results, we start with wastewater from the laboratory and sanitary services from the Airport Campus of the Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ), where five WWTPs are located to treat the entire campus sewage. After this water is disinfected and made metal free, it can be potentially used in the food production field.

3.2 Experimental Conditions

3.2.1 Wastewater Treatment Plant

Treatment plants were designed primarily to address 0.5 L s^{-1} flow. The plant consists of two round containers, which are contained one within the other, that is, are coupled concentrically. The first container is in the aerobic reactor which holds the water treatment process with a diameter of 3.68 m, while the second container is in the accumulated treated water, and both containers are connected by a pipe 10 cm in diameter. The second container has a double function: the first function is it serves as a settling process, while the second serves as a clarification process. The container has a diameter of 2.12 m and the plant receives wastewater continuously through a pipe 7.62 cm in diameter. The wastewater is pumped from a lift reception to the first container and has an air supply system and two pipes in which are located the second container in one of the pipes. The fats pump back to

the main container and the other pipe is intended to return to the first deposit the settled sludge accumulated; finally the treated water is conducted from the second tank through a pipe 10 cm in diameter to the said pipe.

The physicochemical and biological characteristics of the wastewater were monitored monthly, and these measurements were pH, temperature, sludge volume index, and total and fecal coliform organisms.

3.2.2 Solar Photocatalysis Disinfection

3.2.2.1 Synthesis and Characterization of the Ag:TiO₂ Catalyst

The synthesis of the TiO₂ substrate was obtained by slowly dissolving the titanium precursor (titanium isopropoxide, 97 % Aldrich, TTP) in an organic solvent (isopropanol, 99.9 %, J.T. Baker). The titanium solution was continuously magnetically stirred for 20 min under nitrogen atmosphere. The hydrolysis process was then performed by adding water into the flask containing precursor/solvent mixture and magnetically stirred for 1 h (Esquivel et al. 2013). The molar ratio of the precursors and solvents are, 0.03:4:2:1 for TTP:H₂O:isopropanol, respectively. For the Ag-modified TiO₂ samples, the precursor was silver nitrate 99.9 % (Sigma-Aldrich). This precursor was added separately by dissolving it into the water used for the hydrolysis reaction at different weight percentages (0.005, 0.01, and 0.1 wt%). The obtained sol was transferred using a Teflon-lined vessels and placed on a turn table for uniform heating using a microwave reaction system (Synthos 3000, Anton Paar). The change in temperature in the reaction vessel was monitored automatically by the dual-IR temperature probe and the solutions were continuously stirred at medium speed (300 rpm). The heating procedures were conducted for 30 min at 215 °C for 60 min using microwave radiation of 600 W, and finally the system was cooled down to room temperature. The obtained powder was filtered and washed with deionized water several times and room temperature dried for 18 h, and subsequently dried at 80 °C for 20 h in a conventional furnace. A calcination process was carried out at 550 °C for 3 h to improve the sample crystallinity. The catalyst characterization of the surface morphology analysis of the materials was carried out by Scanning Electron Microscopy (SEM) with a microscope JEOL JSM-6060 I.V. The accelerating voltage employed was 15 kV. Elemental analysis was performed by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) (EDS Oxford Inca X-Sight coupled to a MT 1000, Hitachi). Also, the morphology analysis was carried out by high-resolution transmission electronic microscopy (HRTEM) using a JEOL JEM 20001FX microscope. The catalysts were crushed and dispersed ultrasonically in acetone at room temperature and then spread onto a perforated carbon-copper microgrid. The operational accelerating voltage was 200 kV using a filament of LaB₆. Bandgap energy (E_{bg}) values were determined from diffuse reflectance measurements (Cary 5000 UV-Vis-NIR Varian spectrophotometer) by applying the Kubelka-Munk

function. X-ray diffraction analyses (XRD) were obtained using a Bruker D8 advanced diffractometer equipped with a Cu seal tube to generate Cu K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) within the Bragg angles $10 < 2\theta < 80^\circ$ in steps of 0.01° . Raman spectroscopy measurements were acquired with LabRAM HR, Horiba Scientific equipment with an Nd:YAG laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$, output power of 80 mW). The samples were analyzed with a power of 6 mW over an area with a diameter of $1.5 \text{ }\mu\text{m}$ using a microscope on 10X objective.

3.2.2 Photocatalysis Tests

The photocatalytic activity of the synthesized samples was evaluated in disinfection process in a real residual-treated water at $\text{pH} = 7$, by quantification of the more likely number of pathogen agents to form colonies and by differentiation of those microorganisms by biochemical reactions in diverse mediums. In each test, 50 mg of the photocatalyst was dispersed in 100 mL of the residual-treated water magnetically stirred for 30 min in the darkness before irradiation. The system was illuminated using the solar radiation of a spring day in the city of Santiago de Querétaro, Qro. This represents between 800 and $1,000 \text{ W m}^{-2}$ around $12:00$ am and $03:00$ pm. At given irradiation time intervals and after 3 h of total reaction time, the samples were taken out and the pathogen microorganism removal was evaluated.

3.2.3 Microbiological Identification and Differentiation Test

Using a bacteriological water test based on the microorganism growth in two presumptive mediums (Lactose and Sodium Lauryl Sulfate, BD Bioxon) at concentrations of 10^{-1} , 10^{-2} , and 10^{-3} , the disinfection effectiveness process was tested. In the presumptive test, the mediums once seeded were incubated at 35°C for 24 h . If the samples show the presence of gas, it can be noticed as a positive sample. After the presumptive test, the positive samples were seeded inoculate 1 mL in the confirmative mediums, EC, MIO, and Green Bright Billis (BD Bioxon). The tubes were incubated for 24 h at 35°C , and the presence of gas means a positive sample. Finally for the differential tests, the positive samples from the confirmative tests, were seeded in a petri dish containing shigella and salmonella medium (BD Bioxon) and Macconkey agar (BD Bioxon) for 24 h at 35°C (Ervin et al. 2010; Gilbode 2014; Scaglia et al. 2014).

3.2.3 Metal Removal

Chitosan synthesis was made in two ways: in the traditional method with several modifications, which include four-steps depolymeration, decalcification,

deproteination, and deacetylation and is reported elsewhere (Otake and Yahuki 1991; Jing et al. 2012; Kumar et al. 2012; Reicha et al. 2012; Xu et al. 2011). The modification consists in reducing the concentrations of sodium hydroxide (NaOH) and hydrochloric acid (HCl), and substituting the alkali reagent for potassium hydroxide (KOH) (Elizalde-Peña et al. 2007). Additionally, decalcification, deproteination, and deacetylation were carried out in a microwave reaction system (Synthos 3000, Anton Paar) with the following conditions: Decalcification: HCl 6 M for 30 min at 50°C ; Deproteination: alkali solution 1 M for 30 min at 180°C ; and Deacetylation: alkali solution 30% (w/v) for 15 min at 110°C .

After deacetylation, the samples were washed thrice with hot deionized water and filtered, with a final oven dried process at 60°C , for 2 h . The samples were characterized by infrared spectroscopy in a Perkin Elmer infrared spectrometer to obtain the acetylation degree by means of the integration of characteristic bands at 1320 and 1420 cm^{-1} according to Eq. (3.1), exposed by Brugnoretto et al. (2001).

$$N - \text{acetylation degree (AD)} = 31.92 \left(\frac{A_{1320}}{A_{1420}} \right) - 12.20 \quad (3.1)$$

And therefore, deacetylation degree (DD):

$$DD = 100 - AD. \quad (3.2)$$

3.2.3.1 Flame Atomic Absorption Spectrophotometry

In order to observe chelating effect by chitosan, all products obtained with major DD were placed in contact with a stock solution of copper. Stock solution was diluted to concentrations of 1, 2, 3, 4, and 5 mg/L in 1% nitric acid for calibration curve. The measurements were carried out in a Perkin Elmer absorption atomic spectrophotometer. In a vessel was placed 12.5 mL of a copper stock solution, with concentration of 5 mg/L , 12.5 mg of chitosan obtained, as blank Chitosan (Sigma Aldrich, without additional purification), and 1 mL of 5% HCl with constant stirring, and placed in centrifuge to $3,400 \text{ rpm}$ for 40 min . After this the samples were filtered to measure.

3.3 Results

3.3.1 Physicochemical Characteristics of the Wastewater

In Table 3.1 is presented the characteristics of the wastewater produced within the UAQ. Prior to the activated sludge treatment, it can be noticed that the pH is slightly basic and the pathogen agent's presence is above the regular value of highly polluted water. These characteristics are important to see if the biological

Table 3.1 Average values of wastewater produced within UAQ

Parameters	mL ⁻¹
Total solids (TS)	500
Total suspended solids (SS)	300
Total settleable solids (TSS)	180
Total dissolved solids (TDS)	200
Dissolved oxygen	0.1
Fats and oils	30
pH	7.5
Temperature	25 °C
Total fecal coliform organisms	>2,400/100 ml

process is working to achieve the elimination of the pathogen agents and to try to reach a neutral pH.

The increment of the sludge volume index shows how the microorganisms grow and how it helps in the organic matter removal. The amount of microorganisms let us know the behavior of the WWTP and how fast the organic matter can be eliminated from the wastewater to obtain treated water. The microorganisms' growth is considered to be an exponential growth and it can be confirmed with the data shown in Fig. 3.1.

Also from Fig. 3.2, it is possible to observe how the pH value from the wastewater changes by an average value of 7.5, showing how much the water is polluted with several substances such as chemical compounds with low toxicity from material wash from the lecturing laboratories.

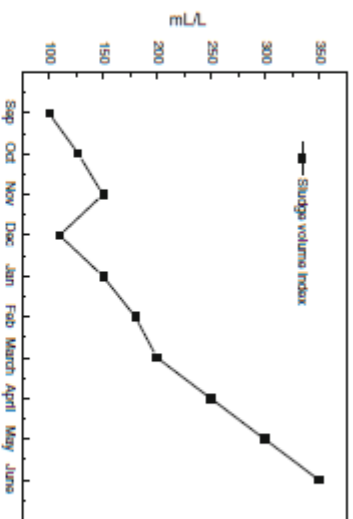
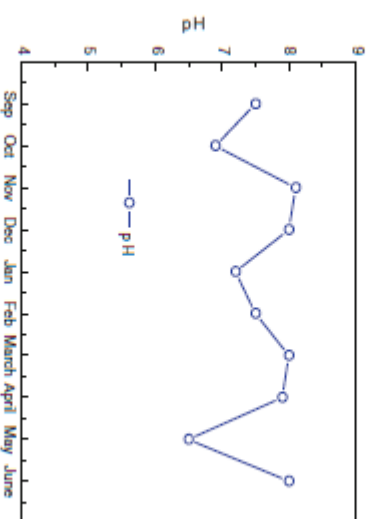
It took almost 6 months to achieve the optimal and sustainable amount of microorganisms responsible in the organic matter removal. The flow of wastewater increased gradually as demand grew in the UAQ, which allows the proper microorganism growth.

After the wastewater is treated by the activated sludge process, the characteristics of the treated water are summarized in Table 3.2.

Once the majority of the organic matter has been removed, proper disinfection process is needed to avoid the propagation of diseases to animals, plants, and human beings.

3.3.2 Disinfection

Prior to the disinfection process, the titanium dioxide catalyst was synthesized by the sol-gel method. The morphological characterization is not shown in these results because they were already published (Esquivel et al. 2013). For the crystal analysis, X-ray diffraction test were carried out. In Fig. 3.3 is presented the results of the 0.1, 1, and 10 %w Ag-doped TiO₂, showing that with thermal treatment at 550 °C which was presented in the experimental conditions, it is possible to see

**Fig. 3.1** Average sludge volume index from the WWTP at the UAQ, year 2012/2013**Fig. 3.2** Average potential hydrogen (pH) from the wastewater of the WWTP, year 2012/2013**Table 3.2** Average values of treated water produced within UAQ

Parameters	mL
Total solids (TS)	<25
Total suspended solids (SS)	<10
Dissolved oxygen	6
Fats and oils	5
pH	7.0
Temperature	25 °C
Total fecal coliform organisms	28/100 mL

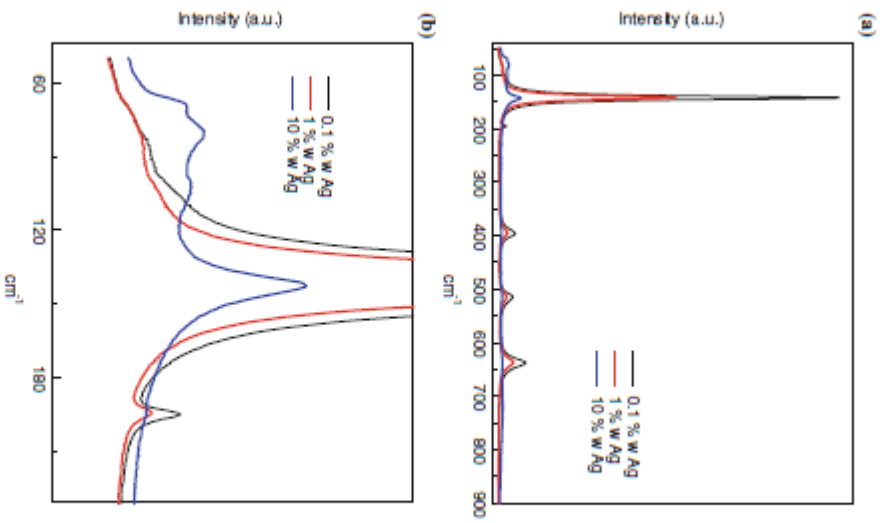


Fig. 3.4 Raman spectroscopy data to Ag-TiO₂ samples (a) from 900 to 100 cm⁻¹ and (b) zoom from 250 to 60 cm⁻¹

Table 3.3 Bandgap values to the TiO₂ and Ag-TiO₂ samples

Material	Bandgap (eV)
TiO ₂	3.2
0.1 %w Ag	3.15
1 %w Ag	3.15
10 %w Ag	3.15



Fig. 3.5 Presumptive media inoculated with the disinfectant water



Fig. 3.6 Confirmative medium inoculated with the positive tubes from the presumptive tests

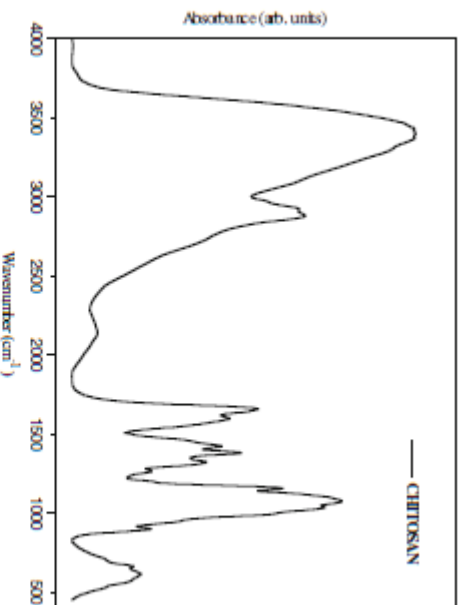


Fig. 3.7 Representative chitosan infrared spectra, blank

1597 cm^{-1} . This band suggests CTS is a partially deacetylated product. The band at 1421 cm^{-1} is caused by vibrations of the $-\text{CH}_2-\text{CO}$ group (characteristic of a ring of the six members). The band at 1379 cm^{-1} is attributed to the vibrations of the C-N bond, while the bending vibrations of -OH groups cause the band at 1320 cm^{-1} . Finally, the strong band at 1075 cm^{-1} is due to asymmetric stretching vibrations of the ether functionality (Fig. 3.7) (Flores-Ramirez et al. 2008).

The acetylation was computed using the Brugnoretto's Equation (3.1) integrating the bands at 1,320 and 1,420 cm^{-1} (Brugnoretto et al. 2000). The results obtained from Eq. (3.2) for DD are shown in Table 3.4, for both synthesis ways and alkali solutions.

These results shows that the deacetylation process was not effective for microwave method, due to short time and lower concentration compared with the traditional method, nevertheless the time and reagent quantity is really low and it is possible to reach highest values by modifying these parameters. Table 3.5 shows the results obtained for copper chelation obtained from Flame Atomic Absorption Spectrophotometry; the concentration for the stock solution was determinate, after run calibration curve, in 4,9636 mgL^{-1} of copper.

It is possible to observe that the percentage of chelation decreases with the DD; this is because the samples have not enough free amino groups, decreasing the chelating capacity. It is also evident that the blank commercial chitosan is the best sample because this sample has around 80 % of deacetylation degree which indicates that the free amino groups' number is high compared with the samples obtained in the laboratory.

Table 3.4 Deacetylation degree computed for the samples

Traditional method	KOH	Microwave method	KOH
NaOH		NaOH	KOH
73.57 ± 1.01	75.97 ± 0.70	62.93 ± 0.82	62.83 ± 0.37

Table 3.5 Chelate capacity from chitosan obtained for both ways

Sample	Concentration retained (mgL^{-1})	Percentage (%)
Blank	1,5857	31,94
Traditional with NaOH	0,9719	19,58
Traditional with KOH	0,9787	19,71
Microwave with NaOH	0,3589	7,23
Microwave with KOH	0,4136	8,33

The perspective is that the Chitosan modified with some anionic polyelectrolytes will increase the capacity chelating or natural polymers that provide better mechanical properties like, polyvinyl alcohol, mucilage, polyacrylamide, acrylic acid, etc.

3.4 Conclusion

This study has shown the results of wastewater treatment in purification plants within the UAQ, which is realized by several steps, biological treatment with activated sludge, disinfection process with a photocatalytic material, and metal removal with a natural polymer.

A growing volume from the activated sludge, which increases gradually as demand grew in the UAQ for using water from the sanitary services to the laboratory demands, helps to consume organic matter faster; after the process is evident the significant reduction in total solids, pH, and total fecal coliform become evident and necessary for a disinfection process to prevent disease spread.

The disinfection process was carried out with TiO_2 catalyst synthesized by the sol-gel method, and doped with 0.1, 1, and 10 %w of Ag, which after XRD analysis shows the presence of anatase phase and absence of rutile phase; with an average crystal size of 29 nm for pristine TiO_2 and for doped material average crystal size between 13 and 9 nm.

The material doped decreased the bandgap to 3.15 from 3.2, raw TiO_2 , which is attributed to the presence of Ag and this significant change will lead us to propose that the material can be activated with solar light. Thus, in this process for pristine TiO_2 there is a microorganism reduction of 50 % compared with the treated

wastewater, while the doped material removes 100 % of total fecal coliforms after 3 h of solar light exposure, except for just one tube of 10 %w Ag in the concentration of 10⁻¹.

The confirmative medium shows that for the pure TiO₂, *E. coli* was present in a concentration <7.8/100 ml; and for doped material there is no presence of gas in any sample tested, which indicates that purification process has better performance with doped material and the obtained water can be reused for food production free of pathogen agents.

For the metal removal, the material obtained for traditional method shows high capacity of copper removal compared with material obtained by microwave method, indicating that amino group free number is the most important factor for metal chelation, and these materials could be enhanced with others of similar nature.

In general, the complete process of biological, disinfection, and metal removal, has a high potential to be used to obtain water with enough quality, free of pathogen agents (microorganisms and metal ions), to be reused either for food production or activities that require constant human contact.

References

- Abdel-Rasouf N, Al-Homaidan AA, Ibrahim BM (2012) *Saadi J Biol Sci* 19:257-275
- Ablawaha SS, Goyal D (2005) *Eng Life Sci* 5:158-162
- Ahven NM, Mann JF (2008) *Int J Biol Macromol* 43:401-414
- Asma D, Kahruman S, Cing S, Yesilada O (2006) *J Basic Microbiol* 46:3-9
- Babel S, Kahruman TA (2003) *J Hazard Mater* 97:219-243
- Barnes AM, Prasad S, Leslie VD, Souza AG (2006) *Braz J Chem Eng* 23:153-162
- Bazhan M, Rogner H, Howells M, Hermann S, Arent D, Gieken D, Steduto P, Mettler A, Komor P, Tol RSI, Yunkella KK (2011) *Emerg Policy* 39:7896-7906
- Bhattacharya A, Silbanata M (2009) *Adv Colloid Interface Sci* 152:26-38
- Bohagh H, Mostafaei Y, Oromiehie A, Zaman Z, Ghannazadeh B, Cows C, Conte A, Del Nobile MA (2013) *LWT—Food Sci Technol* 56:702-706
- Bolbo B, Dixon D, Ehrhardt R (2004) *React Funct Polym* 60:171-182
- Bonnet R, Kyzewski MA, Lajlow IG, Arantsev SV (2006) *Water Res* 40:1269-1275
- Brugnerto I, Izzardi I, Goycoolea FM, Arguñales-Morales W, Desbrières J, Rinaudo M (2001) *Polymer* 42:3569-3580
- Casari S, Knechtel S (2002) *Food Control* 13:315-327
- Chan YJ, Chong MF, Law CL, Hassell DG (2009) *Chem Eng J* 155:1-18
- Chapman H (2006) *Desalination* 188:105-111
- Chauhan D, Jainwal M, Santharamakrishnan N (2012) *Carbohydr Polym* 88:670-675
- Chitry AA, Kvalheim OML, Velupillai RA (1995) *Vib Spectrosc* 9:19-27
- Domard A, Domard M (2002) *Int Dumitriu S (ed) Polymers: Homopolymers, Marcel Dekker, New York*, pp 187-212
- Ehrizabe-Pena EA, Flores-Ramirez N, Lano-Barcenas G, Vasquez-Garcia SR, Arambula-Villa G, Garcia-Castan B, Rutaga-Quibones JQ, Gonzalez-Hernandez J (2007) *Eur Polymer J* 43:963-9969
- Ehrizavivel P, Gahaldin JA, Aznar R (2011) *Food Control* 22:158-164
- Ehrizavivel P, Sanchez G, Selma MV, Aznar R (2012) *Food Microbiol* 30:316-320
- Ervin JS, Russell TL, Layton BA, Yambura KM, Wang D, Sasouthe LM, Cao Y, Kelly CA, Sivaganesan M, Boehm AB, Holden PA, Wadberg SB, Shanks OC (2010) *Water Res* 44:141-151
- Esquivel K, Nava R, Zamudio-Mendez A, Gonzalez MV, Jaime-Accola OE, Escobar-Marcos L, Peribá-Hernández JM, Pawelek B, Fierro JLG (2013) *Appl Catal B* 140-141:213-224
- Fang Z, Yang J, Cao Y, Zhu L, Zhang Q, Shu D, He C (2013) *Procedia Environ Sci* 18:503-508
- Fujishima A, Zhang X, Tryk DA (2008) *Surf Sci Rep* 63:515-582
- García-Pérez A, Herrero M, Grant R, Chivers C (2013) *Biosyst Eng* 114:351-356
- Gecheler KE, Volchek K (1996) *Environ Sci Technol* 30:725-734
- Gilber K (2014) *In: Helen B (ed) Waterborne pathogens*. Academic Press, Amsterdam, pp 231-290
- Gray NF (2005) *Water technology*, 2nd edn. Butterworth-Heinemann, Oxford, p 349-367
- Hamal DB, Klubunde KJ (2007) *J Colloid Interface Sci* 311:514-522
- Hartkohti S, Mnarandani Y, Sakai H, Abe M, Serpone N (2011) *J Photochem Photobiol A* 217:191-200
- Hossain F, Perales-Perez OJ, Hwang S, Román F (2014) *Sci Total Environ* 466-467:1047-1059
- Hu C-Y, Lo S-L, Chang C-L, Chen F-L, Wu Y-D, Ma J-L (2013) *Sep Purif Technol* 104:322-326
- Jin X, Li E, Lu S, Qiu Z, Sun Q (2013) *J Environ Sci* 25:1565-1574
- Jing H, Guo Z, Guo W, Yang W, Xu P, Zhang X (2012) *Bioorg Med Chem Lett* 22:3418-3424
- Juang R-S, Shiau R-C (2000) *J Membr Sci* 165:159-167
- Kahar PP, Karnakar S, Asudekar SR (2012) *Technol Soc* 34:295-302
- Kamari A, Niyah WSW (2009) *Colloids Surf, B* 73:257-266
- Kaswari NH, Idrus NF, Othman NH (2011) Utilization of poly(chitosan) as membrane for wastewater treatment. *In: 2011 IEEE symposium on business, engineering and industrial applications (SBIEIA)*, pp 581-583
- Kortenamp A, Casadevall M, Faux SP, Jenner A, Shayer ROI, Woodbridge N, O'Brien P (1996) *Arch Biochem Biophys* 329:199-208
- Krishnan KK, Ayyappan S (2006) *In: Ware G, Whitacre D, Albert L, Yong P, Gerha C, Hutzinger O, Krause J, Mayer F, Morgan DP, Park D, Tjerdema R, Yang RH, Gunter F (eds) Reviews of environmental contamination and toxicology*. Springer, New York, pp 59-84
- Kumar S, Koh J, Kim H, Gupta MK, Dutta PK (2012) *Int J Biol Macromol* 50:493-502
- Labay IG, Gaeremynck H, Krysiwa MA, Farnov K (2000) *Water Res* 34:1503-1506
- Lau R, Geremias R, Vasconcelos HL, Laranjeira MCM, Favere VT (2007) *J Hazard Mater* 149:471-474
- Lin S, Huang R, Cheng Y, Liu J, Liu BLT, Wiesner MR (2013) *Water Res* 47:3959-3965
- Liu J, Lu X (2011) Study on the treatment for chromium-containing wastewater by chitosan. *In: 2011 2nd international conference on artificial intelligence, management science and electronic commerce (AIMSEC)*, pp 6420-6422
- Liu H, Yang F, Zheng Y, Kang J, Qu J, Chen JP (2011) *Water Res* 45:145-154
- Liu L, Bai H, Liu J, Sun DD (2013) *J Hazard Mater* 261:214-223
- Mihovljević NB, Bakić MD, Perić-Grajić AA, Filipović JM, Štšbac SB, Raković ZL, Krištić MTK (2011) *Colloid Surf, A* 388:59-69
- Montesquieu JM, Durán A, Martín IS, Schwab RG (2006) *J Chem Technol Biotechnol* 81:262-267
- Muga HE, Mbeche JR (2008) *J Environ Manage* 88:437-447
- Nguyen TV, Vytyeswaran S, Ngo HT, Pakhri D, Viraraghavan T (2006) *Eng Life Sci* 6:86-90
- N.R.W.C. Committee (1993) NSW Guidelines for Urban and Residential Use of Reclaimed Water
- Onkara A, Yabuta M (eds) (1991) *Chitin, chitosan*. Gihoudo Shuppan Kaisha, Japan, pp 9-17
- Pachos C, Maranghi J, van Gieken R, Serrano E (2013) *Water Res* 47:1237-1245
- Palumbo SA, Rajgopal KT, Miller AJ (1997) *Trends Food Sci Technol* 8:69-74
- Petrovic R, Tanackovic N, Djokic V, Radovanovic Z, Janovic-Cesvan I, Stanekovic I, Janackovic D (2011) *Powder Technol*
- Reicha FM, Sarian A, Abdel-Hamid ML, El-Sherbiny IM (2012) *Carbohydr Polym* 89:236-244
- F.L Report (2009) Ministry of the environment, rural and marine affairs

- Rodriguez-Garcia G, Madhoo-Semane M, Hoopflo A, Hernandez-Sancheo F, Moreira MT, Feijoo G (2011) *Water Res* 45:5997-6010
- Sabin Y, Ozluk A (2005) *Process Biochem* 40:1895-1901
- Sanchez G, Elizagutiel P, Aznar R (2012) *Int J Food Microbiol* 152:9-13
- Santharamakrishnan N, Sharma AK, Sanghi R (2007) *J Hazard Mater* 148:353-359
- Scaglia B, D'Imporzano G, Garuti G, Negri M, Adani F (2014) *Sci Total Environ* 466-467: 888-897
- Sekoulov I (2002) *Water Sci Technol* 45:315-320
- Shery AR (2006) Metal anion removal from wastewater using chitosan in a polymer enhanced diafiltration system. Worcester Polytechnic Institute, Massachusetts
- Sobahi TRA, Abdelhal MY, Mahi MSI (2010) *Arabian J Chem*
- Srygals A, Gairal E, Palacin MA, Ruiz M, Sastre AM (2009) *J Environ Manage* 90:2979-2986
- Thiele DJ (1995) Metal detoxification in eukaryotic cells. Crisp Data Base of National Institute of Health, Washington
- Todd J, Josephson B (1996) *Ecol Eng* 6:109-136
- Tomar P, Suthar S (2011) *Desalination* 282:95-103
- Travis MJ, Weiland N, Gross A (2012) *Ecol Eng* 39:81-89
- Piñeros-Ramirez N, Laine-Becerra G, Vázquez-García, SR, Muñoz-Saldaña J, Elizalde-Pena EA, Gupta RB, Sanchez IC, González-Hernández J, García-Castán B, Villaseñor-Ortega FJ (2008) *J Biomater Sci Polym Edn* 19:259-273
- Vodedy B, Hladn ZR (1995) *Biotechnol Prog* 11:235-250
- Wahb E, Behabtu O, Renneck A, Shi H, Chi Y, Wang T, Graciel TE (2006) *Technol Soc* 28:45-61
- Wang X, Lim T-T (2013) *Water Res* 47:4148-4158
- Wang X, Tang Y, Tso S (2008) *Adsorption* 14:823-830
- Wang X, Liu J, Ren N-Q, Duan Z (2012) *Bioresour Technol* 126:31-40
- Xi F, Wu J (2004) *J Chromatogr A* 1057:41-47
- Xu T, Xin M, Li M, Huang H, Zhou S, Liu J (2011) *Carbohydr Res* 346:2445-2450
- Yang H, Wang L, Zehnder ABB (2007) *Food Policy* 32:585-605

Constancias obtenidas por las presentaciones de los avances de este proyecto



**VI International Conference on Surfaces,
Materials and Vacuum
September 23 -27, 2013
Mérida, Yucatán**

Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales

The Conference Organizing Committee certifies that

**Álvaro Gaspar Rodríguez Méndez, Raúl Trejo Hernández,
Marisol Mayorga Garay, José Alberto Rodríguez Morales,
Eduardo A. Peña Elizalde, Karen Esquivel Escalante**

presented the following oral contribution

**164- SGE
"Development of Ag- TiO₂ catalyst for solar water
disinfection"**

**Dra. Claudia Mendoza Barrera
President SMCTSM**



10° CONGRESO
INTERNACIONAL DE INGENIERÍA
12-16 MAYO 2014

creando **conciencia**

La UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
a través de la FACULTAD DE INGENIERÍA,
Otorga la presente

CONSTANCIA

a:

**Rodríguez-Méndez A.G., Trejo-Hernández R.,
Mayorga-Garay M., Rodríguez-Morales J. A.,
Elizalde-Peña E., Esquivel-Escalante K.**

Por su participación con la presentación oral del trabajo:

*"Water disinfection by solar photocatalysis using
different Ag doped TiO₂ catalysts"*

en el Congreso Internacional de Ingeniería en su décima edición
realizado del 12 al 16 de mayo de 2014
en la ciudad de Santiago de Querétaro, México



CONCYTEQ



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE
QUERÉTARO

Dr. Aurelio Domínguez González
Director





10° CONGRESO
INTERNACIONAL DE INGENIERÍA
12-16 MAYO 2014

creando **conciencia**

La UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
a través de la FACULTAD DE INGENIERÍA,
Otorga la presente

CONSTANCIA

a:

**Rodríguez-Méndez A.G., Trejo-Hernández R.,
Mayorga-Garay M., Rodríguez-Morales J. A.,
Elizalde-Peña E., Esquivel-Escalante K.**

Por su participación con la **presentación oral** del trabajo:

*“Photocatalysis water disinfection by Ag-TiO₂
with different phase anatase/rutile ratio”*

en el Congreso Internacional de Ingeniería en su décima edición
realizado del 12 al 16 de mayo de 2014
en la ciudad de Santiago de Querétaro, México



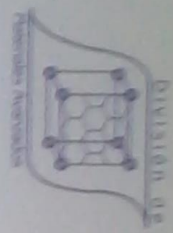
CONCYTEQ



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE
QUERÉTARO

Dr. Aurelio Domínguez González
Director





ORAL COMMUNICATION CERTIFICATE

This is to certify that

Alvaro Gaspar Rodríguez Méndez

has presented the following Abstract titled:

Photocatalysis water disinfection by Ag-TiO₂ with different phase anatase/rutile ratio

by the authors

Rodríguez-Méndez A. G., Trejo-Hernández R., Mayorga-Garay M., Rodríguez-Morales J. A.,

Elizalde-Peña E., Esquivel-Escalante K.

as Oral Communication during the 3rd Latin-American Congress of Photocatalysis, Photochemistry and Photobiology (3rdLACP3-2014), held in San Luis Potosí, Mexico, from 14 to 19 October, 2014 at the Institute of Scientific Research and Technology of San Luis Potosí, IPICYT

Dr. David Rios Jara
IPICYT Director

Dr. Vicente Rodríguez González
3rdLACP3-2014 Chair

