

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE QUERÉTARO

DESARROLLO DE FILTROS POR IMPRESIÓN 3D DE ÁCIDO POLILÁCTICO - DIÓXIDO DE TITANIO - CLINOPTILOLITA PARA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

TESIS

Que para obtener el Grado de
MAESTRA EN INGENIERÍA

presenta

I.M. DUNIA DEL CARMEN JIMÉNEZ ORDÓÑEZ

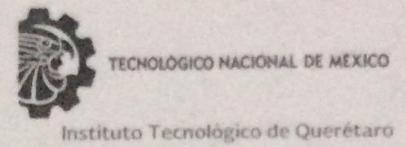
Dra. Ana Laura Martínez Hernández

Dr. Eduardo Enrique Pérez Ramírez

Dr. Carlos Velasco Santos



Febrero, 2019



Querétaro, Qro., 06/Febrero/2019
DIV. DE EST. POSG. E INV.
DEPI-030/2019

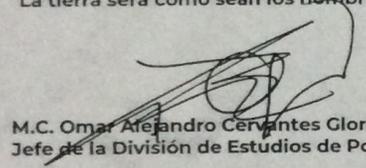
ING. JIMÉNEZ ORDOÑEZ DUNIA DEL CARMEN
ESTUDIANTE
MAESTRÍA EN INGENIERÍA
PRESENTE

De acuerdo con el Reglamento para Exámenes Profesionales de la Dirección General de Educación Superior Tecnológica, se le autoriza la impresión de la Tesis, para obtener el Grado de MAESTRIA EN INGENIERÍA, titulada:

“DESARROLLO DE FILTROS POR IMPRESIÓN 3D DE ÁCIDO POLILÁCTICO - DIÓXIDO DE TITANIO-CLINOPTILOLITA PARA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA”

Para el correspondiente Examen de Grado.

ATENTAMENTE,
"La tierra será como sean los hombres"



M.C. Omar Alejandro Cervantes Gloria
Jefe de la División de Estudios de Posgrado e Investigación



Cc. p. Coordinación de Posgrado
Cc. Archivo
OCC/mrr*



Av. Tecnológico s/n esq. Mariano Escobedo, Col. Centro, C.P. 76000, Querétaro, Qro., México
Campus Centro Tel. 01(442) 2274400
Campus Norte 01(442) 2435554
www.itq.edu.mx



Santiago de Querétaro, Qro. 13 DE FEBRERO DE 2019.

La que suscribe, egresada de la MAESTRÍA en INGENIERIA; de manera libre y voluntaria autorizo al Centro de Información del Instituto Tecnológico de Querétaro a difundir la obra de mi autoría con el Título del trabajo DESARROLLO DE FILTROS POR IMPRESIÓN 3D DE ÁCIDO POLILÁCTICO - DIÓXIDO DE TITANIO - CLINOPTILOLITA PARA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA. Para fines académicos, científicos y tecnológicos, mediante formato CD-ROM o digital, desde Internet, Intranet y en general cualquier formato conocido o por conocer.

Dicha obra estará disponible al estudiantado de esta Institución a partir del 18 DE FEBRERO DE 2019, fecha en la cual se puede difundir la obra.

Postulante: DUNIA DEL CARMEN JIMÉNEZ ORDÓÑEZ

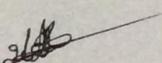
No. de Control: M16141550
visnhu56@gmail.com

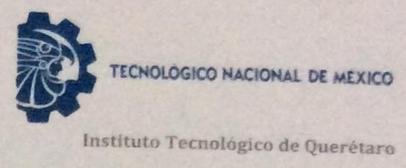
Correo electrónico:

Título de la obra: DESARROLLO DE FILTROS POR IMPRESIÓN 3D DE ÁCIDO POLILÁCTICO - DIÓXIDO DE TITANIO - CLINOPTILOLITA PARA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Área del conocimiento: INGENIERÍA EN MATERIALES

Palabras clave de la obra: Impresión 3D, filtros, fotocatalisis, contaminación atmosférica, TiO_2 , Clinoptilolita.


Dunia del Carmen Jiménez Ordóñez
NOMBRE Y FIRMA



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
COORDINACIÓN DE POSGRADO

CONSTANCIA DE APROBACIÓN DE TESIS

Santiago de Querétaro, Qro. a _19_ de _octubre_ de _2018_

M.C. Omar Alejandro Cervantes Gloria
Jefe de la División de Estudios de Posgrado e Investigación
Instituto Tecnológico de Querétaro
PRESENTE.

Nos permitimos hacer de su conocimiento, que después de haber procedido a la revisión y evaluación rigurosa y detallada de la Tesis del (de la) C.
_____ ING. DUNIA DEL CARMEN JIMÉNEZ ORDÓÑEZ _____

Cuyo título es: "DESARROLLO DE FILTROS POR IMPRESIÓN 3D DE ÁCIDO POLILÁCTICO – DIÓXIDO DE TITANIO- CLINOPTILOLITA PARA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA".

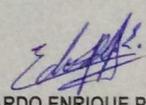
Este jurado considera APROBADA dicha Tesis y se le notifica que el tesista puede continuar con los trámites correspondientes para obtener el Grado de Maestría.

Sin más por el momento, nos despedimos de usted.

Atentamente,
Comité Tutorial



DRA. ANA LAURA MARTÍNEZ HERNÁNDEZ
DIRECTOR(A)



DR. EDUARDO ENRIQUE PÉREZ RAMÍREZ
CODIRECTOR(A)



DR. CARLOS VELASCO SANTOS
ASESOR(A)

c. c. p. Presidente comité tutorial
Expediente del alumno
alumno



Av. Tecnológico s/n esq. Mariano Escobedo, Col. Centro, C.P. 76000, Querétaro, Qro., México
Campus Centro Tel. 01(442) 2274400 Fax: 01(442)2169931
Campus Norte 01(442) 2435554
www.itq.edu.mx



Índice general

Acrónimos	11
Resumen	13
Abstract	15
Capítulo 1 Introducción	17
Capítulo 2 Marco Teórico	22
2.1 Generalidades	23
2.1.1 Contaminación por óxidos de nitrógeno	23
2.1.2 Fotocatálisis	25
2.1.3 Factores principales que influyen en la fotocatálisis	29
2.1.4 Dióxido de titanio (TiO ₂)	32
2.1.5 Compósitos	33
2.1.6 Adsorción	35
2.1.7 Zeolitas	38
2.1.8 Ácido poliláctico	39
2.1.9 Impresión 3D	45
2.2 Antecedentes	50
Capítulo 3 Metodología	56
3.1 Materiales	57
3.2 Elección del TiO₂ mediante una evaluación de su actividad fotocatalítica	57
3.3 Diseño del reactor para fotocatálisis	58
3.4 Diseño de los filtros fotocatalíticos	59
3.5 Obtención de la Clinoptilolita-TiO₂	63
3.6 Obtención de los filamentos de PLA-TiO₂	64
3.7 Obtención de los filtros	65
3.7.1 Filtros de PLA prístino	65
3.7.2 Filtros de PLA-TiO ₂ integrado	66
3.7.2 Filtros de PLA-TiO ₂ laminado	68
3.7.3 Filtros de PLA-TiO ₂ -Clinoptilolita	68
3.8 Técnicas de Caracterización	69
3.8.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	70
3.8.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	72
3.8.3 Difracción de Rayos X (DRX)	73
3.8.4 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	76
3.8.5 Espectroscopia de absorción molecular ultravioleta-visible (UV-Vis)	78
3.9 Pruebas de fotodegradación de los filtros	81
Capítulo 4 Resultados	82
4.1 Elección del TiO₂ mediante una evaluación de su actividad fotocatalítica	83
4.2 Caracterizaciones de los materiales	86
4.2.1 Caracterización por Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	86
4.2.2 Caracterización por Difracción de rayos X (DRX)	88
4.2.3 Caracterización por Microscopía electrónica de barrido (SEM)	91

4.2.4 Caracterización por Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	93
4.2.5 Caracterización por Espectroscopia de absorción molecular ultravioleta-visible (UV-Vis)	96
4.3 Caracterización de los filtros poliméricos	97
4.3.1 Caracterización por Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	97
4.3.2 Caracterización por Microscopia electrónica de barrido (SEM)	98
4.4 Pruebas de fotodegradación de los filtros poliméricos	102
Capítulo 5 Conclusiones	112
Capítulo 6 Referencias	117
Anexo	123

Índice de figuras

Figura	Página
Fig. 1. Representación del mecanismo de fotocatalisis.....	27
Fig. 2. Esquema de los diferentes tipos de poro.....	37
Fig. 3. Topología de la clinoptilolita a) muestra los canales principales y b) el canal secundario que une los canales principales.....	39
Fig. 4. Polimerización de la lactida en PLA.....	41
Fig. 5. Representación del mecanismo de impresión 3D.....	48
Fig. 6. Esquema de los tipos más comunes de impresión 3D.....	49
Fig. 7. Diseño de reactor para fotocatalisis.....	59
Fig. 8. Diseños de filtros a) DFP1555, b) DFR, c) DFRI, d) DFA, e) DFB, f) DFRS3 y g) DFCA.....	61
Fig. 9. Filtros elegidos para llevar a cabo las pruebas de impresión a) DFP1555, b) DFB, c) DFRI y d) DFA.....	61
Fig. 10. Esquema de un perfil aerodinámico.....	63
Fig. 11. Impresora 3D FDM.....	66
Fig. 12. Filtros completos de PLA y PLA-TiO ₂ integrados al 1%, 5% y 10% w/w.....	67
Fig. 13. Filtros completos de PLA y PLA-Clin-TiO ₂ laminados al 1%, 5% y 10% w/w.....	69
Fig. 14. Esquema del volumen de interacción y las señales producidas.....	71
Fig. 15. Esquema de un Microscopio Electrónico de Transmisión.....	73
Fig. 16. Esquema de las interacciones destructivas inciso a y constructivas de rayos X inciso b en la estructura cristalina.....	74
Fig. 17. Modos normales de vibración de las moléculas.....	77
Fig. 18. Diagrama de niveles energéticos para diferentes orbitales moleculares y sus posibles transiciones.....	80
Fig. 19. Curva de calibración.....	83
Fig. 20. Prueba de fotólisis solución acuosa a 60 ppm de fenol.....	84

Fig. 21. Prueba de adsorción a 60 ppm de fenol con 0.5 g/L de los diferentes TiO ₂	84
Fig. 22. Pruebas fotocatalíticas a 60 ppm de fenol con 0.5 g/L de los diferentes TiO ₂	85
Fig. 23. Espectrografía de FTIR: (Clin-Act-N) clinoptilolita activada, (Clin-TiO ₂) compuesto clinoptilolita-TiO ₂ , TiO ₂ y (TiO ₂ Cal) TiO ₂ calcinado a 400 °C.....	87
Fig. 24. Difractograma DRX: Clinoptilolita prístina (Clin-Nat) y clinoptilolita activada (Clin-Act N).....	88
Fig. 25. Difractograma DRX: Dióxido de Titanio (TiO ₂) y dióxido de titanio calcinado a 400 °C (TiO ₂ -Cal).....	89
Fig. 26. Difractograma DRX: Compósito Clinoptilolita-TiO ₂	90
Fig. 27. Microscopías SEM dióxido de titanio inciso a y dióxido de titanio calcinado a 400 °C inciso b.....	91
Fig. 28. Microscopías SEM clinoptilolita prístina incisos a, b, c y clinoptilolita activada incisos d, e, f.....	92
Fig. 29. Microscopías SEM del compuesto clinoptilolita-TiO ₂ a diferentes aumentos...93	
Fig. 30. Microscopías TEM del TiO ₂ a diferentes aumentos.....	94
Fig. 31. Distribución de tamaño de partícula del TiO ₂	95
Fig. 32. Espectro UV-Vis de Clin, TiO ₂ y Clin-TiO ₂	96
Fig. 33. Espectrografía de FTIR: Ácido poliláctico prístino (PLA), ácido poliláctico con 1 % en peso de TiO ₂ (PLA- TiO ₂ 1% w/w), ácido poliláctico con 5% en peso de TiO ₂ (PLA- TiO ₂ 5% w/w) y el ácido poliláctico con 10% en peso de TiO ₂ (PLA- TiO ₂ 10% w/w).....	97
Fig. 34. Microscopías SEM de las paletas de los filtros de PLA-TiO ₂ integrado 1% w/w incisos a, b, c, PLA-TiO ₂ integrado 5% w/w incisos d, e, f y PLA-TiO ₂ integrado 10% w/w incisos g, h, i.....	99
Fig. 35. Microscopías SEM de las paletas de los filtros de PLA-Clin-TiO ₂ 1% w/w incisos a, b, c, PLA-Clin-TiO ₂ 5% w/w incisos d, e, f y PLA-Clin-TiO ₂ 10% w/w incisos g, h, i.....	100

Fig. 36. Espectrografía de FTIR: filtros de ácido poliláctico prístino (Blanco) a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 12 y 24 horas de irradiación UV.....	103
Fig. 37. Espectrografía de FTIR: filtros de PLA-TiO ₂ 1% w/w integrado (FIntTiO ₂ 1%) a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 12 y 24 horas de irradiación UV.....	105
Fig. 38. Espectrografía de FTIR: filtros de PLA-TiO ₂ 5% w/w integrado (FIntTiO ₂ 5%) a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 12 y 24 horas de irradiación UV.....	106
Fig. 39. Espectrografía de FTIR: filtros de PLA-TiO ₂ 10% w/w integrado (FIntTiO ₂ 10%) a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 12 y 24 horas de irradiación UV.....	107
Fig. 40. Espectrografía de FTIR: filtros de PLA-TiO ₂ 1% w/w laminado (FLamTiO ₂ 1%) a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 12 y 24 horas de irradiación UV.....	108
Fig. 41. Espectrografía de FTIR: filtros de PLA-TiO ₂ 10% w/w laminado (FLamTiO ₂ 10%) a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 12 y 24 horas de irradiación UV.....	109
Fig. 42. Espectrografía de FTIR: filtros de PLA-Clin-TiO ₂ 10% w/w laminado (FClinTiO ₂ 10%) a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 12 y 24 horas de irradiación UV.....	110

Índice de tablas

Tabla	Página
Tabla 1. Clasificación de tamaño de poro.....	36
Tabla 2. Comparación de los parámetros de los filtros diseñados.....	60
Tabla 3. Comparación de los porcentajes de remoción obtenidos por los diferentes TiO ₂	86
Tabla 4. Tamaño de cristal y porcentaje en peso de las fases cristalinas de anatasa y rutilo.....	90
Tabla 5. Resultados del análisis EDS en las muestras de las paletas de los filtros de PLA-TiO ₂ y Clin-TiO ₂	101
Tabla 6. Comparación de la pérdida de peso y el porcentaje de pérdida de peso de los diferentes filtros a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 12 y 24 horas de irradiación UV.....	102

Acrónimos

nm	Nanómetros	W	Watts
ppm	Partes por millón	V	Voltio
ppb	Partes por billón	A	Amperes
Å	Ángstroms		
Ton	Toneladas		
eV	Electronvoltio		
UV	Ultravioleta		
IR	Infrarrojo		
Clin	Clinoptiolita		
TiO ₂	Dióxido de titanio		
PLA	Ácido poliláctico		
Fblanco	Filtro de Ácido poliláctico prístino		
FInt1%	Filtros integrado de PLA-TiO ₂ 1% w/w		
FInt5%	Filtros integrado de PLA-TiO ₂ 5% w/w		
FInt10%	Filtros integrado de PLA-TiO ₂ 10% w/w		
FLam1%	Filtros laminados de PLA-TiO ₂ 1% w/w		
FLam10%	Filtros laminados de PLA-TiO ₂ 10% w/w		
FCLinTi10%	Filtros de PLA-Clin-TiO ₂ 10% w/w		

Agradecimientos

A los integrantes y directivos del **Instituto Tecnológico de Querétaro** del **departamento de posgrado**, por la oportunidad brindada para cursar mis estudios de maestría en su institución.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría.

Al **Dr. Eduardo Enrique Pérez Ramírez** por las asesorías, guía, tiempo, comentarios y dedicación que beneficiaron la realización de esta investigación.

A la **Dra. Ana Laura Martínez Hernández** por el apoyo, conocimientos y tiempo brindado, así como su guía en el desarrollo de esta investigación.

Al **Dr. Carlos Velasco Santos** por el apoyo y conocimientos brindados que contribuyeron a la finalización de este proyecto.

A la **Dra. Marina Vega González** por el apoyo en la realización de la difracción de rayos X y la microscopia electrónica de barrido en el Centro de Geociencias de la UNAM, Campus Juriquilla.

A la **IBQ. Lourdes Pala Tirado** por la ayuda proporcionada en análisis de microscopia electrónica de transmisión en el Instituto de Neurobiología de la UNAM, Campus Juriquilla.

Resumen

En la actualidad, la contaminación del aire, causada por compuestos inorgánicos como los óxidos de nitrógeno (NO_x), representa un grave problema principalmente en sitios urbanos, donde incluso bajas concentraciones de contaminantes pueden causar graves daños a la salud de sus habitantes. Una importante razón que contribuye a este problema, es de que la limpieza del aire urbano es difícil de llevar a cabo por métodos tradicionales. Este trabajo propone el diseño y producción de filtros fotocatalíticos como respuesta a este problema ambiental.

El filtro fotocatalítico fue desarrollado utilizando ácido poliláctico (PLA) como matriz y reforzado con dióxido de titanio (TiO_2) y dióxido de titanio-clinoptilolita (Clin- TiO_2), utilizando tres porcentajes de refuerzo (1%, 5% y 10% w/w). El filtro fue diseñado en forma de cilindro para introducir dentro de él una lámpara de lápiz UV y obtener una irradiación radial, que sea capaz de producir una degradación fotocatalítica. El diseño elegido tiene la forma de quince paletas inspiradas en un plano aerodinámico, con un ángulo de inclinación de veinticinco grados, para una menor resistencia al flujo de gas. Los filtros se fabricaron mediante impresión 3D FDM (modelado por deposición fundida) mediante dos técnicas: 1) introduciendo las partículas de TiO_2 en el filamento de PLA; 2) aspersando Clin- TiO_2 entre las capas de PLA durante la impresión para mantener la porosidad en el material compuesto intacta.

La difracción de rayos X se empleó para confirmar que la estructura de la zeolita fuera clinoptilolita, y la presencia de anatasa (84.99%) en el TiO_2 , porque es la fase fotocatalítica más eficiente. La caracterización de espectroscopia infrarroja de Clin- TiO_2 mostró las bandas características de la clinoptilolita y el estiramiento O-Ti-O, que evidencia la adherencia de las partículas de TiO_2 sobre la superficie de la clinoptilolita, pero sin formación de enlaces primarios entre la clinoptilolita y el semiconductor y, por lo tanto, que su interacción es simplemente de naturaleza física. Sin embargo, el espectro UV-Vis de Clin- TiO_2 mostró un cambio batocrómico y un aumento en la absorbancia en comparación con el espectro de TiO_2 , lo cual indica una posible interacción electrónica, que podría generar nuevos estados de energía permitidos que posiblemente aumenten la fotocatalisis. El análisis infrarrojo de los compuestos de PLA- TiO_2 y PLA-Clin- TiO_2 sugirió que el biopolímero actúa como soporte y, por lo tanto, no obstruye las reacciones de óxido-reducción. La morfología se evaluó mediante microscopía electrónica de

barrido y se pudo observar que el TiO_2 presentaba aglomeraciones esferoides y que los compósitos Clin- TiO_2 presentan una estructura porosa, con el TiO_2 uniformemente dispersado en su superficie. El diseño del filtro y la dispersión de semiconductores a través de la matriz de biopolímero, principalmente en la superficie expuesta a la corriente de gas, permiten un flujo e interacción adecuados entre el gas contaminado y el fotocatalizador, por lo que se espera un buen rendimiento fotocatalítico.

Se llevaron a cabo pruebas de fotodegradación de los filtros y resultados del análisis indican que los filtros poliméricos se degradarán lentamente de afuera hacia adentro y seguirán reaccionando con su ambiente hasta que su estructura se destruya por completo; comportamiento que es ideal para remediación de corrientes gaseosas contaminadas.

Abstract

At present times the contamination of the air, caused by inorganic compounds such as nitrogen oxides (NO_x), represents a serious problem for urban places where even low concentrations of contaminants can cause severe damages to inhabitants health. One important reason that contributes to this problem is the fact that cleaning urban air is a difficult task for traditional methods. This work proposes the design and production method of a photocatalytic filter as an answer to this environmental problem. The photocatalytic filter is developed utilizing polylactic acid (PLA) as matrix and reinforced with titanium dioxide (TiO_2) and clinoptilolite-titanium dioxide (Clin- TiO_2), varying the percentage of TiO_2 with 1 %, 5 % and 10 % w/w.

The filter was designed in cylinder form to introduce inside a UV pencil lamp and obtain a radial irradiation to produce photocatalytic degradation. The elected design is shaped of fifteen palettes inspired by an aerodynamic plane, with twenty-five grades of inclination angle for lower resistance to the gas fluid. The filters were manufactured by 3D printing FDM (Fused Deposition Modeling) through two techniques: 1) introducing the particles of TiO_2 on the PLA filament; 2) sprinkling Clin- TiO_2 between PLA layers during the printing in order to maintain porosity in the composite.

X-Ray Diffraction was employed to confirm the clinoptilolite structure in zeolite and the anatase presence (84.99 %) in TiO_2 , which is the better photocatalytic phase. The infrared spectroscopy characterization of Clin- TiO_2 showed the characteristic clinoptilolite bands and the O-Ti-O stretch, which indicated adherence of TiO_2 particles over clinoptilolite structure, but without primary bond formation between clinoptilolite and the semiconductor and therefore its interaction, is merely of physical nature. However, the UV-Vis spectrum of Clin- TiO_2 showed a bathochromic shift and a rise in absorbance compared to spectrum of TiO_2 which indicated a possible electronic interaction that could generate states of energy that possibly enhance photocatalysis. Infrared analysis of PLA- TiO_2 and PLA-Clin- TiO_2 composites suggested that the biopolymer acts as support and therefore doesn't obstruct the reactions of oxide-reduction. The morphology was evaluated by Scanning Electron Microscopy and it was possible to observe that TiO_2 presented spheroid agglomerations and the composites Clin TiO_2 had a porosity structure with TiO_2 uniformly dispersed. The filter design and semiconductor dispersion through the

biopolymer matrix, mainly in the surface exposed to gas stream, allow an adequate flow and interaction between the polluted gas and photocatalyst, therefore a good performance in degradation of NO_x is highly expected.

Filter photodegradation tests were carried out and the results of the analysis indicate that the polymeric filters degrade slowly from the outside inwards and will continue to react with their environment until their structure is completely destroyed; behavior that is ideal for the remediation of polluted gas flowing.

Capítulo 1

Introducción

A partir de la revolución industrial, la humanidad ha aumentado de manera exponencial tanto su población como su producción de contaminantes. En nuestros días la contaminación atmosférica es uno de los grandes males que amenaza a nuestra sociedad moderna; algunos de dichos contaminantes son totalmente sintéticos; en tanto que otros ya existían en forma natural, como es el caso del CO_2 , CH_4 , NO_x , etc., pero ahora son producidos a un nivel muy superior al que la naturaleza puede reasimilar por sí sola y por lo tanto se han convertido en un peligro ambiental.

En la actualidad uno de los principales contaminantes del aire (incluso en ambientes cerrados como oficinas y centros comerciales) son los NO_x (óxidos de nitrógeno), son producidos naturalmente por erupciones volcánicas y no representaban una amenaza biológica, dado que las dichos fenómenos ya no son tan frecuentes ni tan violentos como hace miles de años; y la vida se ha adaptado a estas condiciones pacíficas (otras fuentes naturales son los incendios forestales, relámpagos y el metabolismo de algunos microorganismos). Sin embargo, actualmente los automóviles y las industrias que llevan a cabo procesos de combustión, liberan cantidades exorbitantes de NO_x a la atmósfera en donde son difíciles de recuperar o eliminar, y por ello provocan afecciones a la salud animal, vegetal y humana, además de fenómenos como la lluvia ácida (Clear Air Technology Center, 1999).

Los NO_x comprenden una amplia familia de óxidos, entre los que se encuentran: N_2O , NO , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_3 y el N_2O_5 de los cuales los gases más preocupantes son el N_2O y el NO_2 ; el primero por su estabilidad atmosférica que puede ser de hasta 168 años, contribuyendo al efecto invernadero y el segundo por las afecciones que causa a la salud, pudiendo causar lesiones y enfermedades respiratorias que van desde una simple irritación, hasta una disminución significativa de la función pulmonar y la aparición de asma en personas de todas las edades. Además que junto con el NO favorecen la destrucción de la capa de ozono; que es el escudo natural del planeta tierra contra las radiaciones del espacio; así mismo cuando son transportados por la lluvia a cuerpos de agua, donde produce un desequilibrio en la concentración de nutrientes de nitrógeno con respecto al fósforo, silicio y hierro, generando cambios en el fitoplancton y al mismo tiempo favoreciendo el crecimiento de algas (marea roja), que agotan el oxígeno del agua matando vegetales y animales acuáticos (Vijay, 2004).

Todos los NO_x gaseosos, bajo ciertas condiciones atmosféricas pueden convertirse en ácido nítrico o nitroso y dar paso a la lluvia ácida y al smog ácido, que arruina la cutina de las plantas incluyendo las que se encuentran en las ciudades, dificultado que produzcan oxígeno de modo eficiente y de esta forma impidiendo la regeneración natural del aire en zonas muy pobladas o industriales. Igualmente, las aguas acidificadas pueden disolver metales y sustancias tóxicas de suelos, rocas, sedimentos, conductos y tuberías transportarlos posteriormente hacia los sistemas de agua potable urbano. Y el daño no se detiene ahí, ya que estos fenómenos no solamente afectan a la vida, sino que deterioran de manera importante los edificios y construcciones con los que entran en contacto prolongado, causando gastos en reparaciones de todo tipo de edificaciones e incluso en monumentos que pueden ser patrimonio de la humanidad (Secretaría del Medio Ambiente, 1999).

Tan solo en la zona metropolitana de México, las emisiones de NO_x fueron de 140 607 Ton en el año 2016, que corresponde al 8% de las emisiones totales de contaminantes; de los cuales el 82% (115 275 Ton) fueron debidas a los medios de transporte (automóviles y aviones). En la Ciudad de México la situación es tan grave que en los años 90's fue creada la Norma Oficial Mexicana (NOM-023-SSA1-1994), que establece un límite para el dióxido de nitrógeno (NO_2) de 210 ppb, para el promedio de una hora, el cual no debe excederse más de una vez al año; esto con el fin de cuidar la salud de la población y los patrimonios históricos (Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México, 2017).

Debido a lo problemáticos que son los NO_x , en los últimos años se han realizado diversos estudios dedicados a su retención y eliminación, aunque la cantidad de dichos estudios se encuentra muy por debajo del número de investigaciones dedicadas a los contaminantes orgánicos, en parte a la conocida capacidad de los compuestos nitrogenados para desactivar un gran número de catalizadores (Sánchez et al., editado por Blesa, CYTED, 2001).

Para resolver esta problemática es necesario enfocarse no solamente en el confinamiento de los contaminantes, sino también en su destrucción segura y lo más respetuosa con el medioambiente que sea posible. Atendiendo a esta necesidad se han estudiado métodos como la fotocatalisis, para sustituir a los procesos tradicionales de incineración y condensación, que suelen ser más costosos y energéticamente menos viables que la fotocatalisis; ya que ésta

aprovecha la energía de la radiación UV producida por el Sol y al explotar un recurso como ese, no sólo se reducen costos, sino que se colabora con la protección del medio ambiente.

Por desgracia, la fotodegradación de compuestos contaminantes en fase gaseosa ha sido menos estudiada que la fotodegradación en fase acuosa; de la misma manera que se han publicado menos artículos sobre la destrucción de compuestos nitrogenados por este método, comparados contra los reportados acerca de la fotodegradación de hidrocarburos e hidrocarburos clorados. Esta brecha debe ser reducida en vista que la contaminación atmosférica de los NO_x se encuentra presente en zonas urbanas y no puramente industriales, aumentando su peligrosidad y grado de impacto (Dalton et al., 2002).

Para que la fotoremediación se lleve a cabo, es preciso un catalizador semiconductor que sea capaz de generar pares electrón – hueco, para favorecer las reacciones de óxido reducción de los contaminantes (Sánchez et al., editado por Blesa, CYTED, 2001); el más estudiado e igualmente elegido para este estudio es el TiO_2 , por su relativamente económico precio y disponibilidad, a parte de su eficiencia, fácil manejo y baja toxicidad (Dalton et al., 2002). Propiedades por las cuales es una excelente opción para remediar las corrientes de aire contaminadas con NO_x , no obstante este catalizador requiere de una matriz para facilitar su uso en campo y al mismo tiempo mejorar su rendimiento. Este tipo de piezas deben presentar una alta porosidad, para favorecer el área de la superficie expuesta al contaminante, con el fin de optimizar su rendimiento, reducir el volumen de la misma, así como la cantidad de material necesaria para su producción. También es deseable que presente cavidades, canales o algún tipo de diseño que permita un correcto flujo de corriente gaseosa u acuosa, y de esta forma maximizar la descontaminación.

En general las estructuras funcionales para aplicaciones catalíticas, requieren como ya se ha mencionado estructuras complejas, que son difíciles de manufacturar por métodos tradicionales, es por ello que suelen utilizarse técnicas como el autoensamblaje, la deposición química de vapor (CVD) y los métodos de plantillas; no obstante a pesar que son precisos estos métodos son muy costosos y poco prácticos; por lo mismo son difíciles de escalar, lo que dificulta sus aplicaciones industriales. Afortunadamente existe una nueva opción para satisfacer este tipo de necesidades especiales: la manufactura aditiva.

La manufactura aditiva, mejor conocida como impresión 3D permite la creación de casi cualquier objeto, sin la necesidad de un molde (plantilla) o de reducir la materia prima hasta darle la forma deseada. Por el contrario, la manufactura aditiva moldea a la materia prima directamente al diseño escogido, con nulo o casi nulo desperdicio; a partir de un diseño digital, porque es realizado capa por capa hasta concluir el volumen total de la pieza, por lo que requiere menos pasos, recursos, tiempo y herramientas que los otros métodos de conformado.

Actualmente la impresión 3D está siendo explorada en múltiples campos, para aplicaciones tan variadas como dispositivos electroquímicos, biomateriales, prótesis, herramientas, construcción de inmuebles y dispositivos microfluídicos. Y las aplicaciones van en aumento, ya que a medida que se desarrollan nuevas variantes de esta técnica, los costos de instalación, materia prima, mantenimiento y operación disminuyen rápidamente; mientras que el control y la precisión de las propiedades de las estructuras impresas van en aumento.

En el campo de los materiales avanzados este tipo de manufactura no es desconocida, ya que en los últimos años se ha utilizado para el procesamiento de materiales grafénicos, aleaciones metálicas, compuestos orgánicos-inorgánicos e incluso células vivas para impresión de tejidos y órganos.

Recientemente, la impresión 3D también ha demostrado ser ventajosa para las aplicaciones catalíticas, ya que un enfoque de impresión puede lograr un mejor control de la estructura fina del material objetivo, adecuándolo justo a los sistemas y/o condiciones experimentales que sean necesarias (Xintong et al., 2017); y es por ello que en este trabajo se plantea elaborar compósitos poliméricos de TiO_2 y Clinoptilolita- TiO_2 con matriz de PLA; un polímero biodegradable que además puede ser conformado utilizando impresión 3D para crear filtros y así reducir la producción de basura secundaria en el proceso de remediación ambiental. Dichos filtros serán diseñados para una aplicación posterior en la remediación de corrientes gaseosas contaminadas con NO_x , y serán elaborados por dos metodologías: en la primera, el refuerzo se encontrará inmerso en la matriz polimérica antes de la impresión de la pieza. En la segunda, el refuerzo será integrado entre las capas de la pieza durante la impresión 3D.

Capítulo 2

Marco

Teórico

2.1 Generalidades

2.1.1 Contaminación por óxidos de nitrógeno

La capa gaseosa que rodea el planeta se nombra atmósfera y se encuentra formada por un conjunto balanceado de gases y partículas suspendidas en ellos, y es precisamente esta mezcla lo que se conoce como aire. La contaminación del aire es el proceso paulatino o acelerado de la pérdida del equilibrio en la mezcla gaseosa que lo conforma, debido a la introducción de gases, partículas sólidas o líquidas, que alteran la composición natural del aire a nivel local o regional; e inclusive algunas formas de energía que favorecen reacciones descontroladas entre los gases y así rompen el delicado equilibrio del conjunto gaseoso. Dicha contaminación representa un riesgo importante para la salud de los sistemas biológicos (incluidos los humanos), los materiales e incluso la misma atmósfera (SEDEMA, 2014).

Los gases contaminantes son muy variados, pero los más importantes, por su cantidad, distribución, daños a la salud y al medio ambiente, recaen en las categorías de hidrocarburos, hidrocarburos clorados, compuestos azufrados y compuestos nitrogenados; estos últimos comprenden aminas, piridinas y óxidos de nitrógeno. Los óxidos de nitrógeno (NO_x) son los más abundantes e incluyen un grupo de especies químicas formadas por oxígeno y nitrógeno.

La familia de los contaminantes de óxidos de nitrógeno se conforma de 7 compuestos: óxido nitroso (N_2O gas incoloro, soluble en agua, ligeramente reactivo, es conocido como gas de la risa por su efecto analgésico), óxido nítrico (NO gas incoloro, levemente soluble en agua) bióxido de dinitrógeno (N_2O_2 gas incoloro, ligeramente soluble en agua), trióxido de dinitrógeno (N_2O_3 sólido negro, soluble en agua), bióxido de nitrógeno (NO_2 gas café rojizo, muy soluble en agua), tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4 gas oscuro, se descompone en agua) y el pentóxido de dinitrógeno (N_2O_5 sólido blanco, muy soluble); de los cuales el N_2O y el NO_2 son los más abundantes y dañinos, generado por las actividades humanas (sólo el 10% de las emisiones tienen origen natural). El N_2O es además un gas de efecto invernadero, es decir, un gas capaz de absorber radiación infrarroja de longitud de onda larga, para retener el calor que irradia la Tierra y contribuir al cambio climático.

Su principal fuente de emisión en las zonas urbanas son los motores de combustión interna de

los automóviles (50% de las emisiones) y en menor medida las calderas de plantas termoeléctricas, estufas y calentadores domésticos, quema de basura e incendios de pastos. En zonas industriales son producidos por calderas industriales, incineradores, turbinas de gas, motores estacionarios de diésel y de encendido por chispa, fábricas de hierro y acero, manufactura de cemento, manufactura de vidrio, refinerías de petróleo, y manufactura de ácido nítrico (Clear Air Technology Center, 1999).

Los vehículos liberan en su mayoría NO, sin embargo, este suele oxidarse en la atmósfera para formar NO₂. Por sus efectos en la salud humana y animal solamente el NO₂ se encuentra regulado por la normatividad mexicana; a su vez por su rol significativo en la formación de ozono troposférico (O₃ a nivel de la superficie terrestre, en el aire que podemos respirar y no el hallado en la tropósfera, que genera una barrera que nos protege de la radiación del espacio) en ambientes urbanos; al reaccionar con compuestos orgánicos volátiles (COVs) gracias a la energía solar, generando NO, que a su vez se oxidará nuevamente en NO₂, iniciando nuevamente el ciclo. El ozono es un poderoso oxidante que causa daños a las vías respiratorias, ojos y es responsable del aumento de la mortalidad de niños, ancianos y personas asmáticas.

Los contaminantes atmosféricos como los NO_x antes mencionados, que se encuentran en fase gaseosa y son dispersados por las corrientes de aire, sin embargo, los NO_x suelen oxidarse dando lugar al ácido nítrico (HNO₃) que junto con el ácido sulfúrico son arrastrados por la lluvia, creando lluvia ácida. La lluvia por su naturaleza es levemente ácida con un pH de 5.6, por el equilibrio entre el agua y el CO₂ atmosférico. El pH es un indicador de la acidez de una solución acuosa, propiedad atribuida a la concentración de iones hidronio (H⁺) disueltos, que en las nubes son liberados por el HNO₃ y el H₂SO₄; matemáticamente se define como el logaritmo negativo de la concentración de iones hidronio, por lo tanto, mientras más ácida es la solución mayor será la concentración de iones H⁺ y menor será el valor del pH. Por consiguiente, cuando una precipitación fluvial tiene un pH menor al pH normal de 5.6, se le considera lluvia ácida. Fenómeno que se extiende gracias a los vientos y puede precipitar no sólo en los asentamientos urbanos, sino también en zonas rurales o boscosas, impactando a plantas, animales, terrenos de cultivo, arroyos y cuerpos de agua (SEDEMA, 2014).

Los NO_x en la atmósfera también pueden producir nitratos, partículas que son capaces de depositarse en el terreno por simple gravedad sin necesidad de la lluvia. Y si bien pueden servir de abono para las plantas, un exceso destruye el equilibrio del suelo y causa que la tierra se vuelva infértil.

Debido a los efectos contaminantes de los NO_x se han hecho esfuerzos para intentar reducirlos, principalmente en los procesos industriales, dado que se pueden tener condiciones más controladas; entre estos métodos destacan: la reducción química, oxidación con absorción subsecuente, remoción de nitrógeno y el uso de sorbentes. La mayoría de estos métodos involucran un gasto considerable de energía o el uso de sustancias contaminantes como el amoníaco o las corrientes de O_3 ; el más seguro y eficiente de ellos es la sorción: incluyendo adsorción y absorción, para los cuales son utilizados carbones o compuestos contaminantes como amoníaco, cal en polvo u óxido de aluminio, que son utilizados generalmente para reducir las emisiones de NO_x en chimeneas de combustión. Este proceso es seguido de filtración y/o precipitación electrostática para remover el sorbente. Para lograr mayores resultados suelen combinarse dos o más métodos en una misma industria (Clear Air Technology Center, 1999).

Como se puede constatar existen opciones industriales para mermar la producción de NO_x , sin embargo, la mayor fuente de los óxidos nitrosos en nuestra actualidad son los motores de combustión interna de los automóviles, que liberan estos gases directamente en el aire que respiramos; lo que implica que no pueden utilizarse la mayoría de los métodos de control descritos con anterioridad; con excepción de la sorción, pero presenta el inconveniente de requerir técnicas adicionales de recuperación o destrucción de los contaminantes. Una alternativa es emplear la fotocatalisis, para conseguir una eliminación de los NO_x .

2.1.2 Fotocatálisis

La fotocatalisis forma parte de las Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs), estas tecnologías se basan en procesos fisicoquímicos, capaces de obrar cambios en la estructura química de los contaminantes del aire, agua y suelo; logrando su mineralización en lugar de un simple cambio de fase como ocurre en la adsorción. Normalmente se emplean en la descomposición de contaminantes persistentes o difíciles de reducir por métodos

convencionales, además de aquellos en concentraciones bajas (ppb); o para reducir costos, ya que en contaste con otros métodos como la incineración consumen mucha menos energía, además de disminuir la formación de subproductos residuales peligrosos como el cloro, e igualmente se ocupan cuando es preciso obtener un grado de pureza elevado.

El concepto fue introducido por Glaze et al., refiriéndolos como aquellos procesos que se valen de especies transitorias altamente reactivas como es el $\text{OH}\cdot$ para facilitar transformaciones en sustancias contaminantes, reduciendo así la energía de activación requerida para las reacciones que llevarán a una mineralización final. El radical hidroxilo a pesar de no ser el único empleado para estos métodos si es el más importante, ya que es capaz de atacar a la mayoría de compuestos incluyendo los orgánicos, presentando un potencial de oxidación ($2.80 \text{ E}^0\text{V}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$) únicamente superado por el flúor ($3.03 \text{ E}^0\text{V}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$) y ser más veloz al reaccionar que el O_3 .

Según la obtención de los radicales los procesos pueden dividirse en fotoquímicos y no fotoquímicos.

Los procesos no fotoquímicos comprenden la ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-), ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), procesos Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y relacionados, oxidación electroquímica, radiólisis “ γ ”, tratamiento con haces de electrones, plasma no térmico y descarga electrohidráulica-ultrasonido.

Por su parte los procesos fotoquímicos abarcan la oxidación en agua sub y supercrítica, fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV), descomposición por UV/peróxido de hidrógeno y UV/ O_3 , procesos foto-Fenton y relacionadas, además de la fotocatalisis. Los procesos fotoquímicos son más empleados, debido a que existen compuestos muy sensibles a la fotorreacción incluso sin un catalizador, como pueden ser compuestos organoclorados; reduce el uso de ozono y en algunos casos lo evita por completo; la rapidez de reacción es superior si se compara con la misma pero en fase oscura, lo que reduce el tamaño de los sistemas de reacción, generalmente evita la variación drástica del pH en los procesos, son métodos menos rígidos permitiendo un mayor espectro de oxidantes y condiciones de operación; finalmente reduce costos al requerir menos energía adicional para generar los radicales (algunos pueden funcionar con energía solar), sin embargo, el diseño del reactor influye mucho en su eficiencia, así como el correcto uso de los métodos y las condiciones adecuadas para los mismos

(Domènech et al., editado por Blesa, CYTED, 2001).

Existen dos tipos de fotocatalisis: la homogénea y la heterogénea, esta distinción se refiere únicamente al estado de agregación en el que se encuentran tanto el contaminante como el catalizador; de ambas la más utilizada es la heterogénea que se define como la aceleración de reacciones en presencia de un catalizador en estado sólido, que se activa mediante ondas energéticas externas normalmente provenientes de la luz UV (longitud de onda de 100 nm a 400 nm); el proceso funciona en tanto en medio líquido como en gaseoso y se compone básicamente de las siguientes etapas: 1) la adsorción de las moléculas a degradar en la superficie del catalizador; 2) la excitación por parte del catalizador debido a la energía lumínica que conduce a liberación de un electrón, el cual es captado por la molécula adsorbida, que reacciona liberando O_2 y formando especies reactivas con los oxígenos del semiconductor, que buscan restablecer el hueco que el electrón perdido ha dejado; 3) la oxidación de los adsorbatos (moléculas que han sido adsorbidas) gracias a los radicales formados en la etapa 2; 4) desorción de los adsorbatos (figura 1).

Los pares electrón-hueco que no reaccionen en la superficie con la molécula adsorbida se recombinan entre sí, dando paso a la disipación de la energía, este mecanismo puede aparecer tanto en la superficie del catalizador como en el interior del mismo, aunque es más común que suceda intrapartícula. Este proceso puede llevarse a cabo con el oxígeno del medio o bien puede reaccionar directamente con una especie adsorbida que contenga oxígenos o sea altamente electronegativa.

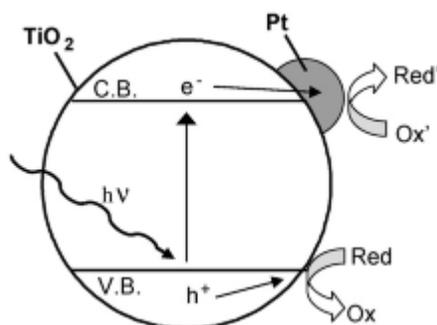


Fig. 1. Representación del mecanismo de fotocatalisis (George et al., 2016)

Dicho proceso únicamente puede realizarse por semiconductores que son materiales óxidos o calcogenuros (TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , CdS , ZnS , etc.), los cuales tienen la peculiaridad de aumentar su conductividad con respecto al incremento energético, pero a su vez es menor a la conductividad presentada por los metales. Este fenómeno se presenta por el solapamiento de los orbitales atómicos que se extienden a toda la red cristalina, constituyendo estados deslocalizados muy próximos entre sí, que generan bandas de estados electrónicos permitidos.

Entre las bandas existen intervalos de energía en los que no hay estados electrónicos “permitidos”, cada uno de estos intervalos es una banda energética prohibida o band gap, el último de los cuales separa la banda de valencia (HOMO: highest occupied molecular orbital) y la banda de conducción (LUMO: lowest unoccupied molecular orbital). En los semiconductores el gap aunque es mayor que en los conductores también es menor que el de los aislantes (en el caso del TiO_2 band gap = 3.2 eV), lo que conlleva a que cuando inciden fotones (u otra forma de energía como descargas eléctricas o calor) con una energía igual o mayor al gap, la absorción energética da lugar a una separación de carga; que se traduce en la liberación de un electrón en la banda de conducción (e^- , portador de carga negativo) y la creación de un hueco electrónico (h^+ , portador de carga positivo).

El semiconductor es capaz de transferir su electrón a cualquier receptor de electrones adsorbido, promoviendo así su reducción, mientras que el hueco puede aceptar un electrón del donante adsorbido, promoviendo así su oxidación (proceso descrito más a detalle con anterioridad), éste proceso es cíclico por lo cual el fotocatalizador no se consume en el proceso (George et al., 2016). La excitación electrónica puede ser directa, cuando el semiconductor es el que absorbe los fotones provenientes de la energía luminosa (que es el caso de este trabajo) o indirecta cuando son las moléculas adsorbidas sobre el catalizador las que interactúan con los fotones y a su vez pueden transferir electrones al semiconductor (Domènech et al., editado por Blesa, CYTED, 2001).

Es posible cambiar los estados deslocalizados de un semiconductor incrustando impurezas en su estructura cristalina (aproximadamente un átomo por cada 10^9 átomos de la matriz), dichas impurezas pueden ser átomos donadores de electrones o átomos aceptores de electrones; los niveles energéticos de estas impurezas caen dentro de la banda prohibida del semiconductor prístino, los semiconductores con átomos donadores se denominan de tipo n, en ellos sus

impurezas brindan estados localizados próximos a la banda de conducción, siendo capaces además de transferirle electrones al oxidarse, es por ello que los portadores de carga de este tipo de semiconductores están conformados principalmente por electrones. Por otro lado, si las inclusiones son aceptores de electrones se trata de un semiconductor de tipo p, en el cual las especiesceptoras incorporadas generan niveles energéticos localizados vacíos y cercanos a la banda de valencia, por lo tanto, son capaces de reducirse al tomar electrones de esta última y generar una mayor cantidad de huecos, es por ello que este tipo de semiconductores presentan un mayor número de portadores de carga positivos.

Otro tipo de defectos también pueden cambiar las interacciones electrónicas dentro del semiconductor, por ejemplo las vacancias que se presentan principalmente en los óxidos y calcogenuros como el ZnO, TiO₂, Fe₂O₃, CdS, Etc., en este tipo de compuestos existen vacancias correspondientes al anión (generalmente oxígeno), por lo cual los metales positivos que rodean la vacancia deben compensar la falta de carga negativa cediendo parte de su carga positiva (Candal et al., editado por Blesa, CYTED, 2001).

2.1.3 Factores principales que influyen en la fotocatalisis

La longitud de onda e intensidad de la luz: Es preciso elegir una longitud de onda capaz de excitar a los electrones de la banda de valencia, para generar pares electrón-hueco, sin embargo, no todas las longitudes que provocan la excitación electrónica tendrán la misma penetración en la partícula del fotocatalizador. Tal distancia es menor cuanto menor es a longitud de onda y es por ello que las longitudes de onda del ultravioleta cercano (UV-C) tienden a generar pares electrón hueco más cerca de la superficie, lo que implica que la migración electrónica se lleva a cabo en un tiempo menor, y puede llegar a favorecer una menor posibilidad de recombinación, es decir que el hueco y el electrón se encuentren antes de llegar a la superficie y por lo tanto no interactúen con el adsorbato y la fotocatalisis no se lleve a cabo.

El catalizador: El band gap del catalizador es importante, porque mientras menor sea su valor menos energía se requiere para que los electrones migren de la banda de valencia a la de conducción. Otro aspecto a tomar en cuenta en la cantidad del catalizador, si bien a mayor

concentración la catálisis es mayor, también aumenta la turbidez y con ello la dificultad de la radiación de penetrar, cosa que disminuirá la eficiencia del proceso. Igualmente es importante remover el catalizador del sistema terminada la fotocatalisis, por ello es mejor utilizar un soporte para el semiconductor facilitando su manejo.

Efecto del oxígeno: El oxígeno molecular actúa como aceptor de electrones generándose el radical superóxido, que es responsable del ataque a las moléculas adsorbidas para su degradación, razón por la cual es imprescindible para un proceso efectivo y se debe introducir en forma de gas (como inyectando aire) o remplazarlo por especies oxidantes adicionales. Pero el oxígeno proveniente del aire es el más utilizado porque es económico y no suele competir en el proceso de adsorción (Kitano et al., 2007).

Temperatura y pH: La variación de la temperatura no afecta significativamente la velocidad de las reacciones fotocatalíticas, sin embargo al aumentar las colisiones moleculares puede favorecer en un principio la interacción entre el adsorbato y adsorbente en fase gaseosa, pero a altas temperaturas pueden entorpecer la adsorción en la superficie del fotocatalizador, fenómeno que es secundado por la aparición de especies nuevas, si la temperatura es lo bastante elevada como para que el fotocatalizador se comporte también como un catalizador heterogéneo normal. Para el caso del TiO_2 no es recomendable exceder temperaturas de 160°C , ya que favorecen la desactivación del mismo (Sánchez et al., editado por Blesa, CYTED, 2001).

El pH promueve la existencia o no de especies químicas que puedan adsorberse mejor en la superficie del semiconductor, además de permitir que la superficie del adsorbente este cargada (positiva o negativamente) o no, lo que igualmente permite la adsorción, por ejemplo, a un pH de 7 el TiO_2 no presenta carga en su superficie. Este parámetro es especialmente importante en las reacciones sólido-líquido; mientras que en las reacciones sólido-gas no suele ser significativo (Kitano et al., 2007).

Concentración inicial del contaminante: Las cinéticas de degradación fotocatalítica siguen generalmente el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, donde la velocidad de reacción varía proporcionalmente a la fracción de superficie cubierta por el sustrato, es decir que mientras más moléculas de adsorbato existan la velocidad de la fotodegradación aumentará, pero un exceso

de concentración podría llevar a la saturación del material y por tanto al detenimiento de la reacción (Kitano et al., 2007).

Otra limitante de la fotocatalisis es su baja eficiencia en presencia de la luz visible, para superar estas y las demás limitantes que inhiben a este método de degradación, se han probado alternativas como modificar el semiconductor incluyendo especies nuevas en su superficie (normalmente metálicas), ya sea para reducir su brecha electrónica prohibida o para disminuir la recombinación del par electrón hueco; a sí mismo se combinan semiconductores para intensificar su respuesta a la radiación electromagnética o inducirla mutuamente, finalmente los soportes también pueden usarse con el fin de reducir la recombinación electrón-hueco al separar los sitios anódicos (oxidación por huecos) y catódicos (reducción por electrones) (Domènech et al., editado por Blesa, CYTED, 2001).

Porcentaje de humedad: Para la fotocatalisis en fase gaseosa el contenido de humedad que exista en la atmósfera del reactor puede favorecer o no la degradación de los contaminantes; ello dependerá si los radicales hidroxilo son los adecuados para atacar a los compuestos deseados o si en el sistema existe algún oxidante más adecuado; así mismo una presencia reducida de agua en el sistema permite la reposición de los grupos hidroxilo consumidos durante la reacción, sin embargo, si el agua en el sistema es excesiva puede entrar en competencia con el contaminante por los sitios de adsorción y mermar la eficiencia fotocatalítica.

Desactivación del fotocatalizador: Cuando un fotocatalizador pierde la capacidad de degradar un contaminante se dice que se ha desactivado. Normalmente este fenómeno no se presenta en fase acuosa, dado que la solución tiene la capacidad de limpiar la superficie del catalizador para mantenerlo funcional; pero en fase gaseosa la desactivación puede aparecer por tres razones principales: que los sitios activos sean ocupados permanentemente por ciertas moléculas en el medio o subproductos de la reacción (como depósitos de carbono u óxidos), consumo excesivo del oxígeno en la superficie del material o su irreversible deshidroxilación; para evitar dichos inconvenientes es preciso encontrar el balance idóneo entre corriente e irradiación (Sánchez et al., editado por Blesa, CYTED, 2001).

2.1.4 Dióxido de titanio (TiO_2)

El fotocatalizador más estudiado desde el siglo XX es el TiO_2 , por su relativamente bajo precio y alta disponibilidad (como se había mencionado anteriormente); existe en tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. El rutilo es altamente utilizado como colorante a nivel industrial, principalmente en pinturas y plásticos; la brookita es la fase menos común dado que su producción es costosa y no presenta un comportamiento especial como colorante, además su actividad fotocatalítica es la menor entre las tres fases, al poseer una estructura ortorrómbica, en la cual no todos los oxígenos se encuentran unidos a los titanios, lo que impide la creación de nuevos estados permitidos de energía, que favorezcan la generación de pares electrón-hueco.

Por su parte el rutilo es la fase más utilizada a nivel industrial, generalmente como colorante, gracias a su relativamente sencilla obtención. Presenta una estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo y es medianamente fotocatalítica, aunque suele ser dopada para mejorar dicho comportamiento.

La anatasa es la fase fotocatalítica por excelencia, en vista que es la que más fácilmente genera el par electrón-hueco; cuenta con un tamaño de partícula menor comparada con las otras fases y una morfología generalmente esférica, lo que implica mayor área superficial para reaccionar. Su estructura cristalina es tetragonal simple y su longitud de enlace es menor que la presente en el rutilo, lo que permite un mayor solapamiento electrónico y favorece la aparición de nuevos estados permitidos de energía (George et al., 2016).

El TiO_2 es un semiconductor tipo n, debido a que en su estructura cristalina existen vacancias de oxígeno y un número equivalente de átomos de Ti^{+4} debe compensar la inestabilidad electrónica, adoptando el estado de oxidación Ti^{+3} , convirtiéndose en donadores de electrones (Candal et al., editado por Blesa, CYTED, 2001). Cabe asentar que este fenómeno es favorecido por la captación de electrones del medio o de capas electrónicas internas y no ocurre sin irradiación, ya que en fase oscura los Ti^{4+} presentes en la estructura cristalina son estables (le confieren al TiO_2 un tono azulado), pero en presencia de irradiación lumínica estos centros captan electrones de la banda de valencia para formar Ti^{3+} (le otorga al TiO_2 su característico color blanco) cuando además existe en el medio presencia de oxígeno; a su

fotoadsorción también contribuye la presencia de hidroxilos en la superficie del catalizador, para reducir la recombinación del par electrón-hueco (Sánchez et al., editado por Blesa, CYTED, 2001).

En las últimas décadas se han propuesto múltiples materiales con TiO_2 para la remediación del agua y el aire; ya sea en forma de recubrimientos o como compósitos con matrices cerámicas (George et al., 2016).

2.1.5 Compósitos

Los compósitos son materiales multifase que se obtienen al integrar al menos dos materiales diferentes (cerámicos, polímeros, metales, etc.), que pueden ser de igual o distinta naturaleza, con el fin de conseguir propiedades que los componentes individuales no poseen o incrementar las que ya presentaban, como son rigidez, resistencia, peso, rendimiento a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza, conductividad eléctrica o térmica, etc.

Son muy versátiles dado que pueden diseñarse para tener propiedades específicas; eligiendo con cuidado sus componentes y verificando las interacciones entre ellos. Por lo tanto, pueden ser diseñados para satisfacer necesidades tecnológicas especiales. Normalmente se conforman de una matriz a la cual se le dispersa un reforzante, que pueden ser moléculas o iones, en forma de partículas, fibras o láminas. La integración puede llevarse a cabo mediante métodos físicos, químicos o incluso mecánicos; dicha integración es muy importante, dado que una alta dispersión, favorece la aparición de propiedades nuevas propias del compósito (propiedades isotrópicas), mientras que una pobre dispersión producirá cúmulos del reforzante en la matriz, que desencadenará en propiedades inferiores a las esperadas (propiedades anisotrópicas); los compósitos reforzados con partículas o fibras pueden poseer un carácter isotrópico o anisotrópico, pero los materiales compuestos laminares siempre serán anisotrópicos debido a que no puede existir una dispersión uniforme por su naturaleza (Ramos, 2010).

Entre los compósitos particulados existe dos grupos: los compuestos particulados verdaderos y los reforzados por dispersión. Estos últimos se conforman por una matriz y que contiene partículas de 10 a 250 nm de diámetro, las cuales aun cuando no sean propiamente

compatibles con la naturaleza química de la matriz se encuentran perfectamente dispersas en ella y logran boquear el movimiento de las dislocaciones generadas por esfuerzos mecánicos, logrando un aumento en la dureza, especialmente a altas temperaturas y una elevada resistencia a la termofluencia.

Por su parte los compuestos particulados verdaderos son reforzados con cantidades significativas de partículas gruesas que son incapaces de frenar el deslizamiento de las dislocaciones, pero pueden producir propiedades más allá del incremento de la resistencia mecánica; normalmente dichas propiedades están dadas únicamente por la cantidad de cada constituyente que la conforma y sus propiedades relativas; es por ello es posible diseñar con exactitud las propiedades deseadas utilizando la regla de las mezclas.

Aunque muchos de este tipo de materiales son de naturaleza metálica o cerámica, en los últimos años se ha despertado un creciente interés en materiales particulados poliméricos, con el fin de otorgarles aplicaciones especiales de ingeniería, que por sí mismos no son capaces de cumplir. Ejemplos claros son el uso materiales como carbonato de calcio, esferas de vidrio y diversas arcillas en matrices poliméricas, que son materiales económicos que reducen peso y costo a la producción final, al reducir la cantidad de polímero empleada para el mismo volumen en cada pieza; además de aportar mayor rigidez, dureza y resistencia al desgaste, en algunos casos mejora su conductividad térmica y resistencia a la termofluencia, no obstante también sacrifican la alta tenacidad y ductilidad natural de un polímero prístino. Claro que estas no son las únicas propiedades que pueden ser mejoradas y las mismas dependerán de la naturaleza de los refuerzos; en este trabajo la introducción de partículas de TiO_2 en el PLA, pretende otorgarle al material compuesto una capacidad fotocatalítica significativa, manteniendo una termofluencia que le permita ser procesado mediante manufactura aditiva.

Por su parte, los materiales compuestos laminares están conformados por capas de materiales con distintas propiedades, generalmente intercaladas o en forma de recubrimiento, con el afán de incrementar sus propiedades, principalmente de resistencia al desgaste, a la abrasión, a la corrosión y mecánica; conservando o disminuyendo su peso. Con este método, también se pueden conseguir expansiones térmicas poco usuales para aplicaciones especiales. Como ya se mencionó, este tipo de compósitos son anisotrópicos y por lo tanto sus propiedades son distintas si se miden perpendicular o paralelamente a las láminas; aunque someterlos a

esfuerzos prolongados paralelamente a las láminas puede producir una separación de las mismas.

Los materiales que se utilizan con mayor frecuencia como refuerzos laminares son los metales, ya sea en aleaciones capaces de aumentar la resistencia a la corrosión o bien para aprovechar coeficientes de expansión distintos, que logren curvar el material compuesto aplicando calor o electricidad.

Finalmente existen las conformaciones tipo emparedado, en los cuales capas delgadas de recubrimiento se unen mediante un material de relleno ligero, lo especial de estos compósitos es que se conforman de dos materiales que no son rígidos ni resistentes, pero la combinación de ambos sí lo es; un ejemplo claro es el cartón corrugado.

El material de relleno puede tener diversas formas, con el fin de otorgarle diversas propiedades acústicas, vibracionales, aislantes o de resistencia.

Los compósitos laminares tradicionalmente se manufacturan mediante las técnicas de unión por laminación, unión por explosión, coextrusión o soldadura por capilaridad y difusión (Askeland, 2003). En este proyecto se propone la creación de un compósito laminar fotocatalítico de PLA-Clinoptilolita-TiO₂, mediante impresión 3D, con el fin de obstruir lo menos posible la porosidad de la clinoptilolita con el polímero fundido, para favorecer así una adsorción óptima y liberación controlada de los NO_x, permitiendo que las reacciones de óxido-reducción del semiconductor se lleven a cabo de modo más eficiente.

2.1.6 Adsorción

La adsorción se define como el enriquecimiento de la superficie de un adsorbente sólido con las moléculas de un adsorbato (sustancia en un medio gaseoso o líquido que se adhiere a la superficie del adsorbente); proceso responsable de las propiedades de adsorción de los sólidos. Las interacciones de atracción pueden presentarse exclusivamente entre las moléculas del adsorbente y las del adsorbato, formando una capa única sobre el sólido (monocapa) o generando además interacciones entre las moléculas del adsorbato, generando más capas

moleculares, una sobre otra (multicapa). Ninguna adsorción es eterna y llegará un punto de saturación del material, en donde no pueda adsorber más sustancia y comience a desorber, hasta alcanzar un punto de equilibrio en donde el sistema adsorción-desorción permanece constante.

La adsorción ideal de moléculas en sistemas porosos (como las zeolitas) depende del carácter de sus poros: formas, tamaños y naturaleza química. Los poros son espacios vacíos en la estructura de un material, que pueden o no formar una red interconectada que penetre muy profundo en el material (caso típico de las zeolitas); existen de diversos tamaños y la IUPAC los ha clasificado en: microporos, mesoporos y macroporos (tabla 1), en años recientes ha surgido el término de nanoporo, para referirse a diámetros cercanos o inferiores a los 20 Å, sin embargo, no se ha reconocido oficialmente dicha nomenclatura (Portillo, 2011).

Tabla 1. Clasificación de tamaño de poro.

Tipo de poro	Diámetro de poro
Microporos	Menor a 2 nm
Mesoporos	Entre 2 nm y 50 nm
Macroporos	Mayor a 50 nm

Los poros en un material no son homogéneos ni en forma ni en tamaño, ya que dependen completamente de la estructura macroscópica, es decir del acomodo de sus partículas, que siempre dejan espacios entre sí; es por ello que no es común poder medir un diámetro exacto de los poros, así que se tomará como diámetro efectivo la distancia menor entre dos paredes de un poro. Las porosidades se clasifican según su morfología en: poros de tamaño uniforme o laminares (donde el diámetro no varía significativamente a lo largo del poro), con forma de embudo (donde el diámetro externo es superior al interno) y en forma de cuello de botella o tintero (presentan un diámetro externo menor al interno); por su distribución en la red porosa como: poro ciego (aquel que no se interconecta con otros poros pero cuenta con cierta profundidad), cerrado o aislado (poros que no se conectan y tienen una mínima profundidad) y finalmente los poros que atraviesan o interconectados, ejemplificados en la figura 2 (Ramos,

2010).

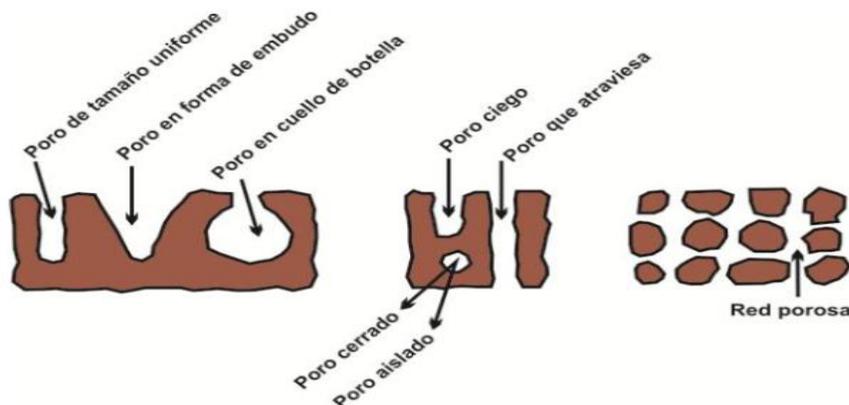


Fig. 2. Esquema de los diferentes tipos de poro (Ramos, 2010)

Existen dos tipos básicos de adsorción: fisorción y quimisorción.

En la **fisorción** las moléculas están unidas a la superficie por fuerza físicas débiles, es decir, enlaces secundarios como atracción electrostática, puentes de hidrógeno, etc. A diferencia de la **quimisorción**, en la cual existe una interacción electrónica directa entre las moléculas adsorbidas y el adsorbente, formando enlaces primarios y por tanto volviendo irreversible la adsorción. Durante la adsorción pueden darse ambos procesos, sin embargo, uno siempre será el dominante.

Para determinar la cantidad de sustancia adsorbida es necesario encontrar experimentalmente la presión del gas o la concentración del adsorbato en el recipiente (reactor) donde se lleve a cabo la adsorción, antes y después del proceso. La cantidad de sustancia adsorbida se define como un exceso en moles sobre la capa superficial, se designa con la letra "a" y presenta las unidades mol/cm² o mol/g, esta cantidad estará en función del área superficial (m²/g), que no es más que el área del material que puede entrar en contacto con el adsorbato contenida en un gramo; en caso de los materiales porosos esta área no se limita a la superficie sino al interior de los poros y de los canales interconectados, lo que aumenta el área disponible para la adsorción. Tal es el caso de los carbones activados y las zeolitas (Portillo, 2011).

2.1.7 Zeolitas

Las zeolitas son una familia de minerales, estrictamente son aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos, cuya estructura forma cavidades ocupadas por iones (principalmente metálicos) y moléculas de agua; tanto los iones como el H₂O cuentan con una gran libertad de movimiento dentro de la estructura, que permite el intercambio iónico y la deshidratación reversible. Aprovechando esas cualidades, las zeolitas pueden tratarse con ácidos y bases para manipular su estructura de macroporos, mesoporos, microporos y en ocasiones nanoporos (de 3 a 10 angstroms).

Su estructura propiamente consiste en un armazón de tetraedros de [SiO₄]⁴⁻ y [AlO₄]⁵⁻ conectados entre sí por átomos de oxígeno. Los [AlO₄]⁵⁻ inducen cargas negativas en la estructura, las cuales se neutralizan por medio de los cationes, que junto con las moléculas de agua se encuentran ocupando el espacio intracristalino de las zeolitas.

Su fórmula química general es M_{x/n} [(AlO₂)_x (SiO₂)_y]._mH₂O, en donde M es un catión típico de cada tipo de zeolita que puede ser: Na, K, Li y/o Ca, Mg, Ba, Sr; m es el número de moléculas de agua y la suma de x+y indica el número de tetraedros de aluminio y silicio por celda unitaria.

Las zeolitas pueden ser naturales o sintéticas, las primeras son abundantes y económicas, pero requieren de una activación previa a su uso, para remover las impurezas que contienen y además, deben ser modificadas física o químicamente para atender a necesidades específicas. Por su parte las zeolitas sintéticas son costosas y algunos tipos son complicados de sintetizar, pero pueden ser elaboradas bajo especificaciones y sin impurezas significativas.

La clinoptilolita es la zeolita más abundante, más distribuida y más utilizada (de las naturales) en el mundo. Los principales cationes que presenta su estructura son Ca, Na y K, posee una celda unitaria de tipo monoclinica y los canales de su esqueleto, están conformados por dos canales paralelos, formados por anillos de 10 y 8 miembros respectivamente, dichos canales se encuentran interconectados por un tercer canal, constituido por 8 anillos (figura 3), existen cationes hidratados como Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, que se desplazan libremente entre los canales y ocupan determinados sitios.

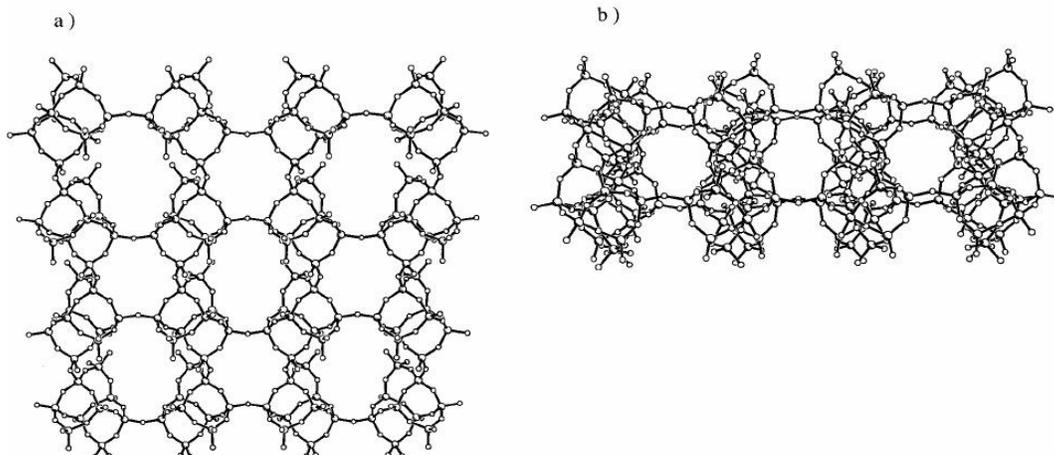


Fig. 3. Topología de la clinoptilolita a) muestra los canales principales y b) el canal secundario que une los canales principales. (Ruiz Salvador, 1998, citado por Ramos, 2010)

Debido a su estructura las zeolitas pueden utilizarse como sólidos ácidos para catalizar reacciones químicas, intercambiadores de cationes y principalmente como tamices moleculares, por su gran capacidad para adsorber diversos gases y líquidos (Ramos, 2010).

2.1.8 Ácido poliláctico

La mayoría de los polímeros que se utilizan en la actualidad, son producidos partiendo del petróleo, que es una materia prima no renovable y le confiere a sus productos características como la alta resistencia a la corrosión, al agua y a la descomposición bacteriana; lo cual ha provocado un problema de acumulación de este tipo de residuos en la naturaleza, al no ser asimilados en largos periodos de tiempo; algunos ampliamente distribuidos como el polietileno y el polipropileno demoran hasta 500 años en descomponerse (Pacheco et al., 2014). Para dar fin a este tipo de problemáticas se han propuesto diferentes alternativas que van desde el reuso a nivel casero, hasta las técnicas de reciclaje en el sector industrial, las cuales, aunque representan una alternativa, no son viables para todos los polímeros y tienen la desventaja de tener un límite de repeticiones, además que los polímeros producidos tampoco son biodegradables (Martínez, 2008).

Otra solución ante este problema, es la creación de nuevos materiales poliméricos como los biopolímeros; que son polímeros con propiedades fisicoquímicas y termoplásticas similares a los de origen del petróleo, pero con una estructura química que les permite descomponerse en CO₂, metano, agua y componentes orgánicos, es decir, ser biodegradables, así como no ser rechazados por la materia viva, por lo que son biocompatibles. Suelen dividirse en tres grupos dependiendo de su origen: obtenidos a partir de biomasa (proteínas y polisacáridos) como el almidón, celulosa, caseína y gluten; polímeros obtenidos por síntesis química, utilizando monómeros provenientes de recursos naturales como el biopolíéster y el ácido poliláctico (PLA); y los obtenidos mediante microorganismos como los polihidroxialcanoatos (PHAs). Debido a sus propiedades físico-mecánicas y a su alta biodegradabilidad, los PHAs y el PLA son los polímeros de este tipo con mayor aplicación industrial en tiempos modernos (Pacheco et al., 2014).

El ácido poliláctico (PLA), es un poliéster alifático termoplástico biodegradable (figura 4), producto de la polimerización del ácido láctico obtenido del almidón, que suele extraerse del maíz, yuca, caña de azúcar o papa. Materias primas de las cuales se obtiene ácido láctico por medio de la fermentación, utilizando *Lactobacillus*, existiendo dos tipos: las homofermentativas que producen ácido láctico casi exclusivamente y las heterofermentativas, que producen subproductos no deseados en cantidades significativas y por lo tanto no son utilizadas a nivel industrial (también es posible obtenerlo mediante hongos como el *Rhizopus*). Sus mayores productores son E.U.A, Japón y Brasil. Debido a su relativamente alto costo de elaboración, de la producción mundial únicamente el 15% es utilizado en aplicaciones fuera de la industria alimentaria, como es la producción de biopolímeros (Blanco et al., 2005).

La polimerización del ácido láctico, por apertura del anillo del dímero cíclico da como resultado el ácido poliláctico o polilactida como lo muestra la figura 4.

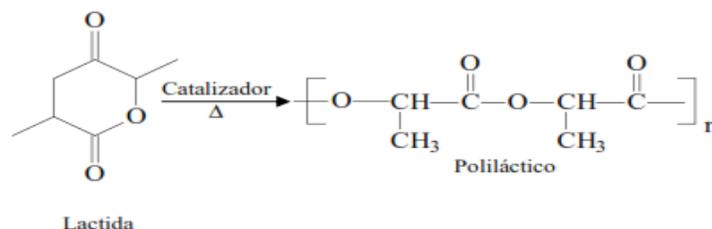


Fig. 4. Polimerización de la lactida en PLA (Martínez, 2008).

Su síntesis industrial se basa en tres rutas: 1) polimerización por condensación de bulto, que da como resultado un polímero frágil de aspecto vidrioso, con bajo peso molecular que aunque altamente biodegradable tiene pocas aplicaciones, si no se utilizan agentes reticulantes para aumentar sus propiedades mecánicas; 2) polimerización por condensación en solución, que arroja un PLA de alto peso molecular y con mayor aplicación industrial; 3) colección, purificación y polimerización del lacturo por apertura el anillo, asegurando la obtención de un PLA de muy alto peso molecular ($>100\ 000$ g/mol).

Durante la polimerización por condensación, dos moléculas de ácido láctico se convierten en el dímero cíclico conocido como lacturo, el cual es purificado por destilación al vacío, seguido de un proceso de fundido sin solvente, con el fin de abrir los dímeros cíclicos y que se unan en cadenas para formar el PLA, con este proceso se puede variar el peso molecular y la concentración de sus isómeros, así como el uso de catalizadores metálicos para conseguir las propiedades idóneas para una aplicación en específico (Blanco et al., 2005).

Como es de esperarse el PLA cuenta con isometría óptica, que es cuando las imágenes reales y especulares de una molécula no se superponen, dando como resultado isómeros D y L, siendo estos últimos los que pueden hallarse en la naturaleza, aunque por lo general se encuentra en mezclas racémicas, no obstante, el isómero D es menos degradable (Martínez, 2008). La proporción de estos isómeros determina la morfología del polímero resultante, pudiendo conseguirse PLA amorfo o altamente cristalino (aproximadamente 40%). El isómero L es el que les brinda a los polímeros su cristalinidad, mientras que el isómero D crea imperfecciones en el arreglo; un ejemplo son las resinas del PLA, que al contener 93% del isómero L son semicristalinas y con un rango entre 50 y 93% son amorfas; por lo general el PLA semicristalino cuenta con celdas ortorrómbicas con parámetros de red: $a=1.070$ nm y $b=0.614$ nm (Blanco et al., 2005). Mientras más cristalino sea el PLA o tenga un mayor peso molecular, su degradación será más lenta.

El PLA es degradado por microorganismos pertenecientes a las familias Pseudonocardiaceae, Amycolatopsis, Lentzea, Streptoalloteichus y Saccharothrix; sus enzimas producen reacciones de hidrólisis sobre los grupos éster de las cadenas poliméricas, seguidas de reacciones de

oxidación, dando lugar a la reducción de las cadenas en fragmentos inferiores a 500 g/mol (Pacheco et al., 2014).

La primera investigación sobre el PLA de la que se tenga registro ocurrió en 1932 y fue publicada en el Journal of American Chemical Society, en ella Wallace H. Carothers et al., plasmo sus experimentos de polimerización y despolimerización de oligómeros lactidos, haciendo uso de altas temperaturas en el ácido láctico, así como la aplicación de vacío. Más tarde, en 1954 la empresa Dupont Corporation logró sintetizar ácido poliláctico de alto peso molecular, ellos descubrieron que para que se llevará a cabo dicha reacción, la lactida debía ser correctamente purificada; y que el crecimiento de cadena debe ser guiado y controlado mediante catalizadores de polimerización como el trióxido de antimonio y el trihaluro de antimonio.

Una vez que la reacción fue exitosa, no cesaron los experimentos para obtener un PLA de alto peso molecular, cuyas propiedades fueran capaces de competir contra los polímeros tradicionales (derivados del petróleo), no obstante, aunque se obtuvieron los resultados esperados, el costo de producción se mantuvo excesivamente alto, no pudiendo competir industrialmente y su aplicación quedó limitada a la fabricación de suturas médicas, implantes y como medio dosificador de fármacos.

Durante los años sesenta, los esfuerzos científicos dieron como resultado el descubrimiento de la relación existente entre las estructuras químicas de los monómeros de lactida y sus configuraciones sobre la estructura cristalina del PLA resultante (Dorgan et al., 2006).

Dada su biodegradabilidad, el PLA fue utilizado como pionero en aplicaciones biomédicas; y en 1966 Kulkarni demostró que era biocompatible y se podía emplear en implantes quirúrgicos reabsorbibles, ya que su hidrólisis da lugar nuevamente al ácido láctico que es un intermedio normal durante el metabolismo humano. Los trabajos de los años sesenta y ochenta se centraron principalmente en la mejora del proceso de polimerización, en un intento por reducir los costos de producción y extender las aplicaciones del PLA a nivel industrial, ello se centró en el descubrimiento de nuevos catalizadores; pero también en mejores técnicas de caracterización y en nuevas aplicaciones médicas (Dorgan et al., 2006). Alrededor de esos años, Vert estudio la dependencia de las propiedades mecánicas y la degradación del PLA con

su estéreo regularidad, llegando a la conclusión que las mezclas racémicas (50% de cada isómero) favorecen su degradación. Por su parte Brady haciendo implantes a ratones y ovejas, descubrió que el tiempo de reasimilación del PLA en los seres vivos varía dependiendo del isómero del cual se trate, siendo el isómero D más complicado de reabsorber, pero no por ello menos biocompatible con los tejidos vivos (Blanco et al., 2005).

A partir de los años noventa hubo un aumento en la demanda de polímeros y materiales en general que fueran más amigables con el medio ambiente, y las investigaciones sobre el PLA, se centraron una vez más en el desarrollo de catalizadores adicionales, para abaratar costos de producción, nuevos mecanismos para dicha producción y la creación de copolímeros como un medio adicional para obtener propiedades específicas y acrecentar las aplicaciones potenciales. Es por ello que a principios de esa década se obtuvieron métodos de producción continua para la lactida y el PLA, dando paso a que la compañía Cargill Corporation patentara su método de producción continua de ácido poliláctico. Y en 1997 junto con la empresa Dow Polymers lograron extender el potencial del PLA a una línea de productos básicos.

En 2002 se abrió una planta de producción a gran escala de PLA, en Blair, Nebraska con la capacidad para producir alrededor de 300 millones de libras de ese polímero al año. Gracias a la producción a gran escala el precio de las resinas de PLA se ha visto reducido y comienza a competir con los polímeros tradicionales.

Actualmente, existen diferentes compañías alrededor del mundo que comercializan el PLA en todo tipo de productos, por sus propiedades similares al tereftalato de polietileno (PET), polietileno (PE), polipropileno (PP) y poliestireno (PS) (Dorgan et al., 2006). Algunas de esas empresas son Showa Highpolymer Co, en Japón que lo vende bajo el nombre de Bionolle 1000, Cargill Dow Polymers, que lo vende con el nombre de EcoPla y Nature Works, Mitsui Chemicals, en Japón, vendiéndolo con el nombre de Lacea, Shimadzu, en Japón, comerciándolo con el nombre Lacty y Gemplus en E.U.A que lo presenta con el nombre de Mazin (Blanco et al., 2005). Lo que lo convierte en el biopolímero con mayor aplicación industrial en nuestros días, debido a sus buenas propiedades físicas y mecánicas, que le permiten ser procesado mediante maquinarias ya existentes en el mundo industrial, con pocos o ningún ajuste en las mismas.

El PLA es un polímero versátil que puede reformularse para cumplir con las expectativas que requieren diversas aplicaciones industriales; además de ser compatible con otros polímeros naturales; creando materiales compuestos con una mayor resistencia al agua.

Además de ser completamente compostable también puede reciclarse con las instalaciones apropiadas (Blanco et al., 2005).

Presenta una elevada resistencia a la tensión, reducida deformación, cuenta con una elevada permeabilidad al vapor de agua y a los gases en general, además de un elevado módulo de Young que lo vuelve quebradizo (Martínez, 2008); sin embargo, mediante una formulación apropiada puede obtenerse PLA rígido o flexible. Además comparte las propiedades de polímeros convencionales utilizados para embalaje, siendo esta su principal aplicación.

Su temperatura de procesamiento depende de su cristalinidad, ya que si es completamente amorfo su temperatura de transición vítrea (T_g) es idónea para la mayoría de aplicaciones industriales, pero cuando es semicristalino tanto su T_g (aproximadamente $58\text{ }^{\circ}\text{C}$) como su temperatura de Fusión o T_m (entre $130 - 230\text{ }^{\circ}\text{C}$) determinarán los límites para su aplicación. La cristalinidad igualmente dicta su densidad, siendo de aproximadamente 1.25 g/cm^3 para el amorfo y de entre $1.37 - 1.49\text{ g/cm}^3$ para el PLA compuesto puramente del isómero L, es decir, el más cristalino.

La versatilidad que presenta permite producirlo para satisfacer los requerimientos de diversos procesos de fabricación como moldeo por inyección, extrusión de lámina, moldeo por soplado, termoformación, formación de películas e hilado, etc. (Blanco et al., 2005). Además de ser un medio popular para la liberación de fármacos. Algunos ejemplos populares de su aplicación actual, es la creación de estructuras biodegradables para la ingeniería de tejido, implantes reconstructivos y bioabsorbibles, implantes para fijación de fracturas, etc.

En años recientes, la reingeniería de tejido y la creación de implantes han recibido un importante impulso por parte de la impresión 3D, facilitando enormemente el trabajo (Savioli et al., 2012). El PLA es una de los pocos polímeros que se utilizan actualmente para la impresión 3D, y se encuentra entre los dos más populares (junto con el ABS) para dicha aplicación a nivel industrial y de aficionado, pero su biodegradabilidad y su bajo coeficiente de expansión le permite utilizarse en equipos sencillos (sin cama caliente), por lo que se ha mantenido como el

más utilizado y extendido para la creación de todo tipo de estructuras personalizadas, que no se limitan a la industria médica, principalmente en el emergente mercado de la impresión 3D casera (Dorgan et al., 2006).

2.1.9 Impresión 3D

La impresión 3D es un método de fabricación aditiva, que permite crear objetos añadiendo capa por capa hasta obtener el producto deseado, partiendo de un diseño electrónico del mismo, diseñado en algún software de modelo 3D, como SolidWorks, AutoCAD, Catia, Rhinoceros 3D, Tinkercad, etc., con formato .STL, posteriormente es traducido a una serie de trayectorias en las coordenadas x, y, z, con ayuda de un programa como Cura, Slic3r, Repetier o el software propio de la impresora (si es que la marca maneja uno), que convierten el formato .STL a .G el cual descompone el objeto 3D capa por capa y lo codifica en las trayectorias x, y, z antes mencionadas. Por ello minimiza el material de residuo, dado que únicamente se utiliza el necesario para conformar la pieza y permite la creación de geometrías complejas, que serían muy difíciles y costosas de elaborar por otro método de manufactura. Actualmente su uso principal a nivel industrial es el área de diseño y prototipado, aunque está ganando terreno en la manufactura de piezas para funciones especiales.

Gracias a esta tecnología pueden producirse fácilmente geometrías y cavidades complejas, que otros métodos de procesamiento no consiguen o toman demasiado tiempo y esfuerzo para lograrlo, además que puede variar la densidad final de la pieza, conformándola tan ligera o tan densa como se necesite (Vazhnov, 2013).

A lo largo de los años se han desarrollado múltiples métodos para la impresión 3D y aunque todos manufacturan partiendo de la misma premisa son muy diferentes entre sí; entre los principales métodos se encuentran:

La estereolitografía (SLA): Fue una de las primeras en surgir (patentada en 1986 por Chuck Hull) y actualmente junto con la FDM es una de las más utilizadas a nivel industrial; trabaja con un tanque lleno de polímero fotosensible a la luz ultravioleta (generalmente resinas acrílicas y

epoxi) que es solidificada al ser polimerizada con un láser UV (es decir, curada), en una capa de dos dimensiones. Después de solidificar cada capa, la plataforma de trabajo desciende para que otra capa de polímero sin curar la cubra y pueda ser solidificada para continuar el conformado. Como la estructura se forma a partir de un recorrido preprogramado de un láser puede lograr estructuras muy precisas y complejas (incluso en el orden de nanómetros), sin embargo, por su naturaleza limita enormemente el tipo de polímero que puede utilizar, es decir, la materia prima.

La calidad de las piezas finales es afectada por las reacciones de curado que ocurren durante la polimerización; mismas que son afectadas por la intensidad de la potencia del láser, la velocidad de exploración y la duración de la exposición, porque afectan el tiempo de curado y la resolución de la impresión. Para regular la fotopolimerización es posible agregar fotoiniciadores y absorbentes de UV a la resina, con el fin de controlar la profundidad de la capa y reducir el tiempo de curado.

Otra ventaja del SLA es que al ser una técnica sin boquillas, se puede evitar el problema de la obstrucción de las mismas. Sin embargo, para ciertas aplicaciones la citotoxicidad del fotoiniciador residual y la resina sin curar es una gran preocupación (figura 6b).

Sinterizado selectivo láser (SLS): esta técnica cuenta con un funcionamiento similar a la SLA, pero en lugar de resinas se utilizan polvos cerámicos, que sinterizan con la alta temperatura de un láser, que cuenta con una trayectoria controlada. Gracias a la alta potencia de los láseres las partículas cercanas entre sí se fusionan mediante la difusión molecular; después la plataforma de construcción baja y un rodillo nivelador extiende una fina capa de polvo para comenzar el procesamiento de la siguiente capa.

A finalizar la pieza el polvo no adherido debe eliminarse, normalmente con un cepillado, para obtener un mejor acabado. En esta técnica la resolución está determinada por el tamaño de partícula del polvo cerámico, la potencia del láser, el espaciado de la exploración y la velocidad de barrido del láser.

A pesar que es una técnica de manufactura pensada para materiales cerámicos, también puede ser utilizada con polímeros termoplásticos en forma de polvo, no obstante el complejo comportamiento de consolidación y el proceso de difusión molecular durante la sinterización

han limitado la elección de los materiales utilizados, principalmente a nivel industrial. Hasta la fecha, la policaprolactona (PCL) y la poliamida (PA) son los materiales poliméricos de sinterización por láser más ampliamente utilizados (figura 6d).

Escritura directa de tinta o robocasting (DIW): es un procesamiento basado en extracción, en donde el material líquido o pastoso se extruye directamente sin fusión ni solidificación. La tinta de impresión debe tener una baja viscosidad para mantener su fluidez mientras es extruida fuera de la boquilla, sin embargo, después de la extrusión es precisa una alta viscosidad para que la pieza conserve su forma. Por lo tanto, los materiales utilizados para este proceso deben ser fluidos pseudoplásticos, como pastas cerámicas, polímeros y tintas sol-gel. La viscosidad del material y la velocidad de deposición se correlacionan con la calidad de las partes impresas finales. El material es extruido mediante una jeringa capaz de moverse en los ejes x, y, z, mientras que la plataforma de trabajo se mantiene estacionaria (figura 6c).

Esta técnica fue diseñada para preparar piezas cerámicas, pero su flexibilidad y precisión ha permitido conformar objetos de materiales de carbono, aerogeles, biomateriales y hasta células. En ocasiones, para ciertas sustancias la adherencia entre capas puede inducirse mediante la adición de iniciadores, exposición al calor o a la luz UV; también pueden requerir un material de sacrificio temporal para soportar la estructura impresa, ya que ciertos materiales viscosos en bruto (principalmente poliméricos) tienen una rigidez baja que puede ocasionar el colapso de estructuras complejas. Otra desventaja es que generalmente se usa un solvente en la tinta de impresión, por lo que suelen necesitarse pasos posteriores al conformado, como el secado o en su caso la sinterización. Pero se trata de un procesamiento preciso y versátil, además de contar con costos fijos relativamente bajos (Xintong et al., 2017).

Modelado por deposición fundida (FDM): fue una de las primeras técnicas en desarrollarse y patentarse en la década de los 80's por Scott Crump que trabajaba en el Instituto Tecnológico de Massachusetts, esta tecnología fue vendida a una empresa que conservó la patente e impidió su distribución, contando con un monopolio industrial para aplicaciones específicas hasta 2005, año en que la patente expiró. Fue en ese mismo año que el Dr. Adrian Bowyer fundó RepRap en la Universidad de Bath, una comunidad de código abierto que ha promovido el diseño de impresoras FDM estilo hágalo usted mismo, donde la mayoría de los componentes pueden imprimirse en otra impresora, volviéndolas parcialmente autoduplicables a un bajo

costo, lo que ha proporcionado un aumento exponencial desde entonces en diseños y aplicaciones de este tipo de tecnología, desde industrialmente pasando por aplicaciones biomédicas, hasta la creación de insumos a nivel casero. Este método se puede utilizar para fabricar modelos con una gran variedad de estructuras 3D (Vazhnov, 2013).

Se basa en crear piezas capa por capa de abajo hacia arriba calentando y extruyendo un filamento generalmente termoplástico, alcanzando un estado semilíquido de rápida solidificación (figura 5), aunque se puede trabajar también con metales de bajo punto de fusión como el aluminio (Mohanty et al., 2015).

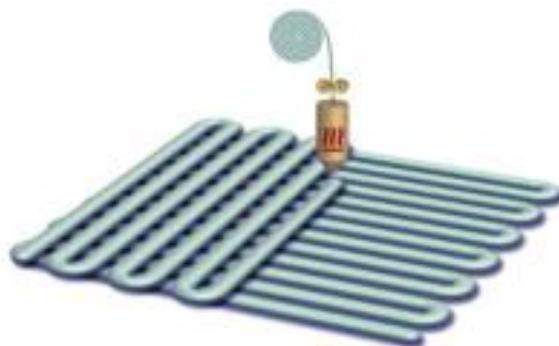


Fig. 5. Representación del mecanismo de impresión 3D (Mohanty et al., 2015).

La FDM utiliza un sistema de alimentación por filamento, el cual es suministrado hacia una cámara de calentamiento (fundidor) donde el material es fundido en un estado semilíquido, para ser extruido por una boquilla y ser depositado capa por capa en la plataforma de construcción donde las capas se fusionan y luego se solidifican en las partes finales. La calidad de las piezas impresas se puede controlar modificando los parámetros de impresión, como el grosor de la capa, la orientación de impresión, el ancho de la trama, el ángulo de la trama y el espacio entre piezas (Figura 6a).

Las impresoras pueden tener más de un extrusor, lo que les permite crear piezas con materiales distintos, por ejemplo, uno que sea soluble en agua y permita dejar huecos en la estructura final al disolverlo, o bien piezas a dos o más colores. Los filamentos poliméricos más

utilizados en este tipo de conformado son el PLA y el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) que es más resistente a la abrasión, al impacto y a la temperatura que el PLA, pero tiene la desventaja de ser más costoso y requerir del uso de una cama caliente para ser depositado y asegurar la integridad de la pieza, cosa que no ocurre con el PLA, el cual puede ser depositado a temperatura ambiente. Otros materiales utilizados son el nylon y el filaflex que es un polímero patentado bastante flexible a temperatura ambiente, el cual permite imprimir productos como tenis o mochilas, no obstante, ninguno de los dos pueden ser utilizados en cualquier impresora y en el caso del filaflex su costo es muy elevado.

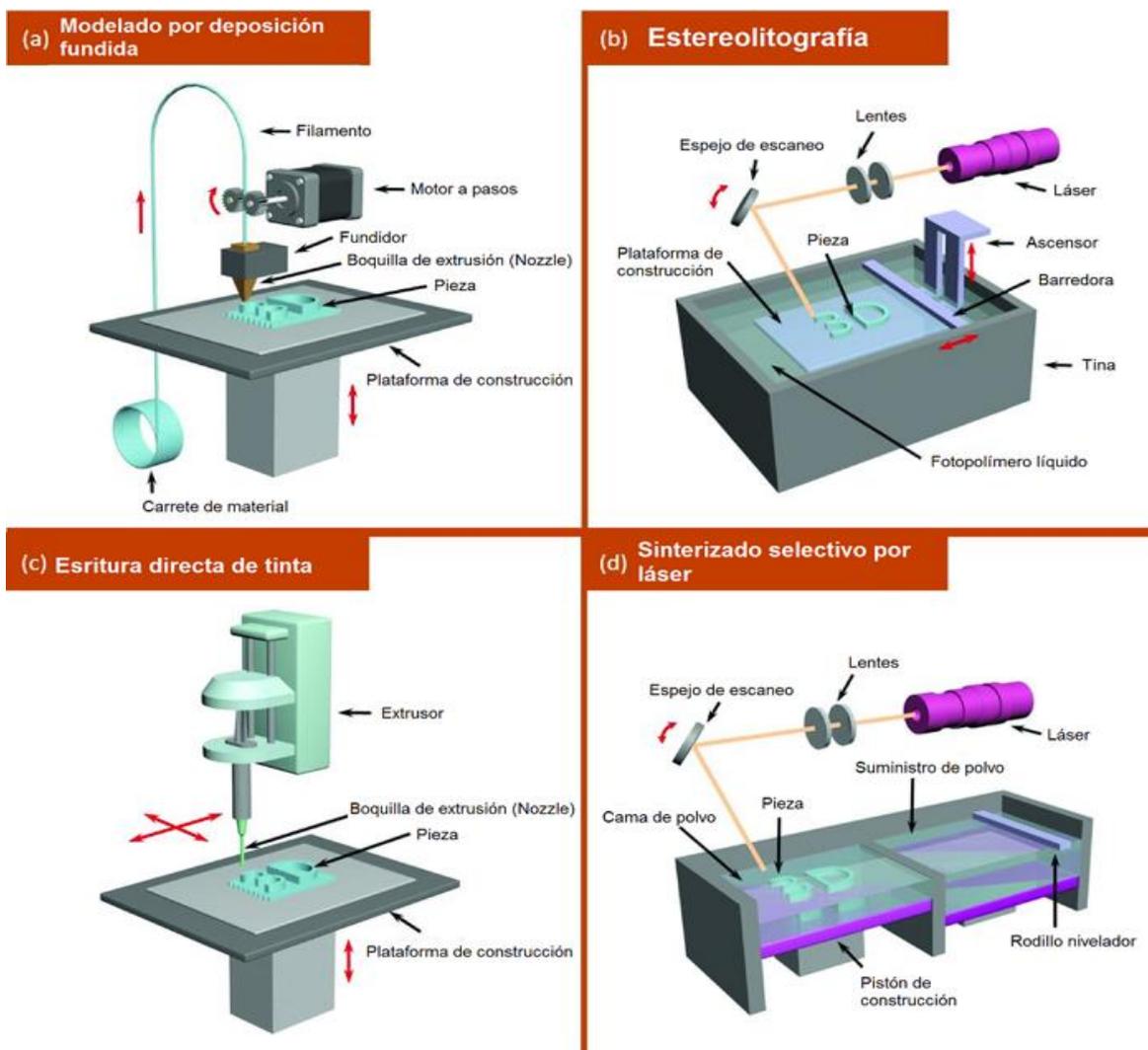


Fig. 6. Esquema de os tipos más comunes de impresión 3D (adaptado de Xintong et al., 2017).

Recientemente, se han comenzado a introducir en el mercado compósitos en forma de fibras para la impresión con matriz de PLA, como son el Light Wood (PLA con fibras de madera), el Light brick (PLA con acabado cerámico), PLA con fibras de carbono, etc., en un intento de mantener competitivo al PLA y darles opciones interesantes y económicas a los clientes.

Un inconveniente común de utilizar la impresión FDM para procesar objetos hechos con materiales compuestos, es que dichos materiales deben estar en forma de filamento para permitir el proceso de extrusión. Y es muy difícil dispersar homogéneamente los refuerzos y eliminar el vacío formado durante la fabricación de los filamentos compuestos. Otra desventaja de las impresoras FDM es que el material utilizable está limitado a polímeros termoplásticos con una viscosidad de fusión adecuada. La viscosidad fundida debe ser lo suficientemente alta como para proporcionar soporte estructural y lo suficientemente baja para permitir la extrusión.

Además, para ciertas geometrías es necesario imprimir una estructura de soporte adicional o andamiaje, para sostener los ángulos pronunciados de las piezas, que debe ser eliminada al terminar el conformado (lo que puede llevarse a cabo con un retirado manual o si el material lo permite disolviéndolo en agua), lo que puede ser complicado, además que representa un desperdicio de material; aunque mucho menor que el presentado en otras técnicas de manufactura (Wang et al., 2017).

La tecnología FDM se ha extendido enormemente en la última década, por ser la más sencilla al basarse en extrusión simple; por lo mismo es muy versátil, rápida y sumamente económica. Los polímeros utilizados en esta técnica son fácilmente modificables a través de refuerzos, para cambiar las propiedades de la pieza conformada, y es por esas características que esta técnica fue seleccionada para este proyecto.

2.2 Antecedentes

Como se ha mencionado con anterioridad, en los últimos años se ha suscitado un interés creciente en la eliminación de contaminantes, lo que ha llevado a la elaboración de una gama significativa de propuestas de materiales, principalmente de construcción a base de TiO_2 , con propiedades autolimpiantes, así como para mejorar la calidad del aire urbano y reducir de esta manera los daños a la salud y mejorar la estética en el sector de la construcción. El principio se

basa en la introducción de nanopartículas de TiO_2 fase anatasa, tanto en materiales con base de cemento como en revestimientos orgánicos. Para aplicaciones a gran escala se han propuesto hormigones, pinturas, pavimentos y tejados, con el fin de mejorar las zonas densamente pobladas. Además, si se logra que los materiales con TiO_2 sean de uso común se podrían reducir los costos de mantenimiento de las fachadas de los edificios, debido a los efectos autolimpiantes, anti algas y bacteriostáticos que pueden incrementar el ciclo de vida de los edificios (George et al., 2016).

Igualmente, se ha comprobado que la fotocatalisis es un método efectivo para la remediación del aire en espacios cerrados, como el interior de todo tipo de inmuebles, ya sea para desodorizar y mantener un ambiente agradable (degradando sustancias como mercaptanos, sulfuros y compuestos nitrogenados como amoníaco y piridinas) o destruir gases contaminantes que pueden ser perjudiciales para la salud aún en bajas concentraciones. Un ejemplo claro es la experimentación con sistemas prototipo con fibra de vidrio impregnada con TiO_2 , como un medio para purificar el aire de benceno, tolueno y xileno en habitaciones cerradas, fallando en remediar CO y CH_4 debido a sus altas concentraciones, semejantes a las encontradas en chimeneas industriales, en cuyo caso la fotocatalisis no es útil, ya que el catalizador se sobrecarga y pierde su capacidad de regeneración (Sánchez et al., editado por Blesa, CYTED, 2001).

Los desafíos que presentan la introducción de este tipo de productos son la activación de los materiales y garantizar la durabilidad del efecto fotocatalítico. Algunos ejemplos de aplicaciones prestigiosas de productos comerciales de cemento fotocatalíticos son: Frost Museum of Science (Miami, E.U.A.), la sede Air France (París, Francia) o la iglesia Dives in Misericordia en Roma (Italia). Estas implementaciones se hicieron pensando en fines de autolimpieza, pero rápidamente se discutieron sus beneficios medio ambientales (George et al., 2016), los cuales han sido comprobados en diversas investigaciones científicas. Otras aplicaciones principalmente en Japón se han dirigido a ventanas y baldosas con TiO_2 , igualmente con propósitos de autolimpieza, principalmente de grasas, así como la eliminación del humo de tabaco e inclusive la de hidrocarburos como el fluoranteno (Sánchez, 2001).

Algunos trabajos han demostrado que la tecnología fotocatalítica es capaz de reducir los NO_x (NO y N_2O) y otros contaminantes del aire como el CO_2 ; tal es el caso de los catalizadores (Ti,

V, Mo, Cr) altamente dispersos en zeolitas-Y, que han sido tratadas con iones de metales de transición como el Cu, Ag, Pr intercambiados de forma aislada dentro de sus cavidades, para aumentar la eficiencia y selectividad de la fotodegradación. Estos iones logran incorporarse a la estructura de la zeolita, gracias al intercambio iónico con los metales alcalinos propios de su estructura natural. Además, el efecto de condensación atribuido a la alta área superficial y sus sistemas de canales específicos les otorgan a estas zeolitas la capacidad de ser catalizadores eficientes, para las reacciones fotocatalíticas de descomposición de NO o N₂O en N₂ y O₂ bajo irradiación UV. En estos materiales, el estado excitado de los iones Cu y Ag, es decir, un electrón “s” y un hueco “d” que se producen sobre el ion metálico idéntico bajo irradiación UV, juegan un papel importante como especie activa, que incrementa la capacidad fotocatalítica del compuesto inmerso en fase acuosa (Matsuoka y Anpo, 2001).

Los compósitos de zeolitas con fotocatalizadores no se limitan a la degradación en fase acuosa, existen otras investigaciones que han estudiado la eliminación de NO y vapores de acetona, haciendo uso de TiO₂ soportado en zeolita sintética del tipo H-ZSM-5, preparada mediante un método de impregnación de humedad insipiente simple. El compósito obtenido alcanzó una eficiencia del 90%, para la degradación tanto del NO como de los vapores de acetona, lo que evidencia el potencial del compósito para la eliminación de contaminantes múltiples del aire en interiores (Yan et al., 2009). Resultados que son consistentes con los obtenidos con otros compósitos de zeolita sintética y fotocatalizadores, como el TiO₂ dispersado en las cavidades de zeolitas tipo MCM-41 sintetizada por una variación del método sol gel; logrando una alta área de superficie interna y campos de acción en poros de escala nanométrica que favorecieron la fotocatalisis de los NO_x reduciéndolos a N₂ y O₂ (Kitano et al., 2007).

Las investigaciones sobre la fotocatalisis no han quedado limitadas al estudio de TiO₂ soportado en cerámicos porosos, también se han incorporado a matrices poliméricas, un ejemplo muy claro es el uso de PLA como plantilla para la creación de nanofibras de TiO₂, fabricadas mediante la técnica de electrospinning, utilizando titanato de tetrabutilo y hexafluoroisopropanol como solución de hilado, la matriz de PLA fue eliminada por calcinación para obtener las nanofibras de TiO₂ fase anatasa, que demostraron una degradación fotocatalítica eficiente de naranja de metileno y un poco más veloz que la conseguida por el TiO₂ comercial Degussa P-25 (Mengzhu et al., 2013).

Sin embargo, la matriz polimérica no siempre tiene que ser eliminada y puede servir como un soporte permanente para las partículas de TiO_2 , especialmente si se trata de polímeros biodegradables que no contaminaran el medio ambiente una vez que sean eliminados, como son el ácido poliláctico, adipato-co-tereftalato de polibutileno (PBAT) y succinato de polibutileno (PBS), los cuales se han utilizado en la elaboración de películas compuestas para la eliminación de tolueno, fabricadas mediante la técnica de extrusión de película soplada. Los principales problemas para fabricar este tipo de bio-compósitos parecen ser el incrustar la mayor cantidad posible de TiO_2 y al mismo tiempo asegurar una correcta dispersión y homogeneidad de las partículas fotocatalíticas dentro de los polímeros. En este sistema la fotocatalisis fue llevada a cabo por el TiO_2 sintetizado por el método sol-gel e integrado a la matriz polimérica y aunque logro degradar el tolueno requirió una cantidad de 10% en peso de fotocatalizador (Kreetachat et al., 2013).

Hasta el momento no se han realizado investigaciones sobre compósitos de cerámicos porosos con TiO_2 en matrices poliméricas para la degradación de contaminantes, no obstante, la incorporación de cerámicos como la hidroxiapatita (HA) a una matriz de PLA, para la creación de filamentos compuestos utilizados para fabricar estructuras porosas mediante impresión 3D ha sido estudiada en años recientes. Las partículas dispersas adecuadamente de hidroxiapatita en el PLA funcionan como centros de nucleación durante el ordenamiento de las cadenas moleculares del polímero, formando una fase rígida capaz de reducir la movilidad molecular y por lo tanto mejora las propiedades mecánicas y favorece la recuperación de forma a temperaturas cercanas a los $50\text{ }^\circ\text{C}$; la estructura porosa del compósito, la biocompatibilidad del PLA, así como las propiedades de bioactivo del HA para aumentar la osteointegración, convierten a este biocompósito en una alternativa viable para aplicaciones médicas, como la regeneración de tejidos óseos y comprueban que es posible integrar cerámicos porosos para mejorar el rendimiento de materiales poliméricos (Senatov, 2016).

Igualmente se han analizado materiales que se puedan utilizar como implantes ortopédicos eficientes, uno de ellos integra nanopartículas de TiO_2 completamente dispersas en una matriz polimérica de poli-lactida-co-glicolida (PLGA). Utilizando una técnica de impresión 3D basada en aerosoles que permite imitar la estructura entramada del hueso, mejorando la adhesión de los osteoblastos (células encargadas de la regeneración de los huesos) y facilitando la

interacción célula-material. El TiO_2 le proporciona al sistema un incremento en el módulo de tracción y en la resistencia del compuesto, además de la capacidad de degradación una vez que la vida útil del material ha llegado a su fin, disminuyendo los cambios nocivos de pH del PLGA a medida que la degradación se lleva a cabo (Liu y Webster, 2011).

Por otra parte, en años recientes se han utilizado estructuras porosas de acero manufacturadas por la técnica de deposición de fibras 3D /micro extrusión (técnica derivada de a FDM capaz de imprimir cerámicos y metales), como soporte para una zeolita sintéticas ZSM-5, para ser utilizada como catalizador en la conversión de metanol a dimetiléter y a olefinas ligeras. Las estructuras fueron manufacturadas por esta técnica, para lograr estructuras altamente porosas y con geometría específica tetragonal en sus cavidades, en las cuales la zeolita quedara confinada y así obtener la mayor área de superficie posible que sea capaz de llevar a cabo a catálisis. La zeolita fue soportada en la pieza terminada mediante un recubrimiento por lavado profundo asistido por bomba peristáltica, para posteriormente ser secada y calcinada. A estructura recubierta demostró resultados prometedores en la conversión de metanol, demostrando que este tipo de manufactura es eficiente para construir estructuras catalíticas funcionales (Lefeverea et al., 2013).

Otro método de manufactura aditiva utilizado para aplicaciones catalíticas es el DIW, el cual fue empleado recientemente para mejorar la combustión de metano mediante catálisis; soportando el catalizador hexa-aluminato de manganeso y bario en un monolito de $\text{BaMn}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{19-R}$ fabricado por DIW, con el fin de lograr una estructura con un 45% de porosidad abierta de aproximadamente 500 μm de diámetro. El catalizador fue soportado sobre la pieza cerámica terminada por medio de lavados y posterior calcinación. Su desempeño fue comparado contra un monolito típico de cordierita porosa usado comúnmente para este tipo de aplicaciones; resultando ser 6 veces más eficiente que a cordierita en la conversión de metano, debido al preciso control de porosidad logrado por la impresión 3D (Stuecker et al., 2004).

También en años recientes se ha estudiado la adición de un 5% en peso de TiO_2 a una matriz polimérica de ABS (acrilonitrilo butadieno estireno), para obtener filamentos reforzados que a su vez se utilizaron en la creación de probetas, las cuales presentaron un aumento en la resistencia a la tracción final (Torrado et al., 2014). La capacidad fotocatalítica del compuesto ABS- TiO_2 también ha sido evaluada, comparando el porcentaje del TiO_2 al 1, 5, 10 % w/w, en la

degradación de rodamina 6G en corriente acuosa, sin embargo dicho estudio utilizó probetas diseñadas para pruebas de impacto lo que redujo la eficiencia de su proceso al no utilizar una morfología que favorezca a la fotocatalisis, pero aun así el sistema presentó degradación del contaminante la cual era directamente proporcional a la cantidad de TiO_2 presente en el polímero (Skorski, 2016).

Los artículos estudiados indican que los compósitos de zeolitas- TiO_2 son eficientes para la eliminación de compuestos contaminantes como los NO_x , y que es posible introducir cerámicos porosos en matrices poliméricas, con el fin de conferirle nuevas propiedades y finalmente nos demuestran que la impresión 3D con cerámicos es viable y favorece la creación de estructuras porosas eficientes para aplicaciones catalíticas; antecedentes favorables para este proyecto de investigación.

Capítulo 3

Metodología

3.1 Materiales

Se evaluaron tres TiO_2 diferentes de las marcas: Química rana (Kronos 1000) al 98.5%, compuesto de 70% fase anatasa y 30% de fase rutilo; Quimplex compuesto de 60% fase anatasa y 40% de fase rutilo y Axel trading compuesto de 70% fase anatasa y 30% de fase rutilo. Filamento de PLA marca 3D Market de 1.75 mm de diámetro color transparente, Zeolita de natural tipo clinoptilolita ($\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) de la Mina en San Francisco en Luis Potosí, México, agua destilada. Los materiales utilizados grado reactivo fueron: nitrato de amonio (NH_4NO_3) marca Fermont al 99.9%, etanol marca Baker al 99.94%, acetona marca Baker al 99.7%.

Para las pruebas de fotocatalisis se utilizó una lámpara UV de lápiz Pen-Ray marca UVP, con longitud de onda de 254 nm, potencia de 0.40 Amperes – 115 Volts, 58u.41 cm de largo y 1 cm de diámetro.

3.2 Elección del TiO_2 mediante una evaluación de su actividad fotocatalítica

Se evaluó la presencia de actividad fotocatalítica de las muestras de TiO_2 Kronos 1000, Quimplex y Axel trading mediante la degradación de fenol en soluciones acuosas. Para la determinación del fenol fue empleada la norma ASTM 1783. Los experimentos fueron realizados empleando soluciones acuosas de una concentración inicial de 60 ppm de fenol, en un tubo de ensayo opaco para evitar daño por la exposición a la luz UV, con agitación constante, temperatura de 25 °C y una concentración de 0.5 g/L de TiO_2 .

Se hicieron pruebas de fotólisis, adsorción y fotocatalisis, con el fin de eliminar cualquier duda sobre la presencia de fotocatalisis, al compararla contra los otros dos procesos que podrían ocurrir en la disminución de la concentración de fenol en la solución.

La fotólisis se realizó vertiendo 50 ml de la solución de 60 ppm de fenol en el tubo de ensayo a agitación constante, en un baño para mantener la temperatura constante y colocando en su interior la lámpara UV de lápiz, durante 90 min para observar la degradación del fenol únicamente por efecto de la energía UV. Se extrajeron alícuotas de 5 ml cada 30 minutos y se

aforaron a 100 ml cada una, posteriormente se transfirieron a un vaso de precipitado de 250 ml, se adicionaron 5 ml de NH_4Cl y se ajustó el pH de la solución en un rango entre 9.8 y 10.2 con NH_4OH . Enseguida se agregaron 2 ml de 4-aminoantipirina mezclando con un agitador de vidrio e inmediatamente 2 ml de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ mezclando con el agitador, a partir de ese momento se tomaron 15 min antes de realizar la medición en el espectrofotómetro UV-Vis a 510 nm de longitud de onda, para detectar los cambios de concentración.

La adsorción fue realizada siguiendo el mismo procedimiento que el empleado en la fotólisis, pero añadiendo a la solución acuosa TiO_2 a una concentración de 0.5 g/L (0.025 g) y sin exponer la solución a la irradiación UV durante el experimento.

La fotocatalisis se realizó siguiendo el mismo procedimiento que el utilizado en la adsorción, añadiendo la misma concentración de TiO_2 , pero exponiendo la solución acuosa a la luz UV de 254 nm de longitud de onda.

Los porcentajes de remoción del fenol en todos los experimentos se obtuvieron usando la fórmula:

$$\% \text{ remoción} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

Donde:

C_0 = concentración inicial

C_f = concentración final

3.3 Diseño del reactor para fotocatalisis

El diseño del reactor se llevó a cabo tomando en cuenta las medidas de la lámpara de lápiz UV Pen-Ray marca UVP de 5.41 cm de largo y 1 cm de diámetro. El material elegido para el reactor fue borosilicato por su resistencia, nula reactividad y relativo bajo costo. Contando con una tapa en forma de cúpula para resistir la presión de los gases en el interior, con junta cónica esmerilada 60/50 y una rosca GL 18 con empaque de teflón y silicón, misma que permite el paso de la lámpara UV al interior del reactor sin causar fugas de gas. El reactor cuenta con una

base para que sea capaz de sostenerse en pie para un manejo más seguro del experimento; finalmente se incluyeron olivas para manguera como entrada y salida de gases (figura 7).



Fig. 7. Diseño de reactor para fotocatalisis.

3.4 Diseño de los filtros fotocatalíticos

No existe una norma establecida para filtros fotocatalíticos de aire y por lo tanto se tomaron en cuenta las necesidades del experimento, para el diseño de los mismos. Primeramente, se eligieron sus dimensiones en función al reactor y debido que se empleará una lámpara de lápiz, se diseñaron con forma de cilindro, con la mayor cantidad de canales posibles para que la luz logre transmitirse en la estructura, así como para facilitar el flujo de gas. Se consideró incluir la menor cantidad de masa posible, para asegurar un diseño más eficiente en cuanto al uso de los recursos y por lo tanto más fácil de escalar en un momento dado. Otros factores a tomar en cuenta fueron: la capacidad de la impresora para manufacturar correctamente las diferentes geometrías y el tiempo de impresión.

Considerando lo anterior se diseñaron cilindros acanalados con círculos, óvalos, rombos, romboides y posteriormente se optó por paletas unidas por una base superior e inferior. Los

diseños de las paletas variaron entre delgadas, gruesas, inclinadas y curvadas; tomando de inspiración filtros de automóviles y de peceras.

Tabla 2. Comparativo de los parámetros de impresión de los diseños de filtros.

Clave del diseño	Morfología	Tiempo de impresión	Metros de filamento	Masa en gramos
DFA	Agujeros cilíndricos	6 h 42 min	3.75	33
DFCA	Agujeros cúbicos dispersos	8 h 41 min	5.73	50
DFR	Agujeros con forma de rombos	9 h 36 min	5.19	46
DFRI	Agujeros romboédricos	7 h 6 min	4.83	42
DFRS3	Agujeros prismáticos dispersos	7 h 40 min	5.27	46
DFB	Barras concéntricas	3 h 15 min	4.71	14
DFP1555	Paletas concéntricas	2 h 34 min	6.64	20

Se elaboraron inicialmente 10 diseños de filtros en los programas de diseño 3D Tinkercad y SketchUp. Posteriormente, se transfirieron a los programas Cura y Slic3r con el fin de convertir el modelo 3D a instrucciones en x, y, z (.gcode) que pueden ser ejecutadas por la impresora para conformar la pieza. Proceso que permitió descartar 3 diseños, dado que sus geometrías irregulares requerían de un andamio adicional para su impresión, lo que desperdicia filamento (puesto que el andamio debe ser removido y desechado al finalizar la impresión) e incrementa considerablemente el tiempo de impresión.

Los parámetros generales de impresión de los 7 diseños (figura 8) restantes como: el tiempo de impresión, la cantidad de filamento requerido y la masa aproximada de la pieza resultante son mostrados en la tabla 2; cabe asentar que estos son cálculos aproximados, suministrados por el programa Cura y pueden variar al momento de imprimir, según la velocidad y el tipo de material utilizado. Tomando en cuenta esos parámetros fueron seleccionados 4 diseños finales

(presentados en azul en la tabla 2), por ser los que requerían de menos tiempo y material para su realización. Para tomar la decisión final, se llevó a cabo la impresión de una sección de dos centímetros de alto de cada filtro seleccionado (figura 9), con el fin de evaluar el desempeño de la impresora con cada diseño, así como adelantarse a las complicaciones que podrían ocurrir en el proceso de aspersión del TiO_2 y la Clin-TiO_2 durante la impresión.

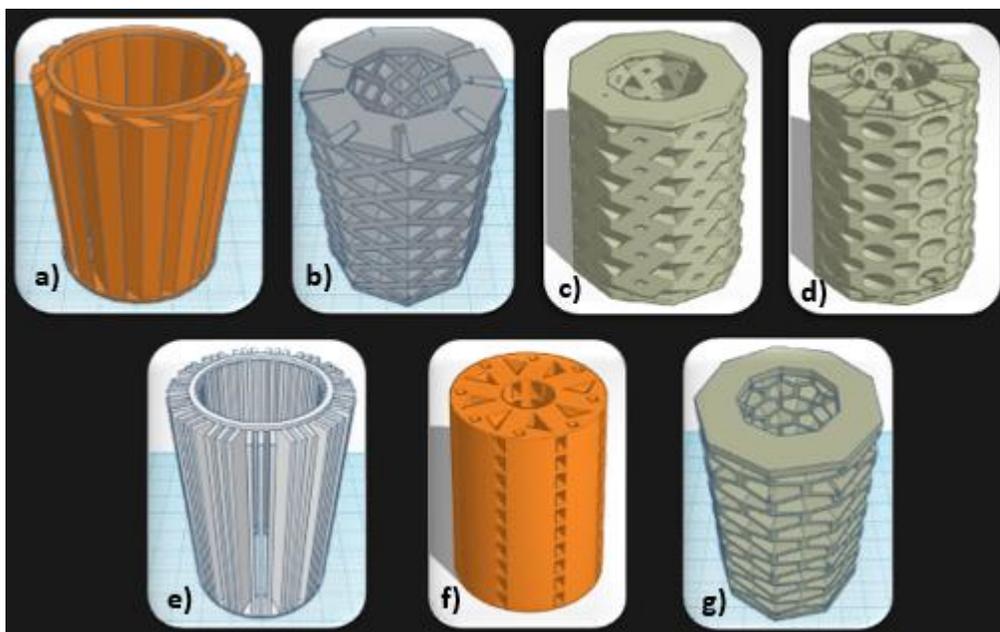


Fig. 8. Diseños de filtros a) DFP1555, b) DFR, c) DFRI, d) DFA, e) DFB, f) DFRS3 y g) DFCA.

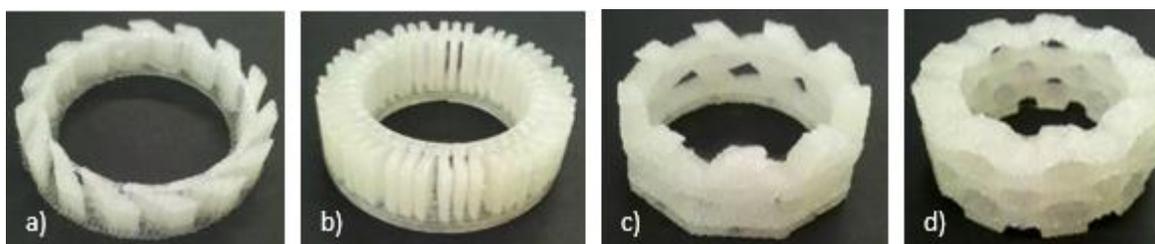


Fig. 9. Filtros elegidos para llevar a cabo las pruebas de impresión a) DFP1555, b) DFB, c) DFRI y d) DFA.

Las pruebas de impresión se llevaron a cabo a una velocidad de impresión de 75 mm/s, flujo

100% y una temperatura del nozzle de 210 °C. La densidad del entramado se probó de 40 a 60%, concluyendo que la idónea es al 60%, porque permitía la formación de cavidades en la pieza (que incrementará el área de contacto con la corriente gaseosa), pero conservado una buena integridad estructural; mismo motivo por el cual se optó por eliminar el perímetro exterior de la pieza, esto porque tiene una densidad inamovible del 100% para un mejor acabado, pero no es útil para esta aplicación.

También fueron evaluados diferentes tipos de entramados, para los filtros DFP1555 y DFB (figura 9a y 9b) el mejor entramado fue el rectilíneo; para los filtros DFRI y DFA el entramado ideal fue el lineal y el concéntrico, sin embargo, estos tipos de entramado gastan demasiado PLA y por ello fueron descartados (figura 9c y 9d). Finalmente, se comparó el área de contacto que dispone cada uno de los filtros para la aspersion del TiO₂ y Clin-TiO₂, así como la comodidad para la misma de acuerdo al movimiento del nozzle durante la impresión.

Considerado todo lo anterior se concluyó que el diseño DFP1555 era el idóneo para la impresión 3D, dado que presenta el menor tiempo de impresión y a pesar de no ser el diseño que consume la menor cantidad de PLA si es el más fácil de imprimir y el menos proclive a errores de comando; así como el más cómodo para la aspersion, que presenta al mismo tiempo una buena superficie para la misma impidiendo así el desperdicio de refuerzo.

El diseño DFP1555 cuenta con los siguientes parámetros: altura total de 56 mm, diámetro de 46 mm, altura de base de 1.42 mm, grosor de base de 5 mm, 15 paletas inclinadas en un ángulo de 25 grados. Las paletas se diseñaron para asemejar un perfil aerodinámico, es decir, cuentan con una curva alargada en la dirección del flujo (de afuera hacia adentro del cilindro), con un borde angulado redondeado como borde de ataque y un extremo con reducción constante como borde de fuga (o borde de salida) con espesor reducido; que da lugar a una línea convexa en la parte superior de la paleta, conocida como extradós (que impulsa a mayor velocidad el flujo el aire) y una línea plana en la parte inferior llamada intradós, en la cual la corriente se mueve más despacio (Flores, 2006). Este diseño permite un movimiento constante y uniforme de la corriente gaseosa (figura 10).

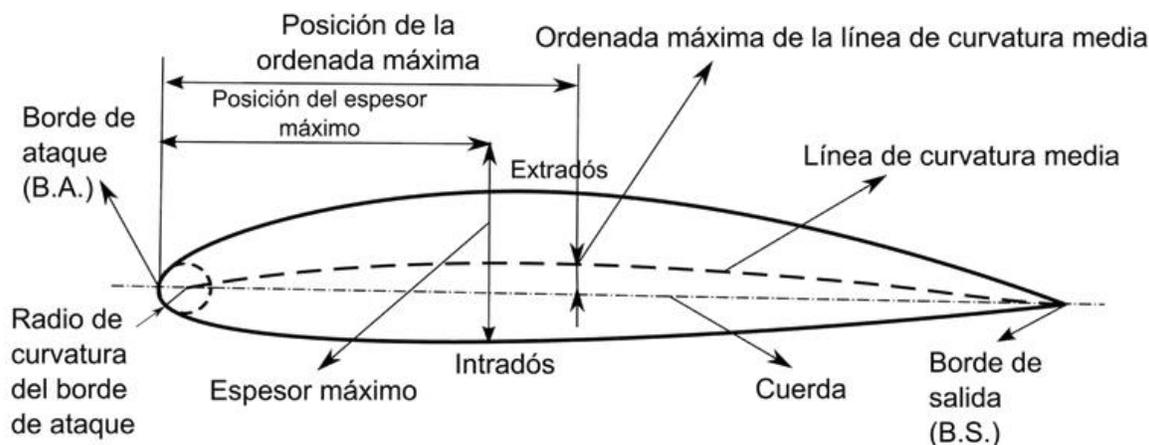


Fig. 10. Esquema de un perfil aerodinámico (Flores, 2006).

3.5 Obtención de la Clinoptilolita-TiO₂

Se redujo el tamaño de partícula de la clinoptilolita y se tamizó a una malla 270 (53µm). Seguidamente se activó con una solución de NH₄NO₃ al 0.2 M (15 ml/g clin) en reflujo con agitación constante de 906 rpm a 80 °C por 6 horas.

El resultado fue filtrado con vacío y lavado con agua destilada (15 ml por cada gramo de clinoptilolita), filtrándose nuevamente y repitiendo el proceso tres veces, secando la zeolita en una mufla a 120 °C durante 24 horas. Seguindo de calcinación a 550 °C durante 6 horas para obtener la clinoptilolita activada, que se conservó en un desecador para evitar la adsorción de exceso de humedad y gases del entorno (adaptado de Yan-Huei et al., 2016).

Para elaborar el compósito se utilizó una proporción de clinoptilolita-TiO₂ de 50:50, utilizando acetona para dispersar, con agitación de 1200 rpm durante 8 horas; posteriormente se eliminó el disolvente por evaporación, seguido de un secado a 110 °C por 3 horas y una calcinación a 400 °C por 6 horas. Finalmente, el compósito se tamizó a la malla 270 (53µm), resguardándose en un desecador (adaptado de Shankar et al., 2006).

3.6 Obtención de los filamentos de PLA-TiO₂

Fue necesario integrar el TiO₂ a la matriz polimérica del PLA lo más homogéneamente posible, para evitar acumulaciones que puedan tapan la boquilla del extrusor o de la impresora, además que una correcta dispersión en la superficie de la pieza terminada, permite que un mayor número de partículas reciban la irradiación UV y por lo tanto generen un par electrón-hueco. Para asegurar dicha dispersión se plantearon dos metodologías:

Dispersión sólido-sólido: el PLA fue molido dos veces para asegurar que todas las partículas del polvo fueran de 0.5 mm de diámetro o inferiores. El polvo resultante se mezcló con tres porcentajes en peso de TiO₂ de entre 1, 5 y 10 % (se eligieron concentraciones tan altas porque no se trata de nanomateriales), la integración se llevó a cabo en un vaso de precipitado de 250 ml con un agitador magnético, a 350 rpm durante 40 min (tiempo y velocidad que demostraron una integración ideal del PLA y el TiO₂).

El PLA resultante no desprendía TiO₂ y adquirió un color blanco cuyo tono era más intenso conforme aumentaba la concentración TiO₂. Las tres mezclas fueron extruidas por separado con la ayuda de un extrusor simple marca Filabot, a una temperatura de aproximadamente 172 °C; controlar esta temperatura fue crucial en la extrusión, para controlar el diámetro del filamento. Otro parámetro a tomar en cuenta fue una alimentación constante y mesurada del polvo de PLA, con el fin de evitar la aparición de grumos y burbujas de aire en el filamento. A pesar del cuidado a las condiciones anteriores, en múltiples ocasiones los filamentos obtenidos tenían secciones con un diámetro superior al especificado para poder imprimir correctamente y fue necesario rectificar el diámetro a aproximadamente 1.78 mm.

Dispersión en disolución: el PLA fue diluido en acetona por 30 min a 100 °C. Posteriormente, se le añadió lentamente TiO₂ y se mantuvo bajo agitación constante de 510 rpm por 90 min para una adecuada dispersión. Este procedimiento se llevó a cabo para los tres porcentajes en peso de TiO₂ (1, 5 y 10 % w/w).

Las disoluciones resultantes fueron sometidas a un secado de 130 °C por 2 horas en un horno de vacío, para evaporar todo el disolvente y obtener el PLA-TiO₂ con porcentajes en peso de 1, 5 y 10 %, los cuales fueron molidos en un mortero de ágata y extruidos por separado utilizando

el mismo procedimiento que el descrito en la dispersión sólido-sólido, pero manteniendo una temperatura de aproximadamente 170 °C; también se observó una mayor tendencia a generar secciones con diámetros demasiado delgados o con muchas burbujas de gas, lo que puede atribuirse a remanentes de solvente en el polímero. Los filamentos resultantes también debieron rectificarse a un diámetro de aproximadamente 1.78 mm, para la impresión 3D (adaptado de Liu y Webster, 2011).

Una vez obtenidos los filamentos se comprobó visualmente la integración del TiO₂ a la matriz de PLA, y fue evidente que los filamentos obtenidos mediante la dispersión sólido-sólido presentan un color más intenso, que los obtenidos por disolución, los cuales cuentan con cierta transparencia; tendencia que se mantuvo en las piezas de prueba, que fueron impresas para seleccionar el mejor método de integración. Esta diferencia de coloración, fue atribuida a la presencia de TiO₂ en la superficie de los filamentos obtenidos por dispersión sólido-sólido, lo que les confiere un color blanco intenso. Y a la ausencia de partículas de TiO₂ en la superficie de los filamentos obtenidos por disolución (las partículas se encuentran bajo la superficie), otorgándoles un color blanco pálido. Dicha conjetura fue comprobada mediante FTIR, mostrando que los espectros del filamento obtenido por dilución carece de bandas Ti-O.

En vista que para aplicaciones fotocatalíticas, es preciso que el semiconductor tenga contacto con el contaminante para lograr degradarlo, el método de disolución fue descartado y todos los filamentos usados en la impresión de los filtros fueron obtenidos por dispersión sólido-sólido.

El PLA blanco fue extruido igualmente en el equipo Filabot, utilizando el mismo procedimiento descrito con anterioridad, pero sin añadir TiO₂ al polvo de PLA y manteniendo una temperatura de aproximadamente 168 °C, para regular el diámetro y las imperfecciones. Sin embargo, algunas secciones debieron ser rectificadas a un diámetro de aproximadamente 1.78 mm.

3.7 Obtención de los filtros

3.7.1 Filtros de PLA prístino

Todas las impresiones 3D de los filtros se llevaron a cabo en un equipo tipo RepRap, de un solo

extrusor, con boquilla de 0.5 cm, sin base caliente, suministrado por el proveedor Industria 55, que trabaja con un filamento de aproximadamente 1.75 mm de diámetro (figura 11).

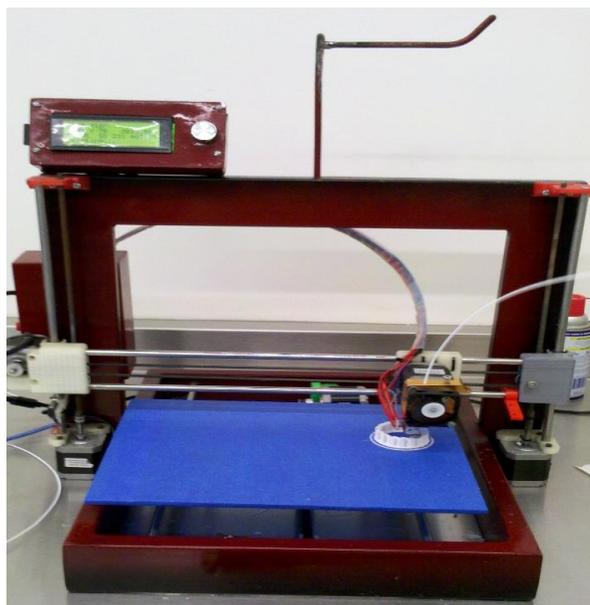


Fig. 11. Impresora 3D FDM, proveedor Industria 55, laboratorio de posgrado del ITQ

Los blancos fueron impresos a una velocidad de 45 mm/s, con un flujo de 100%, densidad de 60%, una retracción estándar de 4.5 mm (cantidad de filamento que es retrocedido en el mecanismo al pasar por el espacio vacío entre paletas, con el fin de no dejar hilos no deseados entre los espacios), temperatura del nozzle de 210 °C y un grosor de capa estándar de 0.1 mm. Se obtuvieron 3 piezas, que demoraron 3 horas para su conclusión.

3.7.2 Filtros de PLA-TiO₂ integrado

Las impresiones de los filtros integrados de PLA-TiO₂ de 1, 5 y 10% w/w representaron un reto mucho mayor que los blancos. La adición de un cerámico al filamento lo volvió muy resbaladizo y los engranes tenían dificultad para bajarlo hacia el nozzle, especialmente cuando la impresión se llevaba a cabo a altas velocidades, por lo que fue necesario trabajar a velocidades de 15 mm/s – 22.5 mm/s, además esta baja velocidad contribuyó a una correcta adhesión entre

capas, la cual se veía comprometida a velocidades superiores. La velocidad es descrita como un rango porque fue variada durante las impresiones, según las necesidades observadas entre las capas, principalmente para evitar imperfecciones en la pieza y controlar el flujo, esto se veía afectado por los cambios de temperatura, irregularidades en el diámetro o leves acumulaciones del refuerzo, así como picos eléctricos en el equipo.

Debido al pobre agarre del filamento descrito anteriormente, fue preciso cambiar el índice retracción a 2.5 mm para evitar que el filamento saliera del sistema al pasar de paleta en paleta.

El flujo fue variado en un rango de 100 - 110%, esto obedeció de forma directamente proporcional al porcentaje de TiO_2 presente en el filamento, por lo que el filamento con 10% w/w de TiO_2 presentó menos fluidez y fue el más complicado de imprimir. La misma tendencia se observó en la temperatura del nozzle, que fue utilizada entre 210°C y 215°C , para facilitar la adherencia entre capas en todos los tres porcentajes de TiO_2 .

La densidad se mantuvo al 60% igual que en el blanco, sin embargo, el grosor de la capa estándar (0.1 mm) solamente fue utilizado para los filtros de 1% w/w de TiO_2 , para las piezas de 5 y 10% w/w de TiO_2 se manejó a 0.2 mm, para conservar la integridad de las capas.

Gracias a estos cambios el tiempo de impresión de cada pieza incrementó considerablemente con respecto al blanco, quedando entre 5 y 5.5 horas por filtro (figura 12).

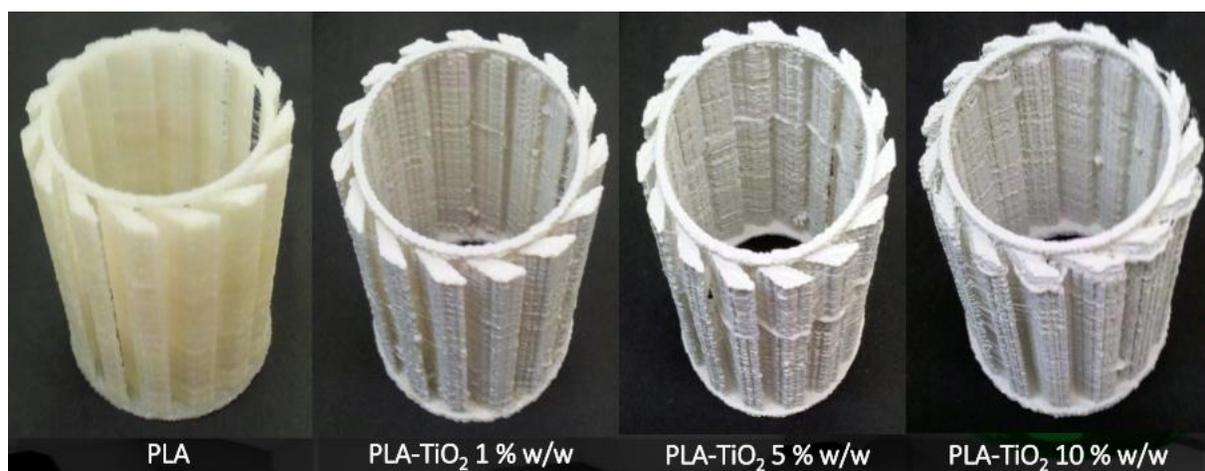


Fig. 12. Filtros completos de PLA y PLA- TiO_2 integrados al 1%, 5% y 10% w/w.

3.7.2 Filtros de PLA-TiO₂ laminado

Los filtros fueron impresos obedeciendo la siguiente mecánica; primeramente, eran depositadas dos capas de PLA prístino y sobre ellas fue dispersando con la ayuda de un gotero el TiO₂ solubilizado en etanol. La evaporación del solvente fue acelerada movilizandoo aire sobre las capas con un abanico y manteniendo una baja velocidad de impresión (15 mm/s - 18 mm/s), para garantizar que ya no exista solvente al momento de depositar las siguientes dos capas de PLA prístino, y por lo tanto puedan adherirse sin problemas. Este proceso fue seguido durante toda la impresión.

Durante las impresiones de las 3 réplicas para cada porcentaje en peso de TiO₂ (1, 5 y 10 % w/w) la densidad se mantuvo del 60% como en el resto de las piezas, también se conservó el índice de retracción estándar de 4.5 mm, por ser de PLA prístino el filamento. Y el grosor de la capa fue variado de igual manera que con los filtros de PLA-TiO₂ integrado.

Cabe asentar que antes de optar por la dispersión de la solución de TiO₂ por medio de un gotero, se llevaron a cabo experimentos con un aerógrafo, sin embargo, esta técnica presentaba un desperdicio considerable de material y problemas con la baja viscosidad de la solución, que ocasionaba que no saliera adecuadamente de la boquilla. Por lo que la técnica fue abandonada y remplazada por un goteo simple, que demostró ser efectivo, produciendo filtros homogéneos.

También se llevaron a cabo experimentos previos para establecer el volumen idóneo de etanol, en el cual se disolverían cada concentración de TiO₂, con el fin de ser dispersado durante toda la impresión; dando como resultado 12 ml de etanol para el 10% w/w, 17 ml de etanol para el 5 % w/w y 17 ml de etanol para el 1% w/w.

3.7.3 Filtros de PLA-TiO₂-Clinoptilolita

Los filtros de Clinoptilolita-TiO₂ fueron impresos obedeciendo el mismo procedimiento que el descrito para los filtros de PLA-TiO₂ laminado; con la diferencia que la aspersion fue de una solución de Clinoptilolita-TiO₂ (1, 5 y 10 % w/w) en etanol, depositando igualmente cada dos

capas de PLA prístino. La principal diferencia observada durante la impresión, fue la falta de adherencia entre las capas depositadas sobre el polvo de Clinoptilolita-TiO₂, al parecer su mayor tamaño de partícula dejaba menos superficie de la capa inferior de PLA sobre la cual pudiera adherirse la siguiente capa, este problema fue mucho mayor al imprimir la concentración más alta del compuesto; para controlarlo y asegurar la integridad de la pieza la velocidad se mantuvo baja en un rango de 15 mm/s a 18 mm/s y se incrementó la temperatura del nozzle a 215^oC, con un flujo de 100%.

Los demás parámetros de impresión, así como el volumen de etanol para cada porcentaje fueron los mismos que los descritos para los filtros de PLA-TiO₂ laminado.

Cada pieza demoró entre 6 y 6.5 para su conclusión (figura 13).

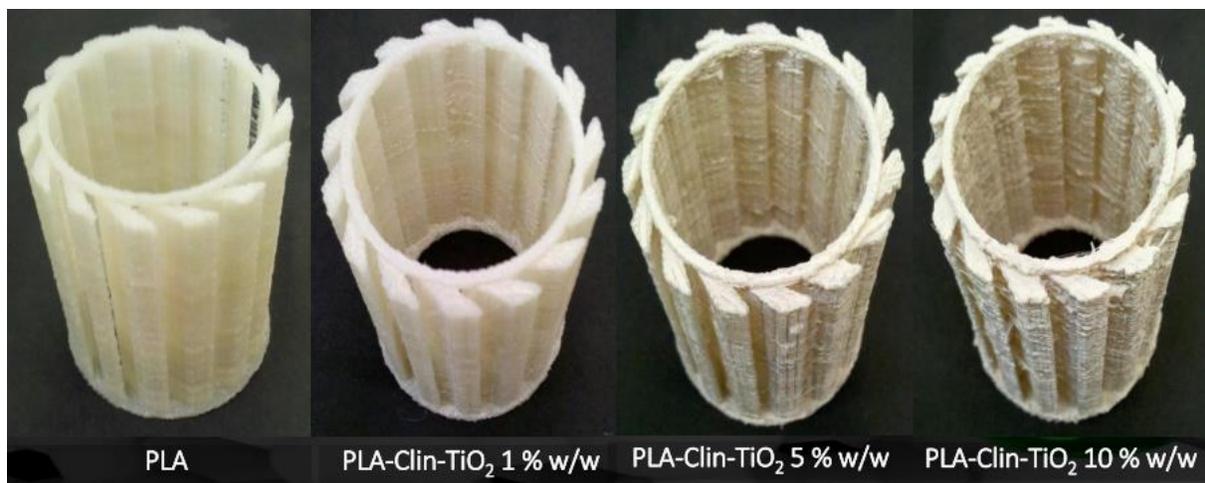


Fig. 13. Filtros completos de PLA y PLA-Clin-TiO₂ laminados al 1%, 5% y 10% w/w.

3.8 Técnicas de Caracterización

A continuación se detallan los principios de las 5 técnicas de caracterización utilizadas durante este proyecto.

3.8.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica se utilizó para evaluar las características morfológicas de los materiales; dado que el SEM permite sobrepasar el límite de resolución del microscopio óptico. El instrumento permite también una gran profundidad de foco, que beneficia a la observación de superficies irregulares como las logradas mediante impresión 3D.

El microscopio electrónico de barrido consta de un cañón electrónico (con un filamento emisor de tungsteno o un cátodo de LaB_6) inmerso en una columna de alto vacío ($\sim 10^{-5}$ mm de Hg), que genera un haz de electrones de alta energía de 5 a 30 kV. Los electrones son acelerados por un ánodo polarizado positivamente. Dicho haz es colimado y focalizado por medio de lentes electrónicas (magnéticas) y una serie de pequeñas aperturas para incidir sobre la muestra con el menor diámetro posible, logrando así una óptima resolución. Finalmente se encuentran los detectores que registran las señales provenientes de la interacción entre el haz y la muestra, que inmediatamente son procesadas y visualizadas en el monitor. El fondo de la columna es una cámara con cierre de vacío que contiene la platina donde se posiciona la muestra, la cual puede moverse desde el exterior en los ejes x, y, z para precisar la zona de observación.

Las microscopías SEM son obtenidas de las señales provenientes de un volumen que se encuentra por debajo de la superficie de la muestra, en el cual el haz de electrones ha penetrado y se conoce como volumen de interacción.

El volumen de interacción se ve afectado por la composición de la muestra; aquellas que son densas o constituidas por elementos pesados, típicamente presentan forma de esferoide levemente aplastado. Cuando las muestras son menos densas o compuestas por elementos livianos, el paso del haz es más profundo y se genera un volumen con forma característica de gota (figura 14).

Los electrones utilizados dependiendo de su energía pueden clasificarse como secundarios o retrodifundidos. Los electrones secundarios son de baja energía, ya que fueron dispersados inelásticamente y por lo tanto provienen de la superficie del material o de un volumen muy pequeño debajo de esta, y es justo por las reducidas dimensiones de su zona de procedencia que permiten obtener microscopías de alta resolución. Por otra parte, los electrones retrodifundidos se generan cuando el haz incidente es dispersado en forma elástica por los

átomos de la muestra; por lo tanto su energía es muy parecida a la del haz incidente y proviene de un mayor volumen de interacción, brindando una menor resolución que la de los electrones secundarios y permiten visualizar como zonas más claras aquellas que presentan átomos más pesados.

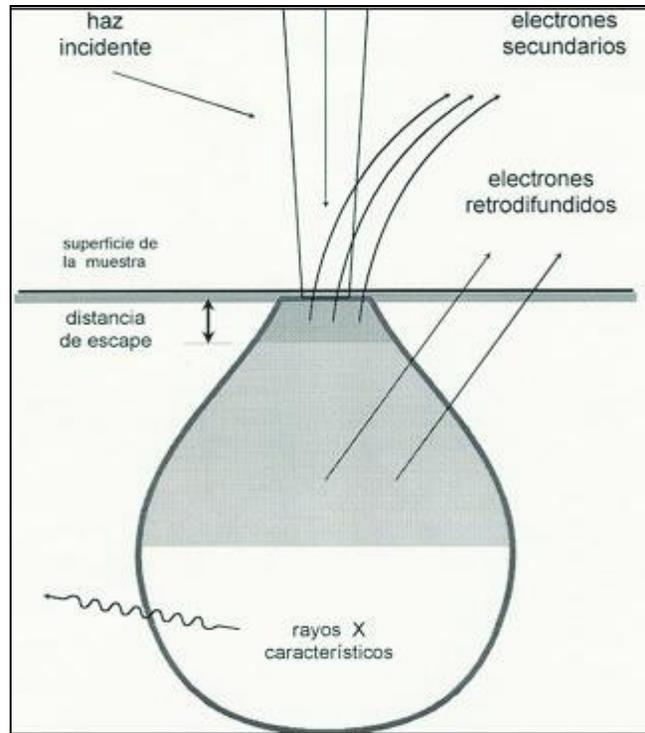


Fig. 14. Esquema del volumen de interacción y las señales producidas (Ipohorski, M. y Bozzano, P. B., 2013).

Para que una muestra pueda caracterizarse con esta técnica debe poseer buena conductividad eléctrica, como no cualquier muestra cumple con el último requisito, suele hacerse uso de recubrimientos metálicos (generalmente oro) (Ipohorski, M. y Bozzano, P. B., 2013).

El análisis de SEM fue llevado a cabo en un microscopio TM-1000 Tabletop microscope, marca Hitachi. Las muestras fueron recubiertas con oro y para evaluar la morfología de los filtros únicamente se imprimió una sección de una de las paletas de 0.5 cm de alto.

3.8.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Al tratarse de un microscopio electrónico, en lugar de un haz luminoso se utiliza un haz de electrones para irradiar la muestra que se desea aumentar. Dichos electrones son aquellos difractados al pasar a través de la muestra; los cuales generan un difractograma de electrones, que es transformado en una imagen aumentada, que corresponde a la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones.

Con el número adecuado de haces refractados es posible obtener imágenes con resolución atómica. El poder de resolución depende de la longitud de onda y de la calidad de los lentes electromagnéticos, así como de su coeficiente de aberración esférico; consiguiendo resoluciones de hasta 1.5 \AA (la cual viene dada por la razón de las distancias entre la muestra y el plano de la imagen del objetivo), resolución inalcanzable por otros métodos de análisis.

Las imágenes se pueden producir utilizando electrones difractados (generando imágenes de campo oscuro) o electrones que han atravesado la muestra sin ninguna interacción (generando imágenes de campo claro). Para lograr imágenes adecuadas el espesor de la muestra debe estar entre los 500 y 5000 \AA , dependiendo del material. Los electrones son conducidos y modulados por los condensadores y lentes electromagnéticos, para formar una imagen sobre una pantalla de fósforo que permitirá enfocar antes de su digitalización definitiva. La imagen presenta distintas tonalidades de gris, correspondientes al grado de dispersión de los electrones incidentes.

Las microscopías TEM ofrecen información de morfología, tamaño de partícula, defectos de grano, además de acomodo atómico si se trata de un microscopio de alta resolución.

Un microscopio electrónico de transmisión convencional se compone de una fuente de emisión, que puede ser un filamento de tungsteno o un monocristal de hexaboruro de lantano; que al ser estimulado con alto voltaje emite electrones hacia la columna de vacío, donde son manipulados por las lentes electromagnéticas hacia la muestra, dichas lentes se clasifican en lentes condensadores, objetivos y de proyección (figura 15).

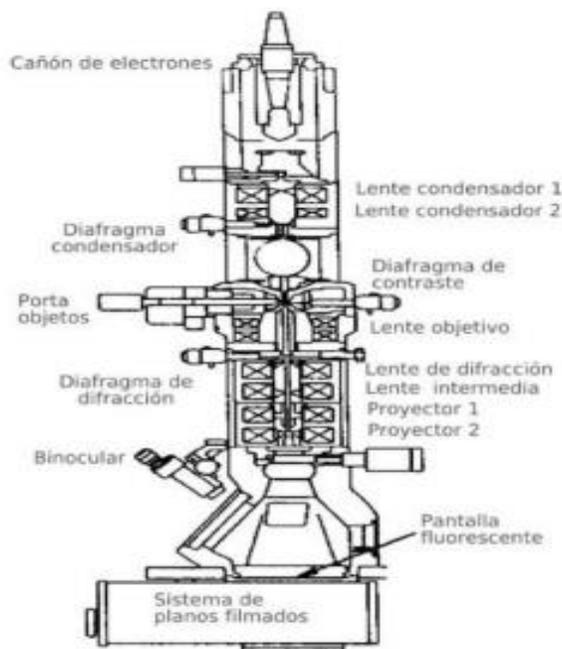


Fig. 15. Esquema de un Microscopio Electrónico de Transmisión (Sorrivas et al., 2014).

Como la muestra debe ser muy delgada debe cortarse en capas muy finas si se trata de un sólido o dispersarlo con un solvente si es un polvo (Sorrivas et al., 2014).

Para este trabajo el análisis TEM se realizó en un equipo EOL JEM-1010 que fue operado a un voltaje de aceleración de 80 kv, con una resolución de 0.25 nm, que cuenta con una cámara acoplada Gatan Bioscan de 1Kx1K, ubicado en el Instituto de Neurobiología de la UNAM en Juriquilla.

Para la preparación de la muestra un 1 mg del polvo de TiO_2 se agregó a 10 ml de etanol. Posteriormente se tomó una gota de la solución y se depositó sobre una rejilla de cobre para poder realizar el análisis.

3.8.3 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se utiliza para analizar la estructura cristalina de un material, para ello

se hace incidir un haz monocromático de la misma magnitud del espaciamiento atómico de la estructura cristalina (un haz de rayos X); que al interactuar con dicha estructura se dispersa en diversas direcciones. Al existir múltiples átomos dispuestos periódicamente en la estructura cristalina, la mayoría de las ondas dispersadas se cancelan entre sí, pero en ciertos planos cristalográficos existen ángulos en los que se ven reforzadas siguiendo la ley de Bragg:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

Donde el ángulo θ es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz, λ es la longitud de onda de los rayos X y d_{hkl} es la distancia interplanar entre los planos que causan el refuerzo constructivo del haz (figura 16).

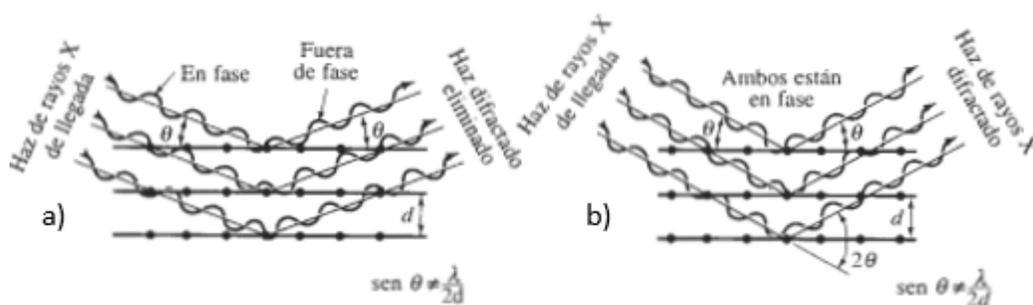


Fig. 16. Esquema de las interacciones destructivas inciso a y constructivas de rayos X inciso b en la estructura cristalina (Askeland, 2003).

Cuando una muestra se dispone como polvo fino, siempre quedarán algunas partículas cuyos planos (hkl) se encuentran orientados en el ángulo θ adecuado para satisfacer la ley de Bragg; produciendo un haz difractado en un ángulo de 2θ en relación con el haz incidente. La difracción puede resumirse esencialmente como un fenómeno de dispersión, producido por la interacción de un haz por un gran número de átomos.

La difracción de rayos X por un átomo es la resultante de la difracción producida por cada electrón y es por tanto proporcional al número de electrones que posee el átomo.

Dentro de un difractómetro, un detector móvil de rayos X registra los ángulos 2θ en los cuales

se difracta el haz, dando lugar a un patrón característico de difracción; gracias al cual se pueden determinar los espaciamentos interplanares y posteriormente la identidad de los planos que causan la difracción.

En un equipo convencional, los rayos X son producidos por un generador llamado tubo de rayos X; constituido por un cátodo con un filamento de W capaz de emitir electrones, los cuales son acelerados en vacío, mediante a un alto voltaje aplicado a lo largo del tubo (del orden de 30kV). Dicho haz electrónico incide sobre un ánodo metálico normalmente de Cu o Mo que emite los rayos X.

Los detectores en un difractómetro pueden ser de cuatro tipos: proporcionales, Geiger, de centelleo, semiconductores y PSD.

Para obtener una buena resolución e intensidad, un difractómetro emplea diferentes dispositivos: como la ventana de divergencia, que se encuentra en el camino de la muestra, con el fin de limitar la divergencia del haz incidente y por lo tanto el área irradiada del espécimen. Paralelo al circuito del difractómetro se encuentran las ventanas Soller, que son un conjunto de placas finas metálicas, que eliminan los rayos X inclinados respecto al plano del círculo del difractómetro. Y finalmente el monocromador, que consiste en un cristal (normalmente de grafito) orientado de tal manera que la difracción se produce únicamente para una longitud de onda determinada (Askeland, 2003).

En este trabajo las pruebas fueron corridas en el Instituto de Geociencias de la UNAM, Campus Juriquilla, en un equipo Miniflex de la Marca Rigaku, con tubo de Cu ($K\alpha_1$) con longitud de onda de 0.15406 nm, de 5 a 80 grados, a una velocidad de 4 escaneos por minuto.

Con el difractograma obtenido del TiO_2 se confirmó si el contenido de las fases cristalinas descritas por el proveedor (30% de rutilo y 70% de anatasa) son correctas. Para ello se utilizó la proporción en peso de las fases cristalinas, haciendo uso de su relación de intensidades gracias a la ecuación de Spurr-Myers:

$$W_A = \frac{1}{1 + 1.26 \frac{I_R}{I_A}}$$

$$W_R (\%) + W_A (\%) = 100$$

Donde W_A es la fracción en peso de la fase anatasa, I_R es el valor de intensidad del pico más intenso de la fase rutilo (normalmente es el plano (110)), I_A es el valor de intensidad del pico más intenso de la fase anatasa (normalmente es el plano (101)) y W_R es la fracción en peso de la fase rutilo. También se calculó el tamaño de cristal de cada fase cristalina.

3.8.4 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica espectroscópica fue una de las primeras en surgir y estudia la interacción de la materia con la radiación infrarroja (infrarrojo medio de 4000 a 200 cm^{-1}). Cuando interactúan entre sí, las moléculas que conforman la muestra son capaces de absorber parte de la energía de la irradiación luminosa, lo que provoca un cambio en su vibración, ya sea de intensidad o de modo, dejando así el estado vibracional basal y pasando a un estado excitado, dicho fenómeno se proyecta en forma de una banda característica de absorción. Y dado que los componentes de los enlaces químicos tienen movimientos y energías vibracionales características, su estudio por este método hace posible una identificación certera. Es por ello que es la técnica más confiable para la identificación de grupos funcionales y formaciones de enlaces.

Es importante asentar que una molécula solo es capaz de absorber energía de la irradiación IR si existe una diferencia en su momento dipolar (en la distribución de carga en la molécula), mientras ocurre un movimiento vibracional. Por lo tanto las vibraciones son más fuertes cuanto mayor sea el cambio en el momento dipolar.

La vibración de las moléculas es compleja, pero consta pequeños movimientos sencillos que han logrado catalogarse y se denominan modos normales de vibración, los cuales han sido nombrados en función del tipo del tipo de movimiento: tensión, deformación, flexión (balanceo) o rotación (figura 17).

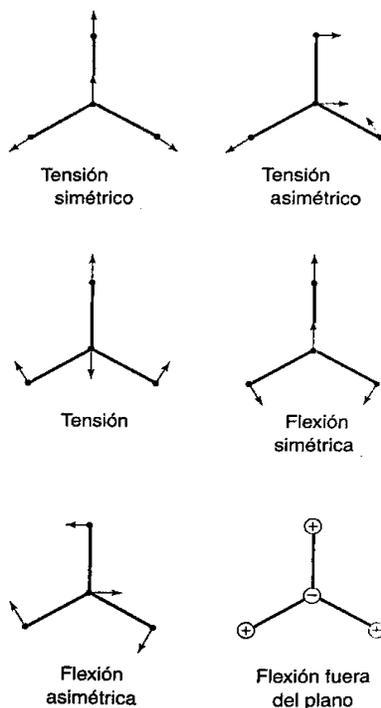


Fig. 17. Modos normales de vibración de las moléculas (Harris, 2009).

La señal obtenida por el espectrofotómetro de infrarrojo es muy compleja y se le conoce como interferograma, dicha señal es muy complicada de analizar y es por ello que se emplea el algoritmo de la Transformada de Fourier, para convertirlo en datos de número de onda y absorbancia o transmitancia. Esto se logra descomponiendo la curva que conforma las ondas electromagnéticas en una suma de términos con senos y cosenos (series de Fourier); datos que pueden ser graficados para conformar un espectro infrarrojo, el cual presenta los modos vibracionales en forma de bandas que son sencillas de visualizar y analizar. Por lo tanto,, podemos decir que el espectro infrarrojo es una representación de los estados excitados, producidos al hacer un barrido en todo el intervalo de longitudes de onda en el infrarrojo medio (Harris, 2009).

Las caracterizaciones de FTIR mostradas en este trabajo fueron efectuadas en un espectrofotómetro Bruker Tensor 37 con ATR en modo Transmitancia, a 32 escaneos y con una resolución de 1 cm^{-1} ; localizado en el Instituto Tecnológico de Querétaro.

3.8.5 Espectroscopia de absorción molecular ultravioleta-visible (UV-Vis)

Esta espectroscopia es una técnica de caracterización utilizada para identificar orbitales moleculares susceptibles a transiciones electrónicas, provocadas por la absorción de la energía lumínica comprendida en la región ultravioleta-visible (longitud de onda de entre 190 a 380 nm para el UV cercano y 380 a 750 nm para el visible). Igualmente es usada para conocer la concentración de una sustancia y los cambios en dicha concentración a través del tiempo; al relacionar la cantidad de energía lumínica que absorbe o transmite en función de cantidad de moléculas se encuentran presentes en la muestra. Para evaluar dicha relación, se tiene en cuenta que cada sustancia absorbe energía lumínica suficiente, para que los electrones de las capas exteriores del átomo puedan pasar de su estado basal de energía a un estado excitado a distintas longitudes de onda según su naturaleza química.

Cuando una muestra absorbe luz, la irradiancia de dicho haz disminuye. La irradiancia, es la energía por segundo y por unidad de área del haz luminoso. En un espectrofotómetro simple, el haz se hace pasar por un monocromador (prisma, red de difracción, filtro, etc.), para seleccionar una longitud de onda específica con una irradiancia P_0 , la cual incide en la muestra líquida contenida en una celda conocida como cubeta (generalmente de cuarzo para no interferir en la medición). El haz emerge de la muestra del lado opuesto con una irradiancia P , que será menor al P_0 debido a la adsorción por parte de la sustancia analizada.

La transmitancia T , se define como la fracción de la luz incidente que ha logrado pasar a través de la muestra:

$$T = \frac{P}{P_0}$$

Tomando como base la transmitancia podemos conocer la absorbancia dado que son complementarias y está definida por:

$$A = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = -\log T$$

La importancia principal del cálculo de la absorbancia es que es directamente proporcional a la concentración de la especie química que la absorbe, como se había descrito anteriormente y se expresa en la ley de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon bc$$

Donde b es el camino óptico, es decir el espesor de la cubeta (cm), c es la concentración de la muestra (mol/L), ϵ la absorptividad molar ($M^{-1}cm^{-1}$) y es característica de cada sustancia.

La parte de la molécula que absorbe el haz luminoso se conoce como cromóforo, porque como se mencionó anteriormente son las responsables del color que percibimos para cada sustancia en particular. Y está determinado por las transiciones electrónicas del electrón a diferentes niveles energéticos (también existen los auxocromos, los cuales no absorben por si mismos en esta región, pero desplazan los picos de los cromóforos a longitudes de onda largas y aumentan su intensidad).

Las transiciones electrónicas se basan en la teoría de orbitales moleculares que explica los enlaces y la energía que existe en sus niveles.

Cuando dos átomos forman un enlace químico, los orbitales atómicos de cada uno de ellos se combinan para formar dos orbitales moleculares, uno de baja energía que es el orbital enlazante y otro de energía mayor, que es el orbital antienlazante. Los enlaces covalentes que se originan entre los orbitales de dos átomos que se enlazan químicamente pueden ser de dos tipos: enlaces s y enlaces p . Al efectuarse dicho enlace covalente se forman simultáneamente orbitales antienlazantes: s^* en el caso de un orbital molecular enlazante s y p^* en el caso de un orbital molecular enlazante p . Los electrones que no participan en la formación de enlaces covalentes en la molécula, son conocidos como electrones n (no enlazantes). En las moléculas orgánicas los electrones n están localizados principalmente en los orbitales atómicos de átomos altamente electronegativos.

La absorción de energía radiante en el Ultravioleta o Visible por los electrones n , s ó p resulta en la excitación de éstos, los cuales pasan a ocupar alguno de los orbitales antienlazantes, gracias a la absorción de la radiación ultravioleta-visible.

Las transiciones de mayor energía son $\sigma \rightarrow \sigma^*$ y la de menor energía $n \rightarrow p^*$. Mientras mayor sea la energía requerida para una determinada transición, menor es la longitud de onda de la radiación que debe suministrarse para conseguir tal fin (Figura 18).

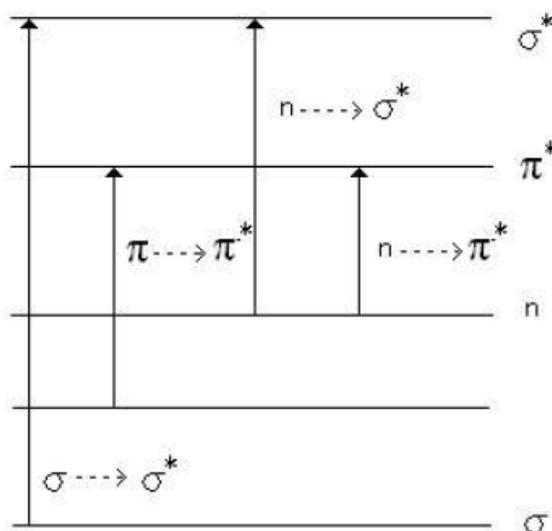


Fig. 18. Diagrama de niveles energéticos para diferentes orbitales moleculares y sus posibles transiciones

Debido a interacciones con la polaridad de un disolvente o por la interacción de dopantes en la molécula, algunas transiciones cambian y sus picos se ven desplazados a diferentes longitudes de ondas, este fenómeno ocurre de dos maneras:

Desplazamiento hipsocrómico: Los picos asociados a transiciones $n \rightarrow p^*$ se desplazan hacia longitudes de onda más cortas (un desplazamiento hacia el azul); normalmente se debe a una interacción con un disolvente polar o a la presencia de nuevos átomos o grupos que creen nuevos estados permitidos de energía, facilitando las transiciones electrónicas.

Desplazamiento batocrómico: Se presenta en picos asociados con transiciones $p \rightarrow p^*$, en el cual el estado excitado es más polar que el estado basal; como resultado de esto, la transición $p \rightarrow p^*$ ocurrirá a mayores longitudes de onda (un desplazamiento hacia el rojo) en solventes polares que en solventes no polares; o se verá afectado por la intrusión de grupos o átomos

que interrumpan la libre transición de los electrones a un mayor nivel energético (Harris, 2009).

Los datos obtenidos por esta técnica se presentan en un espectro de absorción, que es un gráfico que muestra como varía A (o ϵ) al variar la longitud de onda. Para el análisis de resultados por lo general se elige la longitud de onda de máxima absorbancia.

El análisis se llevó a cabo en un espectrofotómetro HACH DR5000, con un rango de longitud de onda de 190 a 1100 nm y una resolución de 0.1 nm. La celda utilizada fue de cuarzo con 3 ml de capacidad; cada muestra de 2.3 mg diluida en etanol.

3.9 Pruebas de fotodegradación de los filtros

La fotodegradación sufrida por los filtros poliméricos diseñados en este trabajo, fue estudiada mediante la exposición a una lámpara de luz ultravioleta 60 Watts, 152 MW/cm^2 de intensidad, con de longitud de onda de 254 nm; energía capaz de romper cadenas poliméricas y por lo tanto degradando al PLA, reduciendo su integridad y promoviendo una pérdida de peso por parte de la pieza; cambio que fue monitoreado cada hora durante cinco horas y posteriormente pasadas doce y veinticuatro horas de irradiación respectivamente. Igualmente las piezas fueron sometidas a caracterización FT-IR, durante el mismo periodo con el fin de evaluar si existe una reducción en la intensidad de las bandas que denote rompimiento en las cadenas poliméricas.

Para esta prueba en particular no se utilizaron los filtros completos, sino únicamente la base inferior del mismo.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Elección del TiO_2 mediante una evaluación de su actividad fotocatalítica

Se compararon los resultados obtenidos con fotólisis y adsorción contra los de fotocatalisis, para saber con certeza si existía una reacción fotocatalítica en el sistema o la reducción en la concentración era debida a alguno de los otros dos fenómenos.

La curva de calibración fue obtenida, con el fin de poder realizar una regresión lineal y encontrar la ecuación de la recta; para determinar las concentraciones de los experimentos de fotólisis, adsorción y fotocatalisis (figura 19).

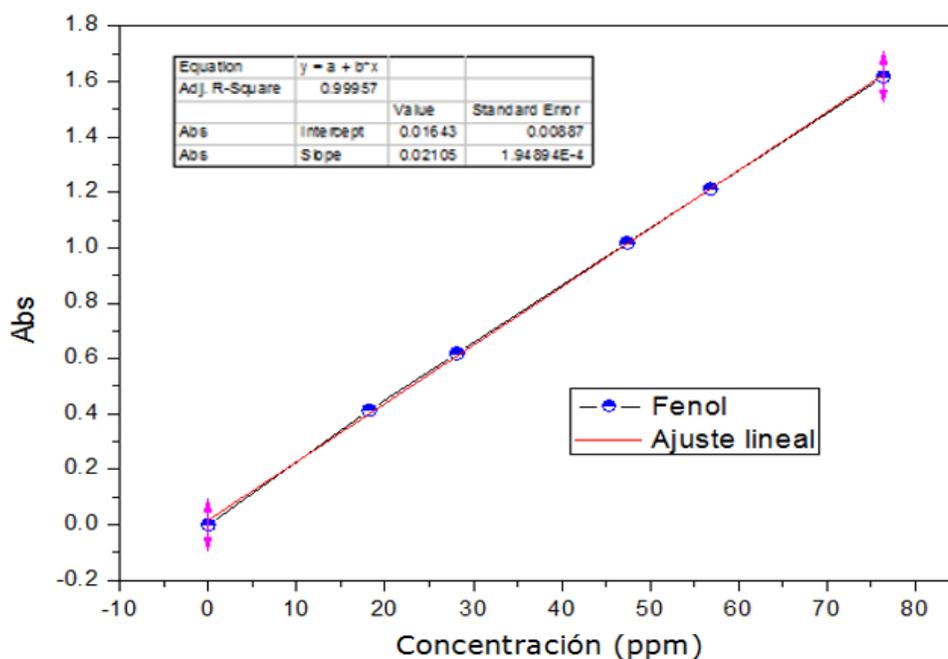


Fig. 19. Curva de calibración de fenol.

El ajuste es muy cercano a 1 y el valor de b es muy pequeño, por lo tanto, la curva de calibración es adecuada para obtener los valores de la concentración de los experimentos.

La disminución de la concentración de fenol a lo largo de 90 minutos de irradiación UV (fotólisis) se muestra en la figura 20, como puede observarse la irradiación de 254 nm es suficiente para degradar el fenol y aumenta con el tiempo de irradiación, concluyendo con 18.6% de

degradación del contaminante.

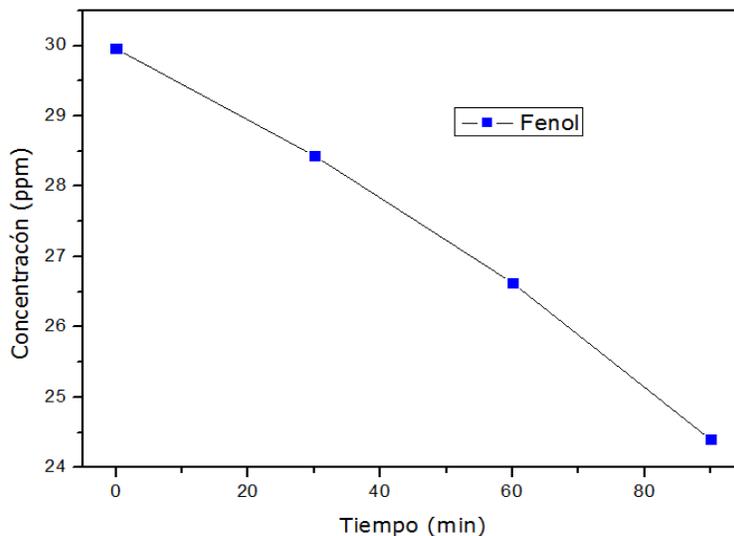


Fig. 20. Prueba de fotólisis solución acuosa a 60 ppm de fenol.

Los resultados de las pruebas de adsorción de las tres muestras de dióxido de titanio son descritos en la figura 21.

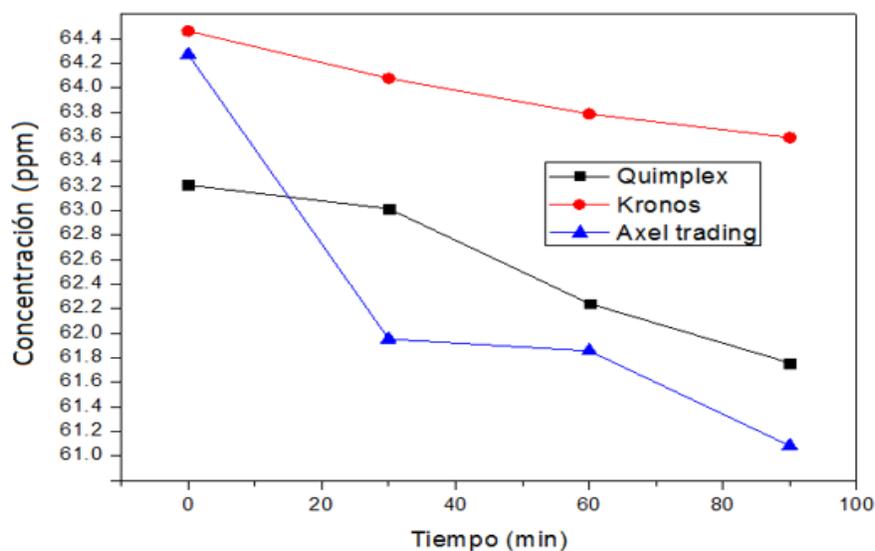


Fig. 21. Prueba de adsorción a 60 ppm de fenol con 0.5 g/L de los diferentes TiO₂.

Puede apreciarse que la mayor adsorción la tuvo el TiO_2 de la marca Axel Trading, lo que puede atribuirse a que posee un menor tamaño de partícula, lo cual es consistente con la dispersión durante el experimento y su difícil decantación para obtener los 5 ml de la alícuota.

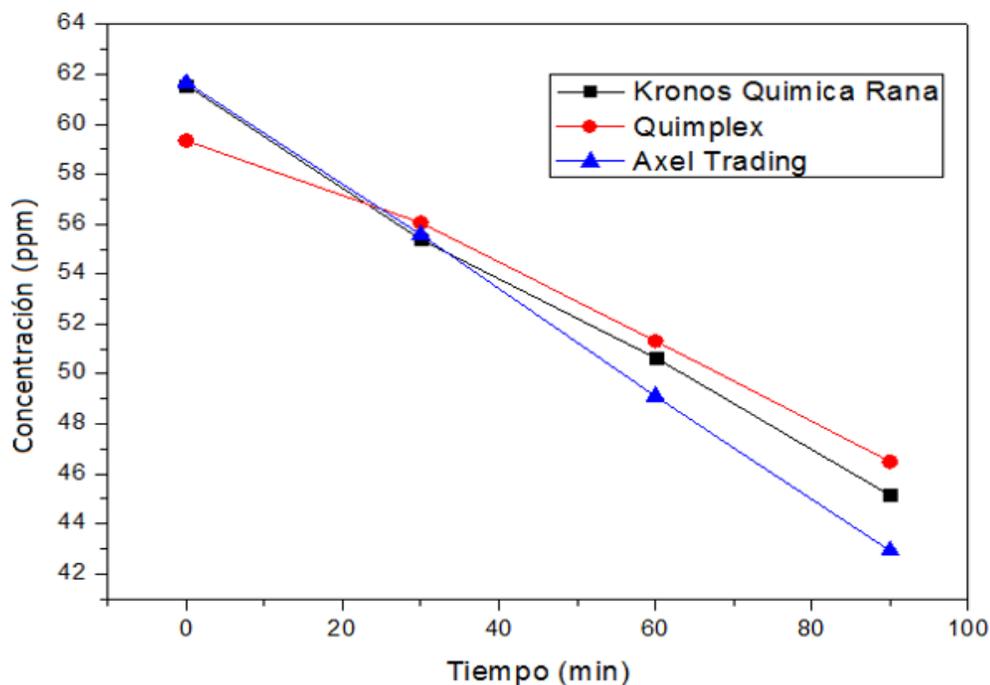


Fig. 22. Pruebas fotocatalíticas a 60 ppm de fenol con 0.5 g/L de los diferentes TiO_2 .

La figura 22 presenta los resultados de los experimentos de fotocatalisis, en la gráfica puede observarse que la muestra de Axel Trading fue la que mayor actividad fotocatalítica tuvo con una remoción de 43. 67%, mientras que la de Quimplex fue la que mostró peor desempeño presentando una remoción de apenas 27.64% (tabla 3), lo que puede atribuirse a que es el TiO_2 que posee una concentración menor de fase anatasa (60% comparado con el 70% de las otras dos muestras de TiO_2).

Evaluando los resultados de desempeño se concluye que el TiO_2 marca Axel Trading debe ser el material elegido para incorporar a los filamentos de PLA y PLA-Clinoptilolita, para que los filtros impresos presenten actividad fotocatalítica y por lo tanto puedan utilizarse para remediación de corrientes gaseosas en el futuro.

Tabla 3. Comparación de los porcentajes de remoción obtenidos por los diferentes TiO₂.

Muestra de TiO ₂	% de remoción fotólisis	% de remoción adsorción	Suma de fotólisis y adsorción	% de remoción fotocatalisis
Kronos	18.6	1.35	19.95	36.39
Quimplex	18.6	2.35	20.95	27.64
Axel trading	18.6	4.96	23.56	43.67

4.2 Caracterizaciones de los materiales

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales en polvo (TiO₂, clinoptilolita y clinoptilolita-TiO₂).

4.2.1 Caracterización por Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Se compararon los espectros de la clinoptilolita activada, el compuesto clinoptilolita-TiO₂, el TiO₂ y el TiO₂ calcinado a 400 °C por seis horas; esta última muestra se estudió debido a que la obtención del compuesto requiere de un calcinado final y es preciso comprobar que dicha temperatura no afecte al TiO₂.

En la figura 23 se aprecian los espectros de FTIR, en los cuales se observan las bandas características de la clinoptilolita en 1055 cm⁻¹, 791 cm⁻¹, 611 cm⁻¹ y 447 cm⁻¹; correspondientes a la deformación Si-O-Si, al estiramiento Si-O-Si, al estiramiento Al-O-Si y a la vibración del Al-O-Al respectivamente (todas ellas típicas de las zeolitas por ser aluminosilicatos), dichas bandas se conservan en el compuesto Clin-TiO₂, la cual presenta una banda adicional a 737 cm⁻¹

correspondiente al estiramiento O-Ti-O, lo que indica que en la estructura de la clinoptilolita se han adherido las partículas de TiO_2 , como dicha banda se presenta también en el TiO_2 y el TiO_2 calcinado se puede concluir que no existe la formación de un enlace primario entre la clinoptilolita y el semiconductor; y por lo tanto su interacción es meramente de naturaleza física. Igualmente se aprecia que la banda correspondiente al estiramiento Si-O-Si se traslapa con el estiramiento Ti-O-Ti incrementando su intensidad.

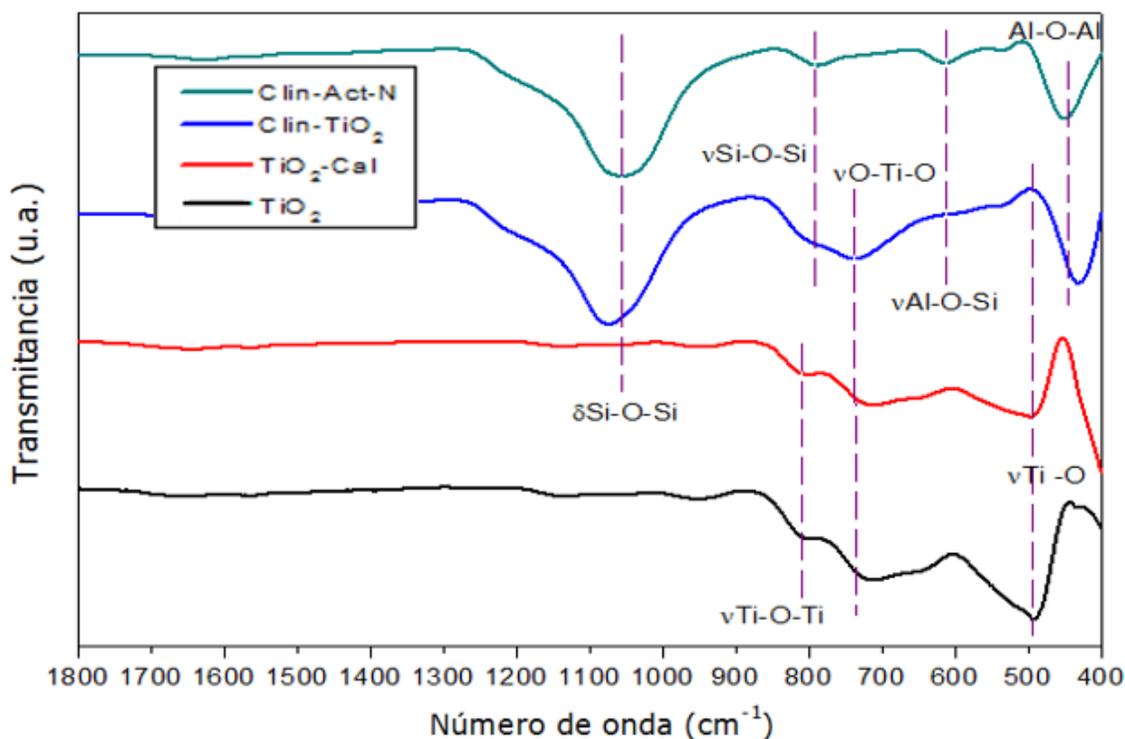


Fig. 23. Espectrografía de FTIR: (Clin-Act-N) clinoptilolita activada, (Clin-TiO₂) compuesto clinoptilolita-TiO₂, TiO₂ y (TiO₂ Cal) TiO₂ calcinado a 400 °C.

No se aprecian cambios en los espectros del TiO_2 y el TiO_2 calcinado, mostrando las bandas características a 809 cm^{-1} , 720 cm^{-1} y 494 cm^{-1} , correspondientes al estiramiento Ti-O-Ti, estiramiento O-Ti-O y el estiramiento Ti-O, lo cual indica que la temperatura no es suficiente para efectuar una reacción con el medio y por lo tanto no existe una aparición de nuevos grupos funcionales.

4.2.2 Caracterización por Difracción de rayos X (DRX)

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales en polvo DRX.

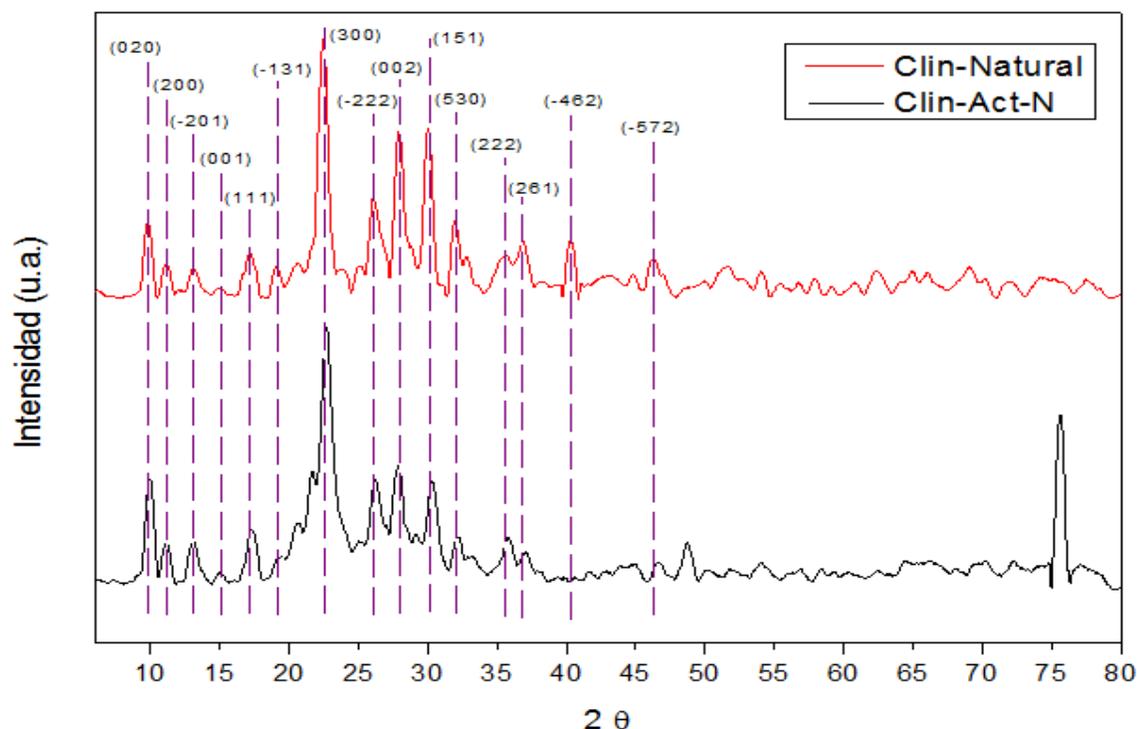


Fig. 24. Difractograma DRX: Clinoptilolita prístina (Clin-Nat) y clinoptilolita activada (Clin-Act-N).

En la figura 24 se aprecia la comparación entre los espectros de la clinoptilolita activada y sin activar, ambas muestran los picos característicos de este compuesto a 9.8° , 11.2° , 13.1° , 15.1° , 17.1° , 19.2° , 22.6° , 26.1° , 27.9° , 30.2° , 32° , 35.6° , 36.8° y 46.3° , que corresponden a los planos (020), (200), (-201), (001), (111), (-131), (300), (-222), (002), (151), (630), (222), (261) y (-572). En la clinoptilolita prístina se observa la desaparición del pico en 40.3° del plano (-462) lo que indica que alguna impureza opaca ese plano, igualmente la presencia de dos picos aún no identificados en 48.7° y 75.6° delatan que existe una impureza remanente de la activación, probablemente se trate de gwhabaita $(\text{NH}_4, \text{K})\text{NO}_3$ o un compuesto similar, pero aún falta confirmación.

Utilizando la ecuación de Scherrer (Figura 25) se calculó el tamaño de cristal, ocupando un factor de forma (K) de 0.93 y una longitud de onda de 0.15406 nm, obteniendo un tamaño de cristal de 12.24 nm para ambas zeolitas, lo que indica que no hubo ningún cambio estructural significativo que cambiara los límites de grano durante la activación.

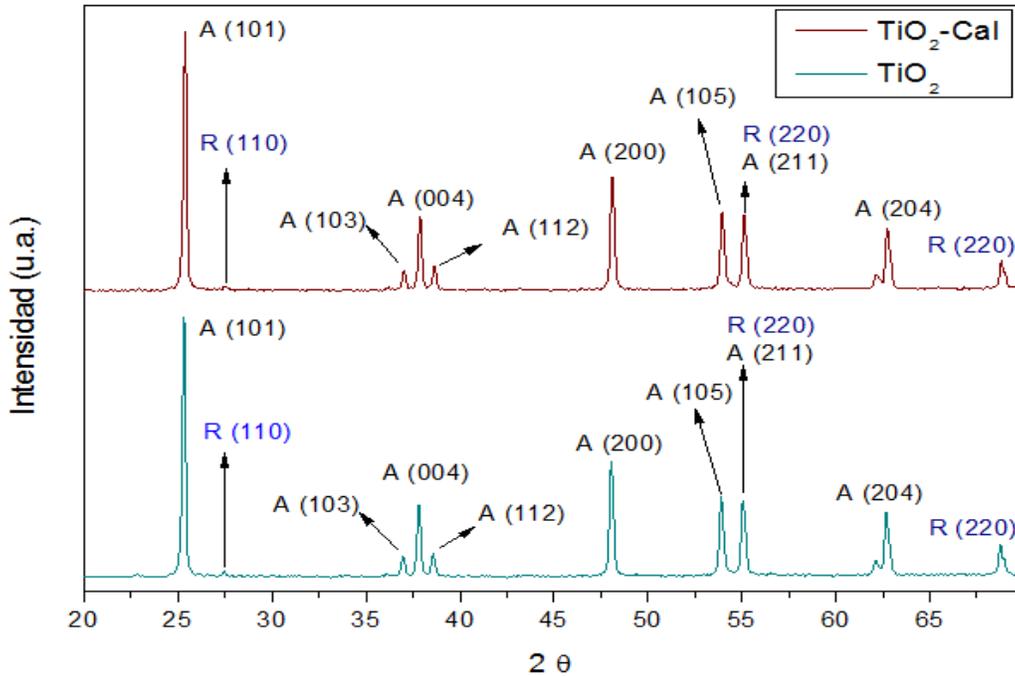


Fig. 25. Difractograma DRX: Dióxido de Titanio (TiO_2) y dióxido de titanio calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{TiO}_2\text{-Cal}$).

En la figura 25 se presenta la comparación de los DRX del dióxido de titanio calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y sin calcinar, esto para asegurar que no existiera un cambio de fase significativo debido al tratamiento térmico al realizar el compuesto Clin- TiO_2 . Y confirmar la existencia de la fase anatasa que es la más fotocatalítica, cosa que fue confirmada al observar que los picos predominantes en las muestras son de dicha fase, siendo el pico más característico el correspondiente al plano (101) el cual es el más intenso, también se confirma que está presente la fase rutilo, aunque su pico más característico, correspondiente al plano (110) es demasiado débil; parece deberse a una orientación preferencial sobre el plano (220).

Tabla 4. Tamaño de cristal y porcentaje en peso de las fases cristalinas de anatasa y rutilo.

Fase Anatasa		Fase Rutilo	
Tamaño de cristal (nm)	% en peso	Tamaño de cristal (nm)	% en peso
41.19	84.99	33.2	15.01

Los resultados del cálculo de tamaño de cristal y porcentaje en peso se presentan en la tabla 4, donde se aprecia que el porcentaje de anatasa supera al reportado por el proveedor, pero aún está en el rango de un fotocatalizador eficiente. Por otra parte, el tamaño de cristal menor del rutilo indica que es una fase menos cristalina que la anatasa.

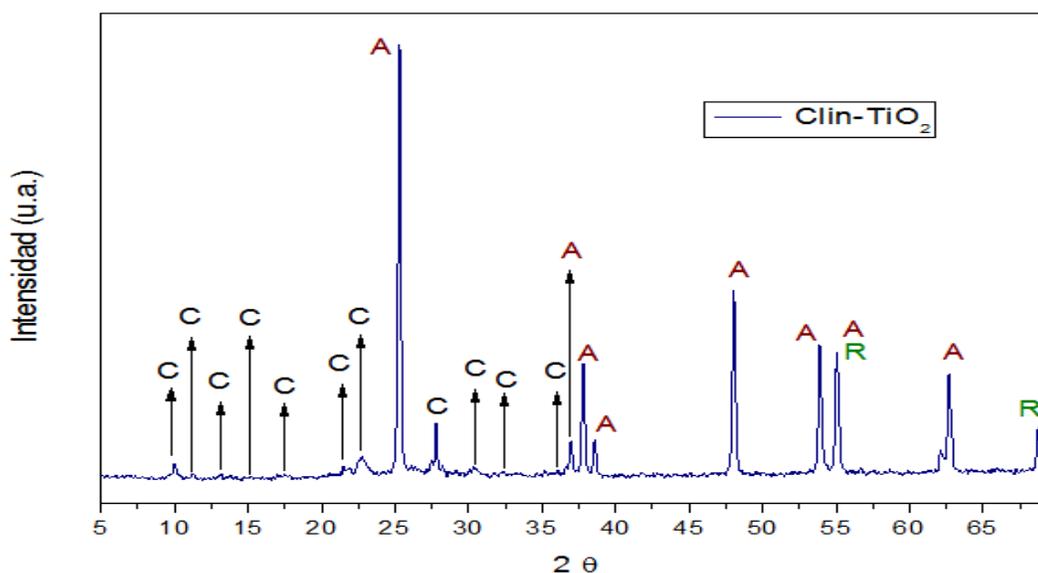


Fig. 26. Diffractograma DRX: Compósito Clinoptilolita-TiO₂.

La figura 26 muestra el diffractograma del compuesto Clin-TiO₂, en él se observan los picos característicos de la clinoptilolita, la fase anatasa del TiO₂ y la fase rutilo del TiO₂; no aparecen impurezas ni corrimientos significativos, por lo que se deduce que al no existir expansión de la estructura cristalina el TiO₂ se encuentra en la superficie de la clinoptilolita. Además, la impureza que apareció en el DRX de la clinoptilolita activada no se presenta en el compuesto,

esto indica que fue removido durante la formación del compósito o queda amortiguada por la cristalinidad del TiO_2 .

4.2.3 Caracterización por Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la figura 27 se aprecia que no existen cambios significativos en las muestras de TiO_2 a pesar del tratamiento térmico, resultado que respalda al obtenido por difracción de rayos X.

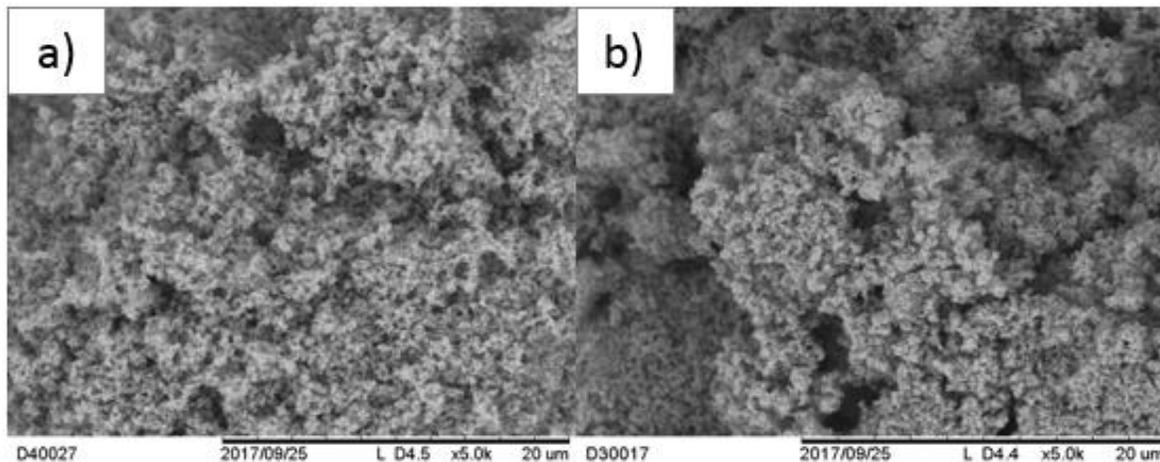


Fig. 27. Micrografías SEM dióxido de titanio (a) y dióxido de titanio calcinado a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b).

La figura 28 muestra microscopías SEM de la clinoptilolita prístina y la clinoptilolita activada, en la cual se observa un incremento ligero en la porosidad aparente en la clinoptilolita activada, además de una disminución del tamaño de poro que es el principal objetivo de la activación.

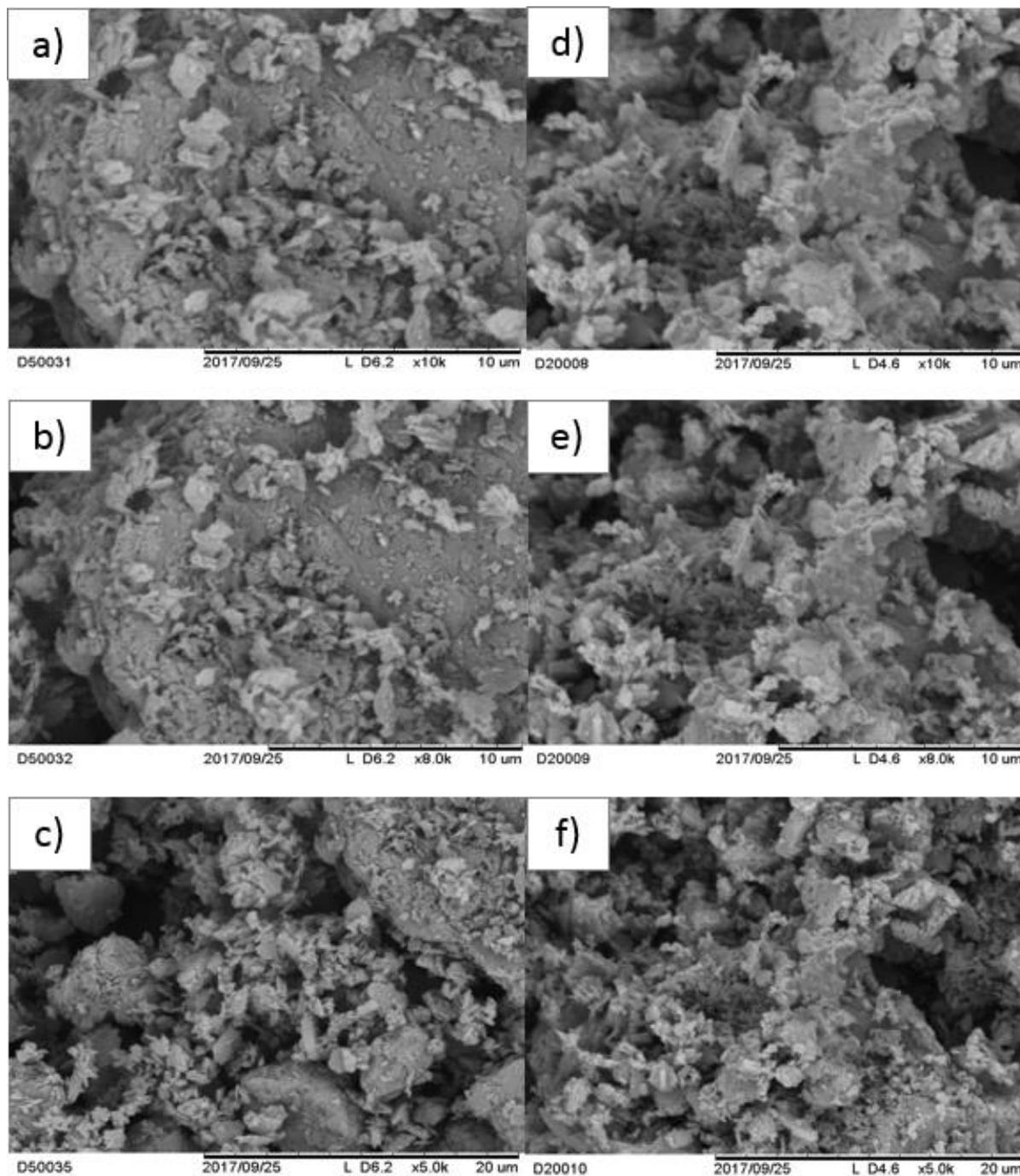


Fig. 28. Micrografías SEM clinoptilolita prístina (a-c) y clinoptilolita activada (d-f).

La figura 29 corresponde a las microscopías obtenidas por SEM de compuesto clinoptilolita-TiO₂,

evidenciando que la clinoptilolita se encuentra cubierta de forma relativamente uniforme por partículas más pequeñas y esféricas correspondientes al dióxido de titanio.

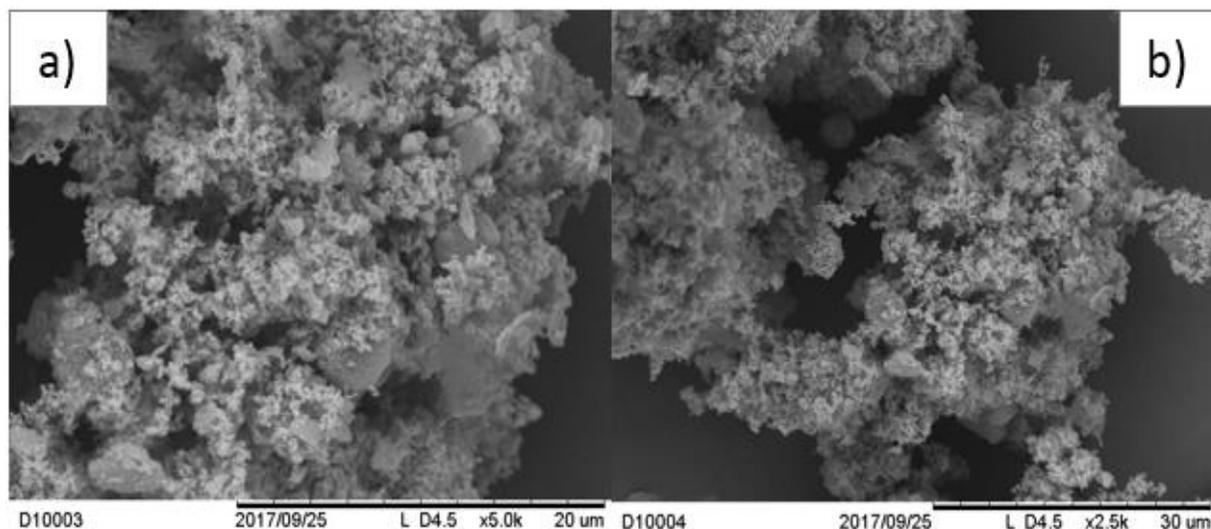


Fig. 29. Micrografías SEM del compuesto clinoptilolita-TiO₂ a 5000X aumentos (a) y 2500X aumentos (b).

4.2.4 Caracterización por Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En las microscopías TEM del TiO₂, puede apreciarse que las partículas tienden a conglomerarse levemente entre sí (figura 30 a), además se observa que las conglomeraciones de partículas son de distintos tamaños, algunas de ellas con diámetros inferiores a 100 nm (figura 30 b).

Además de las conglomeraciones, las partículas de TiO₂ no se observan de modo individual en las microcopias, sin embargo, aparecen en grupos de menos de diez partículas (figura 30 c); dichos grupos presentan igualmente partículas de diferentes diámetros.

Se observa en todas las micrografías, en especial al mayor aumento (figura 30 d) que todas las partículas tienen forma esférica; la cual puede favorecer al proceso fotocatalítico, dado que

proporciona mayor área superficial para las reacciones de óxido-reducción.

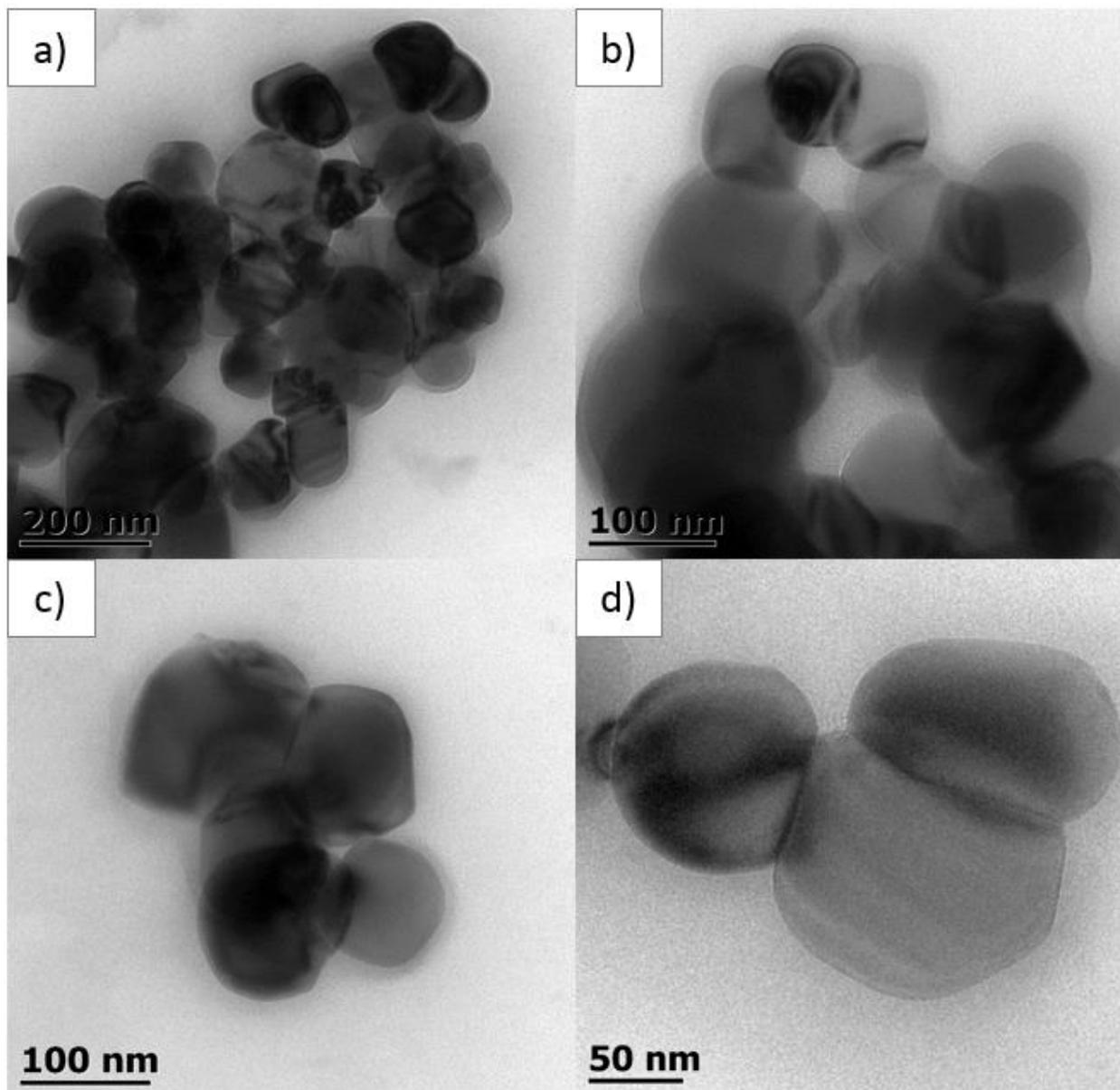


Fig. 30. Microscopias TEM del TiO₂ a 100000X (a), 200000X (b-c) y 300000X aumentos (d).

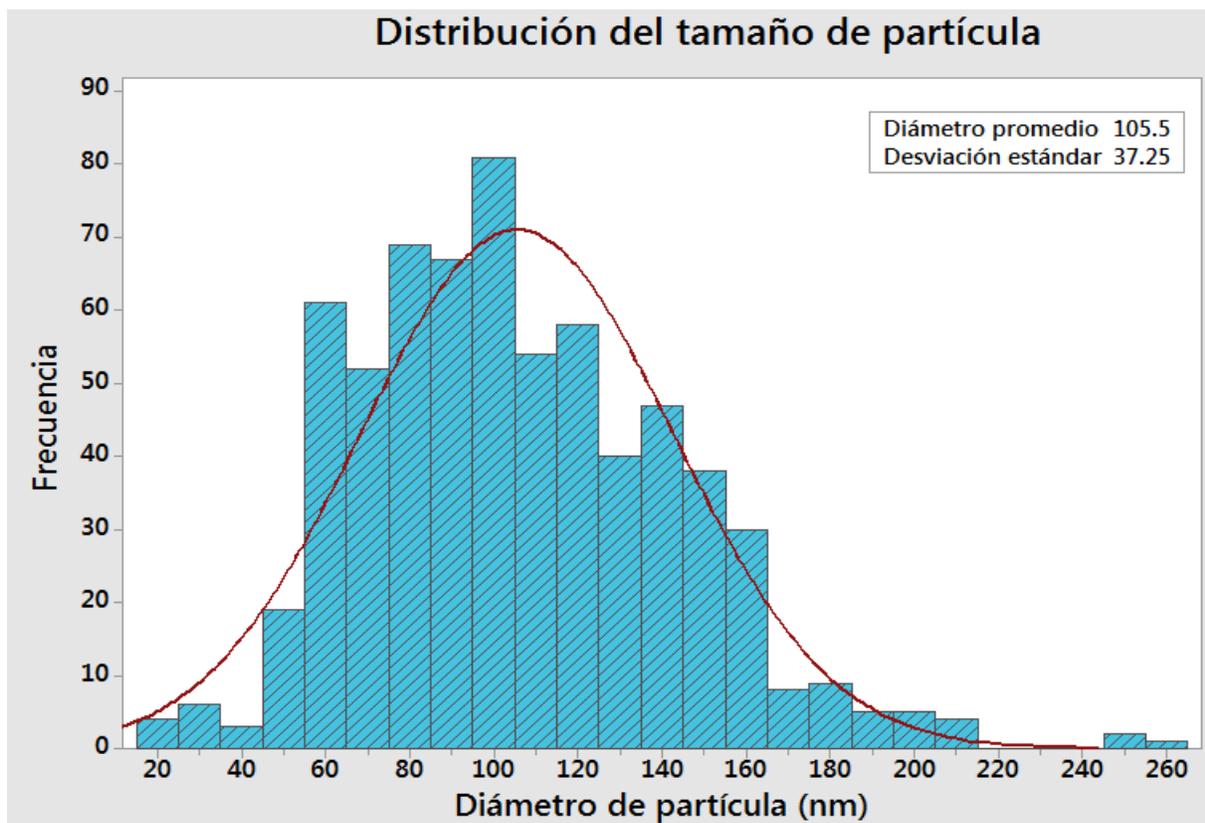


Fig. 31. Distribución de tamaño de partícula del TiO₂.

La figura 31 muestra un histograma de la distribución del tamaño de partícula, obtenido mediante el análisis de 15 imágenes TEM utilizando el software ImageJ. Dado que las partículas no son esferas perfectas, se evaluaron dos diámetros perpendiculares en cada una, con el fin de obtener una medición más fidedigna de los mismos. A pesar de que el diámetro promedio es de 105.5 nm, la desviación estándar y la dispersión vista en el gráfico son muy grandes, por lo tanto, el TiO₂ no puede considerarse un material nanométrico, pero si uno micrométrico; ello implica que existen partículas en las cuales es más probable la recombinación electrón-hueco, debido a que la distancia que debe recorrer el electrón a la superficie es mayor, lo que puede disminuir la capacidad fotocatalítica global del TiO₂ utilizado en el estudio. Sin embargo, también existe una buena proporción de partículas por debajo de los 100 nm, que contarán menor probabilidad de una recombinación electrón-hueco.

4.2.5 Caracterización por Espectroscopia de absorción molecular ultravioleta-visible (UV-Vis)

Los espectros UV-Vis se muestran en la figura 32; el dióxido de titanio presenta una longitud de onda máxima de 416 nm, correspondiente al plasmón de superficie del tetraedro $(\text{TiO}_4)^{5-}$ de la estructura de la anatasa micrométrica.

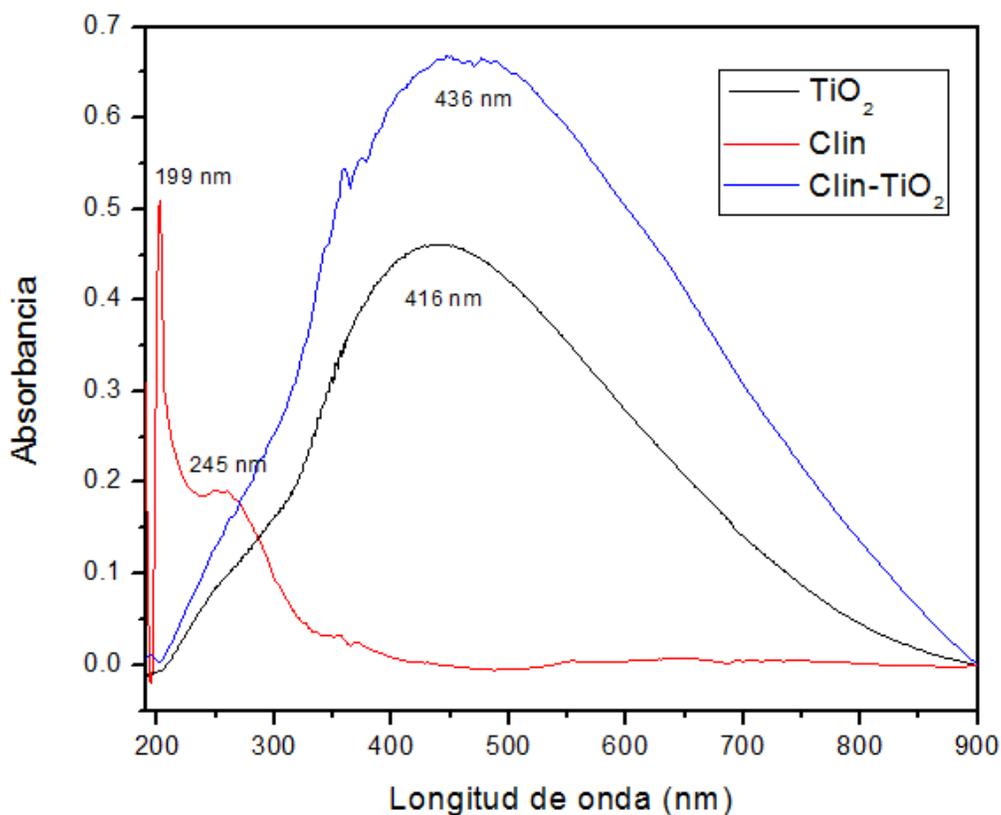


Fig. 32. Espectro UV-Vis de Clin, TiO₂ y Clin-TiO₂.

Cuando las partículas de TiO₂ se encuentran soportadas en la clinoptilolita se aprecia un leve corrimiento batocrómico, con una longitud de onda máxima es de 436 nm. Esto debido a la interacción electrónica entre las partículas y el armazón de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ de la zeolita, creando nuevos estados permitidos de energía para los electrones, fenómeno que incrementa el número de transiciones electrónicas, lo que se ve reflejado el aumento de la absorbancia. El espectro sugiere que el compuesto beneficiará la fotocatalisis, al requerir menos

energía para llevar a cabo las transiciones electrónicas y tener un mayor número de estados permitidos de energía que faciliten dichas transiciones comparado con el TiO_2 .

4.3 Caracterización de los filtros poliméricos

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de los filtros de PLA- TiO_2 integrado, PLA- TiO_2 laminado y PLA-Clinoptilolita- TiO_2 .

4.3.1 Caracterización por Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de FTIR de los filtros integrados se presentan en la figura 33, donde se observa la comparación del PLA prístino, PLA con 1% en peso de TiO_2 , PLA con 5% en peso de TiO_2 y PLA con 10% en peso de TiO_2 .

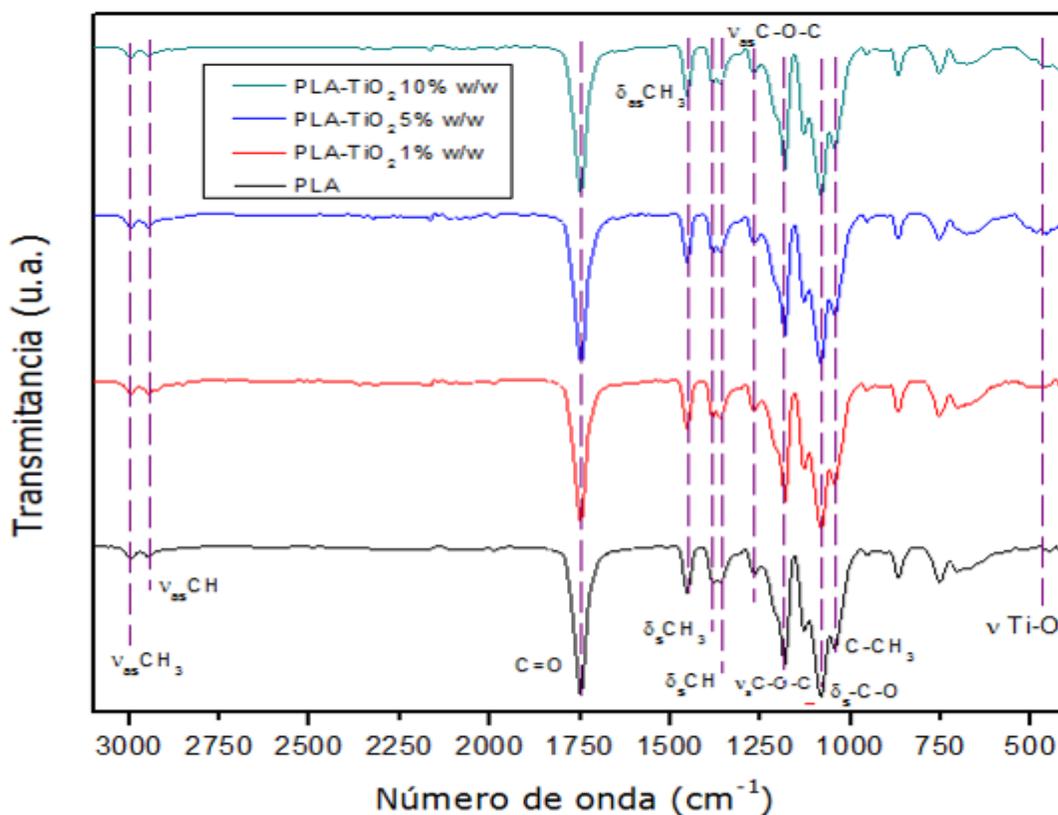


Fig. 33. Espectrografía de FTIR: Ácido poliláctico prístino (PLA), ácido poliláctico con 1 % en peso

de TiO₂ (PLA- TiO₂ 1% w/w), ácido poliláctico con 5% en peso de TiO₂ (PLA- TiO₂ 5% w/w) y el ácido poliláctico con 10% en peso de TiO₂ (PLA- TiO₂ 10% w/w).

Primeramente se observa que todos los espectros presentan las bandas típicas de este tipo de poliésteres en: 2999 cm⁻¹ y 2948 cm⁻¹, correspondiente al estiramiento asimétrico del C-H en el CH₃ y el CH respectivamente; las bandas en 1449 cm⁻¹, 1378 cm⁻¹, 1357 cm⁻¹ y 1039 cm⁻¹; son debidas a las deformaciones asimétricas del C-H del CH₃, la deformación simétrica C-H del CH₃ y la deformación C-H del metileno y a la vibración del C-CH₃ respectivamente. También se constata la presencia de la vibración del carbonilo del éster, el estiramiento asimétrico del C-O-C, el estiramiento simétrico del C-O-C y a la deformación simétrica del C-O en 1747 cm⁻¹, 1265 cm⁻¹, 1178 cm⁻¹ y 1080 cm⁻¹; así como las vibraciones del esqueleto entre 950 – 600 cm⁻¹.

Finalmente, se aprecia la presencia de una banda en las muestras que contienen dióxido de titanio a 495 cm⁻¹, lo que indica que el TiO₂ se encuentra presente en la superficie del polímero, ya que dicha banda corresponde al estiramiento Ti-O y crece su transmitancia a medida que aumenta la concentración de TiO₂, no obstante la muestra con la concentración de 10% w/w no aumenta significativamente con respecto a la de 5% w/w, lo que puede deberse a que se alcanzó una saturación en la superficie del PLA y el resto del TiO₂ se encuentra en el interior, conclusión que se respalda con disminución de la termofluencia durante la impresión de dicha muestra, así como un aumento en la fragilidad del filamento.

En vista que no existen presencia de enlaces Ti-C, O-Ti-C, C-O-Ti se concluye que no existe un enlace primario entre el PLA y el TiO₂, lo cual es positivo porque no afectará la fotocatalisis y el PLA actúa únicamente como soporte como se había planteado desde un comienzo.

4.3.2 Caracterización por Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las microscopías obtenidas por SEM de las paletas que conforman los filtros integrados de PLA-TiO₂ se presentan en la figura 34; se observa que las partículas de dióxido de titanio se encuentran en la superficie, lo que confirma los resultados del análisis FTIR.

La muestra de 1% w/w presenta una dispersión muy irregular de las partículas de TiO_2 , además de una cantidad inferior de las mismas en la superficie, lo cual es de esperarse ya que es la menor concentración utilizada en este trabajo. En contraste las muestras del 5% y 10% w/w presentan una buena dispersión de las partículas en la superficie del PLA, la cual se percibe muy saturada en ambos casos, sin demasiadas diferencias, lo que respalda nuevamente los resultados del FTIR.

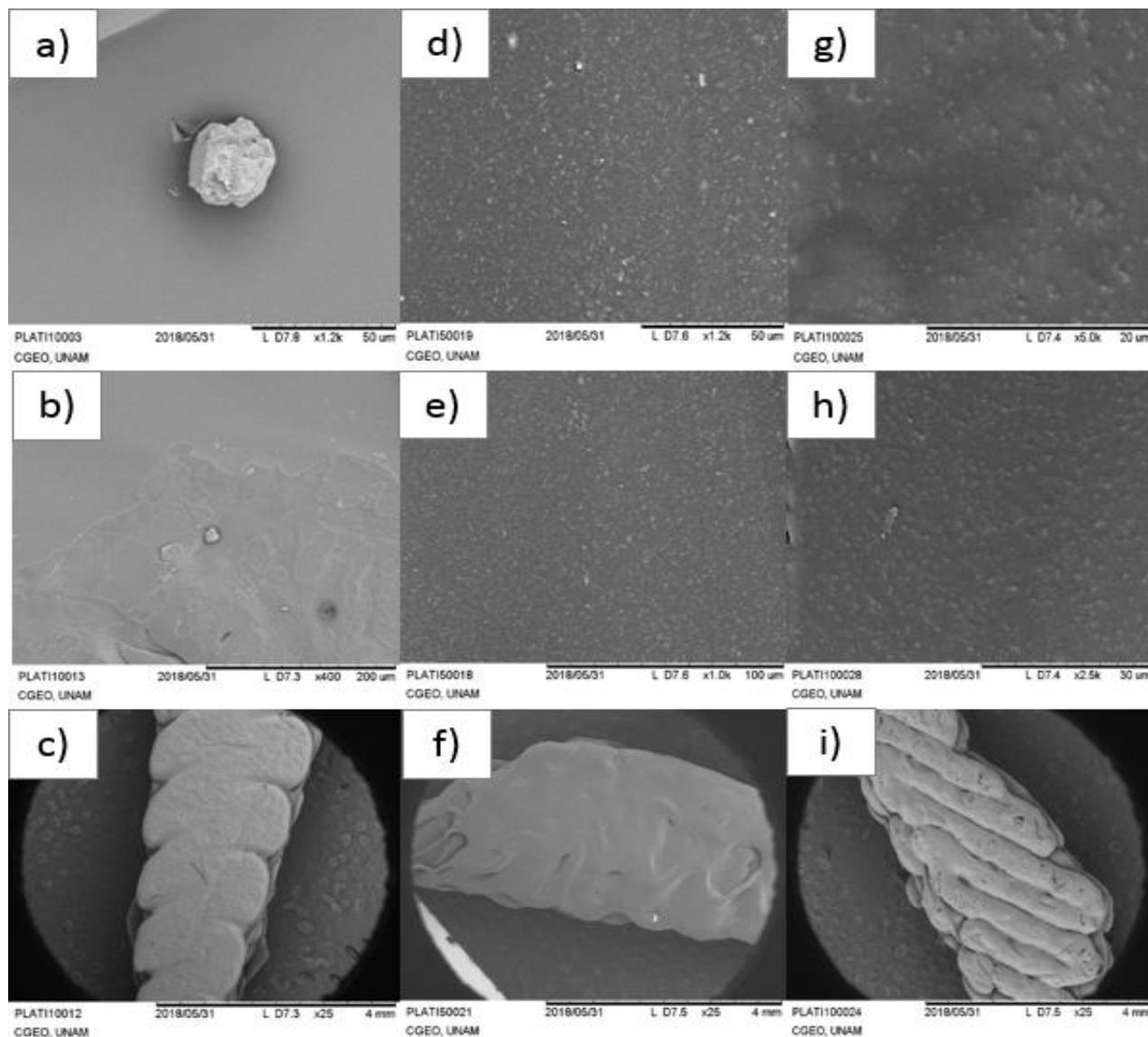


Fig. 34. Microscopías SEM de las paletas de los filtros de PLA- TiO_2 integrado 1% w/w incisos a, b, c, PLA- TiO_2 integrado 5% w/w incisos d, e, f y PLA- TiO_2 integrado 10% w/w incisos g, h, i.

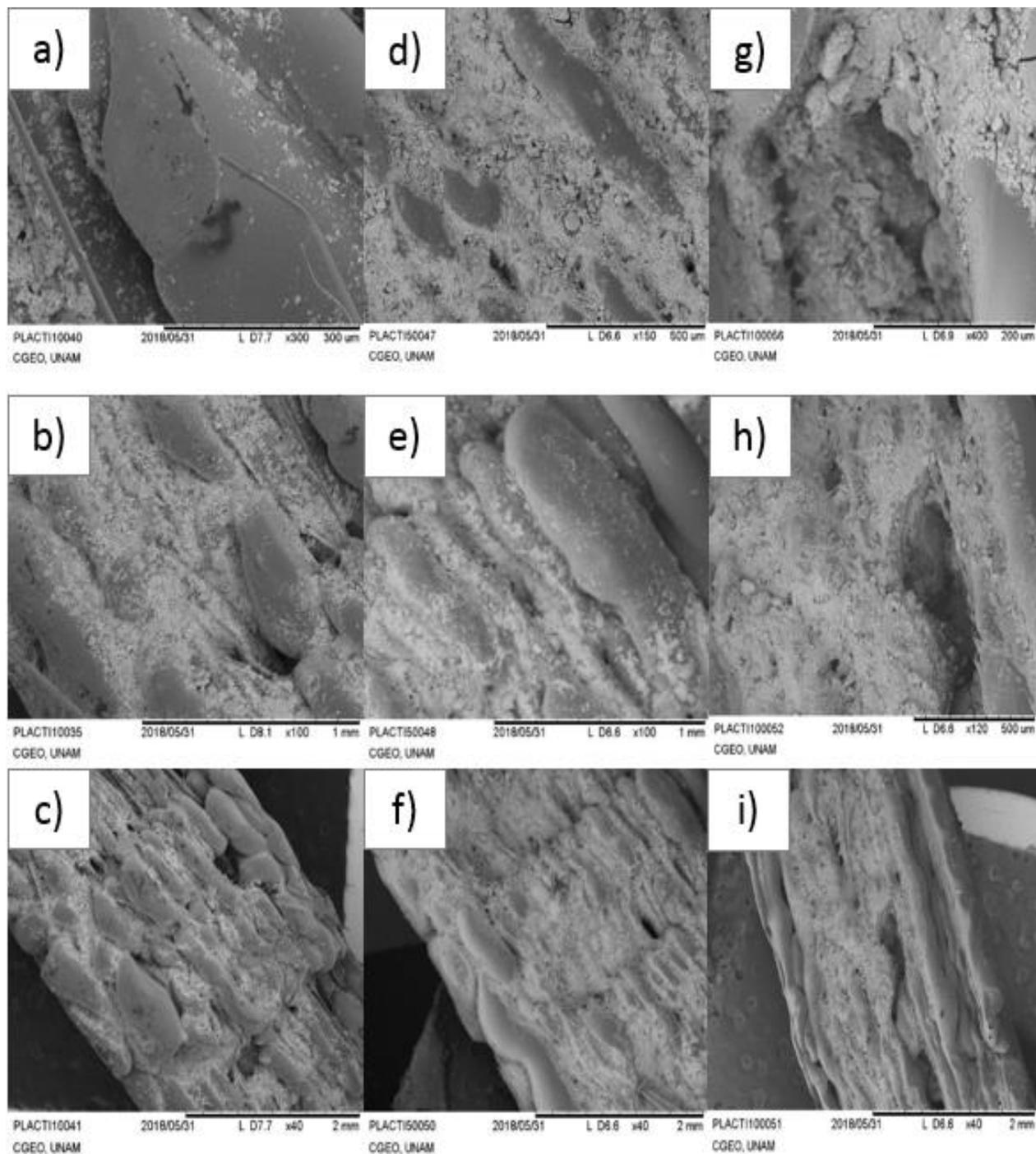


Fig. 35. Microscopías SEM de las paletas de los filtros de PLA-Clin-TiO₂ 1% w/w incisos a, b, c, PLA-Clin-TiO₂ 5% w/w incisos d, e, f y PLA-Clin-TiO₂ 10% w/w incisos g, h, i.

Como puede observarse en la figura 35, el compuesto $\text{TiO}_2\text{-Clin}$ se concentra en la superficie de las paletas de los filtros en mucha mayor proporción que en los integrados, sin embargo, también se observa una menor dispersión, lo cual termina favoreciendo la conglomeración de las partículas, lo que puede favorecer la absorción, dado que un mayor número de partículas puede entrar en contacto con los gases, pero también puede entorpecer el paso lumínico hacia las partículas inferiores, lo que podría inhibir la fotocatalisis. De igual manera puede observarse que a medida que aumenta la concentración, la aglomeración también lo hace.

Tabla 5. Resultados del análisis EDS en las muestras de las paletas de los filtros de PLA- TiO_2 y Clin- TiO_2

Compuesto	Al	Si	Ti
PLA- TiO_2 1%			20.8
PLA- TiO_2 5%			30.5
PLA- TiO_2 10%			40.5
Clin- TiO_2 1%	3.3	15.3	14.8
Clin- TiO_2 5%	7.9	13.1	62.4
Clin- TiO_2 10%	4.2	13.6	73.2

En la tabla 5 se presentan los datos obtenidos por EDS (espectroscopía de rayos x de energía dispersa) acoplado al SEM. Este análisis se llevó a cabo con el fin de corroborar si las partículas observadas en la superficie del polímero eran efectivamente TiO_2 y Clin- TiO_2 , lo cual quedó confirmado al no haber presencia de elementos ajenos a los esperados.

Igualmente puede observarse que el porcentaje de Ti es muy similar entre las muestras de 5% y 10% w/w (tanto para el TiO_2 y Clin- TiO_2), lo que respalda los resultados obtenidos en FTIR y SEM. Finalmente se aprecia la aparición de Al y Si en las muestras de Clin- TiO_2 , debido a que la clinoptilolita es un aluminosilicato, lo cual confirma la presencia del compuesto en la superficie.

4.4 Pruebas de fotodegradación de los filtros poliméricos

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de la fotodegradación sufrida por los filtros poliméricos diseñados en este trabajo.

El filtro de PLA prístino fue la pieza que presentó la mayor pérdida de peso al final de la irradiación luminosa, debido a que su coloración casi transparente permite que la irradiación luminosa interactúe con un mayor número de capas, logrando degradar más cadenas poliméricas, a diferencia de los filtros con TiO_2 y Clin-TiO_2 que al presentar color fueron demasiado opacos como para permitir que la irradiación luminosa penetrara profundamente en la pieza. En la tabla 6 se denota que las pérdidas de peso de todas las muestras fueron mínimas y parecidas entre sí; pero tienden a disminuir mientras mayor es el porcentaje del cerámico que contiene la pieza, debido a la opacidad que le confiere.

Tabla 6. Comparación de la pérdida de peso y el porcentaje de pérdida de peso de los diferentes filtros a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 12 y 24 horas de irradiación UV.

Horas de irradiación	Peso Fblanco (g)	Porcentaje de pérdida de peso Fblanco (%)	Peso Flint1% (g)	Porcentaje de pérdida de peso Flint1% (%)	Peso Flint5% (g)	Porcentaje de pérdida de peso Flint5% (%)	Peso Flint10% (g)	Porcentaje de pérdida de peso Flint10% (%)	Peso FLam1% (g)	Porcentaje de pérdida de peso FLam1% (%)	Peso FLam10% (g)	Porcentaje de pérdida de peso FLam10% (%)	Peso FClintTi10% (g)	Porcentaje de pérdida de peso FClintTi10% (%)
0	1.4452		1.407		1.4396		1.5606		1.9807		2.0147		2.0633	
1	1.4444	0.06	1.4061	0.06	1.4388	0.06	1.5599	0.04	1.9799	0.04	2.0134	0.06	2.0619	0.07
2	1.4438	0.04	1.4057	0.03	1.4381	0.05	1.5589	0.06	1.9788	0.06	2.0125	0.04	2.0613	0.03
3	1.4431	0.05	1.4049	0.06	1.4376	0.03	1.5583	0.04	1.9777	0.06	2.0114	0.05	2.0602	0.05
4	1.4423	0.06	1.4044	0.04	1.437	0.04	1.5579	0.03	1.9769	0.04	2.0106	0.04	2.0594	0.04
5	1.4417	0.04	1.4042	0.01	1.4368	0.01	1.5575	0.03	1.9765	0.02	2.0103	0.01	2.0591	0.01
12	1.4397	0.14	1.4026	0.11	1.4355	0.09	1.5561	0.09	1.9736	0.15	2.0084	0.09	2.0571	0.10
24	1.4373	0.17	1.401	0.11	1.4344	0.08	1.5552	0.06	1.9714	0.11	2.0071	0.06	2.056	0.05
	Ini-Final	0.55	Ini-Final	0.43	Ini-Final	0.36	Ini-Final	0.35	Ini-Final	0.47	Ini-Final	0.38	Ini-Final	0.35

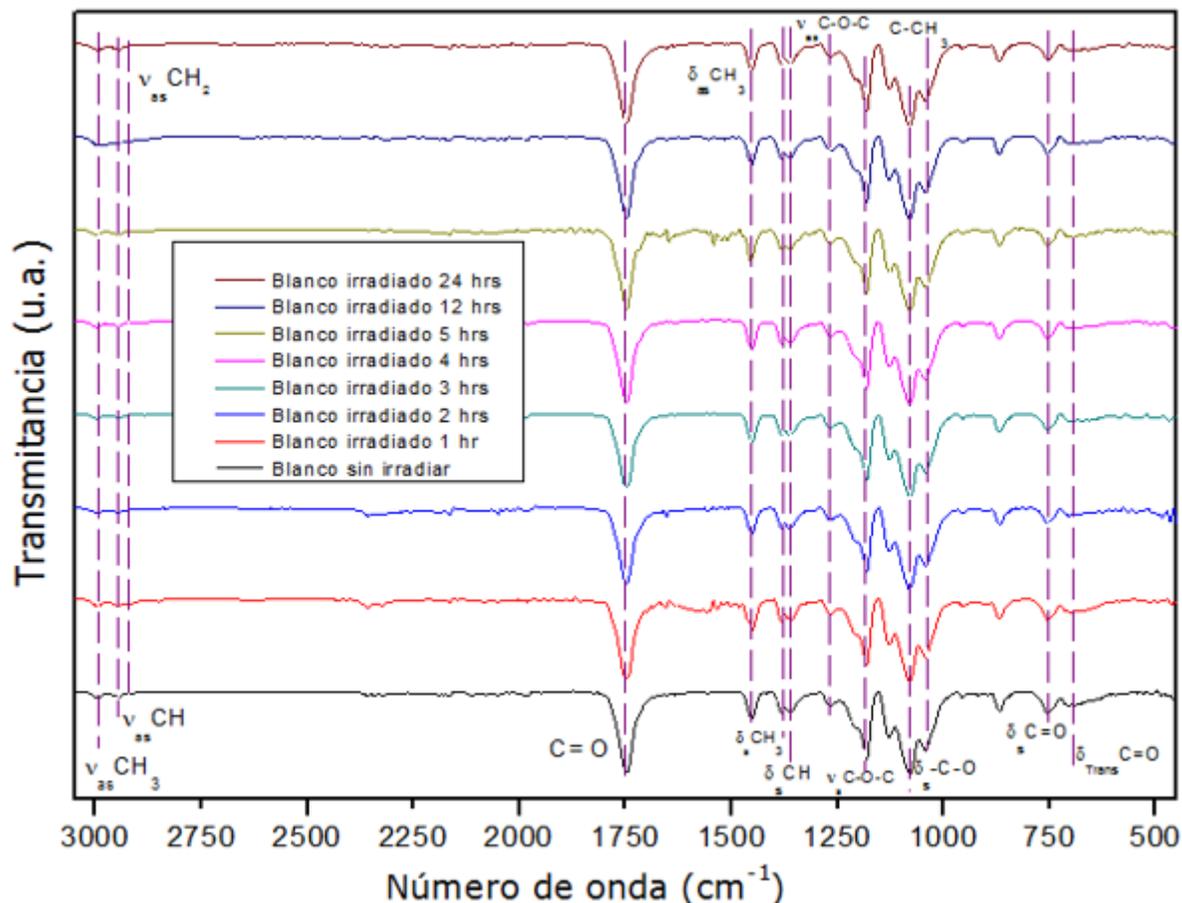


Fig. 36. Espectrografía de FTIR: filtros de ácido poliláctico prístino (Blanco) a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 12 y 24 horas de irradiación UV.

En la figura 36 se aprecian los espectros de FTIR de los filtros de PLA prístino, pesados a 1, 2, 3, 4, 5, 12 y 24 horas de exposición a la luz UV. En ellos se aprecian las bandas características de este tipo de poliésteres presentes a 2999 cm^{-1} y 2948 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento asimétrico del C-H en el CH_3 y el CH, respectivamente. Se puede observar una ligera disminución en estas bandas a lo largo del experimento debido a la degradación de la cadena polimérica. A los 2880 cm^{-1} se presenta la aparición de una banda débil, perteneciente al estiramiento asimétrico del CH_2 conforme aumenta el tiempo de exposición, lo cual respalda la evidencia de una descomposición de las cadenas de PLA.

Las bandas en 1449 cm^{-1} , 1378 cm^{-1} , 1357 cm^{-1} y 1039 cm^{-1} ; son debidas a las deformaciones asimétricas del C-H del CH_3 , la deformación simétrica C-H del CH_3 y la deformación C-H del

metileno y a la vibración del C-CH₃, respectivamente. También se constata la presencia de la vibración del carbonilo del éster, el estiramiento asimétrico del C-O-C, el estiramiento simétrico del C-O-C y a la deformación simétrica del C-O en 1747 cm⁻¹, 1265 cm⁻¹, 1178 cm⁻¹ y 1080 cm⁻¹; posteriormente se presentan las bandas correspondientes a la deformación simétrica del C=O y la deformación del C=O trans, a 752 cm⁻¹ y 694 cm⁻¹, respectivamente. Mismos que junto con la banda del carbonilo a 1747cm⁻¹ fueron las bandas que presentaron mayor diferencia con la irradiación luminosa disminuyendo su intensidad a medida que eran expuestos a la luz UV, lo cual ocurre porque al ser el grupo funcional más electronegativo y por tanto más reactivo en la molécula, al ser excitado por la irradiación es susceptible a formar radicales libres.

En los FTIR de los filtros de PLA-TiO₂ 1% w/w integrado (figura 37) se aprecian las bandas características del PLA descritas con anterioridad en el blanco e igualmente las bandas correspondientes al estiramiento asimétrico del C-H y el CH₃ a 2998 cm⁻¹ y 2950 cm⁻¹, respectivamente, las cuales disminuyeron de intensidad a lo largo de la exposición a la luz UV, mientras que aparece e incrementa sutilmente la banda del estiramiento asimétrico del CH₂ a los 2882 cm⁻¹; cambios que denotan la degradación del polímero. Debido al contenido de TiO₂ en la matriz polimérica, en el espectro se observa una banda a 460 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento del Ti-O.

Las bandas correspondientes a las deformaciones del C=O se ven reforzadas por los estiramientos del Ti-O-Ti y el O-Ti-O que aparecen justo en la misma zona, y es por ello que no se presenta una disminución en la intensidad durante el experimento a diferencia del blanco.

Finalmente se observan bandas a 1553 cm⁻¹ y 1508 cm⁻¹ correspondientes a estiramientos asimétricos del -COO, bandas que eran demasiado sutiles en el blanco, pero incrementaron gracias a la formación de una coordinación bidentada del carboxilato con el Ti presente en el refuerzo y aumenta de intensidad con las horas de irradiación, debido a que la excitación electrónica aumenta el número de transiciones electrónicas que fortalecen la coordinación entre esos grupos funcionales.

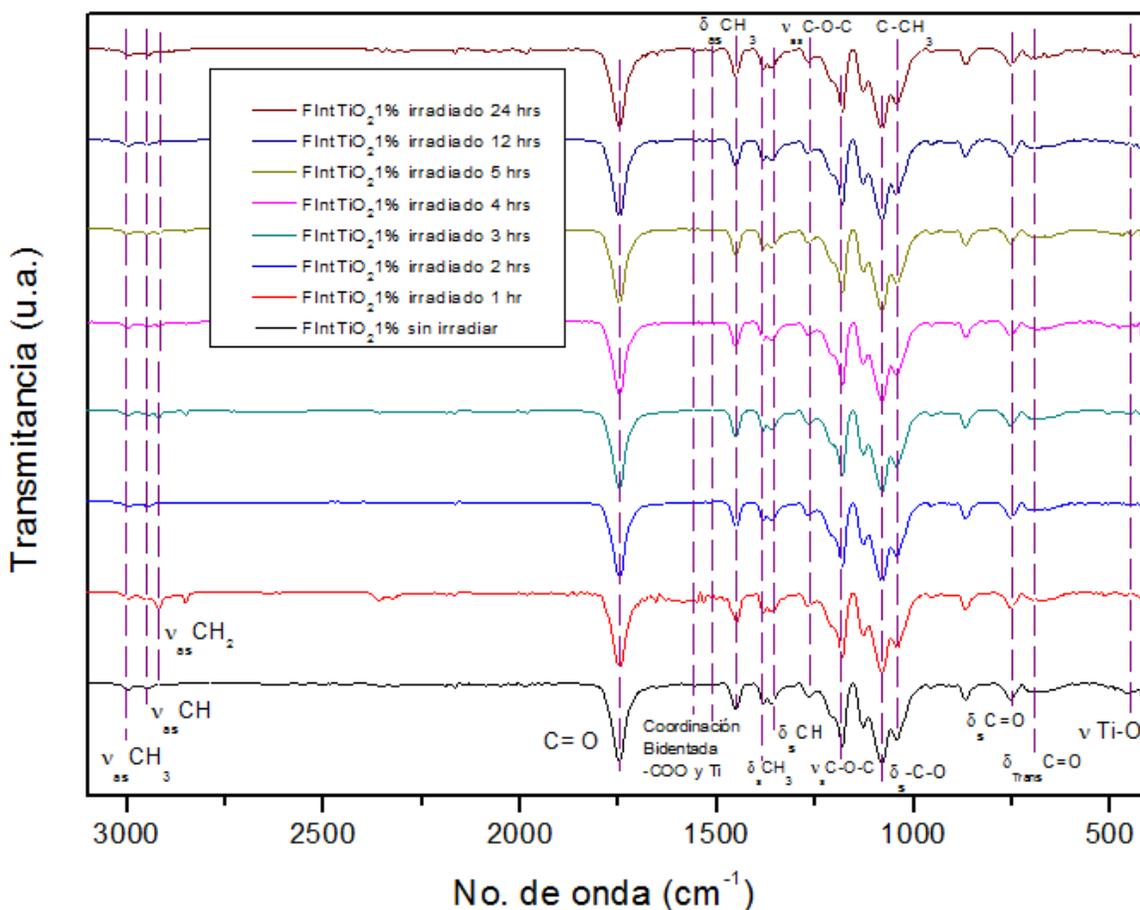


Fig. 37. Espectrografía de FTIR: filtros de PLA-TiO₂ 1% w/w integrado (FIntTiO₂ 1%) a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 12 y 24 horas de irradiación UV.

Los espectros FTIR de los filtros de PLA-TiO₂ 5% w/w integrado (figura 38), muestran las bandas características del PLA descritas con anterioridad e igualmente las bandas correspondientes al estiramiento asimétrico del C-H y el CH₃ a 2998 cm⁻¹ y 2950 cm⁻¹, respectivamente disminuyeron de intensidad a lo largo de la exposición a la luz UV, mientras que aparece e incrementa la banda del estiramiento asimétrico del CH₂ a los 2882 cm⁻¹; dichos cambios son iguales a la muestra de 1% w/w, pero más pronunciados y denotan una mayor degradación del polímero debido a que contiene una concentración más alta del TiO₂; misma tendencia que permanece en el PLA-TiO₂ 10% w/w integrado (figura 39). Igualmente se observa en ambos espectros una banda a 460 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento del Ti-O y además bandas correspondientes a las deformaciones del C=O que se ven reforzadas por los estiramientos del Ti-O-Ti y el O-Ti-O, que aparecen justo en la misma zona y es por ello que no

se presenta una disminución en la intensidad durante el experimento a diferencia del blanco, al contrario aparecen más intensas a mayor concentración del TiO_2 , por lo que en el PLA- TiO_2 10% son más definidas y pronunciadas.

Finalmente se observan bandas a 1553 cm^{-1} y 1508 cm^{-1} correspondientes a estiramientos asimétricos del $-\text{COO}$, bandas que incrementan su intensidad a medida que aumenta el contenido de TiO_2 en la matriz polimérica, gracias a la formación de una coordinación bidentada del carboxilato con el Ti y aumenta de intensidad en ambos filtros de forma directamente proporcional a la concentración del dióxido de titanio y a las horas de irradiación luminosa.

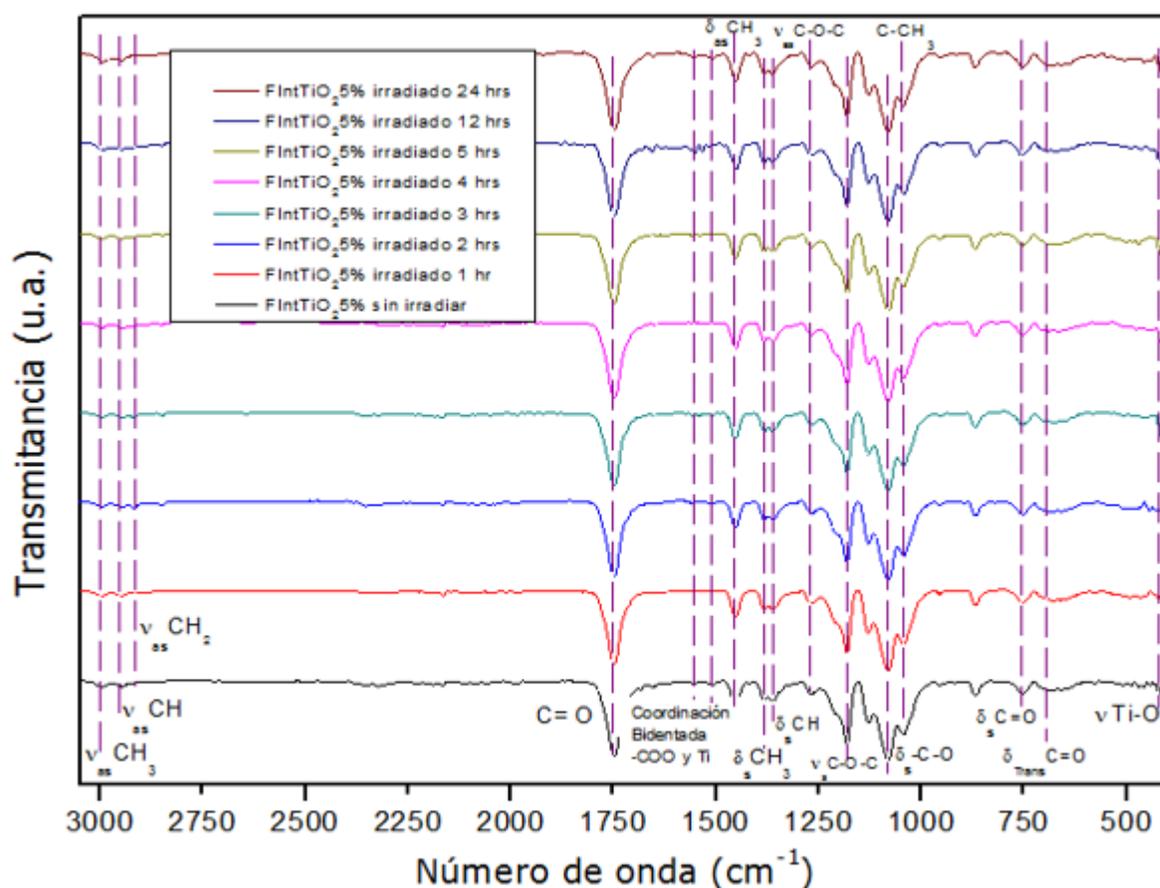


Fig. 38. Espectrografía de FTIR: filtros de PLA- TiO_2 5% w/w integrado (FInt TiO_2 5%) a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 12 y 24 horas de irradiación UV.

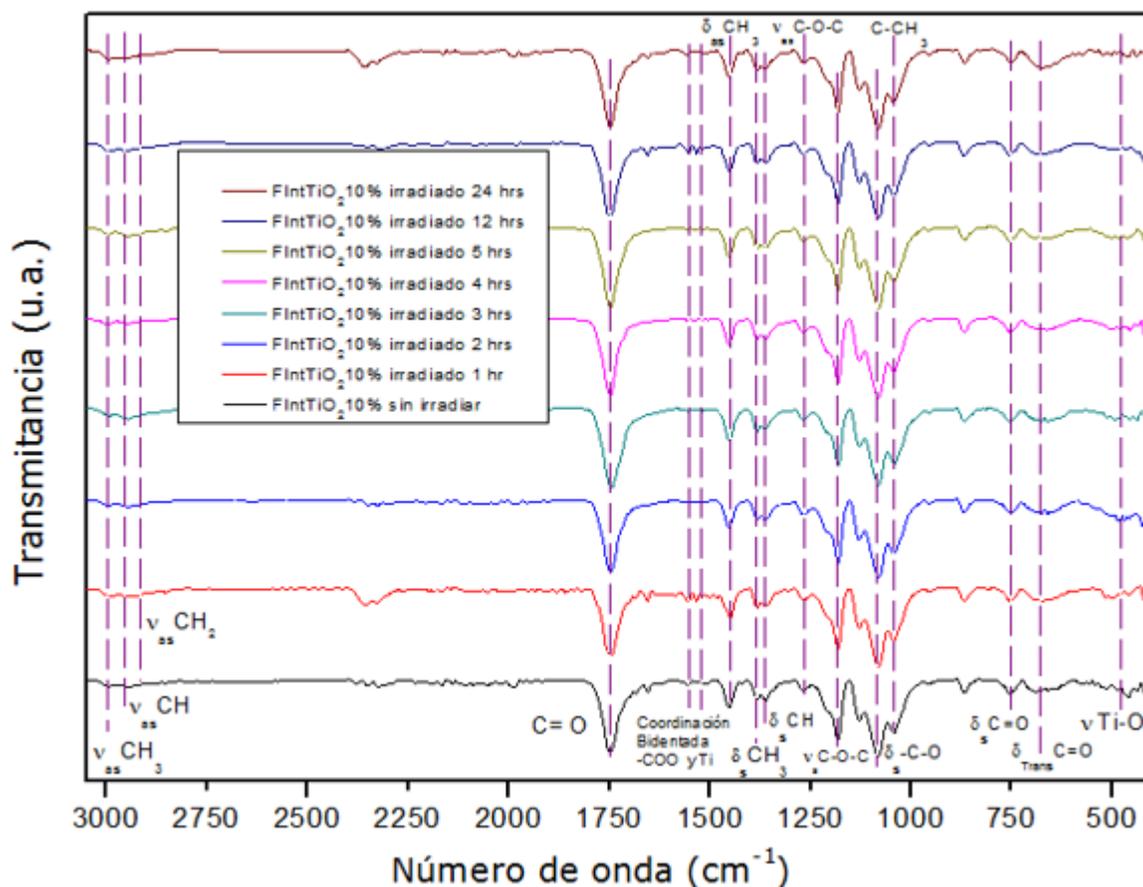


Fig. 39. Espectrografía de FTIR: filtros de PLA-TiO₂ 10% w/w integrado (FIntTiO₂ 10%) a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 12 y 24 horas de irradiación UV.

En la figura 40 se muestran los FTIR correspondientes a los filtros de PLA-TiO₂ 1% w/w laminado; los cuales presentan las bandas características del PLA descritas con anterioridad.

Análogamente a los filtros de PLA-TiO₂ 1% w/w integrado, las bandas correspondientes al estiramiento asimétrico del C-H y el CH₃ a 2999 cm⁻¹ y 2949 cm⁻¹ respectivamente, disminuyeron de intensidad a lo largo del periodo de irradiación luminosa, mientras que aparece e incrementa sutilmente la banda del estiramiento asimétrico del CH₂ a los 2882 cm⁻¹; cambios que denotan la degradación del polímero y son más notorios que en su pieza análoga, lo que indica que un mayor número de cadenas poliméricas se degradaron, esto debido a que la aspersión del TiO₂ durante la impresión permite que exista una mayor cantidad de dióxido de titanio que interactúe en la superficie de la pieza; como se observa en el SEM. Gracias al

contenido de TiO_2 en la matriz polimérica, se observa en el espectro una banda a 450 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del Ti-O. Las bandas correspondientes a las deformaciones del C=O se ven reforzadas por los estiramientos del Ti-O-Ti y el O-Ti-O que aparecen justo en la misma zona y es por ello que no se presenta una disminución en la intensidad durante el experimento a diferencia del blanco, por el contrario se percibe un leve aumento de la misma gracias a la mayor presencia de TiO_2 en la superficie.

Finalmente se observan bandas a 1553 cm^{-1} y 1508 cm^{-1} correspondientes a estiramientos asimétricos del -COO, debido a la formación de una coordinación bidentada del carboxilato con el Ti presente en el refuerzo y al existir una concentración mayor de TiO_2 en la superficie fueron más intensas que en el PLA- TiO_2 1% w/w integrado; además aumentaron de intensidad con las horas de irradiación, porque que la excitación electrónica aumenta el número de transiciones electrónicas que fortalecen la coordinación entre esos grupos funcionales.

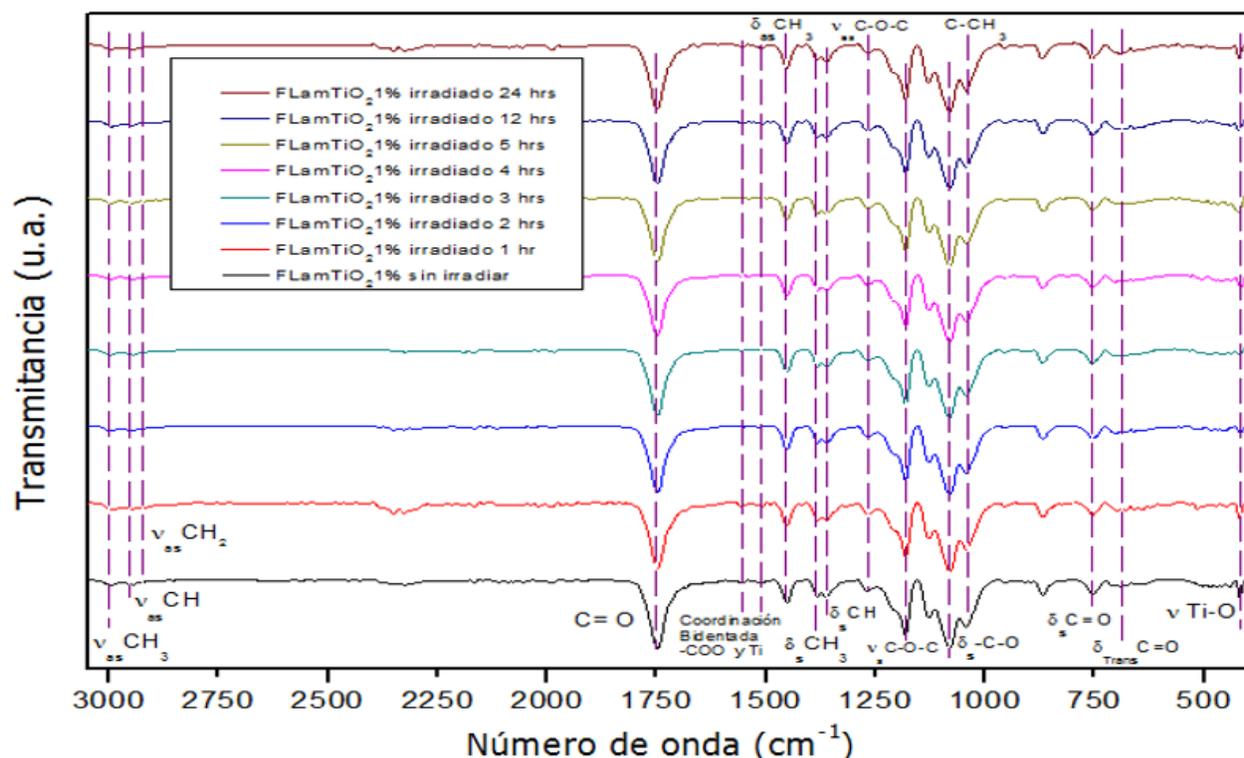


Fig. 40. Espectrografía de FTIR: filtros de PLA- TiO_2 1% w/w laminado (FLamTiO₂ 1%) a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 12 y 24 horas de irradiación UV.

En la figura 41 se muestran los FTIR correspondientes a los filtros de PLA-TiO₂ 10% w/w laminado; los cuales presentan las bandas características del PLA descritas con anterioridad e igualmente las bandas correspondientes al estiramiento asimétrico del C-H y el CH₃ a 2994 cm⁻¹ y 2949 cm⁻¹ respectivamente, disminuyeron de intensidad a lo largo de la exposición a la luz UV, mientras que aparece e incrementa la banda del estiramiento asimétrico del CH₂ a los 2885 cm⁻¹; dichos cambios son iguales a la de 1% w/w, pero más pronunciados y denotan una mayor degradación del polímero debido a que contiene una concentración más alta del TiO₂.

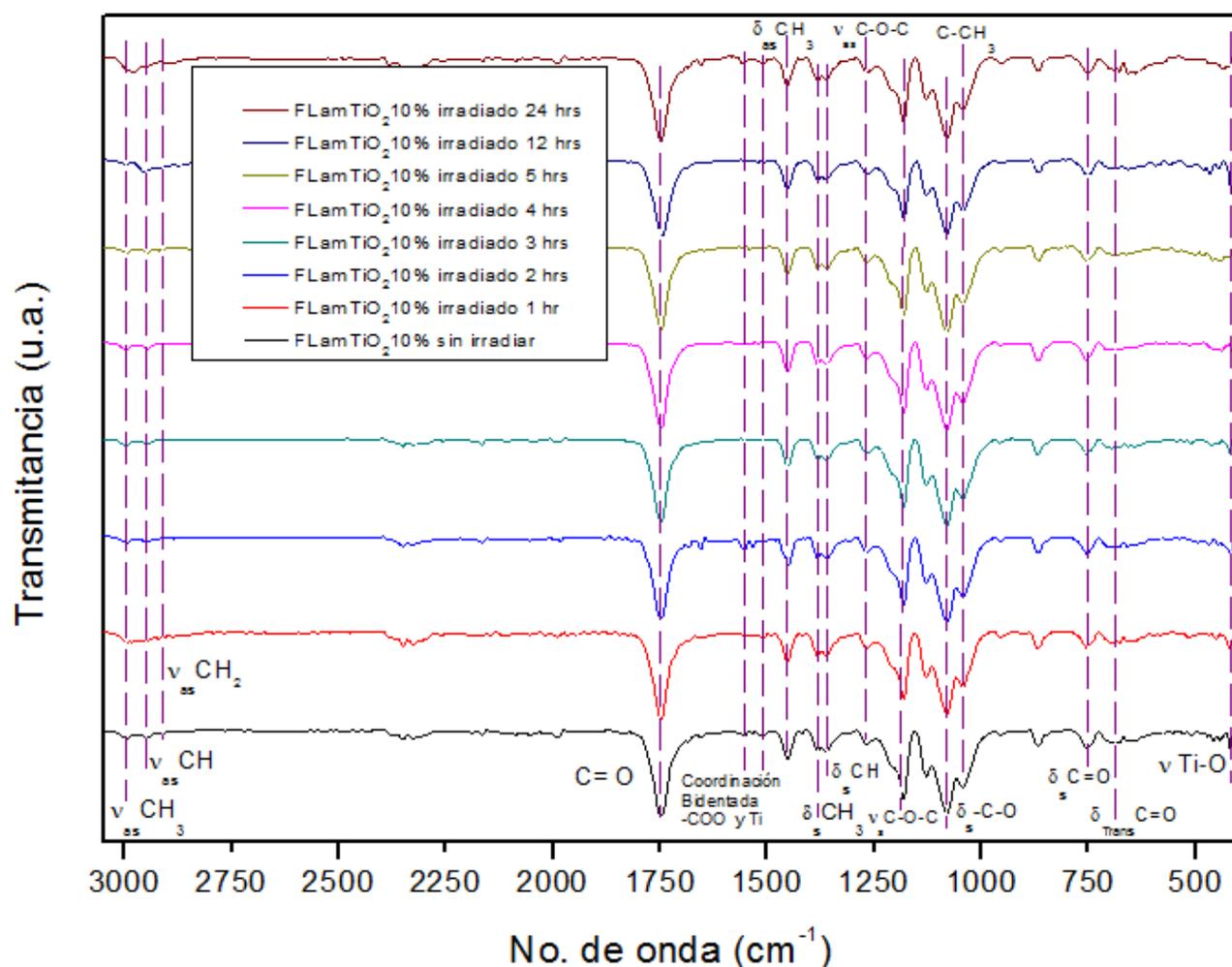


Fig. 41. Espectrografía de FTIR: filtros de PLA-TiO₂ 10% w/w laminado (FLamTiO₂ 10%) a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 12 y 24 horas de irradiación UV.

Se observa una banda a 449 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento del Ti-O y además bandas correspondientes a las deformaciones del C=O que se ven reforzadas por los estiramientos del

Ti-O-Ti y el O-Ti-O, que aparecen justo en la misma zona y es por ello que no se presenta una disminución en la intensidad durante el experimento a diferencia del blanco, al contrario aparecen más intensas a mayor concentración del TiO₂, por lo que en esta muestra son más definidas y pronunciadas.

Finalmente se observan bandas a 1553 cm⁻¹ y 1512 cm⁻¹ correspondientes a estiramientos asimétricos del -COO, bandas que incrementan su intensidad a medida que aumenta el contenido de TiO₂ y al existir una concentración mayor de TiO₂ en la superficie fueron más intensas que en el PLA-TiO₂ 10% w/w integrado y el PLA-TiO₂ 1% w/w laminado; además aumentaron de intensidad con las horas de irradiación porque que la excitación electrónica aumenta el número de transiciones electrónicas que fortalecen la coordinación entre esos grupos funcionales.

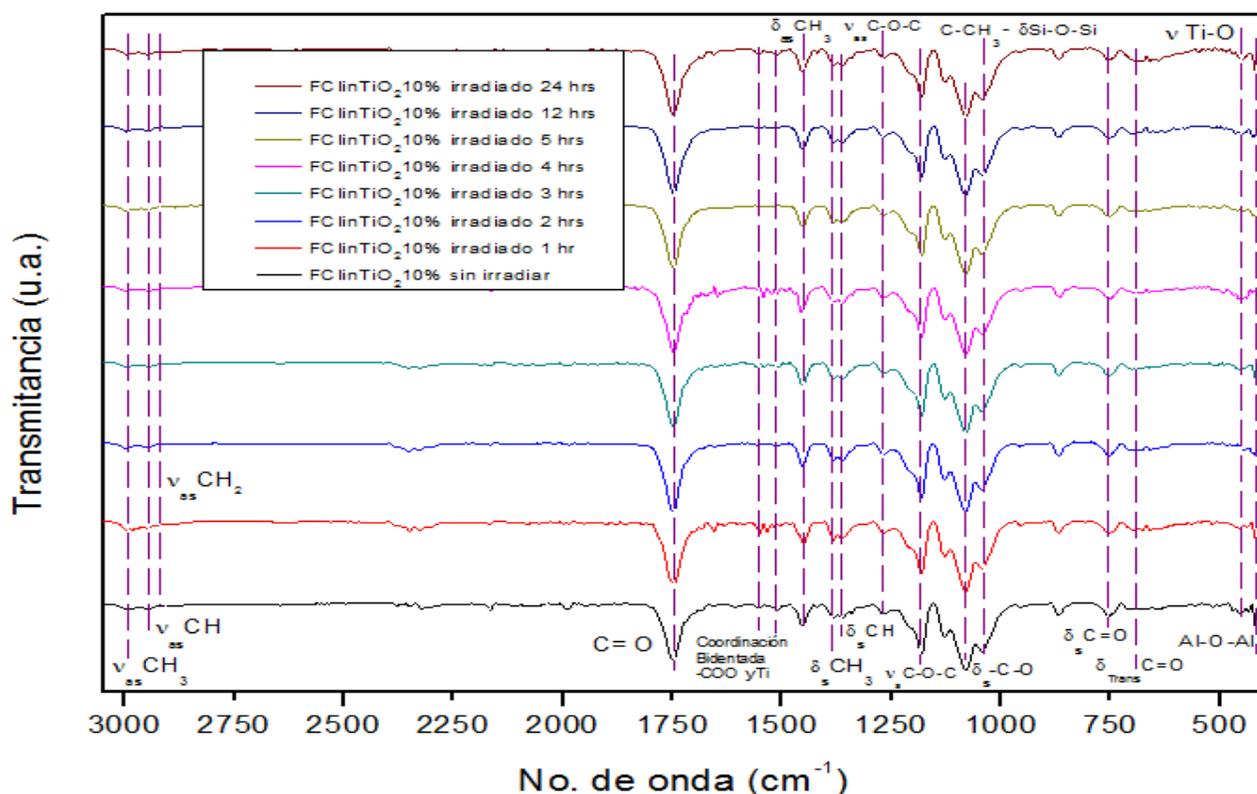


Fig. 42. Espectrografía de FTIR: filtros de PLA-Clin-TiO₂ 10% w/w laminado (FClinTiO₂ 10%) a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 12 y 24 horas de irradiación UV.

Los FTIR correspondientes a los filtros de PLA-Clin-TiO₂ 10% w/w se muestran en la figura 42;

en ellos se observan las bandas características del PLA.

Como en los demás filtros se aprecian las bandas correspondientes al estiramiento asimétrico del C-H y el CH₃ a 2999 cm⁻¹ y 2945 cm⁻¹ respectivamente, disminuyeron muy sutilmente de intensidad a lo largo del periodo de irradiación luminosa, comparados con los filtros que contienen solo TiO₂ como refuerzo. Igualmente aparece e incrementa sutilmente la banda del estiramiento asimétrico del CH₂ a los 2881 cm⁻¹; cambios que denotan la degradación del polímero. La presencia de TiO₂ se observa a 451 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento del Ti-O y el estiramiento del Al-O-Al presente en la clinoptilolita aparece a 417 cm⁻¹. Las bandas correspondientes a las deformaciones del C=O se ven reforzadas por los estiramientos del Ti-O-Ti y el O-Ti-O, que aparecen justo en la misma zona y es por ello que no se presenta una disminución en la intensidad durante el experimento a diferencia del blanco.

También se observan bandas a 1548 cm⁻¹ y 1508 cm⁻¹ correspondientes a estiramientos asimétricos del -COO, debido a la formación de una coordinación bidentada del carboxilato con el Ti, mismas que aumentaron levemente de intensidad con las horas de irradiación, porque que la excitación electrónica aumenta el número de transiciones electrónicas que fortalecen la coordinación entre esos grupos funcionales. Finalmente se aprecia un ensanchamiento en la banda presente a 1038 cm⁻¹ normalmente atribuida únicamente a la vibración C-CH₃ pero en este material se encuentra reforzada por la deformación del Si-O-Si de la clinoptilolita. Las diferencias en las intensidades de las bandas a lo largo de la irradiación lumínica, fueron mucho menos perceptibles que en los demás filtros, esto debido a que existencia de interacciones electrónicas no solamente del titanio-oxígeno sino del aluminio-oxígeno y del silicio-oxígeno, lo que dificulta apreciar la degradación; la cual fue mínima como lo denota la diferencia de peso a la largo del experimento (tabla 6).

Los resultados del análisis indican que los filtros poliméricos pueden utilizarse por un tiempo prolongado, ya que no presentan una degradación superior a la del PLA sin refuerzo. Y dicha degradación se llevará a cabo en la capas superficiales y no trascenderá al interior de la pieza, por lo que se degradará lentamente de afuera hacia adentro y seguirá reaccionando con su ambiente hasta que se destruya por completo su estructura; comportamiento que es ideal para remediación de corrientes gaseosas contaminadas.

Capítulo 5

Conclusiones

Generalmente la creación de piezas fotocatalíticas completas y funcionales es un desafío; y una limitante para experimentos de degradación de contaminantes, dado que los métodos de manufactura tradicional son lentos e incapaces de generar de manera veloz y práctica geometrías capaces de permitir el paso de la corriente gaseosa y la irradiación luminosa; así como presentar huecos que permitan la adhesión de las partículas fotocatalíticas. Es por ello que la impresión 3D fue fundamental para el proyecto, dado que gracias a ella fue sencillo y rápido el diseño y obtención de filtros fotocatalíticos poliméricos completos, con el TiO_2 y Clin- TiO_2 en la superficie de la matriz polimérica.

De todos los diseños analizados, el DFP1555 formado de 15 paletas inclinadas en un ángulo de 25 grados, unidos por dos bases circulares fue el seleccionado para las impresiones de los filtros, dado que presentó el valor más bajo de tiempo de impresión y fue el diseño funcional más fácil de imprimir, especialmente durante la aspersion del TiO_2 y Clin- TiO_2 y gracias a que la forma de sus paletas está inspirada en un perfil aerodinámico, permitirá un movimiento constante de la corriente gaseosa alrededor del filtro, en una aplicación de fotoremediación de corrientes gaseosas contaminadas. Con ese mismo fin el diseño cuenta con una densidad del entramado de 60%, para generar cavidades en las cuales pudieron adherirse exitosamente las partículas de los refuerzos durante la aspersion.

Gracias la caracterización de DRX, se confirmó que la zeolita adquirida efectivamente es una clinoptilolita y su tamaño de cristal no vario con la calcinación a $400\text{ }^\circ\text{C}$; y que el TiO_2 elegido para el estudio cuenta con una fase anatasa predominante (del 84.99% en peso), proporción adecuada para que ocurran reacciones fotocatalíticas eficientes.

Las microscopías TEM muestran que las partículas de TiO_2 son esferoides, con un diámetro promedio de 105.5 nm, sin embargo, la desviación estándar es muy grande y no puede considerarse un material nanométrico, sino uno micrométrico por ello en algunas partículas es más probable la recombinación electrón-hueco, debido a la distancia mayor distancia que deben recorrer los electrones para alcanzar la superficie de la partícula, lo que puede disminuir la capacidad fotocatalítica global del TiO_2 utilizado en los filtros.

Con la caracterización de FTIR, se pudo constatar que las partículas de TiO_2 se encuentran presentes en la superficie de la clinoptilolita, al presentar el compuesto Clin- TiO_2 una adicional a

737 cm^{-1} correspondiente al estiramiento O-Ti-O; lo que fue secundado por las microscopías SEM. Las mismas que muestran que las partículas TiO_2 se conglomeraron de manera esferular y relativamente homogénea sobre la superficie de la clinoptilolita.

El estudio de UV-Vis reveló que el compósito Clin- TiO_2 sufrió un corrimiento batocrómico, presentando una longitud de onda máxima de 436 nm a comparación de la longitud de onda máxima de 416 nm presentada por el TiO_2 de la anatasa micrométrica. Esto fue atribuido a la interacción electrónica entre las partículas de TiO_2 y el armazón de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ de la clinoptilolita, lo que crea estados permitidos de energía, incrementando el número de transiciones electrónicas lo que se ve reflejado el aumento de la absorbancia. Dicho aumento en el número de transiciones electrónicas beneficiará la fotocatalisis al permitir una mayor migración de electrones a la superficie de las partículas, comportamiento que puede favorecer el rendimiento de los filtros fotocatalíticos en aplicaciones posteriores.

La homogeneización del polvo de PLA y el TiO_2 para la obtención de los filamentos utilizados para la impresión 3D de los filtros, se llevó a cabo por dispersión sólido-sólido, dado que fue la metodología que arrojó los filamentos más homogéneos y permitió que las partículas de TiO_2 permanecieran en la superficie del PLA, comportamiento que fue comprobado por FTIR.

A pesar de los experimentos previos y las impresiones de los blancos, la obtención de los filtros de PLA- TiO_2 integrado representó un reto debido a la naturaleza del material compuesto; por ello fue preciso establecer parámetros de impresión distintos a los utilizados para la impresión del PLA prístino. La velocidad idónea de impresión se estableció en un rango de 15 mm/s a 22.5 mm/s, lo que permitió una correcta adhesión entre capas e impidió, junto con una retracción de solo 2.5 mm que el resbaladizo filamento fuera expulsado del sistema durante la impresión. Dado que el compósito tiene mayor viscosidad que el PLA, fue necesario establecer un flujo superior al 100% para los porcentajes de 5 y 10 % w/w de TiO_2 ; así como una temperatura del nozzle, que fue utilizada entre 210°C y 215°C, para facilitar la adherencia entre capas. Mismas cuyo grosor estándar (0.1 mm) debió ser modificado a 0.2 mm, para conservar la integridad de las capas en los porcentajes de 5 y 10 % w/w de TiO_2 .

En los filtros de PLA- TiO_2 laminado, se concluyó que el rango de velocidades comprendido entre 15 mm/s - 18 mm/s era el idóneo, dado que permite la evaporación del etanol ocupado en

la aspersion del TiO_2 , antes de que se deposite la siguiente capa. También se comprobó que los demás parámetros de impresión establecidos para el banco eran funcionales también para este caso, dado que se trata de un filamento de PLA prístino y el refuerzo es agregado durante la impresión.

La única diferencia establecida en los parámetros de impresión de los filtros de PLA-Clin- TiO_2 con respecto a los filtros de TiO_2 laminados fue la temperatura del nozzle, la cual fue establecida a 215°C , para asegurar la adherencia entre capas, que fue mermada por el tamaño de partícula del Clin- TiO_2 depositado entre ellas.

Los espectros FTIR de los filtros integrados, confirmaron que después de la impresión las partículas de TiO_2 continúan presentes en la superficie del PLA en las tres concentraciones (1, 5 y 10% w/w), dado que en todos aparece la banda característica de la vibración Ti-O a 495 cm^{-1} , y al no presentarse bandas adicionales se evidencia que el PLA actúa únicamente como soporte, por lo tanto no entorpecerá el potencial fotocatalítico de los filtros. También se concluye que la casi nula diferencia entre las intensidades de dichas bandas en los filtros de PLA- TiO_2 5% w/w y PLA- TiO_2 10% w/w se debió a la saturación en la superficie del PLA, por las partículas del semiconductor y el resto de las mismas permanece dentro de la matriz del polímero. Estas conclusiones fueron secundadas por las microscopías SEM, que mostraron la presencia del TiO_2 en la superficie del PLA y la saturación de la misma en los filtros de PLA- TiO_2 10% w/w.

El SEM de los filtros de PLA-Clin- TiO_2 , reveló que la metodología de aspersion del refuerzo durante la impresión de la pieza, tiene como resultado una concentración mayor de partículas en la superficie del PLA, pero también favorece la conglomeración de las mismas; fenómeno que puede beneficiar la absorción de contaminantes, dado que un mayor número de partículas pueden entrar en contacto con la corriente gaseosa, pero también puede entorpecer el paso de la luz UV a las partículas inferiores y por lo tanto afectar la aparición de pares electrón-hueco inhibiendo el potencial fotocatalítico de los filtros.

Los resultados sugieren que las concentraciones mayores de TiO_2 y Cli- TiO_2 presentarán un mayor rendimiento en la remediación de contaminantes, porque presentan un mayor número de partículas que se encuentren en contacto con la corriente gaseosa. También sugieren que los

filtros de Clin-TiO₂ podrían ser más eficientes que los de TiO₂, porque su procesamiento permite una concentración aún mayor de partículas en la superficie del PLA; además la adsorción y liberación controlada del contaminante por parte de la clinoptilolita, promete aumentar el tiempo de residencia de las moléculas de NO_x, para así aumentar la posibilidad de llegar a la mineralización de las mismas, fenómeno que puede llevarse a cabo más fácilmente en este compósito, dado que requiere menor energía para generar el par electró-hueco que el TiO₂.

Al constatar que los filtros contienen partículas de TiO₂ fotocatalítico y Clin-TiO₂ en su exterior, fue necesario evaluar si su integridad estructural se vería afectada por los pares electrón-hueco generados en sus superficie, lo significaría que no son estructuras que puedan utilizarse por un periodo prolongado y por lo tanto no tendrían escalabilidad. Las pruebas de fotodegradación monitoreadas por pérdida de peso y FTIR, demostraron que la opacidad que le confiere el TiO₂ y Clin-TiO₂ al PLA, impide el paso lumínico a capas interiores del filtro, inhibiendo la degradación total de la pieza y por lo tanto brindándole una vida útil mayor que la del PLA prístino, volviéndolos filtros viables para aplicaciones en la remediación de corrientes gaseosas contaminadas con NO_x.

Capítulo 6

Referencias

Askeland, D. R., Ciencia e Ingeniería de los materiales, International Thomson editores, tercera edición, 2003, 37-125; 400-621.

Candal R. J., Bilmes S. A. y Blesa M. A., Semiconductores con actividad fotocatalítica, Texto colectivo elaborado por la Red Programa Iberoamericano De Ciencia y Tecnología Para El Desarrollo CYTED, Editado por Miguel A. Blesa, 2001, 79-101.

Clear Air Technology Center, Boletín técnico: Óxidos de nitrógeno (NO_x). ¿Por qué y cómo se controlan?, U.S. Environmental Protection Agency, 1999.

Blanco Carracedo G., Herryman Munilla M., Ácido láctico y poliláctico: Situación actual y tendencias, ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar, 39, 2005, 49-59.

Dalton J. S., Janes P. A., Jones N. G., Nicholson J. A., Hallam K. R., Allen G. C., Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: a surface spectroscopic approach, Environmental Pollution, 120, 2002, 415–422.

Domènech X., Jardim Wilson F. y Litter M. I., Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes en eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, Texto colectivo elaborado por la Red Programa Iberoamericano De Ciencia y Tecnología Para El Desarrollo CYTED, Editado por Miguel A. Blesa, 3-26.

Dorgan J. R., Braun B., Wegner J. R., Knauss D. M., Poly (lactic acids): A Brief Review, In Degradable Polymers and Materials, ACS Symposium Series, American Chemical Society, 23, 2006, 102-125.

Flores Galindo D. R., Tesis de Licenciatura: Diseño e perfiles aerodinámicos, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México, 2006.

George C., Beeldens A., Barmpas F., Doussin Jean-François, Manganelli G., Herrmann H., Kleffmann J., Mellouki A., Impact of photocatalytic remediation of pollutants on urban air quality, Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2016, 10, 1-11.

Harris D. C., *Análisis Químico Cuantitativo*, Editorial Reverté, tercera edición, 2009, 407 – 494.

Hashimoto K., Wasada K., Osaki M., Shono E., Adachi K., Toukai N., Kominami H., Kera Y., Photocatalytic oxidation of nitrogen oxide over titania–zeolite composite catalyst to remove nitrogen oxides in the atmosphere, *Applied Catalysis B: Environmental*, 30, 2001, 429–436.

Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, *Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero 1990-2010*, Global Environment Facility Investing In Our Planet, 2003.

Iphorski, M. y Bozzano, P. B., *Microscopía Electrónica De Barrido En La Caracterización De Materiales*, *Ciencia e Investigación*, 63, 3, 2013, 43 – 53.

Kitano M., Matsuoka M., Ueshima M., Anpo M., Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts, *Applied Catalysis A: General*, 325, 2007, 1–14.

Kreetachat T., Kruenate J. and Suwannahong K., Preparation of TiO₂/Bio-composite Film by Sol-Gel Method in VOCs Photocatalytic Degradation Process, *Applied Mechanics and Materials*, 390, 2013, 552-556.

Lefeverea J., Gysena M., Mullens S., Meynenb V., Van Noyen J., The benefit of design of support architectures for zeolite coated structured catalysts for methanol-to-olefin conversion, *Catalysis Today*, 216, 2013, 18–23

Liu Huinan y Webster Thomas J., Enhanced biological and mechanical properties of well-dispersed nanophase ceramics in polymer composites: From 2D to 3D printed structures, *Materials Science and Engineering C*, 31, 2011, 77–89.

Martínez P. M., Tesis Doctoral: Síntesis, Estructura y Aplicaciones de Poliésteres secuenciales derivados de ácido glicólico y ω -hidroxiácidos, Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona, España, 2008.

Matsuoka M., Anpo M., Review Local structures, excited states, and Photocatalytic reactivities of highly dispersed catalysts constructed within zeolites, *Journal of Photochemistry and*

Photobiology C: Photochemistry Reviews, 3, 2003, 225–252.

Mengzhu L., Fei L., Zhiqiang C., Dawei D., Junfeng L., Juntao Y., Linhui Q., Xin R., Preparation and Characterization of TiO₂ Nanofibers via Using Polylactic Acid as Template, Journal of Applied Polymer Science, 128, 2013, 1095-1100.

Mohanty S., Bashir Larsen L., Trifol J., Szabo P., Vardhan H., Burri R., Canali C., Dufva M., Emnéus J., Wolff A., Fabrication of scalable and structured tissue engineering scaffolds using water dissolvable sacrificial 3D printed moulds, Materials Science and Engineering C, 55, 2015, 569–578.

Nikazar M., Gholivand K., Mahanpoor K., Using TiO₂ Supported on Clinoptilolite as a Catalyst for Photocatalytic Degradation of Azo Dye Disperse Yellow 23 in Water, Kinetics and Catalysis, 2007, 48, 214–220.

Pacheco G., Flores N. C., Rodríguez Sanoja Romina, Bioplásticos, BioTecnología, 18, 2014, 27-36.

Portillo Bonilla Y., Tesis de licenciatura: Adsorción de Compuestos Organoclorados en Monolitos de SiO₂, Ag-SiO₂, Cu-SiO₂, Fe-SiO₂, aplicando Cromatografía de Gases, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México, 2011.

Ramos Martínez V. H., Tesis de Maestría: Modificación de Zeolita Clinoptilolita y su Hibridación con Polietilén Tereftalato (PET), Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, México, 2010.

Sánchez B., Cardona A. I., Peral J. y Litter M. I., Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, Texto colectivo elaborado por la Red Programa Iberoamericano De Ciencia y Tecnología Para El Desarrollo CYTED, Editado por Miguel A. Blesa, 2001, 27 – 50.

Sánchez B., Cardona A. I., Peral J. y Litter M. I., Purificación de gases por fotocatalisis heterogénea: estado del arte, Texto colectivo elaborado por la Red Programa Iberoamericano De Ciencia y Tecnología Para El Desarrollo CYTED, Editado por Miguel A. Blesa, 2001, 27-50.

Savioli Lopes M., Jardini A. L., Maciel Filho R., Poly (lactic acid) production for tissue

engineering applications, *Procedia Engineering* 42, 2012, 1402-1413.

Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México, *Calidad del aire en la Ciudad de México informe 2017*.

Secretaria del Medio Ambiente, Programa de Precipitación Ácida de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, Gobierno del Distrito Federal, Informe 1999.

Senatov F.S., Niaza K.V., Zadorozhnyy M.Yu., Maksimkin A.V., Kaloshkin S.D., Estrin Y.Z., Mechanical properties and shape memory effect of 3D-printed PLA-based porous scaffolds, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 57, 2016, 139–148.

Shankar M.V., Anandan S., Venkatachalam N., Arabindoo B., Murugesan V., Fine route for an efficient removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by zeolite-supported TiO₂, *Chemosphere* 63, 2006, 1014–1021.

Skorski, M. R., The chemical, mechanical, and physical properties of 3D printed materials composed of TiO₂-ABS nanocomposites, *Science and Technology of Advanced Materials*, 17, 1, 2016, 89-97.

Sorrivas de Lozano V., Yañez M. J. y Morales A., *Principios y Práctica de la Microscopía Electrónica*, UAT CONICET Bahía Blanca, 2014, 57-98.

Stuecker J. N., Miller J. E., Ferrizz R. E., Mudd J. E., Cesarano J., Advanced Support Structures for Enhanced Catalytic Activity, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 2004, 51-55.

Torrado Pérez, A. R. et al., Fracture Surface Analysis of 3D-Printed Tensile Specimens of Novel ABS-Based Materials, *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 14, 2014, 343–353.

Vazhnov A., *Impresión 3D: Como va a cambiar el mundo*, Kindle Edición, 2013.

Vijay S., Molina L. T. y Molina M. J., Cálculo de emisiones de contaminación atmosférica por uso de combustibles fósiles en el sector eléctrico mexicano, Massachusetts Institute of Technology, Comisión para la Cooperación Ambiental de América del Norte, 2004, 6-18.

Wang X., Jiang M., Zhou Z., Gou J., Hui D., 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective, *Composites Part B*, 110, 2017, 442 – 458.

Xintong Z. y Chang-jun L., Three-dimensional Printing for Catalytic Applications: Current Status and Perspectives, *Advanced Functional Materials*, 1701134, 2017, 1-13.

Yan Hwei J., Liang Yi L., Mani K., Hsunling B., Titanium Dioxide/Zeolite Catalytic Adsorbent for the Removal of NO and Acetone Vapors, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 59, 2009, 1186-1193.

Anexo



Designation: D 1783 – 01

An American National Standard

Standard Test Methods for Phenolic Compounds in Water¹

This standard is issued under the fixed designation D 1783; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last approval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or approval.

This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.

1. Scope

1.1 These test methods cover the preparation of the sample and the determination of the concentration of phenolic compounds in water. They are based on the color reaction of phenol (C_6H_5OH) with 4-aminoantipyrine and any color produced by the reaction of other phenolic compounds is reported as phenol. The concentration of phenol measured represents the minimum concentration of phenolic compounds present in the sample.

1.2 Phenolic compounds with a substituent in the para position may not quantitatively produce color with 4-aminoantipyrine. However, para substituents of phenol such as carboxyl, halogen, hydroxyl, methoxyl, or sulfonic acid groups do produce color with 4-aminoantipyrine.

1.3 These test methods address specific applications as follows:

	Range	Sections
Test Method A—Chloroform Extraction	0 to 100 $\mu\text{g/L}$	11 to 17
Test Method B—Direct Photometric	>0.1 mg/L (100 $\mu\text{g/L}$)	18 to 24

1.4 It is the users' responsibility to assure the validity of the standard test method for use in their particular matrix of interest.

1.5 This standard does not purport to address all the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use. For specific hazard statements see Note 1 and Note 3.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

- D 1129 Terminology Relating to Water²
- D 1192 Specification for Equipment for Sampling Water and Steam in Closed Conduits²
- D 1193 Specification for Reagent Water²

¹ These test methods are under the jurisdiction of D19 on Water and are the direct responsibility of Subcommittee D19.06 on Methods for Analysis for Organic Substances in Water.

Current edition approved Feb. 10, 2001. Published May 2001. Originally published as D 1783 – 80 T. Last previous edition D 1783 – 91 (1995).

² Annual Book of ASTM Standards, Vol. 11.01.

D 1293 Test Methods for pH of Water²

D 2777 Practice for Determination of Precision and Bias of Applicable Methods of Committee D-19 on Water²

D 3370 Practices for Sampling Water from Closed Conduits²

D 5789 Writing Quality Control Specifications for Standard Test Methods for Organic Constituents²

D 5810 Guide for Spiking Into Aqueous Samples²

D 5847 Practice for Writing Quality Control Specifications for Standard Test Methods for Water Analysis²

3. Terminology

3.1 *Definitions*—For definitions of terms used in these test methods, refer to Terminology D 1129.

3.2 Definitions of Terms Specific to This Standard:

3.2.1 *phenolic compounds*—hydroxy derivatives of benzene and its condensed nuclei.

4. Summary of Test Methods

4.1 Test Methods A and B are photometric procedures based on the reaction of steam-distillable phenolic compounds with 4-aminoantipyrine.

4.2 Test Method A differs from B mainly in that the sample is extracted with chloroform, thereby providing 20-fold greater sensitivity.

4.3 Both procedures involve first separating the phenolic compounds from the background matrix by distillation. Due to the differing solubilities and boiling points of the various phenolic compounds, each phenolic comes over in the distillation at a different rate. Some phenolics will be substantially transferred near the beginning of the distillation and some will not start to distill until near the end. For this reason some phenolics may not have been quantitatively transferred to the receiving flask when the specified volume of distillate has been collected.

5. Significance and Use

5.1 Phenolic compounds are sometimes found in surface waters from natural and industrial sources. Their presence in streams and other waterways frequently will cause off flavor in fish tissue and other aquatic food.

ASTM D 1783 - 01

5.2 Chlorination of waters containing phenols may produce chlorophenols that are odoriferous and objectionable tasting.

6. Interferences

6.1 Common interferences that may occur in waters are phenol-decomposing bacteria, reducing substances, and strongly alkaline conditions of the sample. Provisions incorporated in these test methods will minimize the effects of such interferences.

6.2 Treatment procedures required prior to the analysis for removal of interfering compounds may result in the unavoidable elimination or loss of certain types of phenolic compounds. It is beyond the scope of these test methods to describe procedures for overcoming all of the possible interferences that may be encountered in the test methods, particularly with highly contaminated water and industrial waste water. The procedures used must be revised to meet the specific requirements.

6.3 A few methods for eliminating certain interferences are suggested. (See Section 8 for descriptions of reagents required.)

6.3.1 *Oxidizing Agents*—If the sample smells of chlorine, or if iodine is liberated from potassium iodide on acidification of the sample, remove the oxidizing agents so indicated immediately after sampling. The presence of oxidizing agents in the sample may oxidize some or all of the phenols in a short time. Ferrous sulfate or sodium arsenite solution may be added to destroy all of the oxidizing substances. Excess ferrous sulfate or sodium arsenite do not interfere since they are removed in the distillation procedure.

6.3.2 *Sulfur Compounds*—Compounds that liberate hydrogen sulfide (H_2S) or sulfur dioxide (SO_2) on acidification may interfere with the phenol determination. Treatment of the acidified sample with copper sulfate usually eliminates such interferences. Acidify the sample with sulfuric acid (H_2SO_4) or hydrochloric acid (HCl) until just acid to methyl orange. Then add a sufficient quantity of copper sulfate ($CuSO_4$) solution to give a light blue color to the sample or until no more copper sulfide (CuS) precipitate is formed. Excessive amounts of H_2S or SO_2 may be removed from the acidified sample by a brief aeration treatment or stirring before the addition of the $CuSO_4$ solution or both.

NOTE 1—**Warning:** Acidification of certain samples may produce vigorous evolution of carbon dioxide (CO_2), SO_2 , H_2S , or other gases. Therefore, perform the acidification cautiously and stir the samples during the process. Complete the evolution of gases before the sample is stoppered.

6.3.3 *Oils and Tars*—If the sample contains oil or tar, some phenolic compounds may be dissolved in these materials. An alkaline extraction, in the absence of $CuSO_4$ (Note 1), may be used to eliminate the tar and oil. Adjust the pH of the sample between 12 and 12.5 with sodium hydroxide ($NaOH$) pellets to avoid extraction of the phenols. Extract the mixture with carbon tetrachloride (CCl_4). Discard the oil- or tar-containing layer. Remove any CCl_4 remaining in the aqueous portion of the sample by gentle heating.

NOTE 2—The presence of $CuSO_4$ is detrimental since it is converted to cupric hydroxide ($Cu(OH)_2$) by the $NaOH$. The $Cu(OH)_2$ acts as an

oxidizing agent on phenols.

7. Apparatus

7.1 *Buchner-Type Funnel with Coarse Fritted Disk*—At least three funnels are needed for determination of phenolic compounds by Test Method A. Alternatively, standard glass funnels and pre-fluted filter paper may be used. The funnel paper must be large enough to hold 5 g of sodium sulfate. These funnels are not used in Test Method B.

7.2 *Photometer*—A spectrophotometer or filter photometer, suitable for use at 460 nm (Test Method A) or at 510 nm (Test Method B), and accommodating a cell that gives a light path of 1.0 to 10 cm shall be used. The size of the cell used will depend on the absorbance of the colored solutions being measured and the characteristics of the photometer. In general, if the absorbances are greater than 1.0 with a larger cell, the next smaller size cell should be used.

7.3 *Distillation Apparatus*—A 1-L, heat-resistant, distilling flask attached to a Graham condenser by means of a glass joint.

7.4 *pH Meter*—This apparatus shall conform to the requirements in Test Methods D 1293.

8. Reagents

NOTE 3—**Warning:** Phenol, carbon tetrachloride, and chloroform are potentially hazardous to human health. **Caution**—Avoid inhalation and direct contact. Use in a well-ventilated hood.

8.1 *Purity of Reagents*—Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents shall conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society, where such specifications are available.³ Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

8.2 *Purity of Water*—Unless otherwise indicated, references to water shall be understood to mean water conforming to Specification D 1193 Types I, II, III, or IV. Water used for these test methods shall be free of phenolic compounds, residual chlorine, and substances that interfere with the test. Water sufficiently free of phenolics can be generated by boiling the water for 20 minutes.

8.3 *Aminoantipyrine Solution (20 g/L)*—Dissolve 2.0 g of 4-aminoantipyrine in water and dilute to 100 mL. Prepare this reagent fresh as used.

NOTE 4—The melting point of a satisfactory grade of 4-aminoantipyrine ranges from 108.0 to 109.5°C.

8.4 *Ammonium Chloride Solution (20 g/L)*—Dissolve 20 g of ammonium chloride (NH_4Cl) in water and dilute to 1 L.

8.5 *Ammonium Hydroxide (NH_4OH) (sp gr 0.90)*—Concentrated ammonium hydroxide (NH_4OH).

8.6 *Carbon Tetrachloride (CCl_4)*.

³ Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications, American Chemical Society, Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Anal. Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopoeia and National Formulary*, U.S. Pharmaceutical Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

 D 1783 – 01

8.7 *Chloroform* (CHCl_3).

8.8 *Hydrochloric Acid* (HCl) (sp gr 1.19)—Concentrated hydrochloric acid (HCl).

8.9 *Phenol Solution, Stock* (1 mL = 10 mg phenol)—Dissolve 1.00 g of phenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) in freshly boiled and cooled water. Dilute to 1 000 mL with freshly boiled cooled water. Prepare a fresh stock solution within 30 days of use.

8.10 *Phenol Solution, Intermediate*—($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) (1 mL = 10 μg phenol)—Dilute 10.0 mL of the stock solution to 1 000 mL with freshly boiled and cooled water. Prepare this solution fresh on the day it is used.

8.11 *Phenol Solution, Standard* —($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) (1 mL = 1.0 μg phenol)—Dilute 50 mL of the intermediate solution to 500 mL with freshly boiled and cooled water. Prepare this solution fresh within 2 h of use.

8.12 *Potassium Ferricyanide Solution* ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) (80 g/L)—Dissolve 8.0 g of ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) in water and dilute to 100 mL. Filter if necessary. Prepare fresh weekly.

8.13 *Sodium Bisulfate* (NaHSO_4).

8.14 *Sodium Sulfate* (Na_2SO_4), anhydrous and granular.

8.15 *Sulfuric Acid* (H_2SO_4) (sp gr 1.84)—Concentrated sulfuric acid (H_2SO_4).

8.16 *Sulfuric Acid Solution* (H_2SO_4) (1 + 9)—Cautiously add one volume of concentrated H_2SO_4 to nine volumes of water with continuous cooling and mixing. Solution will become hot.

9. Sampling

9.1 Collect the sample in accordance with Specification D 1192 and Practices D 3370.

9.2 When samples are composited, chill the samples or the composite sample immediately and keep at a temperature of not more than 4°C during the compositing period. The collection time for a single composite sample shall not exceed 4 h. If longer sampling periods are necessary, collect a series of composite samples. Then preserve such composite samples in accordance with Section 10 until analyzed.

10. Preservation of Samples

10.1 Phenolic compounds in water are subject to both chemical and biochemical oxidation. Preserve samples within 4 h of collection. Acidify the samples to a pH between 0.5 and 2.0 with H_3PO_4 , HCl , H_2SO_4 , or NaHSO_4 .

10.2 To further minimize any changes in the phenolic content of the sample, keep it cold, preferably between 2°C and 4°C until analysis. The preserved samples should be in glass, not plastic bottles, and preferably analyzed within 28 days after collection.

TEST METHOD A—CHLOROFORM EXTRACTION

11. Scope

11.1 This test method is generally applicable to water that contains less than 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ (0.1 mg/L) of phenolic compounds. Lower levels may be achieved with different instruments and larger cells. Higher levels can be achieved by dilution.

11.2 The lowest levels of analyte detection or accurate quantitation are laboratory and sample matrix dependent and

is up to the users of the test method to determine these levels in their own situation.

11.3 This test method was tested on municipal wastewater treatment plant influent and effluent, lake water, river water, and industrial treatment plant effluent. It is the user's responsibility to insure the validity of this test method for waters of untested matrices.

12. Summary of Test Method

12.1 This is a photometric test method, based on the reaction of steam-distillable phenolic compounds with 4-aminoantipyrine at a pH of 10.0 ± 0.2 in the presence of $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. The antipyrine dye formed is extracted from the aqueous solution with chloroform and the absorbance is measured at 460 nm. The concentration of phenolic compounds in the sample is expressed in terms of micrograms per litre of phenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

13. Calibration

13.1 Prepare a series of 500-mL $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ standards in freshly boiled and cooled water containing 0, 5, 10, 20, 30, 40, and 50 mL of standard $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ solution (1 mL = 1.0 μg $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$). Use all solutions at room temperature.

13.2 Develop color in the series of standards and prepare the chloroform extracts in accordance with the procedures prescribed in Section 14 and 15.

13.3 Measure the absorbance of each standard at 460 nm against the reagent blank as zero absorbance. Plot the absorbances against the corresponding weights in micrograms of phenol.

NOTE 5—Make a separate calibration curve for each spectrophotometer or photoelectric colorimeter. Check each curve periodically to ensure reproducibility.

14. Distillation Procedure

14.1 Measure 500 mL of the sample into a beaker. Adjust the pH of the sample to between pH 0.5 and 4 with H_2SO_4 solution (1 + 9). Use methyl orange indicator solution or a pH meter to aid in the pH adjustment. If the sample has been previously preserved according to 10.1, this pH adjustment step may be omitted. Transfer the mixture to the distillation apparatus. Use a 500-mL graduated cylinder as a receiver.

14.2 Distil 450 mL of the sample. Stop the distillation and, when boiling ceases, add 50 mL of water to the distillation flask. Continue the distillation until a total of 500 mL has been collected.

14.3 If the distillate is turbid, a second distillation may prove helpful. Acidify the turbid distillate with H_2SO_4 solution (1 + 9) and repeat the previously described distillation. The second distillation usually eliminates the turbidity. However, if the second distillate is also turbid, the screening procedure must be modified. Attempt an extraction process before the distillation to avoid turbidity in the distillate.

15. Determination of Phenolic Compounds

15.1 Transfer to a beaker the 500 mL of distillate, or a suitable aliquot diluted to 500 mL containing no more than 50 μg of phenolic compounds. The distillate and all solutions used

ASTM D 1783 – 01

TABLE 1 Precision Data—Test Method A

Level	Reagent Water Matrix			Optional Water Matrix		
	6.460 µg/L	34.780 µg/L	67.900 µg/L	5.430 µg/L	32.840 µg/L	65.200 µg/L
n	23	23	23	24	24	23
S _T	3.384	4.190	8.923	2.494	3.957	8.147
S ₀	2.718	3.320	7.300	2.528	3.243	5.850
Co.V. ^A	38 %	10.8 %	11.8 %	46.6 %	9.9 %	8.8 %

^A Coefficient of variation (S₀ level) by 100.

must be at room temperature. Trial and error tests may be necessary to determine the volume of a suitable aliquot. Also, prepare a blank consisting of 500 mL of water.

15.2 Add 25 mL of NH₄Cl solution to each aliquot. Adjust the pH between 9.8 and 10.2 with NH₄OH. Transfer each mixture to a 1-L separatory funnel. Add 3.0 mL of 4-aminoantipyrine solution (20 g/L) and mix immediately, then add 3.0 mL of K₃Fe(CN)₆ solution and again mix immediately. Allow color to develop for 3 min.

NOTE 6—The solutions should be clear and have a light yellow color. If not, an interfering substance is indicated. Repeat the determination after more complete treatment to eliminate the interference.

15.3 Pipet 25.0 mL of chloroform into each separatory funnel if a 1.0 to 5.0-cm cell is to be used in the colorimeter. Add 50.0 mL if a 10-cm cell is to be used. Shake the separatory funnel ten times. When the chloroform has settled, again shake the separatory funnel ten times and allow the chloroform to settle.

15.4 Filter each of the chloroform extracts through separate fritted-glass funnels or fluted filter paper in standard funnels containing 5 g of anhydrous, granular Na₂SO₄ directly into clean absorption cells as needed for absorbance measurements. Do not add additional chloroform.

15.5 Using the chloroform extract of the reagent blank adjust the colorimeter to zero absorbance at 460 nm. Measure the absorbance of the sample extract at the same wavelength. By reference to the calibration curve (Section 13) and the absorbance obtained on the sample extract, determine the phenolic content of the sample.

16. Calculation

16.1 Calculate the phenolic content of the sample, in micrograms per litre, as follows:

$$\text{Concentration of phenolics in original sample } \mu\text{g/L} = W \times 100/V$$

where:

- W = phenolics, in aliquot of sample distillate diluted to 500 mL as determined from calibration curve, µg, and
- V = sample distillate, in the 500-mL solution reacted with 4-aminoantipyrine, mL.

NOTE 7—Since the ratio of the various phenolic compounds present in a given sample is unpredictable, phenol (C₆H₅OH) is used as a standard. Any color produced by the reaction of other phenolic compounds is reported as phenol. This value will represent the minimum concentration of phenolic compounds present in the sample.

17. Precision and Bias ⁴

17.1 Eight laboratories participated in a collaborative study to determine the precision and bias of this procedure. The study was conducted by sending C₆H₅OH concentrates to participating laboratories. The laboratories then spiked these concentrates into phenol free reagent grade water and an optional water matrix of their choice. The precision and bias values determined in this study include any variability due to make up, splitting, shipment, and dilution of the concentrates used.

17.2 The optional water matrices chosen by the participants included: river water (2), municipal wastewater treatment plant effluent (3), lake water (1), raw sewage (1), and industrial wastewater treatment plant effluent (1). All of the data from the optional matrix portion of the study was combined to obtain composite precision values. None of the matrices used seemed to have a greater effect on precision than any other, but they did have the effect of degrading recovery (bias). The precision on samples in the optional matrix was comparable to that obtained with the reagent water matrix.

17.3 The collaborative study and data analysis was performed using Practice D 2777. Within each matrix, each laboratory analyzed three concentration levels, each in triplicate.

17.4 The final precision data are summarized in Table 1,

where:

- S_T = between laboratory standard deviation, and
- S₀ = within laboratory standard deviation from geometric mean of weighted individual laboratory variances).

The precision of this test method depends in part on the interferences present and the skill of the analyst.

17.5 The bias of the test method, as indicated from the collaborative study, is summarized in Table 2. This data is displayed graphically in Fig. 1 and Fig. 2.

TEST METHOD B—DIRECT PHOTOMETRIC

18. Scope

18.1 This test method is applicable to water that contains more than 0.1 mg/L of phenolic compounds.

NOTE 8—Some laboratories have reported being able to measure concentrations as low as 0.005 mg/L using 10-cm absorption cells.

18.2 The lowest levels of analyte detection or accurate quantitation is laboratory and sample matrix dependent and it

⁴ Supporting data are available from ASTM Headquarters, Request RR: D19-1132.

ASTM D 1783 - 01

TABLE 2 Bias Data—Test Method A

Reagent Water Matrix				
Amount Added, $\mu\text{g/L}$	Amount Found, $\mu\text{g/L}$	\pm bias, $\mu\text{g/L}$	\pm bias, %	Statistically Significant
7.154	6.400	-0.693	-9.7	No
35.768	34.780	-0.990	-2.8	No
71.535	67.900	-3.631	-5.1	No
Optional Water Matrix				
Amount Added, $\mu\text{g/L}$	Amount Found, $\mu\text{g/L}$	\pm bias, $\mu\text{g/L}$	\pm bias, %	Statistically Significant
7.154	5.430	-1.729	-24.0	yes
35.768	32.840	-2.930	-8.2	yes
71.535	66.260	-5.274	-7.4	yes

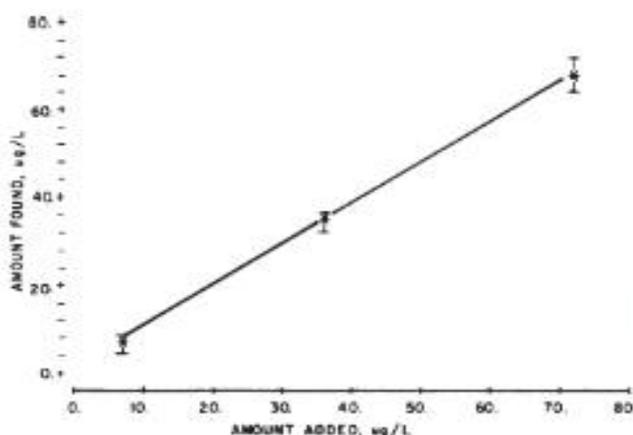


FIG. 1 Plot of Amount Added Versus Amount of Phenol Found in Reagent Water

is up to the users of the test method to determine these levels in their own situation.

18.3 This test method was tested on municipal wastewater treatment plant influent and effluent, river water, lake water, tap water, and industrial treatment plant effluent. It is the user's responsibility to ensure the validity of this test method for waters of untested matrices.

19. Summary of Test Method

19.1 This is a photometric test method, based on the reaction of steam-distillable phenolic compounds with 4-aminoantipyrine at a pH of 10.0 ± 0.2 in the presence of $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. The antipyrine color formed in an aqueous solution is measured at 510 nm. The concentration of phenolic compounds in the sample is expressed in terms of milligrams per litre of phenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$).

20. Calibration

20.1 Prepare a series of 100-mL phenol standards in water containing 0, 10, 20, 30, 40 and 50 mL of intermediate standard phenol solution (1 mL = 0.01 mg phenol). Use all solutions at room temperature.

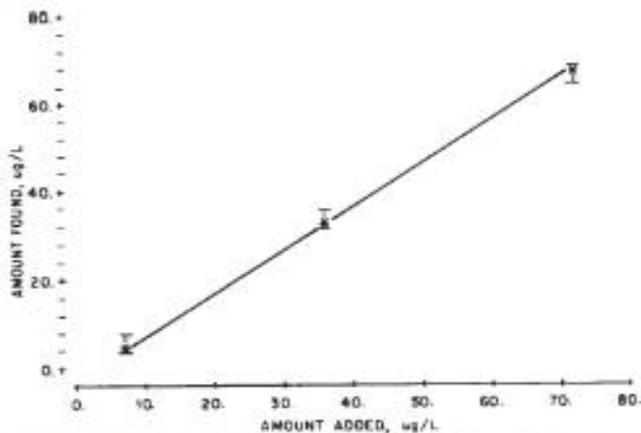


FIG. 2 Plot of Amount Added Versus Amount of Phenol Found in Optional Matrix

20.2 Develop color in the series of standards in accordance with the procedure prescribed in Section 22.

20.3 Measure the absorbance of each standard at 510 nm against the reagent blank as zero absorbance. Plot the absorbances against the corresponding weight in milligrams of phenol (Note 5).

21. Distillation Procedure

21.1 See Section 14.

Note 9—Some laboratories have reported distilling only 100 mL of sample (and collecting 100 mL of distillate) with good success. This allows reducing the distillation time to 1/3 of that usually required. To distill the smaller volume of sample, the distillation equipment, the reagent addition and the water addition should be scaled down proportionately.

22. Determination of Phenolic Compounds

22.1 Transfer to a beaker 100 mL of distillate, or a suitable aliquot diluted to 100 mL containing no more than 0.50 mg of phenolic compounds. Use the distillate and all solutions at room temperature. Trial and error tests may be necessary to determine the volume of a suitable aliquot. Also, prepare a blank consisting of 100 mL of water.

22.2 Add 5 mL of NH_4Cl solution to each. Adjust the pH between 9.8 and 10.2 with NH_4OH . Add 2.0 mL of 4-aminoantipyrine solution, mix immediately, then add 2.0 mL of $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ solution and again mix immediately.

22.3 After 15 min, transfer the solutions to absorption cells and measure the absorbance of the sample solution against the zero absorbance of the reagent blank of 510 nm. By reference to the calibration curve (Section 20) and the absorbance obtained on the sample solution, determine the phenolic content of the sample.

23. Calculation

23.1 Calculate the phenolic content of the sample, in milligrams per litre, as follows:

$$\text{Concentration of phenolic in original sample mg/L} = W \times 1000/V$$

D 1783 – 01

TABLE 3 Precision Data—Test Method B

Level	Reagent Water Matrix			Optional Water Matrix		
	6.930 mg/L	34.430 mg/L	68.780 mg/L	6.960 mg/L	34.240 mg/L	68.940 mg/L
n	27	27	26	26	26	26
S_T	0.228	1.274	2.653	0.411	1.113	3.152
S_w	0.226	1.035	2.460	0.337	1.080	2.460
Co.C.V. ^A	3.3 %	3.0 %	3.5 %	4.7 %	3.1 %	3.5 %

^A Coefficient of variation (S_w level) by 100.

where:

W = phenolics, in aliquot of sample diluted to 100 mL, as determined from calibration curve, mg,

V = original sample, present in 100 mL of the solution reacted with 4-aminoantipyrine, mL.

24. Precision and Bias⁴

24.1 Nine laboratories participated in a collaborate study to determine the precision and bias of this procedure. The study was conducted by sending phenol concentrates to participating laboratories. The laboratories then spiked these concentrates into phenol free reagent grade water or an optional water matrix of their choice. The precision and bias values determined in this study include any variability due to make up, splitting, shipment, and dilution of the concentrates used.

24.2 The optional background water matrices chosen by the participants included: saline industrial waste (1), river water (1), municipal wastewater treatment plant effluent (3), lake water (1), raw sewage (1), tap water (1), and industrial wastewater treatment plant effluent (1). No one of the matrices used seemed to have a greater effect on the precision or bias of the results than any other. Precision and bias between the reagent water and optional matrix samples was comparable.

24.3 The collaborative study and data analysis was performed using Practice D 2777. Within each matrix, each laboratory analyzed three concentration levels, each in triplicate.

24.4 The final precision data are summarized in Table 3,

where:

S_T = between laboratory standard deviation, and

S_w = within laboratory standard deviation (from mean of geometrically weighted individual laboratory variances).

S_T and S_w in reagent water varied approximately linearly with measured concentration range studied according to the following equations:

$$S_T = -0.056 + 0.039X \quad r^2 = 100.0 \%$$

$$S_w = -0.094 + 0.036X \quad r^2 = 98.2 \%$$

where:

X is the concentration level of phenol measured in the sample. The precision of this test method depends in part on the interferences present and the skill of the analyst.

24.5 The bias of this test method, as indicated from the collaborative study, is summarized in Table 4. This data is displayed graphically in Fig. 3 and Fig. 4.

TABLE 4 Bias Data—Test Method B

Reagent Water Matrix					
Amount Added, mg/L	Amount Found, mg/L	±Bias, mg/L	±Bias, %	Statistically Significant	
7.154	6.930	-0.224	-3.1	yes	
35.768	34.430	-1.338	-3.7	yes	
71.535	68.777	-2.758	-3.9	yes	
Optional Water Matrix					
Amount Added, mg/L	Amount Found, mg/L	±Bias, mg/L	±Bias, %	Statistically Significant	
7.154	6.958	-0.196	-2.7	yes	
35.768	34.242	-1.526	-4.3	yes	
71.535	68.942	-2.593	-3.6	yes	

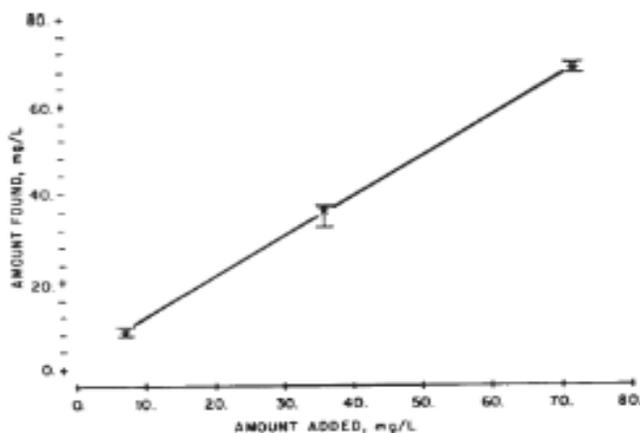


FIG. 3 Plot of Amount Added Versus Amount of Phenol Found in Reagent Water

25. Quality Control

25.1 In order to be certain that analytical values obtained using this test method are valid and accurate within the confidence limits of the test, the following QC procedures must be followed when running the test:

25.2 Calibration and Calibration Verification

25.2.1 Instrument

25.2.1.1 A calibration curve must be prepared as specified in Methods A and B prior to analysis of samples to calibrate the instrument.

D 1783 – 01

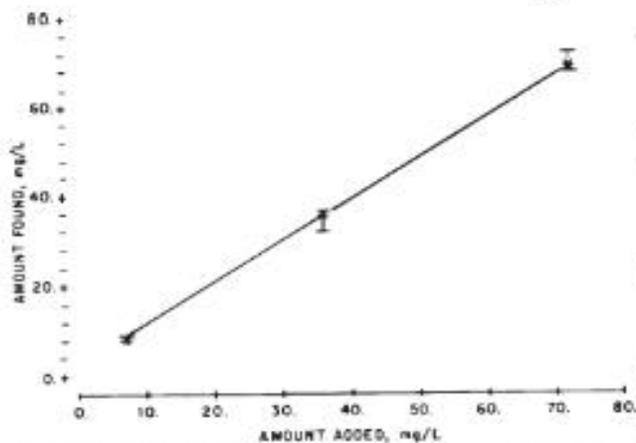


FIG. 4 Plot of Amount Added Versus Amount of Phenol Found in Optional Matrix

25.2.1.2 Verify the instrument calibration each day before use by analyzing a standard at the mid-range concentration of the method.

25.2.1.3 If the calibration check fails, check for and resolve any spectrophotometer problems and recalibrate the instrument.

25.3 Initial Demonstration of Laboratory Capability

25.3.1 If a laboratory has not performed the test before or there has been a major change in the measurement system, for example new analyst, new instrument, etc., a precision and bias study must be performed to demonstrate laboratory capability.

25.3.2 Analyze seven replicates of a standard solution prepared from an IRM containing C_6H_5OH at 30 $\mu\text{g/L}$ for Method A or 30 mg/L for Method B. The matrix and chemistry of the solution should be equivalent to the solution used in the collaborative study. Each replicate must be taken through the complete analytical test method including any sample preservation and pretreatment steps. The replicates may be interspersed with samples.

25.3.3 Calculate the mean and standard deviation of the seven values and compare to the acceptable ranges of precision and bias in Table 5. If concentration other than those specified in 25.3.2 are used, follow procedures in D 5789 and D 5847 to determine acceptable ranges of precision and bias.

25.4 Laboratory Control Sample

25.4.1 To ensure that the test method is in control, analyze an LCS containing C_6H_5OH of 30 $\mu\text{g/L}$ for Method A or 30 mg/L for Method B with each batch of samples. The LCS must be taken through all of the steps of the analytical method including sample preservation and pretreatment. The results obtained for the LCS shall fall within the limits in Table 5. If concentrations other than those specified above are used, follow procedures in D 5789 and D 5847 to determine acceptable recovery.

25.4.2 If the result is not within these limits, analysis of samples is halted until the problem is corrected, and either all samples in the batch must be reanalyzed, or the results must be

TABLE 5 Criteria for Quality Control Requirements

Test Concentration	LCS	Proficiency Demonstration	
	Acceptance Range for LCS	Maximum Acceptable Standard Deviation	Acceptance Range for Mean Recovery
30 $\mu\text{g/L}$ (Method A)	13.0 to 47.0 $\mu\text{g/L}$	9.51 $\mu\text{g/L}$	15.3 to 44.7 $\mu\text{g/L}$
30 mg/L (Method B)	26.6 to 34.4 mg/L	2.00 mg/L	26.1 to 33.9 mg/L

qualified with an indication that they do not fall within the performance criteria of the test method.

25.5 Method Blank (Blank)

25.5.1 Analyze a reagent water test blank with each batch. The concentration of C_6H_5OH must be less than the method detection limit for each method. If the concentration of C_6H_5OH is found above the level, analysis of samples is halted until the contamination is eliminated and a blank shows no contamination at or above this level, or the results must be qualified with an indication that they do not fall within the performance criteria of the test method.

25.6 Matrix Spike

25.6.1 To check for interferences in the specific matrix being tested, perform an MS on at least one sample from each batch by spiking an aliquot of the sample with a known concentration of C_6H_5OH and taking it through the analytical method. Guidance on spiking may be found in Guide D 5810.

25.6.2 The spike concentration plus the background concentration of C_6H_5OH must not exceed the concentration of the highest calibration standard used. The spike must produce a concentration in the spiked sample 2 to 5 times the background concentration or 10 to 50 times the detection limit of the test method, whichever is greater.

25.6.3 Calculate the percent recovery of the spike (P) using the following formula:

$$P = \frac{100 [A(V_s + V) - BV_s]}{CV}$$

where:

- A = concentration found in spiked sample,
- B = concentration found in unspiked sample,
- C = concentration of analyte in spiking solution,
- V_s = volume of sample used, and
- V = volume of spiking solution added.

25.6.4 The percent recovery if the spike (P) shall fall within the limits calculated following Test Method D 5847, using the collaborative test recession equations for the selected true concentrations used. If the percent recovery is not within these limits, a matrix interference may be present in the sample selected for spiking. Under these circumstances, one of the following remedies must be employed: the matrix interference must be removed, all samples in the batch must be reanalyzed by a test method not affected by the matrix interference, or the results must be qualified with an indication that they do not fall within the performance criteria of the test method.

25.7 Duplicate

25.7.1 To check the precision of sample analyses, analyze a sample in duplicate with each batch. If the concentration of the analyte is less than five times the detection limit for the analyte, an MSD should be used.

 D 1783 – 01

25.7.2 Calculate the standard deviation of the duplicate values and compare to the single operator precision in the collaborative study using an F test. Refer to 6.4.4 of Test Method D 5847 for information on applying the F test.

25.7.3 If the result exceeds the precision limit, the batch must be reanalyzed or the results must be qualified with an indication that they do not fall within the performance criteria of the test method.

25.8 *Independent Reference Material (IRM)*

25.8.1 In order to verify the quantitative value produced by the test method, analyze an IRM submitted as a regular sample

(if practical) to the laboratory at least once per year. The concentration of the reference material should be in the range appropriate to Method A or B. The value obtained must fall within the control limits specified by the outside source.

26. **Keywords**

26.1 4-aminoantipyrine; phenol; phenolic compounds; spectrometry

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2969, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).