

Estado actual en el desarrollo de reactores fotocatalíticos de membranas, para el tratamiento de contaminantes orgánicos persistentes en el agua y las aguas residuales

State of the art in the development of photocatalytic membrane reactors, for the treatment of persistent organic pollutants in water and wastewaters

MSc. Adeldo Montalván-Estrada^{1*}

DrC. Luis Desdín-García²

DrC. Ernesto Peláez-Abellan³

MSc. Osvaldo Brígido-Flores¹

DrC. Inés Sananastacio-Rebollar⁴

¹Centro de Ingeniería Ambiental de Camagüey

²Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear

³Facultad de Química, Universidad de la Habana

⁴Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria, Universidad de Camagüey

*Autor para la correspondencia. Correo: montalvan@ciac.cu

RESUMEN

Se identificó el estado actual en el desarrollo de reactores fotocatalíticos de membranas, para el tratamiento de contaminantes orgánicos persistentes en el agua y las aguas residuales, mediante una investigación documental. La revisión abarcó los siguientes aspectos: las características de las membranas empleadas en el proceso fotocatalítico, la influencia de los parámetros operacionales en el proceso fotocatalítico, las configuraciones y diseños de los reactores

fotocatalíticos de membranas, y el tratamiento de contaminantes orgánicos persistentes con ayuda de estos reactores. Se compararon las propiedades de las membranas de mayor uso en la fotocatálisis; se mostró que el *fouling* de las membranas es un fenómeno crítico en el uso de estos materiales. Se analizaron las variables fundamentales que influyen en la operación de los reactores fotocatalíticos de membranas: diseño del reactor, longitud de onda e intensidad de la luz, carga del fotocatalizador, concentración inicial del reactante, temperatura y pH, entre otras. Se mostraron las ventajas y desventajas de los reactores fotocatalíticos con TiO₂ inmovilizado en la membrana, por ser este diseño uno de los más empleados. Finalmente se mostraron ejemplos exitosos, tanto a escala de laboratorio como a escala piloto, del uso de los reactores fotocatalíticos de membranas para el tratamiento de contaminantes orgánicos persistentes, presentes en el agua y las aguas residuales.

Palabras clave: reactores; fotocatálisis; membrana; contaminantes orgánicos persistentes.

ABSTRACT

The state of the art in the development of photocatalytic membrane reactors, for the treatment of persistent organic pollutants in water and wastewater, was identified through a documentary investigation. The review covered the following aspects: characteristics of the membranes used in the photocatalytic process, influence of the operational parameters in the photocatalytic process, configurations and designs of the photocatalytic membrane reactors, and the treatment of persistent organic pollutants with the help of these reactors. A comparison of the main types of membranes, which are used in photocatalytic reactors, was made; it was shown that membrane fouling is a critical phenomenon in the use of these materials. The main variables that influence the operation of photocatalytic membrane reactors were analyzed: reactor design, wavelength and light intensity, photocatalyst load, initial concentration of the reactant, temperature and pH, among others. The advantages and disadvantages of the photocatalytic

reactors with immobilized TiO_2 in the membrane were shown, being this design one of the most used. Finally, successful examples were shown, both at laboratory scale and at pilot scale, of the use of photocatalytic membrane reactors for the treatment of persistent organic pollutants, present in water and wastewater.

Key words: reactors; photocatalysis; membrane; persistent organic pollutants.

Recibido: 8/09/2018

Aceptado: 15/01/2019

Introducción

La tecnología de separación por membranas tiene una serie de ventajas, entre las que se incluyen: buena selectividad, equipamiento compacto, bajos costos y bajos consumos energéticos; aunque los costos asociados a la adquisición de las membranas y su regeneración periódica son significativos. ^(1, 2) En la actualidad la tecnología de separación por membranas se emplea extensivamente en campos tan diversos, como la protección ambiental, la industria petroquímica, el tratamiento de agua, etc. ^(2, 3)

El uso de la fotocatalisis para el tratamiento del agua es importante, ya que algunos métodos tradicionales, como la cloración, generan residuos tóxicos para los organismos acuáticos y algunos subproductos, como los trihalometanos, pueden ser cancerígenos.

El TiO_2 es un fotocatalizador ampliamente utilizado en la investigación y la industria, debido a su elevada fotoactividad, bajo costo y poca toxicidad para el ser humano ⁽⁴⁾. En la industria se emplea en procesos de desalinización, degradación fotocatalítica de residuos de medicamentos y drogas, tratamiento avanzado de aguas residuales, etc. ^(5, 6)

Existe un gran interés en el desarrollo y aplicación de sistemas multifuncionales, entre los que se destacan los reactores fotocatalíticos de membranas (RFMs).

(7,8,9,10) En estos dispositivos los procesos químicos se desarrollan en presencia de catalizadores e irradiación electromagnética (UV-VIS), y conjuntamente se efectúan procesos de separación de sustancias con ayuda de las membranas.

Estos sistemas tienen gran perspectiva en el tratamiento de contaminantes orgánicos persistentes en el agua y las aguas residuales. Las investigaciones más recientes en este tema se enfocan en ampliar el rango de sustancias a tratar, elevar la eficiencia del proceso fotocatalítico en el rango visible del espectro electromagnético, y reducir la tendencia de las membranas al *fouling*.^(11,12,13)

El objetivo del presente trabajo es identificar el estado actual en el desarrollo de reactores fotocatalíticos de membranas, para el tratamiento de contaminantes orgánicos persistentes en el agua y las aguas residuales.

Los reactores fotocatalíticos descritos en la literatura se pueden clasificar en dos grandes grupos: 1) reactores con el fotocatalizador suspendido en el medio de reacción; 2) reactores con el fotocatalizador fijado sobre un material de soporte (vidrio, cuarzo, zeolita, metales, polímeros, etc.).

Se observa una pérdida de fotoactividad, cuando el fotocatalizador se inmoviliza sobre un material, ya que la superficie activa para el proceso catalítico se reduce significativamente. Por el contrario, si se emplean fotocatalizadores suspendidos en el medio de la reacción, entonces es necesario introducir una etapa de separación para remover el catalizador del agua y evitar su pérdida.

El inconveniente de la separación del fotocatalizador se puede eliminar si se emplea un reactor fotocatalítico de membrana (RFM). El RFM es un reactor híbrido, en el cual la fotocatalisis se acopla a un proceso de membrana. La membrana juega el papel de una simple barrera para el catalizador y de una barrera selectiva para las moléculas a degradar. En el caso de los RFMs, el fotocatalizador puede estar inmovilizado en la membrana (membranas fotocatalíticas) o suspendido en el medio de reacción.^(14, 15)

En relación con los fotorreactores convencionales, los RFMs poseen las siguientes ventajas: 1) Confinamiento del fotocatalizador en el medio de reacción con ayuda de la membrana; 2) Control del tiempo de residencia de los reactantes dentro del

reactor; 3) Realización de un proceso continuo con la separación simultánea del catalizador y los productos de la reacción; 4) Ausencia de operaciones adicionales (como la coagulación-floculación-sedimentación); 5) Ahorros de energía y materiales; 6) Re-uso del fotocatalizador.

Los RFMs pueden trabajar en todo el rango de procesos de filtración, cuya fuerza motriz sea una diferencia de presión: ósmosis inversa, nanofiltración, ultrafiltración y microfiltración. Sin embargo, su uso en la ultrafiltración y la microfiltración es predominante.

Desarrollo

La revisión en el tema de los reactores fotocatalíticos de membranas (RFMs) abarca los siguientes aspectos: 1) Características de las membranas empleadas en el proceso fotocatalítico; 2) Influencia de los parámetros operacionales en el proceso fotocatalítico; 3) Configuraciones y diseños de los RFMs; 4) Tratamiento de contaminantes orgánicos persistentes con ayuda de los RFMs.

Características de las membranas empleadas en el proceso fotocatalítico

Las membranas fotocatalíticas tienen la particularidad de que el fotocatalizador se encuentra soportado sobre la superficie de la membrana o dentro de su estructura. En algunos casos, la membrana se fabrica de TiO_2 que, al mismo tiempo, hace las funciones de fotocatalizador. La tabla 1 muestra algunos ejemplos de estas membranas.

Tabla 1- Ejemplos de membranas fotocatalíticas

Tipo de membrana	Características
Membrana compuesta de TiO_2/Al_2O_3 .	La capa fotoactiva de TiO_2 se soporta sobre una capa porosa de Al_2O_3 , mediante el método de <i>dip-coating</i> , seguido de un tratamiento térmico.
Membranas cerámicas asimétricas puras de TiO_2	La capa activa de anatasa se adiciona a un soporte poroso de rutilo.
TiO_2 soportado sobre una membrana polimérica o metálica.	<ul style="list-style-type: none"> a) Membranas preparadas mediante la fotopolimerización de una base que contiene las partículas del fotocatalizador y los monómeros apropiados, sobre un polímero microporoso o un metal. b) Membranas compuestas de capa fina con adición de una capa activa de TiO_2. c) Membranas poliméricas con capa de TiO_2 depositada mediante ultrafiltración.
Membranas poliméricas que contienen partículas de TiO_2 atrapadas dentro de la estructura de la membrana, durante el proceso de formación de la misma.	<ul style="list-style-type: none"> a) Membranas preparadas por la técnica de inversión de fases a partir de la solución fundida que contiene las partículas del fotocatalizador. b) Membranas preparadas por precipitación húmeda de la solución del polímero que contiene las partículas de TiO_2. c) Membranas preparadas por el método de estirado bi-axial o extrusión del polímero que contiene el catalizador en forma de relleno.

En la fabricación de las membranas se usan los materiales orgánicos y poliméricos, los materiales inorgánicos y cerámicos, los metales. Las membranas a base de materiales compuestos también son muy comunes.

Tanto las membranas cerámicas como las metálicas poseen una serie de ventajas con respecto a las membranas poliméricas: son más resistentes a la corrosión y a las altas temperaturas, tienen una mejor resistencia mecánica y un mejor desempeño en condiciones operacionales; también pueden soportar una mayor cantidad de ciclos de regeneración. Sin embargo, son materiales más costosos.

En el caso de las membranas poliméricas, existe el peligro de destrucción de la estructura de la membrana debido a la acción de la luz UV o los radicales hidroxilo⁽¹⁶⁾. Este riesgo se asocia a la configuración del reactor, ya que el uso de membranas fotocatalíticas implica la irradiación de la propia membrana.

Con el objetivo de mejorar el desempeño de las membranas poliméricas se emplean diversos enfoques, entre los que destacan los siguientes: 1) Desarrollo

de nuevos materiales poliméricos; 2) Incorporación de materiales inorgánicos en la estructura de la membrana; 3) Desarrollo de materiales híbridos polimérico-inorgánicos. La incorporación de nanomateriales en las membranas cerámicas y poliméricas es una línea investigativa de gran actualidad. ^(17, 18)

Algunos autores, ⁽¹⁸⁾ hacen una revisión de los avances en la fabricación de membranas fotocatalíticas a base de TiO_2 , destacando su gran potencial para el tratamiento energéticamente eficiente del agua y las aguas residuales, debido a que en un solo dispositivo ocurren los procesos de filtración por membrana, degradación de contaminantes orgánicos, y eliminación de microorganismos.

El *fouling* de las membranas con coloides y biocoloides es un gran problema inherente a los procesos con membranas, que afecta su competitividad. ^(19, 20) Las partículas se pueden depositar sobre la superficie o dentro de los poros (figura 1) y afectan el desempeño de la membrana y acortan su vida útil.

El *fouling* se puede controlar mediante la selección apropiada del material de la membrana y las condiciones de operación (presión, pretratamiento de la solución de alimentación, hidrodinámica del proceso); sin embargo, esas opciones de control son insuficientes para resolver totalmente el problema. ^(21; 22)

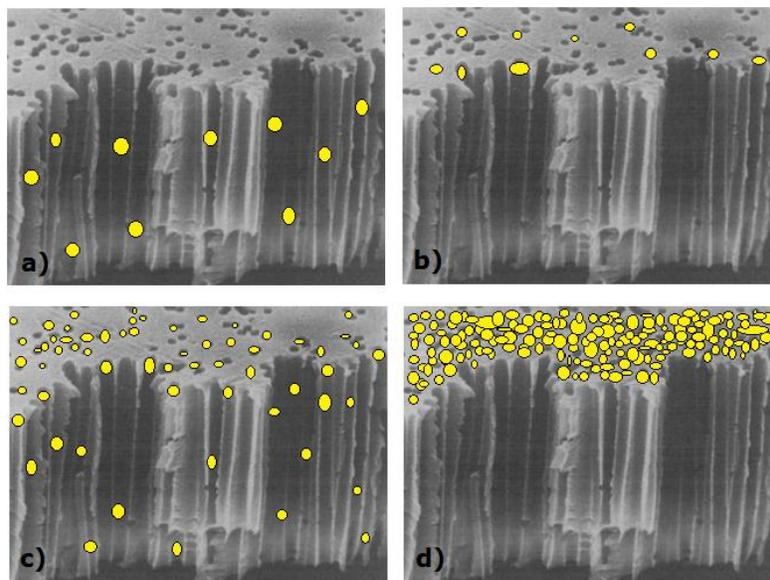


Fig. 1- Mecanismos de bloqueo de los poros de las membranas. (Bet-moushoul et al., 2016) ⁽³⁾. (a) Bloqueo interno de los poros. (b) Bloqueo parcial de los poros. (c) Bloqueo total de los poros. (d) Formación de torta.

Otros autores, ^(18, 23,24) coinciden en señalar que las membranas fotocatalíticas poseen un desempeño superior a las membranas convencionales, en cuanto a la reducción del *fouling* y el mejoramiento de la calidad del permeado.

Influencia de los parámetros operacionales en el proceso fotocatalítico

Diseño del reactor. Los dos grupos principales de reactores (fotorreactores de lecho fijo y los fotorreactores *batch* de suspensión) tienen sus ventajas y desventajas. Los fotorreactores de lecho fijo poseen una menor actividad fotocatalítica, se caracterizan por tener una baja relación área superficial/volumen y presentan ineficiencias relacionadas con la absorción y reflexión de la luz en el medio de reacción. Los fotorreactores *batch* de suspensión poseen una mejor eficiencia fotocatalítica, pero requieren de etapas adicionales de separación del catalizador. En general, la construcción del reactor debe permitir la irradiación uniforme de toda la superficie del catalizador. ⁽²⁵⁾

Longitud de onda de la luz. El uso del TiO₂ en calidad de fotocatalizador requiere de fuentes de luz que emitan fotones en la región UV. Esas fuentes pueden ser lámparas artificiales o irradiación solar. Solo el 5% de la irradiación solar, con una potencia superficial de 20-30 W/m², tiene la suficiente energía para provocar la fotocatalisis.

Las lámparas UV son las fuentes de luz más utilizadas. Estas lámparas pueden colocarse externamente o en el interior del reactor. Los rangos de trabajo son el UV-A ($\lambda_{\text{máx}} = 355\text{-}365$ nm) ó UV-C ($\lambda_{\text{máx}} = 254$ nm). Estas lámparas aseguran un flujo alto y estable de fotones, en contraposición a la irradiación solar. Recientemente los diodos emisores de luz (LEDs) se han empleado como fuentes de irradiación, debido a su mayor eficiencia energética y mayor vida útil.

El desarrollo de nuevos fotocatalizadores, capaces de ser activos en la región visible del espectro, es una línea de investigación novedosa y de buenas perspectivas.

Intensidad de la luz. El efecto de la intensidad de la luz en la cinética de la reacción fotocatalítica se muestra en la tabla 2.

Tabla 2- Dependencia entre la intensidad de la luz y la velocidad de la reacción fotocatalítica

Región	Potencia superficial, W/m ²	Dependencia
Intensidad baja	0 - 200	Lineal
Intensidad media	200 - 300	Raíz cuadrada
Intensidad alta	> 300	Independiente

Carga del fotocatalizador: El principio de optimización se debe aplicar a la hora de seleccionar la masa de catalizador que se añade en el fotorreactor. A bajas cargas del catalizador, la velocidad de reacción es directamente proporcional a la masa del catalizador; sin embargo, si se supera cierta masa crítica, la velocidad de reacción se mantiene constante o incluso decrece. La masa óptima de fotocatalizador a emplear depende de la configuración del reactor, la fuente de luz, la concentración del contaminante, etc.

Concentración inicial del reactante: La velocidad de degradación de los contaminantes orgánicos aumenta con el incremento de su concentración inicial. Pasada cierta concentración crítica, se manifiesta una correlación inversa entre la velocidad de degradación y la concentración inicial del contaminante.

Temperatura: Los sistemas fotocatalíticos no requieren calentamiento para su funcionamiento. El rango de temperatura recomendado está entre 20 y 80°C, en el que un aumento de la temperatura de la reacción va acompañado de un aumento en la velocidad de degradación de los contaminantes.

pH: El efecto del pH en la degradación fotocatalítica de los contaminantes orgánicos en el agua se asocia con los siguientes aspectos: el estado de

ionización de las superficies de TiO_2 ; la posición de las bandas de valencia y conducción en el catalizador; la aglomeración de las partículas de TiO_2 ; la formación de los radicales hidroxilo.

Durante la degradación fotocatalítica de los contaminantes orgánicos se forman una serie de productos intermedios, cuyo comportamiento depende del pH de la solución. Debido a la naturaleza compleja de la influencia del pH sobre el proceso de degradación fotocatalítica, se recomienda establecer el valor óptimo de este parámetro mediante experimentos preliminares.

Contenido de oxígeno: El rol del oxígeno es fundamental como secuestrador de fotoelectrones. La presencia de oxígeno puede aumentar o disminuir la tasa de degradación de los contaminantes, en dependencia de los mecanismos en que este proceso ocurre.

Presencia de iones: Los aniones inorgánicos que se encuentran de forma natural en el agua, tales como: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , actúan como huecos y secuestradores de radicales hidroxilo. Los radicales aniónicos formados no son tan reactivos como los fotohuecos (h^+) y los radicales hidroxilo. Por tanto, es común encontrar una disminución de la eficiencia de fotodegradación en presencia de iones inorgánicos.

Configuraciones y diseños de los RFMs

Según Mozia, ⁽¹⁴⁾ en los reactores con el catalizador suspendido en el medio de reacción la fuente de luz puede configurarse de tres formas diferentes: a) irradiación del tanque de alimentación; b) irradiación del módulo de membrana; c) irradiación de un recipiente adicional, que se ubica entre el tanque de alimentación y el módulo de membranas. En estas configuraciones, la fuente de luz se puede colocar encima o en el interior de los recipientes o módulos. En los reactores con el catalizador soportado en una membrana, la fuente de luz se posiciona encima de la membrana.

El diseño de un RFM depende del tipo de flujo, del proceso de membranas empleado, de los módulos de membranas (pantalla plana, fibra hueca, sumergido,

etc.), del tipo de fuente de luz. La mayoría de los RFMs son instalaciones comunes de membranas, a las que se le adiciona otro recipiente (fotorreactor) con una fuente de luz, o sencillamente se les adiciona una fuente de luz. Las diferencias más significativas entre una instalación común de membrana y un RFM se encuentran en la construcción del módulo de membrana.

Uno de los diseños más recurrentes es el RFM con TiO_2 inmovilizado en la membrana (tabla 3). En esta configuración, la membrana actúa como un soporte del catalizador y también puede actuar como una barrera para las moléculas presentes en la solución. La fotodescomposición de los contaminantes tiene lugar sobre la superficie de la membrana o dentro de sus poros. Por tanto, la membrana debe someterse directamente a la irradiación.

Malato *et al.* ⁽²⁶⁾ plantean una serie de requisitos constructivos que deben satisfacer los RFMs diseñados para la fotocatalisis solar. Estos autores señalan que los diseños que se referencian en la literatura, tienen mucho en común con los dispositivos destinados para las aplicaciones térmicas. Se tiende a maximizar la recolección de la energía solar a través de colectores de diferentes tipologías constructivas.

Tabla 3- Ventajas y desventajas de los RFMs con TiO_2 inmovilizado en la membrana (Mozia ⁽¹⁴⁾)

Ventajas	Desventajas
No hay necesidad de separar y reciclar el catalizador.	La efectividad de la fotodegradación es menor que para los catalizadores en suspensión.
Las membranas no se bloquean por la presencia de las partículas de TiO_2 .	No se puede ajustar la carga del catalizador en dependencia de la composición de la solución de alimentación.
Posibilidad de reducir el <i>fouling</i> debido a la mejora de la hidrofiliidad de la membrana modificada con TiO_2 .	Riesgos de dañar las membranas poliméricas debido a la radiación UV o los radicales hidroxilo.
Posibilidad de reducir el <i>fouling</i> debido a la descomposición de la materia orgánica.	Necesidad de cambiar la membrana cuando el catalizador pierde su actividad.

En el diseño de los RFMs para la fotocatalisis solar es importante tener en cuenta tres aspectos: 1) El material absorbente debe ser transparente a la radiación UV; 2) No se requiere aislamiento térmico, ya que la temperatura no juega un papel significativo en el proceso fotocatalítico; 3) Todos los materiales empleados en el diseño deben ser resistentes a la degradación por la acción de la luz UV, para que el sistema tenga una vida útil prolongada.

Las paredes del fotorreactor deben ser transparentes a la luz UV. El cuarzo es un material ideal, debido a su excelente transmitancia de la luz UV y sus buenas resistencias química y térmica. Lamentablemente, su alto precio limita su aplicación en la fotocatalisis.

Dentro de los polímeros, los fluoropolímeros son una opción adecuada, ya que tienen una buena transmitancia de la luz UV, son resistentes a la radiación UV y a los agentes químicos. En sistemas que trabajan bajo presión, el uso de estos polímeros implica que se deben confeccionar estructuras con paredes gruesas, para poder soportar la presión de trabajo, lo cual reduce la transmitancia del material. El acrílico es otro material de interés. No se recomienda el uso de otros polímeros de bajo costo, susceptibles de ser atacados por el radical hidroxilo.

El uso del vidrio es otra alternativa para el empleo en los fotorreactores. El vidrio común no se recomienda, ya que su contenido de hierro influye en la absorción de parte de la radiación UV que le llega; sin embargo, los vidrios a base de borosilicato tienen una buena transmitancia para la luz solar y pueden ser una alternativa al uso de los fluoropolímeros.

Los sistemas concentradores no necesariamente muestran un mejor desempeño que los sistemas no concentradores. En el rango del espectro de luz solar, que es de interés para la activación del TiO_2 , las porciones de radiación directa y radiación difusa de la luz solar que alcanzan la superficie terrestre son casi iguales. Esto significa que un colector concentrador, en el mejor de los casos, solo puede aprovechar la mitad de la radiación solar de interés para el proceso fotocatalítico. En relación a los materiales empleados para la

reflexión/concentración de la luz, el aluminio es la mejor opción, debido a su bajo costo y alta capacidad reflectora.

Es posible desplazar la actividad fotocatalítica del TiO_2 hacia el rango de luz visible mediante el dopaje con materiales metálicos y no metálicos. ^(27, 28) Los iones metálicos y no metálicos se incorporan dentro del TiO_2 o se dispersan sobre la superficie de TiO_2 en forma de *clusters*.

El dopaje del TiO_2 con no metales (fundamentalmente C y N) es mucho más exitoso que el dopaje con metales, ya que se crea un nivel energético extra entre las bandas de valencia y de conducción del TiO_2 , que puede actuar como donante o aceptor de electrones, y que traslada la absorción óptica del material hacia la región visible del espectro de luz. ^(29,30,31)

La decoración con metales se puede realizar por medio de nanopartículas de metales nobles (Ag, Au, Pd, Pt) ^(32,33,34) y también con ayuda de metales de transición (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+}). ^(35, 36)

Tratamiento de contaminantes orgánicos persistentes con ayuda de los RFMs

Los reactores con membranas fotocatalíticas se han empleado para eliminar diferentes compuestos orgánicos presentes en el agua, tales como: colorantes, herbicidas, fenoles, clorofenoles, nitrofenoles, etc. La tabla 4 brinda ejemplos del empleo de los RFMs para el tratamiento de contaminantes orgánicos.

Tabla 4- Ejemplos del empleo de los RFMs para el tratamiento de contaminantes orgánicos

Referencia	Contaminante	Características de la membrana	Características del fotocatalizador	Irradiación
Molinari <i>etal.</i> ⁽³⁷⁾	4-nitrofenol	Membrana de nanofiltración	TiO ₂ Degussa P25	UV-Vis
Yang <i>etal.</i> ⁽³⁸⁾	Fenol	Membrana de polipropileno	TiO ₂ (nanopartículas)	UV
Dzinum <i>etal.</i> ⁽³⁹⁾	Nonilfenol	Membrana de PVDF	TiO ₂	UV
Jiang y Choo ⁽¹³⁾	Materia orgánica	Membranas de microfiltración	TiO ₂	UV
Molinari <i>etal.</i> ⁽⁴⁰⁾	Gemfibrozil y tamoxifen	Membrana de nanofiltración	TiO ₂ Degussa P25	UV-Vis
Fischer <i>etal.</i> ⁽⁶⁾	Ibuprofeno y diclofenaco	Membranas de PES y PVDF	TiO ₂	UV-Vis
Horovitz <i>etal.</i> ⁽⁴¹⁾	Carbamazepina	Membrana de α -Al ₂ O ₃	TiO ₂ dopado con N	UV-Vis
Hatat <i>etal.</i> ⁽⁴²⁾	Ácido naranja 7	Membrana de α -Al ₂ O ₃	TiO ₂	UV

El fenol y sus compuestos tienen muy baja biodegradabilidad y se encuentran con frecuencia en las aguas residuales tratadas. Ha recibido gran atención el uso de métodos de tratamiento avanzados para eliminar estos contaminantes, que se caracterizan por su elevada ecotoxicidad y que pueden afectar directamente los ecosistemas y la salud humana ⁽⁴³⁾.

La eliminación de los compuestos presentes en la materia orgánica también ha sido objeto de estudio por parte de los investigadores, debido a que pueden dar origen a sub-productos dañinos como resultado del proceso de cloración del agua ⁽⁴⁴⁾. Además, las sustancias húmicas tienen un gran potencial para provocar el *fouling* de las membranas.

La degradación fotocatalítica de los contaminantes emergentes, entre los que destacan los productos farmacéuticos, también se ha estudiado en detalle ⁽¹¹⁾.

En la actualidad hay un predominio de la combinación TiO_2 - irradiación UV en los RFMs que se utilizan para el tratamiento de contaminantes orgánicos ⁽⁴⁵⁾; sin embargo, las investigaciones encaminadas a mejorar la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 en la región visible del espectro solar son muy prometedoras.

Senthilnatan y Philip⁽⁴⁶⁾ estudiaron la degradación del lindano con ayuda de diferentes modificaciones del catalizador TiO_2 , bajo irradiación solar. El catalizador de TiO_2 dopado con N evidenció una mejor actividad fotocatalítica, en comparación con otros catalizadores de TiO_2 dopados con iones metálicos, y el catalizador Evonik P25- TiO_2 .

Diferentes herbicidas (mecropop, clopyralid) fueron degradados con ayuda de TiO_2 dopados con N y Fe, bajo irradiación solar. Sojic et al. ⁽⁴⁷⁾ lograron las mayores tasas de degradación con ayuda del catalizador de TiO_2 en forma de anatasa, dopado con N. El herbicida 2,4-D se degradó efectivamente, con ayuda de un fotocatalizador de Ag/TiO_2 , obtenido por síntesis hidrotérmica. ⁽⁴⁸⁾

Los fotocatalizadores de TiO_2 activos a la luz visible, también se han utilizado con éxito para la degradación fotocatalítica de las cianotoxinas, en particular la hepatoxina microcistina-LR. ⁽⁴⁹⁾

El uso de los diodos emisores de luz (LEDs) en calidad de fuentes alternativas de luz visible brinda algunas ventajas, tales como: eficiencia energética, flexibilidad, y vida útil extensa. Wang y Lim ⁽⁵⁰⁾ emplearon LEDs para la degradación del bisfenol A, con ayuda de fotocatalizadores de TiO_2 dopados con N y C. En todos los experimentos, los catalizadores de CN/TiO_2 mostraron una mejor eficiencia de remoción del bisfenol A que los catalizadores de referencia. Los LEDs de luz blanca tuvieron el mejor desempeño, seguidos de los de luz azul, verde y amarilla.

Conclusiones

Se identifica el estado actual en el desarrollo de reactores fotocatalíticos de membranas, para el tratamiento de contaminantes orgánicos persistentes en el agua y las aguas residuales. Estos reactores pueden trabajar en todo el rango de

procesos de filtración, sin embargo, su uso en la ultrafiltración y la microfiltración es predominante.

Una amplia gama de materiales se emplea en la confección de las membranas fotocatalíticas. Las membranas poliméricas son baratas, pero tienen menos resistencia, tanto mecánica como a las radiaciones, que las membranas cerámicas o metálicas. El fenómeno del *fouling* de las membranas sigue siendo un aspecto crítico en su uso, ya que tiene un alto impacto en el rendimiento de la membrana y la frecuencia de su regeneración y recambio.

Hay una gran variedad de reactores fotocatalíticos de membranas. La elección correcta de la configuración del reactor depende de la naturaleza de los contaminantes a tratar, de la disponibilidad de recursos financieros, materiales y energéticos. Los diseños más comunes de estos reactores emplean polímeros u óxidos metálicos en calidad de membranas, TiO_2 en calidad de catalizador, e irradiación ultravioleta-visible.

Existen experiencias exitosas, a escala de laboratorio y a escala piloto, en el uso de reactores fotocatalíticos de membranas para el tratamiento de contaminantes orgánicos persistentes en el agua y el agua residual. Estos contaminantes incluyen al fenol y sus compuestos, pesticidas, y contaminantes emergentes (medicamentos y sus residuos).

Nomenclatura

Difluoruro de polivinilideno: PVDF.

Diodos emisores de luz: LEDs.

Fotohuecos: h^+ .

Polietersulfona: PES.

Rango A del espectro ultravioleta: UV-A.

Rango C del espectro ultravioleta: UV-C.

Reactor fotocatalítico de membrana: RFM.

Reactores fotocatalíticos de membranas: RFMs.

Ultravioleta: UV.

Ultravioleta-visible: UV-VIS.

Alfa: α .

Lambda: λ .

Grados centígrados: °C.

Metro: m.

Watt: W.

Referencias Bibliográficas

1. PENG, N.; WIDJOJO, N.; SUKITPANEENIT, P.; TEOH, M.; LIPSCOMB, G.; CHUNG, T. Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: past, present, and future. *Prog. Polym. Sci.* 2012, **37**, pp. 1401-1424. ISSN 0079-6700.
2. *Encyclopedia of Membrane Science and Technology (EMST)*. Hoek and Tarabara (ed). John Wiley and Sons, 2013. 2263 p.
3. BET-MOUSHOUL, E.; MANSOURPANAH, Y.; FARHADI, K.; TABATABAEI, M. TiO₂ nanocomposite based polymeric membranes: A review on performance improvement for various applications in chemical engineering processes. *Chem. Eng. J.* 2016, **283**, pp. 29-46. ISSN 1385-8947.
4. FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* 2008, **63**, pp. 515-582. ISSN 0167-5729.
5. HUANG, M.; CHEN, Y.; HUANG, C.; SUN, P.; CRITTENDEN, J. Rejection and adsorption of trace pharmaceuticals by coating a forward osmosis membrane with TiO₂. *Chem. Eng. J.* 2015, **279**, pp. 904-911. ISSN 1385-8947.
6. FISCHER, K.; GRIMM, M., MEYERS, J.; DIETRICH, C.; GLÄSER, R.; SCHULZE, A. Photoactive microfiltration membranes via directed synthesis of TiO₂ nanoparticles on the polymer surface for removal of drugs from water. *J. Membr. Sci.* 2015, **478**, pp. 49-57. ISSN 0376-7388.
7. HAIROM, N.H.; MOHAMMAD, A.W.; KADHUM, A.A.H. Effect of various zinc oxide nanoparticles in membrane photocatalytic reactor for Congo red dye treatment. *Sep. Purif. Technol.* 2014, **137**, pp. 74-81. ISSN 1383-5866.

8. MOLINARI, R.; ARGURIO, P.; PALMISANO, L. Photocatalytic membrane reactors for water treatment. *En: Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications*. Woodhead Publishing, 2015. pp. 205-238. ISBN 9781782421269.
9. GUO, B.; PASCO, E.V.; XAGORARAKI, I.; TARABARA, V.V. Virus removal and inactivation in a hybrid microfiltration – UV process with a photocatalytic membrane. *Sep. Purif. Technol.* 2015, **149**, pp. 245-254. ISSN 1383-5866.
10. KHAN, S.; KIM, J.; SOTTO, A.; VAN DER BRUGGEN, B. Humic acid fouling in a submerged photocatalytic membrane reactor with binary TiO₂-ZrO₂ particles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015, **21**, pp. 779-786. ISSN 1226-086X.
11. GANIYU, O.; VAN HULLEBUSH, E.D.; CRETIN, M.; ESPOSITO, G.; OTURAN, M.A. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. *Sep. Purif. Technol.* 2015, **156**, pp. 891-914. ISSN 1383-5866.
12. ZHENG, X.; WANG, Q.; CHEN, L.; WANG, J.; CHENG, R. Photocatalytic membrane reactor (PMR) for virus removal in water: Performance and mechanisms. *Chem. Eng. J.* 2015, **277**, pp. 124-129. ISSN 1385-8947.
13. JIANG, L.; CHOO, K. Photocatalytic mineralization of secondary effluent organic matter with mitigating fouling propensity in a submerged membrane photoreactor. *Chem. Eng. J.* 2016, **288**, pp. 798-805. ISSN 1385-8947.
14. MOZIA, S. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. *Sep. Purif. Technol.* 2010, **73**, pp. 71-91. ISSN 1383-5866.
15. MOLINARI, R.; LAVORATO, C.; ARGURIO, P. Recent progress of photocatalytic membrane reactors in water treatment and in synthesis of organic compounds. A review. *Catalysis Today*. 2017, **281**(6), pp. 144-164. ISSN 0920-5861.

16. CHIN, S.; CHIANG, K.; FANE, A. The stability of polymeric membranes in a TiO₂ photocatalysis process. *J. Membr. Sci.* 2006, **275**, pp. 202-211. ISSN 0376-7388.
17. ZHAO, X.; LU, L.; PAN, B.; ZHANG, W.; ZHANG, S.; ZHANG, Q. Polymer-supported nanocomposites for environmental application: a review. *Chem. Eng. J.* 2011, **170**, pp. 381-394. ISSN 1385-8947.
18. LEONG, S.; RAZMJOU, A.; WANG, K.; HAPGOOD, K.; ZHANG, X.; WANG, H. TiO₂ based photocatalytic membranes: A review. *J. Membr. Sci.* 2014, **472**, pp. 167-184. ISSN 0376-7388.
19. AIMAR, P.; BACCHIN, P. Slow colloidal aggregation and membrane fouling. *J. Membr. Sci.* 2010, **360**, pp. 70-76. ISSN 0376-7388.
20. MENG, F.; ZHANG, S.; OH, Y.; ZHOU, Z.; CHAE, S. Fouling in membrane bioreactors: An updated review. *Water Research.* 2017, **114**, pp. 151-180. ISSN 0043-1354.
21. SHEIKHOESLAMI, R. Fouling mitigation in membrane processes. *Desalination.* 1999, **123**, pp. 45-53. ISSN 0011-9164.
22. HWANG, Y.; CHIANG, Y. Comparisons of membrane fouling and separation efficiency in protein/polysaccharide cross-flow microfiltration using membranes with different morphologies. *Sep. Purif. Technol.* 2014, **125**, pp. 74-82. ISSN 1383-5866.
23. JHAVERI, J.; MURTHY, Z. A comprehensive review on anti-fouling nanocomposite membranes for pressure driven membrane separation processes. *Desalination.* 2016, **379**, pp. 137-154. ISSN 0011-9164.
24. LI, X.; SOTTO, A.; LI, J.; BRUGGEN, B. Progress and perspectives for synthesis of sustainable antifouling composite membranes containing in situ generated nanoparticles. *J. Membr. Sci.* 2017, **524**, pp. 502-528. ISSN 0376-7388.
25. GAYA, U.; ABDULLAH, A. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. Photobiol. C.* 2008, **9**, pp. 1-12. ISSN 1389-5567.

26. MALATO, S.; FERNÁNDEZ, P.; MALDONADO, M.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*. 2009, **147**, pp. 1-59. ISSN 0920-5861.
27. CHEN, J.; QIU, F.; XU, W.; CAO, S.; ZHU, H. Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO₂-based materials. *Applied Catalysis A: General*. 2015, **495**, pp. 131-140. ISSN 0926-860X.
28. PELAEZ, M.; NOLAN, N.; PILLAI, S.; SEERY, M.; FALARAS, P.; KONTOS, A.; DUNLOP, P.; HAMILTON, J.; BYRNE, J.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M.; DIONYSIOU, D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Appl. Catal. B: Environ.* 2012, **125**, pp. 331-349. ISSN 0926-3373.
29. WANG, D.; JIA, L.; WU, X.; LU, L.; XU, A. One-step hydrothermal synthesis of N-doped TiO₂/C nanocomposites with high visible light photocatalytic activity. *Nanoscale*. 2012, **4**, pp. 576-584. ISSN 2040-3372.
30. CHEN, X.; BURDA, C. Photoelectron spectroscopic investigation of Nitrogen-doped Titania nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*. 2004, **108**, pp. 15446-15449. ISSN 1520-6106.
31. EMELINE, A.; KUZNETSOV, V.; RYBCHUK, V.; SERPONE, N. Visible-light-active Titania photocatalysts: The case of N-doped TiO₂s—properties and some fundamental issues. *Int. J. Photoenergy*. 2008, **2008**, pp. 1-19. ISSN 1110-662X.
32. OROS, S.; ZANELLA, R.; PRADO, B. Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on TiO₂-P25. *J. Hazard. Mater.* 2013, **263**, pp. 28-35. ISSN 0304-3894.
33. FANG, H.; ZHANG, C.; LIU, L.; ZHAO, Y.; XU, H. Recyclable three-dimensional Ag nanoparticle-decorated TiO₂ nanorod arrays for surface-enhanced Raman scattering. *Biosens. Bioelectron.* 2015, **64**, pp. 434-441. ISSN 0956-5663.

34. YU, D.; YU, X.; WANG, C.; LIU, X.; XING, Y. Synthesis of natural cellulose-templated TiO₂/Ag nanosponge composites and photocatalytic properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012, **4**, pp. 2781-2787. ISSN 1944-8244.
35. ANDRIAMIADAMANANA, C.; LABERTY, C.; SOUGRATI, M.; CASALE, S.; DAVOISNE, C.; PATRA, S.; SAUVAGE, F. Room-temperature synthesis of iron-doped anatase TiO₂ for Lithium-ion batteries and photocatalysis. *Inorg. Chem.* 2014, **53**, pp. 10129-10139. ISSN 1520-510X.
36. YUAN, R.; ZHOU, B.; MA, L. Removal of toluene from water by photocatalytic oxidation with activated carbon supported Fe³⁺ - doped TiO₂ nanotubes. *Water Sci. Technol.* 2014, **70**, pp. 642-648. ISSN 0273-1223.
37. MOLINARI, R.; GRANDE, C.; DRIOLI, E.; PALMISANO, L.; SCHIAVELLO, M. Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water. *Catalysis Today*. 2001, **67**, pp. 273-279. ISSN 0920-5861.
38. YANG, S.; GU, J.; YU, H.; ZHOU, S.; LI, S.; WU, X.; WANG, L. Polypropylene membrane surface modification by RAFT grafting polymerization and TiO₂ photocatalysts immobilization for phenol decomposition in a photocatalytic membrane reactor. *Sep. Purif. Technol.* 2011, **83**, pp. 157-165. ISSN 1383-5866.
39. DZINUM, H.; OTHMAN, M.; ISMAIL, A.; PUTEH, M. Photocatalytic degradation of nonylphenol by immobilized TiO₂ in dual layer hollow fiber membranes. *Chem. Eng. J.* 2015, **269**, pp. 255-261. ISSN 1385-8947.
40. MOLINARI, R.; CARUSO, A.; ARGURIO, P.; POERIO, T. Degradation of the drugs Gemfibrozil and Tamoxifen in pressurized and de-pressurized membrane photoreactors using suspended polycrystalline TiO₂ as catalyst. *J. Membr. Sci.* 2008, **319**, pp. 54-63. ISSN 0376-7388.
41. HOROVITZ, I.; AVISAR, D.; BAKER, M.; GRILLI, R.; LOZZI, L.; DI CAMILLO, D.; MAMANE, H. "Carbamazepine degradation using a N-doped TiO₂ coated photocatalytic membrane reactor: Influence of physical parameters". *J. Hazard. Mater.* 2016, **310**, pp. 98-107. ISSN 0304-3894.

42. HATAT, M.; MENDRET, J.; RIVALLIN, M.; BROSILLON, S. Photocatalytic membranes for the treatment of refractory organic pollutants. *Procedia Engineering*. 2012, **44**, pp. 440-442. ISSN 1877-7058.
43. AHMED, S.; RASUL, M.; MARTENS, W.; BROWN, R.; HASHIB, M. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments. *Desalination*. 2010, **261**, pp. 3-18. ISSN 0011-9164.
44. SONG, H.; SHAO, J.; HEA, Y.; LIU, B.; ZHONG, X. Natural organic matter removal and flux decline with PEG-TiO₂-doped PVDF membranes by integration of ultrafiltration with photocatalysis. *J. Membr. Sci.* 2012, **405-406**, pp. 48-56. ISSN 0376-7388.
45. HAQUE, F.; NANDANWAR, R.; SINGH, P. Evaluating photodegradable properties of anatase and rutile TiO₂ nanoparticles for organic compounds. *Optik – International Journal for Light and Electron Opics*. 2017, **128**, pp. 191-200. ISSN 0030-4026.
46. SENTHILNATAN, J.; PHILIP, L. Photocatalytic degradation of lindane under UV and visible light using N-doped TiO₂. *Chem. Eng. J.* 2010, **161**, pp. 83-92. ISSN 1385-8947.
47. SOJIC, D.; DESPOTOVIC, V.; ABAZOVIC, N.; COMOR, M.; ABRAMOVIC, B. Photocatalytic degradation of selected herbicides in aqueous suspensions of doped titania under visible light irradiation. *J. Hazard. Mater.* 2010, **179**, pp. 49-56. ISSN 0304-3894.
48. MOHAMED, M.; KHAIROU, K. Preparation and characterization of nano-silver/mesoporous titania photocatalysts for herbicide degradation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011, **142**, pp. 130-138. ISSN 1387-1811.
49. PELAEZ, M.; FALARAS, P.; LIKODIMOS, V.; KONTOS, A.; DE LA CRUZ, A.; O'SHEA, K.; DIONYSIOU, D. Synthesis, structural characterization and evaluation of sol-gel-based NF-TiO₂ films with visible light-photoactivation for the removal of microcystin-LR. *Appl. Catal. B: Environ.* 2010, **99**, pp. 378-387. ISSN 0926-3373.

50. WANG, X.; LIM, T. Solvothermal synthesis of C–N codoped TiO₂ and photocatalytic evaluation for bisphenol A degradation using a visible-light irradiated LED photoreactor. *Appl. Catal. B: Environ.* 2010, **100**, pp. 355-364. ISSN 0926-3373.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.