



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**USO DE  $\text{TiO}_2$  MODIFICADO EN SUPERFICIE CON NANOPARTÍCULAS  
MONO Y BI-METÁLICAS DE Au, Ag Y Cu PARA LA REMOCIÓN  
FOTOCATALÍTICA DE CIPROFLOXACINO Y SULFAMETOXAZOL EN AGUA**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**EDWIN IVÁN AVELLA FERNÁNDEZ**



**MÉXICO, D.F.**

**2015**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: JAIME PIO NORIEGA BERNECHEA

**VOCAL:** Profesor: RAFAEL HERRERA NÁJERA

**SECRETARIO:** Profesor: RODOLFO ZANELLA SPECIA

**1er. SUPLENTE:** Profesor: MARIA RAFAELA GUTIERREZ LARA

**2° SUPLENTE:** Profesor: AIDA GUTIERREZ ALEJANDRE

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
(CCADET), UNAM**

**ASESOR DEL TEMA: DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA**

**SUSTENTANTE (S):**

**EDWIN IVÁN AVELLA FERNÁNDEZ**

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis padres, Oly y Fer les agradezco todo el apoyo que me han dado, los quiero mucho.

A mis hermanas Edna y Shen que las quiero un mogollón, se que siempre puedo contar con ustedes.

A mi familia, les agradezco el apoyo que me han brindado.

A mi Graciela, por el tiempo y cariño que has compartido conmigo.

A mis amigos de Oaxaca, que siempre los tengo presentes.

A mis nuevos amigos de la Facultad de Química, en especial a mis amigos IQ's, fue un placer convivir con ustedes estos años.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial a la Facultad de Química, institución que me permitió crecer profesionalmente y de la cual estoy orgulloso de formar parte.

Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, por permitirme usar sus instalaciones además del apoyo brindado por sus académicos y personal.

Al Laboratorio de Bioprocesos Ambientales del Instituto de Ingeniera por permitirme usar sus instalaciones.

Al Laboratorio de Microbiología del Proyecto de Conservación y Mejoramiento del Ambiente, Unidad de Investigación Interdisciplinaria en Ciencias de la Salud y Educación, Facultad de Estudios Superiores Iztacala por realizar las pruebas de poder antibiótico remanente.

A los proyectos CONACYT ciencia básica No. 130407 y PAPIIT (DGAPA-UNAM) IN103513 por el financiamiento otorgado para la realización del proyecto el

proyecto.

Al programa de becas de licenciatura del CCADET.

A mi asesor Dr, Rodolfo Zanella por su apoyo y facilidades que me ha brindado en el desarrollo de esta tesis.

A los miembros de mi jurado por sus valiosas enseñanzas.

Al Dr. Juan Carlos Durán y a Yoan, quienes me han facilitado el desarrollo de esta tesis, ha sido un placer convivir y trabajar a su lado.

A Viri, Coco, Yara, Elim, Toño, Selene, Lina y Adriana quienes fueron muy amables conmigo y me enseñaron un sin fin de cosas nuevas.

A los técnicos:

Roberto Hernández del Laboratorio Central de Microscopía Electrónica del Instituto de Física de la UNAM

Iván Puente del Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Facultad de Química UNAM

## **DEDICATORIA**

*Dedico esta tesis con todo mi cariño a mis padres, quienes siempre me impulsan en seguir adelante.*

## CONTENIDO

RESUMEN .....	10
1. INTRODUCCIÓN .....	11
1.1 Introducción a los diferentes tipos de catálisis .....	11
1.1.1 Catálisis enzimática .....	11
1.1.2 Catálisis homogénea .....	12
1.1.3 Catálisis heterogénea .....	12
1.2 Características de los catalizadores sólidos .....	13
1.3 Catalizadores comúnmente empleados .....	14
1.4 Fotólisis y fotocatalisis .....	15
1.4.1 Fotólisis.....	15
1.4.2 Fotocatalisis heterogénea empleando semiconductores .....	16
1.4.2.1 Mecanismo de proceso fotocatalítico .....	17
1.5 Óxido de titanio como fotocatalizador .....	19
1.5.1 Fases cristalográficas .....	19
1.5.2 Diferentes modificaciones realizadas al fotocatalizador TiO <sub>2</sub> .....	20
1.5.2.1 Efecto de la modificación en superficie con nanopartículas metálicas. .....	22
1.5.2.2 Mejora en la eficiencia fotocatalítica debido al efecto de resonancia plasmónica en superficie .....	24
1.5.3 Efecto del depósito de nanopartículas bi-metálicas en superficie del TiO <sub>2</sub> .....	26
1.5.4 Métodos de preparación de catalizadores .....	27
1.5.4.1 Preparación de fotocatalizadores con nanopartículas mono-metálicas en superficie .....	29
1.5.4.2 Métodos de preparación de catalizadores bi-metálicos Au - M .....	30
1.6 Técnicas de caracterización de materiales modificados en superficie .....	32
1.6.1 Microscopía Electrónica de Transmisión .....	32
1.6.2 Difracción de rayos X.....	33
1.6.3 Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para determinar área superficial específica.....	34
1.6.4 Espectroscopia de energía dispersa (EDS) .....	36
1.7 Pruebas de actividad fotocatalítica.....	36

1.8 Contaminantes emergentes .....	37
1.9 Antibióticos.....	38
1.9.1 Ciprofloxacino .....	39
1.9.1.2 Presencia de ciprofloxacino en matrices ambientales .....	41
1.9.1.3 Remoción de ciprofloxacino en sistemas de tratamiento de agua ...	42
1.9.2 Sulfametoxazol .....	42
1.9.2.1 Patrones de consumo de sulfametoxazol .....	44
1.9.2.2 Presencia de antibiótico en matrices ambientales.....	44
1.9.2.3 Remoción de sulfametoxazol en sistemas de tratamiento de agua .	44
1.9.3 Generación de resistencia en los microorganismos.....	46
1.9.4 Procesos de oxidación avanzada empleados en la remoción de antibióticos.....	46
2. OBJETIVOS .....	49
2.1 Objetivo general.....	49
2.2 Objetivos específicos .....	49
3. HIPÓTESIS .....	49
4. METODOLOGÍA.....	50
4.1 Síntesis de los materiales fotocatalíticos .....	50
4.1.1 Obtención del catalizador TiO <sub>2</sub> .....	50
4.1.2 Depósito en superficie de nanopartículas de metales nobles .....	51
4.1.2.1 Depósito de oro y cobre.....	51
4.1.2.2 Depósito de plata.....	52
4.1.2.3 Depósito de nanopartículas bi-metálicas en superficie.....	53
4.1.2.4 Tratamiento térmico de los materiales.....	53
4.2 Técnicas de caracterización de los materiales.....	53
4.2.1 Área específica .....	53
4.2.2 Distribución de tamaño de las nanopartículas metálicas .....	53
4.2.3 Análisis elemental por Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS) .....	54
4.3.4 Absorción UV-vis y determinación del band gap .....	54
4.3 Pruebas fotocatalíticas.....	55
4.3.1 Pruebas con luz UV .....	55
4.3.2 Pruebas con luz solar simulada .....	56



4.4 Determinación de la degradación y mineralización de ciprofloxacino y sulfametoxazol en las muestras líquidas.....	57
4.4.1 Espectrofotometría UV-vis .....	57
4.4.2 Cromatografía de líquidos con espectrometría de masas (HPLC-ESI-MS/MS).....	58
4.4.4 Determinación de la mineralización de ciprofloxacino y sulfametoxazol en las muestras de agua.....	62
4.5 Identificación de los sub-productos de degradación generados en las pruebas de fotocatalisis empleando luz UV .....	63
4.6 Determinación de la toxicidad y del poder antibiótico remanente después de fotocatalisis con luz solar simulada .....	64
5. RESULTADOS .....	66
5.1 Caracterización del TiO <sub>2</sub> modificado en superficie con nanopartículas mono y bi-metálicas .....	66
5.1.1 Distribución de tamaño de nanopartículas metálicas medida por microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	66
5.1.2 Análisis elemental por espectroscopia de energía dispersa (EDS).....	68
5.1.3 Determinación de energía de banda prohibida (Band gap) mediante espectroscopia UV-vis por reflectancia difusa .....	71
5.1.4 Determinación de área específica.....	75
5.2.1 Pruebas de actividad catalítica en la degradación de ciprofloxacino activado por luz UV .....	76
5.2.1.1 Degradación medida por espectrofotometría UV.....	77
5.2.1.2 Degradación medida por HPLC-MS/MS .....	82
5.2.1.3 Mineralización medida mediante carbono orgánico total .....	86
5.2.2 Pruebas de actividad catalítica en la degradación de sulfametoxazol activado por luz UV .....	90
5.2.2.1 Degradación medida por espectrofotometría UV.....	90
5.2.2.2 Degradación medida por HPLC-MS/MS .....	94
5.2.2.3 Mineralización medida mediante carbono orgánico total .....	99
5.3 Pruebas de actividad catalítica mediante luz solar simulada .....	102
5.3.1 Pruebas de actividad catalítica en la degradación de ciprofloxacino activado por luz solar simulada.....	102
5.3.1.1 Degradación medida por HPLC-MS/MS .....	102

5.3.1.2 Mineralización medida mediante carbono orgánico total .....	104
5.3.2 Pruebas de actividad catalítica en la degradación de sulfametoxazol activado por luz solar simulada.....	106
5.3.2.1 Degradación medida por HPLC-MS/MS .....	106
5.3.2.2 Mineralización medida mediante carbono orgánico total .....	107
5.4 Identificación de los sub-productos de degradación generados en las pruebas de fotocatalisis empleando luz UV .....	109
5.5.1 Determinación de la toxicidad .....	115
5.5.1 Determinación de poder antibiótico remanente .....	117
6. CONCLUSIONES.....	121
7. REFERENCIAS .....	123
8. ANEXOS .....	136
8.1 ANEXO 1 Síntesis de TiO <sub>2</sub> .....	136
8.2 ANEXO 2 Cálculos para la síntesis de catalizadores mono-metálicos.....	137
8.3 ANEXO 3 Cálculos para la síntesis de catalizadores bi-metálicos.....	141
8.4 ANEXO 4 Curvas de calibración UV .....	145

## RESUMEN

En la mayoría de los casos, el tratamiento de aguas residuales resulta ineficiente para la remoción de compuestos recalcitrantes; por ello es común que una carga importante de estos compuestos llegue a los ríos, las aguas subterráneas o incluso que queden adsorbidos en los lodos de las plantas de tratamiento de aguas residuales. Estudios previos han mostrado que es posible degradar compuestos recalcitrantes mediante fotocátalisis usando  $\text{TiO}_2$ , sin embargo, para ello se requiere el uso de luz UV, lo que eleva el costo del tratamiento. Este problema podría superarse mediante el depósito de nanopartículas metálicas en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , lo que permitiría realizar la degradación fotocatalítica empleando luz visible, con lo que abatiría enormemente el costo del tratamiento.

El objetivo del presente trabajo fue analizar el efecto que el depósito de nanopartículas mono y bimetalicas de Au, Ag y Cu sobre  $\text{TiO}_2$  tiene en la degradación fotocatalítica de los antibióticos ciprofloxacino y sulfametoxazol en agua pura, utilizando luz UV y luz solar simulada.

Los catalizadores sintetizados se caracterizaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia de energía dispersa (EDS), espectroscopia UV-vis por reflectancia difusa y área específica (BET).

Las pruebas de actividad catalítica realizadas bajo luz UV mostraron que en la degradación y mineralización de ambos antibióticos, los catalizadores modificados con nanopartículas de Cu son altamente eficientes, mejorando significativamente la actividad del  $\text{TiO}_2$  puro. Por otra parte, las pruebas de actividad catalítica realizadas con luz solar simulada mostraron que los catalizadores modificados con nanopartículas de Au tienen mejor actividad catalítica en la degradación de ambos antibióticos, siendo el catalizador con carga de 1.5% de Au, en peso, el que presentó la mejor actividad catalítica. Se encontró que la presencia de un segundo metal no mejora de manera significativa la cinética de degradación, ya sea en condiciones de luz UV o de luz solar simulada.

## **1. INTRODUCCIÓN**

Durante el siglo XIX una importante cantidad de información acerca de la cinética de las reacciones químicas fue producida. Esta información demostró que para una gran cantidad de reacciones existe una relación directa entre la rapidez de reacción y la presencia de un material en el sistema de reacción, el cual permanecía sin cambiar durante todo el proceso. En 1836, Berzelius propuso el concepto de fuerza "catalítica", mediante el cual buscaba dar una explicación al efecto que tenía este material sobre la rapidez de reacción. Aunque el concepto de fuerza catalítica ha sido descartado, se emplea actualmente el término catálisis para describir todos los procesos en los cuales la rapidez de reacción es alterada por la presencia de una sustancia que permanece en el sistema de reacción sin ser alterada químicamente [1].

Las teorías actuales proponen que el catalizador toma parte en la reacción, permitiendo que ésta se lleve a cabo mediante un mecanismo alternativo, el cual requiere una menor energía de activación que la reacción no catalizada. Debido a que la reacción catalizada requiere una menor cantidad de energía de activación, ésta se lleva a cabo en un periodo de tiempo más corto [2]. Existen tres tipos generales de catálisis, de acuerdo con la naturaleza de la especie catalítica: catálisis homogénea, catálisis heterogénea y catálisis enzimática [3].

### **1.1 Introducción a los diferentes tipos de catálisis**

#### **1.1.1 Catálisis enzimática**

Las enzimas son las proteínas responsables de la catálisis de reacciones biológicas que se llevan a cabo dentro de las células. Las enzimas permiten obtener una mayor rapidez de reacción a bajas temperaturas. Además, debido a su estructura tridimensional son catalizadores muy específicos; una enzima solo actúa sobre determinados sustratos dejando al resto del sistema sin afectar [4].

### **1.1.2 Catálisis homogénea**

La catálisis homogénea se lleva a cabo cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en una sola fase, normalmente líquida. La catálisis ácida y básica son los dos tipos de catálisis más comunes en fase líquida.

La catálisis homogénea presenta alta rapidez de reacción, puede llevarse a cabo en condiciones atmosféricas, minimiza la descomposición de productos a temperaturas elevadas además permiten llevar a cabo reacciones selectivas.

### **1.1.3 Catálisis heterogénea**

La catálisis heterogénea se lleva a cabo cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en fases distintas, normalmente el catalizador se encuentra en estado sólido. La catálisis heterogénea es la más importante a nivel industrial, debido a que el catalizador puede ser recuperado y reusado de manera sencilla.

La catálisis heterogénea sobre un catalizador sólido consiste en la siguiente secuencia de pasos [1]:

- Transporte de los reactivos del fluido global a la interfase fluido-sólido.
- Transporte de los reactivos en el interior de la partícula (únicamente si se trata de una partícula porosa).
- Adsorción de los reactivos en sitios internos de la partícula catalítica.
- Reacción química de los reactivos adsorbidos formando productos adsorbidos
- Desorción de los productos adsorbidos
- Transporte de los productos de los sitios internos a la superficie externa de la partícula del catalizador.
- Transporte de los productos de la interfase fluido-sólido a la corriente de fluido global.

Un paso fundamental de la catálisis heterogénea es la adsorción del reactivo sobre la superficie del catalizador. Es por ello que muchas veces es importante que el catalizador disponga de una extensa área específica donde los

reactivos puedan adsorberse, por lo que normalmente se emplean sólidos porosos que proporcionan extensas áreas superficiales (interna + externa) por unidad de masa de sólido [5]. Es por ello que las propiedades geométricas de un catalizador (número, tamaño y volumen de los poros) resultan muy importantes en la actividad catalítica.

## **1.2 Características de los catalizadores sólidos**

Generalmente, un catalizador sólido está compuesto por una fase activa, un soporte y un promotor [6-8].

La fase activa tiene la función de acelerar la rapidez de reacción, pueden ser metales de transición, óxidos de metales de transición o sulfuros de metales de transición [6].

El soporte es un material de gran área específica, el cual es distinto a la fase activa y se emplea cuando la fase activa tiene una baja área específica. El soporte tiene la función de dispersar a la fase activa y estabilizarla. Las zeolitas, la alúmina, la sílice y el carbón activado son algunos de los soportes más frecuentemente usados [7].

Los promotores pueden dividirse en dos grupos, los químicos que le dan mayor actividad y selectividad al catalizador, y los estructurales que le dan mayor estabilidad a la unión entre el soporte y fase activa [8].

En 1948 Dowden y colaboradores propusieron que los catalizadores pueden clasificarse de acuerdo con sus propiedades electrónicas como conductores, semiconductores y aislantes [1]. Los catalizadores conductores son catalizadores metálicos y exhiben quimisorción por transferencia de electrones por ejemplo Pt, Au, Ag, Cu, Ni y Fe. Los catalizadores semiconductores son óxidos, tales como NiO, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O y ZnO. Estos catalizadores pueden intercambiar electrones de la banda de valencia, la cual está saturada, hacia la banda de conducción, escasa de electrones, cuando se les suministra suficiente energía.

En los catalizadores no conductores como la sílice, los aluminosilicatos y los fosfatos los electrones no se pueden mover aun a temperaturas elevadas, por lo que su funcionamiento no puede explicarse mediante la movilidad de electrones. Estos catalizadores funcionan como un ácido fuerte, su actividad en muchas de las reacciones que catalizan se debe a la formación de carbocationes en los centros ácidos de la superficie.

### **1.3 Catalizadores comúnmente empleados**

Los catalizadores heterogéneos son los más ampliamente empleados a nivel industrial [9-11]. En la mayoría de los casos, estos materiales están presentes en al menos una etapa de la síntesis de productos químicos. Uno de los principales usos de los catalizadores heterogéneos es en la refinación de hidrocarburos, en donde se emplean hasta un 25% de los catalizadores totales en el mercado para diferentes subprocesos [12]:

Craqueo: Se emplean zeolitas ácidas como catalizadores.

Hidrocraqueo: Se usan como catalizadores Ni-Mo, Ni-W, Pt-Pd y soportes ácidos como la alúmina y la zeolita

Reformación: Los catalizadores usados son Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Isomerización: Se emplea Pt en un soporte ácido.

Otro de los usos más importantes de los catalizadores heterogéneos es en la protección ambiental. Éstos se emplean en la reducción de emisiones de óxidos de nitrógeno, en la eliminación de nitrógeno y azufre en la producción de combustibles y en el control de compuestos orgánicos volátiles, siendo el Pt, Pd y Rh los catalizadores más empleados. El TiO<sub>2</sub> es el catalizador más empleado en la oxidación de moléculas orgánicas en el agua mediante procesos fotocatalíticos [13].

## 1.4 Fotólisis y fotocatalisis

### 1.4.1 Fotólisis

Cuando hablamos de fotólisis, nos referimos al proceso de irradiar una molécula con luz visible o ultravioleta para originar una transición electrónica en la misma, la cual es originada por la absorción de un cuanto de energía. El proceso continúa por la excitación de un electrón desde su estado fundamental a otro de más elevada energía, siempre y cuando la energía suministrada mediante la irradiación sea la suficiente para llevar el electrón de un orbital a otro. La reacción de fotólisis básicamente consiste en la ruptura de uno o varios enlaces de la molécula catalizada mediante energía lumínica [14, 15].

Para iniciar una reacción fotoquímica es necesario que la molécula orgánica absorba un fotón y la consecuente conversión de dicha molécula a un estado electrónicamente excitado, es decir una configuración con una mayor energía potencial que la configuración en estado basal. Para ello, es necesario que la molécula absorba luz en longitudes de onda en la región del espectro UV-vis, es decir deben absorber luz entre 200 nm y 800 nm debido a que en 800 nm se obtiene la mínima energía para llevar a cabo la excitación electrónica. En las moléculas orgánicas, la absorción de luz en estas longitudes de onda se debe a la presencia de un grupo cromóforo. La cantidad de radiación UV que una molécula puede absorber está directamente relacionada con su estructura molecular; y casi todas las moléculas orgánicas que absorben luz correspondientes al UV-visible son moléculas que presentan enlaces dobles en su estructura [16, 17].

Posteriormente a la absorción, uno de los electrones de los orbitales de baja energía (orbital de enlace) es llevado a un orbital de alta energía (orbital de antienlace). Es decir, se excita al electrón y la molécula adquiere propiedades electrónicas distintas a las del estado basal. El electrón excitado puede volver a su estado basal liberando el exceso de energía a) en forma de calor a las moléculas que se encuentran en los alrededores, b) como luz visible o luz ultravioleta (con una menor energía que la del fotón absorbido), esto se conoce como fluorescencia; c) también puede ocurrir una reacción química; aunque



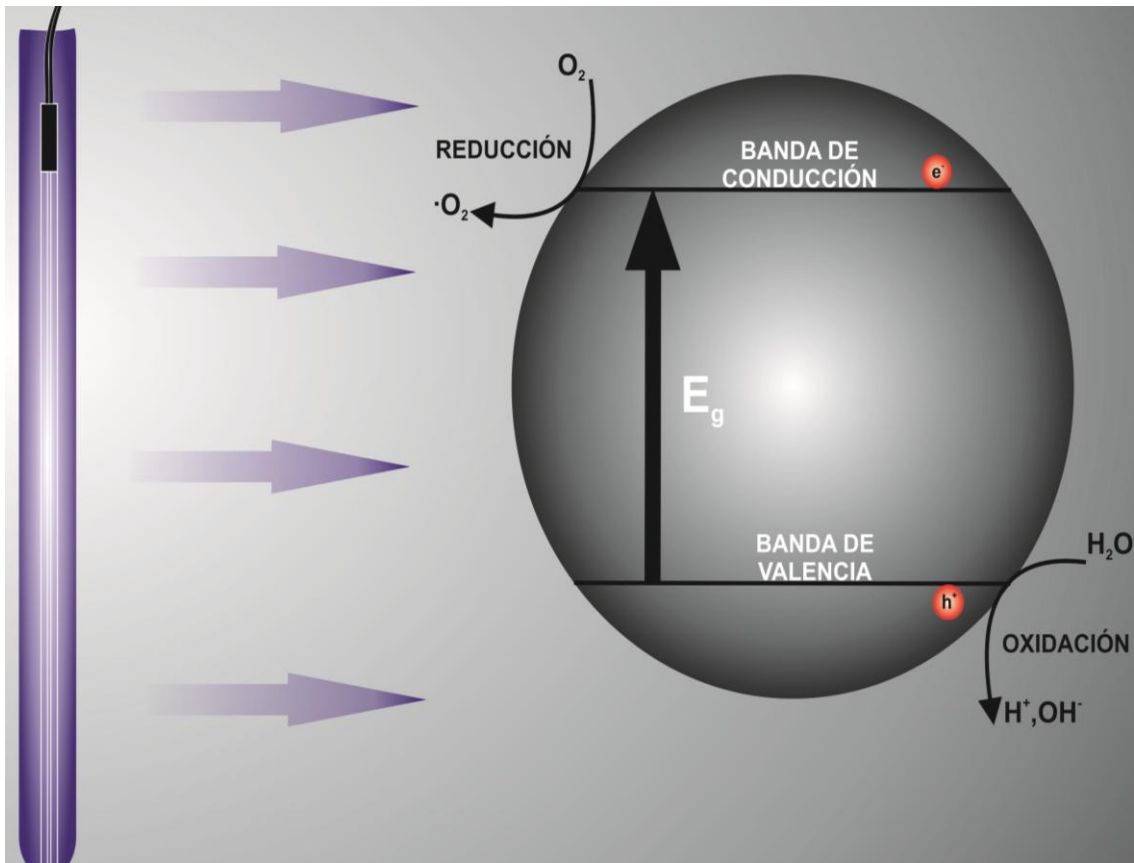
normalmente esta es muy lenta por lo que normalmente los procesos a) y b) son los predominantes [18].

La fotólisis puede llevarse a cabo de manera directa o indirecta. Para que se lleve a cabo la fotólisis directa es necesario que la molécula absorba luz con la energía suficiente para que se genere la ruptura de sus enlaces químicos. La fotólisis indirecta se lleva a cabo cuando la molécula no absorbe luz, sin embargo se encuentra en el mismo sistema otra molécula que sí absorbe luz y puede transferir la energía, electrones o protones para llevar a cabo la fotólisis. Uno de los casos más comunes de la fotólisis indirecta en un sistema acuoso es la formación de radicales libres [18].

#### **1.4.2 Fotocatálisis heterogénea empleando semiconductores**

Este es el proceso catalítico en el cual se ve involucrado la generación de pares electrón-hueco en la superficie de un semiconductor que es irradiado con una longitud de onda apropiada (la onda electromagnética deberá poseer la energía " $E_g$ ", suficiente para llevar al electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, es decir "*band gap*").

En la fotocatálisis oxidativa, los huecos pueden oxidar a las moléculas adsorbidas en la superficie del fotocatalizador de manera directa o a través de la formación de radicales hidroxilo activados ( $\text{OH}\cdot$ ). Los electrones presentes en la banda de conducción son atrapados por una especie oxidante, tales como el oxígeno disuelto el cual puede interaccionar con los electrones para formar un radical superóxido  $\text{O}_2^{\cdot-}$  (ver Figura 1.1). Al reaccionar con el agua, el radical superóxido permite la formación de más radicales  $\text{OH}\cdot$ .



**Fig. 1.1 Proceso fotocatalítico empleando un semiconductor**

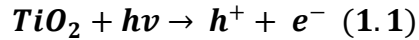
En las reacciones de fotocatalisis heterogéneas se ven involucradas las siguientes etapas:

- Adsorción de reactivos en la superficie del semiconductor.
- Reacciones redox superficiales fotoactivadas.
- Desorción de productos.

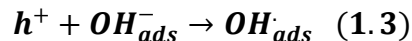
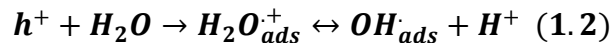
#### 1.4.2.1 Mecanismo de proceso fotocatalítico

En términos generales, las reacciones de fotocatalisis en donde se usan semiconductores constan de los siguientes pasos [19]: La energía recibida en el fotocatalizador excita a un electrón en la banda de valencia y éste migra hacia la banda de conducción. La cantidad de energía requerida para esta excitación depende del tipo de semiconductor, en el caso de  $TiO_2$  esta energía es de 3.2 eV

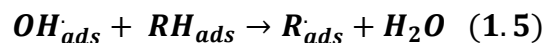
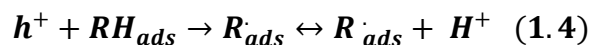
(anatasa). Debido a la migración del electrón se produce un hueco en la banda de valencia y un electrón en estado excitado en la banda de conducción, de acuerdo con la Ecuación 1.1.



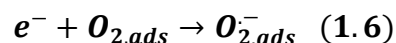
Tomando en cuenta la energía de la banda de conducción y la banda de valencia en el TiO<sub>2</sub> (anatasa), un electrón que haya logrado migrar a la banda de conducción ( $E_{\text{reducción}} = -0.2\text{V}$ ) tendrá un potencial de oxidación moderado, mientras que el hueco formado ( $E_{\text{oxidación}} = 2.9\text{V}$ ) será fuertemente oxidante. El hueco producido permite la oxidación de la molécula de agua para la formación de radicales OH<sup>•</sup>, permitiendo de manera indirecta la oxidación de las moléculas orgánicas contenidas en el agua, por ejemplo el contaminante de interés, como se observa en las Ecuaciones 1.2 y 1.3, donde h<sup>+</sup> es el hueco y R representa a la molécula orgánica por degradar.

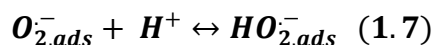


Otra posibilidad es la oxidación de manera directa de la molécula orgánica (o alguna especie formada durante el proceso oxidativo) mediante su adsorción en la superficie del catalizador y la formación de un radical, el cual permite continuar con el proceso oxidativo mediante un mecanismo de radicales libres, tal y como se muestra en las Ecuaciones 1.4 y 1.5.



De acuerdo con su potencial de reducción, el electrón en la banda de conducción puede ser capturado por el oxígeno disuelto, formando un radical superóxido, el cual permite la formación de radicales OH<sup>•</sup>, tal y como se muestra en las Ecuaciones 1.6 a 1.9.





## 1.5 Óxido de titanio como fotocatalizador

El titanio fue descubierto en 1791 por el químico inglés William Gregor como óxido de titanio y cuatro años después de manera independiente por el alemán Martín Heinrich Klaproth, quien le dio el nombre en honor a los titanes [20].

El óxido de titanio es un material ampliamente utilizado como pintura, además en la industria cosmética como protector de rayos UV, debido a su baja toxicidad y a su bajo costo de producción. Así mismo ha sido usado como catalizador de la reacción de oxidación de CO en motores de combustión interna y como fotocatalizador para reacciones de degradación de compuestos orgánicos e inorgánicos en agua [21-23].

### 1.5.1 Fases cristalográficas

El óxido de titanio está presente en la naturaleza en cuatro diferentes formas alotrópicas: estado amorfo, rutilo, anatasa y brookita. La brookita es el alótropo que menos actividad fotocatalítica presenta [24], mientras que la anatasa y rutilo son los que tienen mayor actividad fotocatalítica [25]; por ello éstas son ampliamente usadas. La anatasa siempre ha presentado mejor actividad catalítica en diferentes medios de reacción en los cuales se encuentra presente  $O_2$  y otras especies oxidantes [26, 27]. No obstante, el rutilo presenta actividad catalítica similar a la anatasa cuando en el sistema de reacción se encuentran especies oxidantes como  $Ag^+$  o  $H_2O_2$  [28]. Este comportamiento ha sido atribuido a las diferencias en las posiciones de la banda de conducción de las formas alotrópicas [26]. Se ha encontrado que la actividad catalítica aumenta debido a la presencia de grupos  $OH^-$  en la superficie del catalizador. La anatasa, al ser obtenida mediante un tratamiento térmico a una temperatura más baja que el rutilo, tiende a perder en menor proporción la presencia de este grupo funcional; aunque esto depende del método de síntesis [29]. Además, se ha encontrado que el rutilo es

menos eficiente para formar el par hueco-electrón, además de ser menos eficiente en la adsorción de oxígeno comparado con la anatasa, la cual puede absorber oxígeno en forma de iones  $O^-$  (principalmente en reacciones en estado gas) y  $O_2$  para reacciones en estado líquido [30]. Se ha determinado que una relación 80% de anatasa y 20% de rutilo presenta una mejor actividad fotocatalítica que la anatasa en un medio acuoso; esta mezcla se usa comercialmente y es conocida como Evonik P25 [31].

Las propiedades catalíticas del óxido de titanio han sido ampliamente estudiadas, a partir de que en 1972 Honda y Fujishima descubrieron que el agua puede ser descompuesta mediante fotocatálisis empleando  $TiO_2$  como catalizador [20]. El  $TiO_2$  es un material semiconductor que permite llevar a cabo reacciones fotocatalíticas, sin embargo presenta el inconveniente de necesitar al menos 3.2 eV (anatasa) para llevar a los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, es decir su "*band gap*" [32]. Esta cantidad de energía es proporcionada mediante radiación UV. En los últimos años se ha hecho énfasis en el estudio de la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos en aire contaminado y en aguas. Estos estudios han demostrado que la actividad catalítica y fotocatalíticas del  $TiO_2$  puede ser mejorada mediante el depósito de nanopartículas metálicas de Au, Ag, Cu y Cr en la superficie del catalizador y/o el dopaje del catalizador [33-36].

### **1.5.2 Diferentes modificaciones realizadas al fotocatalizador $TiO_2$**

En 1930 Shwab y Shultes realizaron los primeros estudios acerca de la modificación de las propiedades catalíticas de un semiconductor por el depósito de nanopartículas metálicas bien dispersas en su superficie [37]. En 1987 Haruta *et al.* [38] desarrollaron un método de co-precipitación para realizar el depósito de nanopartículas de Au sobre óxidos metálicos. Los autores encontraron que con el nuevo método de síntesis se obtuvieron partículas de Au de aproximadamente 5 nm. Los catalizadores sintetizados mediante co-precipitación resultaron ser mucho más activos que los catalizadores sintetizados mediante el método de impregnación. Los autores también encontraron que los catalizadores sintetizados

por co-precipitación eran más estables y además, para el caso particular de la reacción de oxidación de CO, presentaron actividades muy altas a bajas temperaturas [38]. Es a partir de estos descubrimientos que se han llevado a cabo diversas investigaciones con el fin de desarrollar nuevos catalizadores y comprender el funcionamiento de éstos.

El dióxido de titanio es el fotocatalizador más estudiado en la reacción de oxidación de CO debido a que presenta grandes ventajas tales como una alta actividad catalítica, estabilidad química, bajo costo de producción y relativamente poca toxicidad. No obstante, este catalizador presenta una limitación muy importante, *i.e.* la alta energía de “band gap” de al menos 3.2 eV; esta energía puede ser proporcionada solo por la luz UV. Debido a lo anterior, se requiere realizar modificaciones para que este catalizador pueda ser usado con luz visible; algunas de ellas se presentan a continuación.

**Dopaje.** Consiste en la adición de trazas de algún elemento químico dentro de la red del semiconductor, lo cual favorece la disminución de la energía del *band gap*, así como la separación del par hueco-electrón formado tras la irradiación con longitud de onda apropiada en el catalizador; ello propicia que el hueco permanezca activo por un periodo de tiempo mayor, mejorando la eficiencia del proceso [39].

**Fotosensibilización.** Consiste en la adsorción de complejos de coordinación así como compuestos orgánicos (algunos de ellos colorantes) en la superficie del catalizador [40].

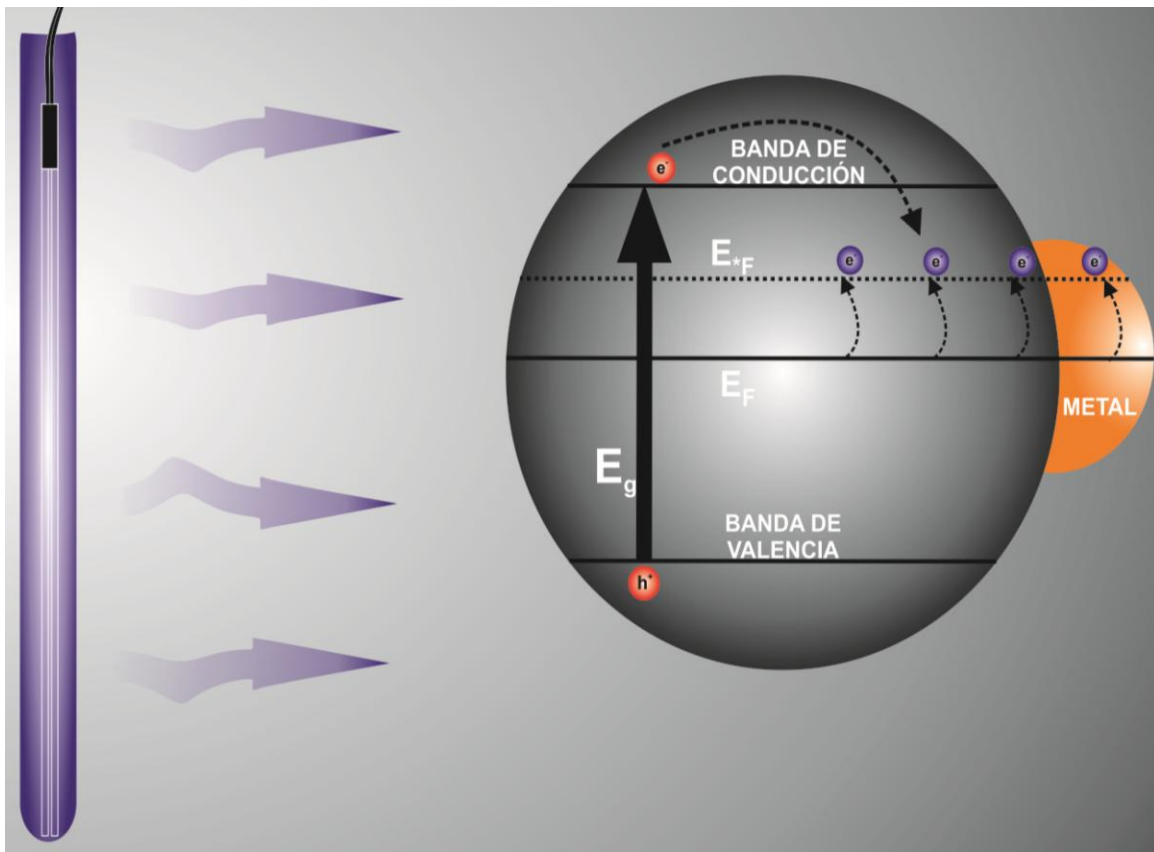
**Catalizadores compuestos.** Es una forma de incrementar la actividad fotocatalítica mediante el acoplamiento de un fotocatalizador no óxido y uno óxido, lo cual mejora la separación de cargas y al mismo tiempo amplía el espectro de absorción [41].

**Modificación en superficie con nanopartículas metálicas.** Consiste en depositar partículas metálicas en la superficie del catalizador. Para ello, existen diversos métodos como: la impregnación, la co-precipitación, el depósito-

precipitación, la adsorción iónica, el depósito de coloides y el depósito fotoquímico. Estudios de fotoactividad de  $\text{Ag/TiO}_2$  demuestran que el efecto que tiene el depósito de partículas en la superficie del fotocatalizador es el de atraer a los electrones de la banda de conducción previniendo una recombinación del par hueco-electrón [42].

### 1.5.2.1 Efecto de la modificación en superficie con nanopartículas metálicas.

El depósito de metales de transición, tales como Pt, Rh, Au, Cu y Ag, en la superficie de  $\text{TiO}_2$ , usualmente mejora la actividad catalítica, al actuar estos metales como co-catalizador. El contacto del metal con el semiconductor mejora de manera indirecta el proceso interfacial de transferencia de carga. Esto debido a que las nanopartículas metálicas depositadas en la superficie del catalizador modifican el nivel de Fermi del semiconductor, como se muestra en la Figura 1.2 [43].



**Fig. 1.2 Equilibrio de carga en el nivel de Fermi después de irradiar el semiconductor con luz UV.**

El nivel de Fermi de un sólido es el resultado del principio de exclusión de Pauli, el cual indica que dos electrones no pueden existir en estados energéticos idénticos. Cuando un sólido es llevado a la temperatura de cero absoluto, los electrones se encuentran en los niveles más bajos de energía disponibles, constituyendo el mar de Fermi. El nivel más alto del mar de Fermi es llamado energía de Fermi o nivel de Fermi; en los metales y semiconductores el nivel de Fermi se encuentra entre la banda de conducción y la de valencia. En el cero absoluto, ningún electrón puede ocupar niveles de energía más allá del nivel de Fermi, mientras que a temperaturas mayores del cero absoluto el nivel de Fermi permite determinar la probabilidad que un electrón se encuentre en un determinado estado de energía [44]. La probabilidad de que un estado energético se encuentre lleno está dada por la Ecuación 1.10:

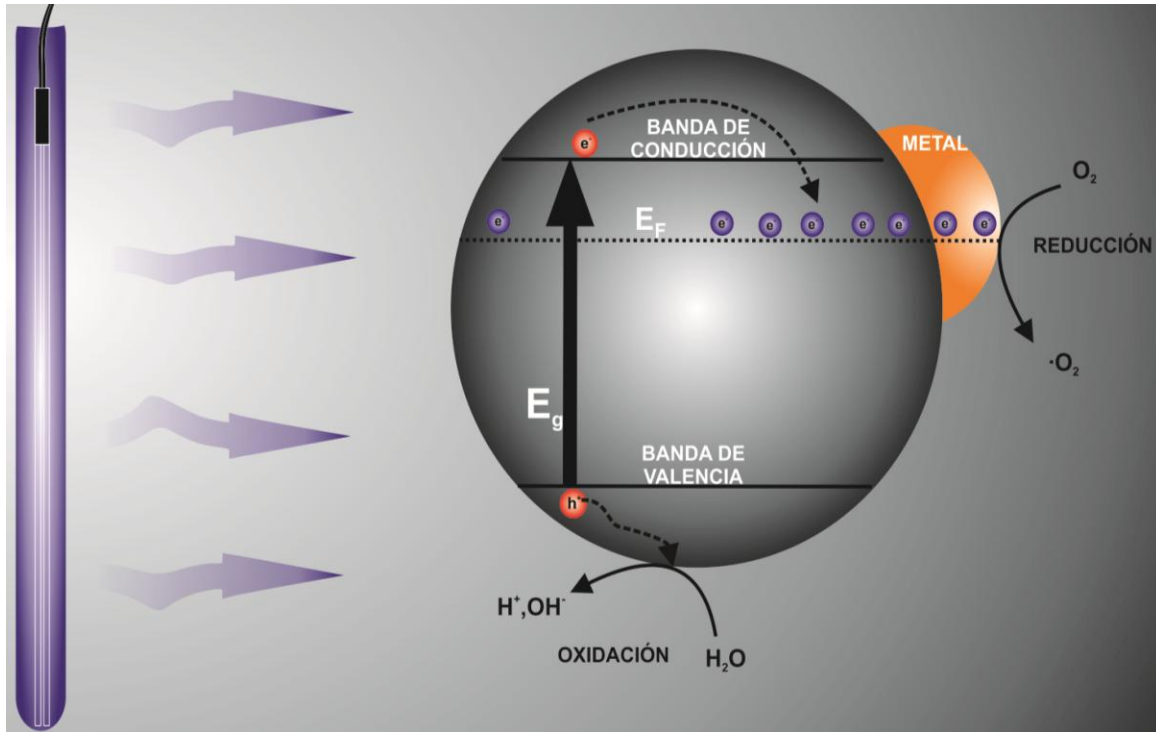
$$f_0(E) = \frac{1}{e^{(E-E_f)/k_B T} + 1} \quad (1.10)$$

En donde E es un estado de energía,  $E_f$  es la energía de Fermi y T es la temperatura,  $k_B$  es la constante de Boltzman. Como se puede observar en la ecuación, a medida que la temperatura aumenta la probabilidad de que existan electrones con una mayor energía de Fermi aumenta [45].

La actividad fotocatalítica en los semiconductores modificados en superficie se ve mejorada debido a que los electrones después de haber sido foto-excitados migran al metal donde quedan atrapados, inhibiendo la recombinación del par hueco-electrón. El hueco foto formado en la banda de valencia usualmente queda libre para migrar a la superficie del catalizador, permitiendo que la degradación oxidativa del compuesto orgánico se lleve a cabo. Lo anterior se debe a que el cambio en el nivel de Fermi disminuye la diferencia de potencial entre el nivel de Fermi y la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ , lo cual facilita la acumulación de electrones en las nanopartículas del metal y eleva el nivel de Fermi muy cerca de la banda de conducción del semiconductor. Ello implica que tanto el nivel de Fermi del metal como el del semiconductor llegan a un nuevo estado de equilibrio, como se muestra en la Figura 1.2, al mismo tiempo que los huecos formados por foto-



excitación de electrones migran a la superficie del  $\text{TiO}_2$ , reaccionando con las moléculas orgánicas presentes en la fase acuosa, tal y como se muestra en la Figura 1.3 [41, 43, 46-48].



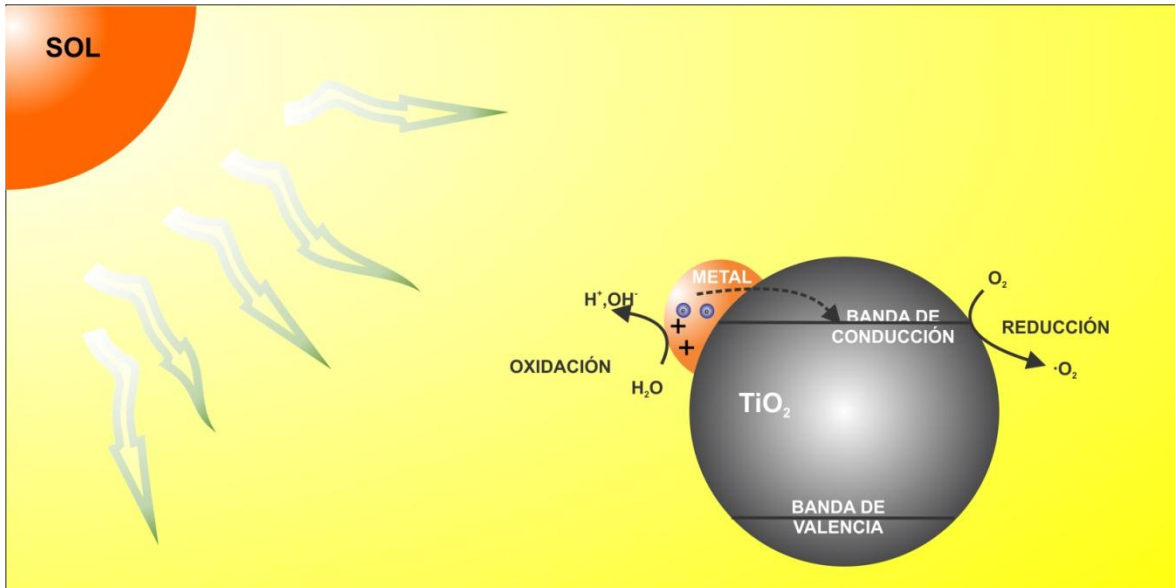
**Fig. 1.3 Proceso fotocatalítico empleando un semiconductor con depósito de nanopartículas en superficie**

### 1.5.2.2 Mejora en la eficiencia fotocatalítica debido al efecto de resonancia plasmónica en superficie

Diversos estudios han demostrado que la modificación en superficie de  $\text{TiO}_2$  con nanopartículas metálicas permite realizar procesos fotocatalíticos activados con luz solar, esto es debido al efecto de resonancia de plasmón superficial (RPS) [42].

El efecto de resonancia de plasmón superficial se define como los movimientos colectivos de conducción de electrones foto-inducidos en la banda de conducción de las nanopartículas de metales nobles. Cuando se usan longitudes de onda correspondientes a la banda del plasmón, las nanopartículas metálicas absorben fotones e inyectan los electrones a la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ ,

generando en la nanopartícula metálica un sitio oxidante y en la banda de conducción del semiconductor un sitio reductor, como se observa en la Figura 1.4. Esto permite la degradación fotocatalítica de la molécula orgánica.



**Fig. 1.4 Separación de cargas foto-inducida debido al efecto de resonancia plasmónica superficial en una nanopartícula metálica depositada sobre  $\text{TiO}_2$ .**

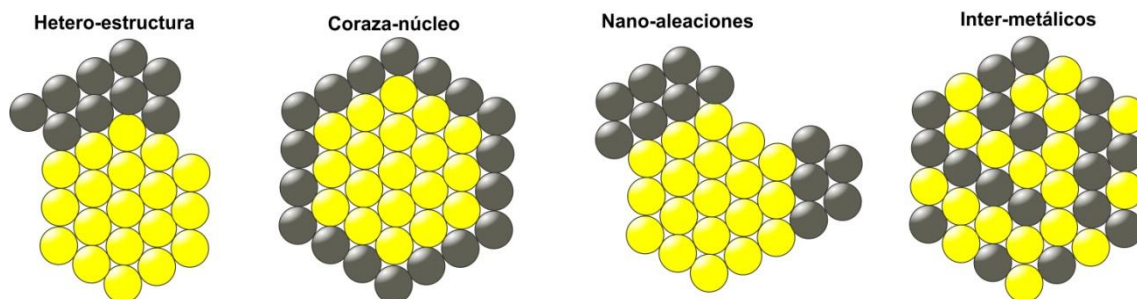
La longitud de onda de la resonancia depende fuertemente del tipo y tamaño de nanopartículas, la distancia interpartícula así como de las propiedades dieléctricas del medio que rodea a las nanopartículas [47].

La presencia de nanopartículas metálicas en la superficie del  $\text{TiO}_2$  ayudan a evitar la recombinación del par hueco-electrón debido a que la combinación del metal con un semiconductor dan lugar a un efecto conocido como la barrera de Schottky. La formación de esta barrera ocasiona que el par metal-semiconductor funcione como una trampa de electrones que incrementa la eficiencia del fotocatalizador en el espectro de luz visible. El incremento en la eficiencia del catalizador se debe a que los electrones foto-generados migran al nivel de Fermi de la nanopartícula, al mismo tiempo que la formación de la barrera de Schottky impide la migración de los electrones en forma inversa, inhibiendo la recombinación del par hueco-electrón [49].

### 1.5.3 Efecto del depósito de nanopartículas bi-metálicas en superficie del $\text{TiO}_2$

Se ha observado que la presencia de un segundo metal en las nanopartículas metálicas puede afectar significativamente el comportamiento catalítico del  $\text{Au/TiO}_2$ . Por ejemplo, se han observado mejoras significativas en la dispersión de nanopartículas de Au en la presencia de Mo; además, la presencia de nanopartículas de Pt previene la sinterización de Au en la superficie del catalizador en sistemas bi-metálicos [50].

Los catalizadores bi-metálicos pueden presentar diferentes estructuras, de acuerdo a las propiedades del metal, la interacción metal-soporte, las condiciones de síntesis, entre otros factores. Las estructuras que adoptan los sistemas bi-metálicos pueden clasificarse como: a) hetero-estructuras, b) estructuras de coraza-núcleo, c) nano-aleaciones y d) inter-metálicos, tal y como se muestra en la Figura 1.5.



**Fig.1.5 Diferentes estructuras de catalizadores bi-metálicos**

Los principales efectos que pueden tener sobre la actividad catalítica la interacción de dos o más metales se dividen en fenómenos de superficie y fenómenos estructurales.

Los fenómenos de superficie se clasifican en efectos geométricos y en efectos electrónicos. Los efectos geométricos se deben a la reducción de área específica del metal principal (el de mayor carga metálica), debido al área que ocupa el depósito de un segundo metal. Los efectos electrónicos se deben a la diferente afinidad electrónica entre los dos metales, por lo que el metal principal

puede sufrir aumento o disminución en su densidad electrónica en los casos en que el segundo metal depositado tenga mayor o menor afinidad electrónica, respectivamente. Lo anterior tiene como consecuencia una variación en la adsorción de los reactivos y por ello existirá variación en la selectividad y la actividad catalítica.

Los fenómenos estructurales producen una mayor estabilidad de la nanopartícula metálica en su conjunto, ya que previenen la sinterización e incrementan la dispersión y la interacción con el soporte. En algunos estudios se reporta que el uso de un segundo metal en las nanopartículas puede aumentar la resistencia al envenenamiento del catalizador por oxidación o sulfuración [51-54].

#### **1.5.4 Métodos de preparación de catalizadores**

En los fotocatalizadores, el tamaño de nanopartícula, su geometría, así como su dispersión resultan muy importantes. La actividad catalítica es muy sensible respecto a estas características, debido a que a partir de ellas se presentan alteraciones en las propiedades estructurales, electromagnéticas, electrónicas, termodinámicas y químicas del catalizador. La síntesis de los nanocatalizadores implica un control riguroso en el método de preparación para obtener de esta manera el tamaño y características deseadas [55].

Los métodos de preparación de nanopartículas pueden dividirse en dos grandes categorías "los de arriba hacia abajo" y "los de abajo hacia arriba" [56]. En la primera categoría se presenta la división de sólidos en partículas más pequeñas, en esta categoría se incluyen métodos como evaporación térmica, el depósito químico en fase vapor, la preparación de *clusters* gaseosos y la implantación de iones. Es necesario tener en cuenta que la síntesis de nanopartículas usando estos métodos resulta ser muy costoso, por tal razón es más común el uso de los métodos "de abajo hacia arriba". Dentro de esta categoría, los más empleados son los métodos químicos como:

**Método coloidal.** Este método consiste en la dilución de una sal del precursor metálico, un reductor y un estabilizante en la fase continua normalmente

líquida. El tamaño promedio y forma de las nanopartículas pueden ser controladas mediante la variación de la concentración de los reactivos [57].

**Reducción fotoquímica y radioquímica.** Este método se fundamenta en la obtención de nanopartículas metálicas, modificando el sistema químico por medio del uso de reductores fuertes. Estas técnicas varían en la cantidad de energía suministrada; en el caso de la reducción fotoquímica se aplican energías menores a 60 eV, mientras que en la radioquímica se suministran energías aproximadamente de 100 eV. Estos métodos tienen la ventaja de ser muy reproducibles, no generan impurezas, además de que el tamaño y distribución de partícula suele ser muy uniforme [58].

**Irradiación con microondas.** Este método se fundamenta en la acción de las microondas como campos eléctricos de alta frecuencia, lo que les permite calentar cualquier material que contenga cargas eléctricas como solventes polares o iones en el sólido. El calentamiento de materiales asistido por microondas permite la rápida síntesis de nanopartículas de tamaño homogéneo y altamente activas [59].

**Síntesis asistida por dendrímeros.** El método se basa en el empleo de dendrímeros, los cuales son moléculas que tienden a ramificarse repetidamente hasta que el impedimento físico de haber formado una estructura hueca los detiene [60]. Estos dendrímeros actúan como nano-reactores en donde se lleva a cabo la síntesis de nanopartículas de forma y tamaño apropiados [59].

**Síntesis por método solvotermal.** Este método de síntesis se basa en la disolución de un precursor metálico en un solvente líquido, en un recipiente cerrado, el cual es calentado por arriba de su punto de ebullición, evitando su cambio de estado mediante presión. La síntesis del material se lleva a cabo en la matriz del fluido súper crítico. Una de las características principales es que normalmente los reactivos son poco solubles en el solvente empleado (normalmente agua), por lo que al elevar la temperatura permite una mejor disolución de los componentes del sistema [61].

**Sol-gel.** El método sol gel es uno de los métodos más sencillos en la preparación de nanomateriales, normalmente óxidos metálicos (como el  $\text{TiO}_2$ ), ya que permite trabajar en bajas temperaturas. Este método consiste en la reacción de una solución que tiene como precursor un alcóxido o cloruro metálico, el cual sufre diversas reacciones de policondensación e hidrólisis. Esta reacción es llevada a cabo empleando un alcohol como disolvente para líquidos inmiscibles, formando una red polimérica la cual se encuentra hinchada de disolvente, es decir el gel, el cual es posteriormente deshidratado y tratado térmicamente [62].

#### **1.5.4.1 Preparación de fotocatalizadores con nanopartículas mono-metálicas en superficie**

El depósito de nanopartículas altamente dispersas sobre un óxido metálico es termodinámicamente meta-estable, debido a su gran área específica, con el tiempo las nanopartículas tienden a formar nuevamente grandes conglomerados mediante el proceso de maduración de Ostwald [56]. Los métodos más empleados para el depósito de nanopartículas sobre óxidos metálicos son [56, 60, 63]:

**Impregnación.** Es un método en el cual la solución del precursor de nanopartículas metálicas es puesta en contacto con el soporte. Existen dos tipos de impregnación: a humedad incipiente e impregnación húmeda. En la impregnación a humedad incipiente, el volumen del líquido de la solución en la que se encuentra el precursor es suficiente para llenar los poros del soporte. En la impregnación húmeda, el soporte es sumergido en una solución que contiene al precursor; el volumen de esta solución se encuentra en exceso respecto al volumen de poros del catalizador. En ambos métodos de impregnación, el precursor de las nanopartículas metálicas entra en contacto con la superficie del soporte: El exceso de solvente al final del procedimiento se elimina mediante evaporación; luego, el material obtenido se somete a tratamiento térmico en una atmósfera reductora u oxidante, de acuerdo al estado de oxidación con el que se desee obtener las nanopartículas [64].

**Adsorción iónica.** Los iones metálicos se adsorben en la superficie del óxido metálico mediante la interacción con los grupos superficiales del soporte. El

depósito de los cationes metálicos se da cuando estos interactúan con los grupos superficiales del catalizador cargados negativamente ( $O^-$ ); ello ocurre cuando el pH de la solución se encuentra por arriba del punto isoeléctrico del soporte. La adsorción de aniones se da cuando la superficie del catalizador se encuentra cargada positivamente ( $OH_2^+$ ); es decir cuando el pH de la solución es menor al punto isoeléctrico del soporte.

**Co-precipitación.** Este método consiste en la precipitación simultánea de los precursores del soporte, así como de las nanopartículas metálicas en solución acuosa. El método es fácil de llevar a cabo, además de que permite obtener nanopartículas menores a 10 nm; sin embargo, puede ocurrir que las nanopartículas metálicas queden incrustadas en la red del soporte [65].

**Depósito-precipitación.** Este método permite la adición de un óxido hidratado del precursor sobre la superficie del soporte debido al incremento gradual en el pH de la solución en la cual se encuentra el soporte. Los agentes basificantes más empleados son NaOH y KOH. En el año 2002 Zanella, *et. al.* [63], propusieron el uso de urea como agente basificante para el depósito de nanopartículas de Au sobre  $TiO_2$ . Al aumentar la temperatura del sistema por arriba de los  $60^\circ C$ , la urea se descompone gradualmente liberando iones  $OH^-$  que incrementan paulatinamente el pH del sistema, lo que permite obtener tamaños de partícula pequeños, además depósitos de prácticamente cien por ciento de la carga nominal [63, 66]. El método depósito-precipitación tiene la ventaja de ser sencillo, sin embargo, no todos los óxidos metálicos son aptos para ser empleados como soporte. El requisito principal del soporte para emplear este método es tener un punto de carga cero<sup>1</sup> superior a 4 [67].

#### **1.5.4.2 Métodos de preparación de catalizadores bi-metálicos Au - M**

La preparación de catalizadores bi-metálicos resulta una tarea compleja, debido a las características que debe tener un catalizador bi-metálico. Como se ha visto, para que los catalizadores presenten alta actividad catalítica es necesario que las nanopartículas metálicas sean pequeñas. Los precursores metálicos

---

<sup>1</sup> El punto de carga cero es el valor de pH al cual la carga neta del sólido es cero.

deberán tener movilidad durante la síntesis o el tratamiento térmico, permitiéndoles migrar sobre el soporte, y además deberán interactuar entre sí formando nanopartículas bi-metálicas.

Los métodos de preparación de catalizadores bi-metálicos que contienen oro se dividen en tres clases: a) los que no involucran interacción entre los dos metales en solución; b) los que involucran una secuencia de reacciones en superficie para crear estas interacciones; c) aquellos en los cuales se emplean precursores bi-metálicos. En el presente trabajo se empleó un método en el cual no existe interacción entre los metales en solución [65].

Algunos de los métodos más empleados, los cuales no involucran interacción entre los dos metales en solución son los siguientes:

**Co-impregnación.** Es uno de los métodos más simples y más ampliamente usados. La impregnación se realiza mediante el uso de una solución la cual contiene precursores de ambos metales. Es importante notar que cuando se emplean precursores de nanopartículas metálicas que contengan el ion cloruro existe el riesgo de sinterización no controlada durante el tratamiento térmico [65, 68].

**Co-adsorción iónica.** Este método se rige bajo el mismo principio que la adsorción iónica, es decir los precursores iónicos se adsorben en la superficie del soporte mediante cargas electrostáticas debido al pH de la solución y al punto isoeléctrico del soporte [65].

**Co-depósito-precipitación.** En este método se adiciona al soporte una solución en la cual se encuentran ambos precursores metálicos, el pH de la suspensión se aumenta paulatinamente mediante la adición de un agente basificante [69].

**Depósito-precipitación secuencial.** Este método consiste en el depósito por etapas de precursores de las nanopartículas metálicas, en la primera etapa se realiza el depósito del primer precursor metálico, este procedimiento se realiza de



manera similar que el depósito-precipitación de partículas mono-metálicas. En la segunda etapa se realiza el depósito del segundo precursor metálico; posteriormente el material es tratado térmicamente para formar las nanopartículas bi-metálicas.[70]

El depósito secuencial posibilita que un mismo catalizador posea diferentes características debido al arreglo atómico de los metales en la superficie del óxido metálico y dependiendo de las condiciones de síntesis. Por ejemplo, si la síntesis se realiza en fase húmeda o seca, si se realiza o no tratamiento térmico al catalizador obtenido en la primera etapa, también cuando cambia el orden del depósito de nanopartículas metálicas; es decir, si el metal de mayor carga se deposita en la primera o en la segunda etapa. Estas variaciones producen un cambio significativo en la actividad catalítica y estabilidad de los catalizadores [70, 71].

## **1.6 Técnicas de caracterización de materiales modificados en superficie.**

### **1.6.1 Microscopía Electrónica de Transmisión**

Los primeros microscopios electrónicos presentaron muchas limitaciones para amplificar imágenes, además de una baja resolución, por lo que inicialmente tuvieron muy poca importancia en investigación [72].

Fue hasta 1936 cuando Krauze aplicó técnicas básicas en la preparación de los materiales sometidos a las primeras observaciones en microscopio electrónico. De manera general, el funcionamiento del microscopio electrónico de transmisión consiste en la emisión de un haz de electrones que pasan a través de la muestra. Los electrones, al pasar a través del material se dispersan y son enfocados con un lente objetivo y se amplifican mediante un lente amplificador para finalmente producir la imagen deseada [73]. La microscopía electrónica de transmisión es una técnica muy empleada en el análisis del tamaño de partícula y la estructura del material; una de las principales ventajas que presenta esta técnica de caracterización es la posibilidad de observar una a una las nanopartículas, permitiendo de esta forma establecer una distribución de su tamaño. Los

resultados obtenidos del microscopio electrónico de transmisión son presentados mediante micrografías, las cuales pueden ser posteriormente analizadas manualmente o con ayuda de software especializado.

Existen diversas técnicas que pueden ser empleadas en el análisis de materiales, tales como campo oscuro o campo claro, microscopía electrónica de alta resolución, o contraste Z (STEM-HAADF).

En el caso de catalizadores constituidos por dos fases diferentes (*i.e.*, nanopartículas metálicas soportadas en óxidos metálicos) se emplea un análisis de contrastes, el cual depende esencialmente de las características de cada una de las fases, así como de aspectos estructurales del material. Es común encontrar grandes diferencias entre las estructuras metálicas y el soporte, lo cual facilita la identificación de las nanopartículas en las micrografías para lograr con ello la determinación del tamaño medio de las nanopartículas.

### **1.6.2 Difracción de rayos X**

El método de difracción de rayos X permite obtener información acerca de la estructura cristalina del material, determinar el tamaño del cristal, la orientación de los cristales y las dimensiones de la celda unitaria<sup>2</sup>, ello mediante la ley de difracción Bragg [74].

La difracción de rayos X ocurre cuando la longitud de onda de un haz irradiado es comparable con los espacios característicos dentro del objeto que causa la difracción, por lo que para obtener patrones de difracción de capas de átomos debemos emplear longitudes de onda comparables con los espacios entre las capas. La separación entre las capas es de alrededor de 100 fentómetros por lo que debe emplearse radiación electromagnética de esa longitud de onda, es decir rayos X [75].

---

<sup>2</sup> La celda unitaria es la porción más simple en una estructura cristalina, la cual conserva las características principales del material y puede reproducir por traslación a toda la estructura cristalina.

Las mediciones de difracción de rayos X se basan en el fenómeno de interferencia, el cual ocurre cuando dos o más ondas pasan por la misma región del espacio, aumentando o disminuyendo la amplitud de onda. La interferencia constructiva se da cuando dos picos de una onda coinciden con los de otra; si estas ondas corresponden a radiación electromagnética, la amplitud incrementada corresponde a un aumento en la intensidad de la radiación. Por su parte, en la interferencia destructiva, una disminución de la amplitud total de las ondas ocurre cuando los máximos de una onda coinciden con los valles de la otra, teniendo como resultado una disminución en su intensidad. El fenómeno de difracción se genera debido a la interferencia de las ondas cuando existe un material en su trayecto, lo que genera diversos patrones de interferencia debido al fenómeno anteriormente señalado, esto es aprovechado para determinar la estructura cristalina del material.

### **1.6.3 Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para determinar área superficial específica**

Es el método más común para determinar el área superficial específica de un sólido. Éste se basa en la adsorción física de un gas sobre la superficie sólida, generalmente se determina mediante la adsorción de nitrógeno gaseoso a  $-195.8^{\circ}\text{C}$  en un intervalo de presiones menores a 1 atm. En estas condiciones se pueden adsorber varias capas de moléculas sobre la superficie del sólido. Para determinar la cantidad de moléculas adsorbida, es necesario primero determinar la cantidad de moléculas correspondientes a una capa mono-molecular. Para ello se emplea de manera común un sistema de análisis BET, la parte medular del aparato consiste en un sistema de vidrio el cual opera en las condiciones antes mencionadas, para medir el volumen de gas adsorbido. Los datos obtenidos del equipo es una serie de volúmenes de gas adsorbidos para cada una de las presiones empleadas en la cámara de adsorción, estos volúmenes se corrigen a  $0^{\circ}\text{C}$  y 1 atm de presión y el volumen corregido se grafica en función de la presión en mm de Hg. Esta gráfica se conoce como isoterma de adsorción, la cual muestra un incremento rápido del volumen de adsorción a bajas presiones, a presiones intermedias este incremento disminuye. La primera parte de la sección

lineal en la isoterma corresponde a la adsorción de la mono-capa molecular completa; sin embargo, de manera gráfica es complicado determinar este punto, el cual corresponde al volumen de una mono-capa de gas. El método Brunauer-Emmet-Teller utiliza el modelo matemático descrito en la Ecuación 1.11 y aplicado a la adsorción de moléculas en capas múltiples:

$$\frac{p}{v(p_o - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c - 1)p}{c v_m p_o} \quad (1.11)$$

En donde  $v$  es el volumen de gas adsorbido,  $p_o$  es la presión de vapor y  $c$  una constante para cada temperatura y cada sistema gas-sólido. La constante  $c$  se calcula por medio de la Ecuación 1.12:

$$c = e^{\left(\frac{E_1 - E_n}{RT}\right)} \quad (1.12)$$

Donde  $T$  es la temperatura de adsorción,  $R$  es la constante de los gases ideales,  $E_1$  es el calor de adsorción de la primera capa y  $E_n$  es el calor de condensación del gas a la temperatura de adsorción del gas, para la adsorción del gas en capas posteriores.

Con los datos experimentales se realiza una gráfica de  $p/v(p_o - p)$  en función de  $p/p_o$ , la cual deberá ser una línea recta que tendrá como pendiente  $(c-1)/c v_m$  y como ordenada al origen  $1/v_m c$ . La solución simultánea de ambas ecuaciones permite conocer el valor de  $v_m$ .

La obtención del área específica del sólido se obtiene mediante la Ecuación 1.13.

$$S_g = \left(\frac{v_m N_A}{v}\right) \alpha \quad (1.13)$$

Donde  $S_g$  es el área específica en  $m^2/g$ ,  $v_m$  es el volumen de gas adsorbido en la mono-capa,  $v$  es el volumen por mol de gas a condiciones de  $v_m$ ,  $N_A$  es el número de Avogadro y  $\alpha$  corresponde al área específica por molécula [1].

#### **1.6.4 Espectroscopia de energía dispersa (EDS)**

La microscopia electrónica de barrido (SEM) es una técnica de caracterización que proporciona información local, la cual nos permite conocer la composición química y topografía de la muestra, a partir de las señales emitidas por una muestra que ha sido bombardeada con un haz de electrones de alta energía.

La SEM construye imágenes a partir de los electrones detectados. En los materiales analizados mediante SEM ocurren diversos fenómenos debido a la irradiación de electrones sobre éstos. Los fenómenos más importantes son: a) la emisión de electrones secundarios de baja energía; es decir los cuales logran salir de la muestra, por lo que la imagen que forman representan las características superficiales de la muestra y b) la emisión de electrones radio-dispersos, lo cual depende del número atómico promedio de la muestra, esto permite generar imágenes donde las zonas más brillantes corresponden a sitios con mayor número atómico. Otro fenómeno característico es la emisión de fotones de rayos X, la cual depende de los elementos que forman parte de la muestra, su detección y análisis por espectroscopia dispersa permite determinar la composición elemental de la muestra [19].

#### **1.7 Pruebas de actividad fotocatalítica**

Las pruebas de actividad fotocatalítica permiten determinar la eficiencia de un catalizador para una reacción determinada. Estas pruebas se realizan mediante el seguimiento de la concentración del compuesto objetivo en función del tiempo. Estas pruebas incluyen, de ser posible, el seguimiento a los subproductos de reacción cuando estos son conocidos y cuantificables.

El seguimiento de la concentración de los diversos compuestos objetivo se puede llevar a cabo mediante espectroscopia UV-vis o mediante espectrometría de masas. En este trabajo resulta de gran interés determinar el grado de mineralización que se puede alcanzar en el proceso fotocatalítico, por lo que se dio seguimiento a la concentración de carbono orgánico total. Este último método

permite determinar la cantidad de carbono eliminado en forma de CO<sub>2</sub> debido a los procesos de mineralización del carbono.

### **1.8 Contaminantes emergentes**

El hombre, a lo largo de la historia ha aprendido a modificar su entorno a conveniencia. Actualmente, el ser humano posee una extensa cantidad de conocimientos que le permiten sintetizar una gran cantidad de sustancias químicas. En los últimos años, la industria química y la farmacéutica han cobrado un gran auge, debido a que el uso masivo de los productos elaborados por estas, que permiten obtener una mejor calidad de vida.

A finales del siglo pasado se descubrió que las sustancias químicas contenidas en productos de uso común, tales como los medicamentos, los desinfectantes, los conservadores, los productos de higiene personal, los productos de empaque, entre muchos otros. Pueden ser por si mismos un nuevo tipo de contaminantes que constituyen un riesgo potencial para la salud humana [77].

En el ambiente, existen muchos de estos productos en concentraciones que oscilan en un rango de los µg/L. Debido a que hasta hace poco no existía tecnología lo suficientemente sensible para detectar dichas concentraciones, no se había prestado la atención debida en su presencia ambiental. Estos contaminantes constituyen el grupo de los denominados contaminantes emergentes [74, 77-82].

Después de haber sido empleados por los seres humanos, y por animales en el caso de los fármacos, los llamados contaminantes emergentes son comúnmente desechados por medio del agua residual, en donde a su vez pueden sufrir procesos químicos, biológicos o incluso fotolíticos. Esto puede incrementar en algunos casos el riesgo a la salud de las especies expuestas, ya algunos de los subproductos resultantes pueden llegar a ser más reactivos a nivel celular que el compuesto original.

La mayor fuente de contaminantes emergentes, proviene de los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales, situadas en áreas urbanas. Muchas corrientes de ríos, lagos y aguas subterráneas, han sido afectadas por la descarga de estos efluentes, cuya concentración de contaminantes emergentes depende principalmente del origen de las aguas residuales.

En los últimos años se ha incrementado el interés por el estudio de los contaminantes emergentes y se ha enfocado en los fármacos, debido a que estos presentan una gran actividad biológica, por lo que representan un mayor potencial de riesgo sobre los ecosistemas acuáticos y terrestres, así como en la salud humana [82].

### **1.9 Antibióticos**

Los antibióticos son fármacos comúnmente empleados en el tratamiento de infecciones. Estos compuestos han sido detectados frecuentemente en medios acuáticos como resultado del uso en humanos y/o veterinario. Los antibióticos suelen ser agrupados de acuerdo a su mecanismo de acción o su estructura. De acuerdo con la última clasificación, éstos pueden dividirse en  $\beta$ -lactámidos, quinolonas, tetraciclinas, macrólidos, sulfamidas, aminoglucósidos, glicopeptidos, quinolonas etc. [83]. Estas moléculas suelen ser complejas con diferentes grupos funcionales, debido a esto son muy sensibles a los cambios de pH y estar presentes en agua en su forma neutra, catiónica, aniónica o zwitteriónica.

Se estima que la cantidad de antibióticos usados en todo el mundo cada año es de entre 100,000 y 200,000 ton, de las cuales aproximadamente un 50% se destina al uso veterinario [84]. En los seres humanos, el consumo de antibióticos varía entre países, particularmente cambian los niveles de uso de un compuesto determinado entre diferentes países *e.g.*, en Estados Unidos las vancomicinas son de los antibióticos más empleados, mientras que Alemania éstos solo es emplean cuando los demás antibióticos no han resultado efectivos [83]. Los antibióticos  $\beta$ -lactámidos, como penicilina, las cefalosporinas y las carbanapenemas son los más empleados en la mayoría de los países, representando entre 50-70% de los antibióticos usados a nivel mundial [83]. En

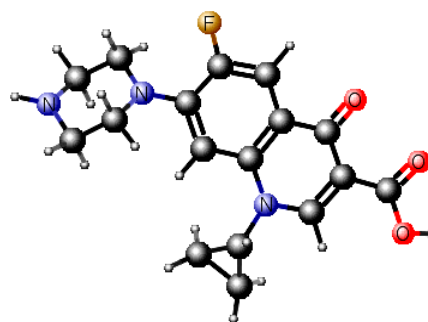
Europa, la carga de antibióticos que llega a las corrientes de agua residuales provienen entre un 5 y 20% de los hospitales y el resto proviene de los hogares [85].

Las fluoroquinolonas y las sulfonamidas son dos de los grupos más comúnmente encontrados en medios acuosos [86]. El presente trabajo analiza la degradación fotocatalítica del ciprofloxacino y sulfametoxazol. A continuación se presentan de manera breve sus propiedades físicas y químicas relevantes en los procesos de fotocatalisis, así como algunos de los datos más relevantes encontrados hasta la fecha.

### 1.9.1 Ciprofloxacino

Ácido 1-ciclopropil-6-fluoro-4-oxo-7-(piperazin-1-il)-quinolin-3-carboxílico (Figura 1.6).

Antibiótico de segunda generación perteneciente a las fluoroquinonas que actúa inhibiendo las enzimas bacterianas ADN-girasa y topoisomerasa IV, con lo que bloquea el proceso de replicación del ADN bacteriano. Es indicado en el tratamiento de ciertas enfermedades infecciosas causadas por bacterias Gram-negativo como *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella* spp., *Shingella* spp. y *haemophilus* spp.; también es relativamente eficiente contra algunas bacterias Gram positivo como *Staphylococcus aureus* [86-88].



**Fig.1.6 Ciprofloxacino (estructura tridimensional)**

El ciprofloxacino es muy usado alrededor del mundo en seres humanos y animales, además su uso ha incrementado en la acuicultura como profiláctico [89]. Esta molécula causa severos efectos secundarios neurológicos y psiquiátricos en organismos más complejos, sin embargo, los organismos procariontes suelen ser muy sensibles a su presencia. Las bacterias Gram

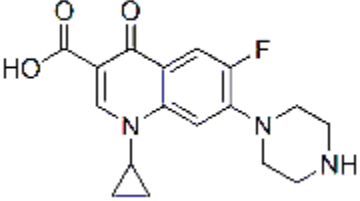


negativo como *Mycrocystis aeruginosa* presentan valores de  $DL_{50}^3$  de alrededor de 18 a 51 nmol/L [86].

En humanos, entre 45 y 62% de las dosis administradas son eliminadas mediante orina, mientras que entre un 15 y 25% son eliminados mediante las heces; es decir que entre 15 y 40% es metabolizado en el cuerpo [90, 91]

En la Tabla 1.1 se presentan las principales propiedades físicas y químicas del ciprofloxacino [92, 93].

**Tabla 1.1 Propiedades físicas y químicas del ciprofloxacino relevantes en procesos de fotocatalisis**

<b>Estructura</b>	
<b>Peso molecular</b>	331.13 g/mol
<b>pK<sub>a</sub></b>	3.32 Correspondiente al nitrógeno unido al ciclopropil 6.09 para el grupo carboxilo 5.59 y 8.74 para los grupos amino en el anillo piperazina
<b>Coefficiente de partición octanol-agua</b>	Log K <sub>ow</sub> = 0.28 (sin ionizar)
<b>Solubilidad en agua</b>	30 mg/L, a 20 °C
<b>Presión de vapor</b>	2.85x10 <sup>-13</sup> mmHg a 25°C

<sup>3</sup>  $DL_{50}$ , dosis letal media. Se trata de la dosis que resulta mortal para la mitad de la población de organismos sometidos a la prueba.

### **1.9.1.1 Patrones de consumo de antibiótico**

Las quinolonas fueron introducidas clínicamente en la década de 1960, para ser modificadas químicamente años después y obtener así a las fluoroquinolonas, un antibiótico aun más potente y con un mayor espectro de actividad que sus predecesores [94]. Durante el año 2011 se prescribieron alrededor de 33 000 kg de ciprofloxacino a nivel mundial [95]. El ciprofloxacino y norfloxacino contribuyen a entre el 42 y 48% del consumo total de fluoruquinonas en Suiza [96]. En Canadá, la cantidad de ciprofloxacino recetado en 1996 fue de 38.2 recetas por cada 1000 personas, para el 2006 la cifra aumento a 56.9 por cada 1000 personas [97]. En el 2007, en Francia se determinó que la dosis diaria definida por cada 1000 personas fue de 10.6 (DDDs/1000 pacientes-día) [98].

### **1.9.1.2 Presencia de ciprofloxacino en matrices ambientales**

Se han reportado concentraciones de ciprofloxacino en los efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales de hasta 5.6 µg/L, mientras que en efluentes provenientes de hospitales la concentración que se ha encontrado varía entre 3 y 87 µg/L. En la industria farmacéutica se han encontrado efluentes con una concentración de hasta 31 mg/L [99, 100]. En aguas residuales de diferentes países se reportan concentraciones ambientalmente relevantes de ciprofloxacino. Por ejemplo, en Noruega se reportan concentraciones del antibiótico de 23 336 ng/L, mientras que en Brasil se encontraron 99 000 ng/L; en otros países como Suiza, Italia, Alemania y Suecia se han reportado valores de 31 980 ng/L, 26 000 ng/L, 51 000 ng/L y 101 000 ng/L, respectivamente. Estas concentraciones muestran un contenido bastante alto de ciprofloxacino en las corrientes de aguas residuales provenientes de los diversos nosocomios alrededor del mundo [101-106].

El ciprofloxacino se ha encontrado fuertemente adsorbido en los lodos de los sistemas de tratamiento de aguas residuales. Basado en información de la planta de tratamiento de aguas residuales Zurich-Wedhölzli, en Suiza, se observa que el 83% del ciprofloxacino presente en las aguas negras se concentró en los

lodos digeridos de manera aerobia. Resultados similares se encontraron en la planta de tratamiento de aguas de Umeá, Suecia [107, 108].

En lo que respecta a la presencia de ciprofloxacino en aguas naturales, los valores de concentración hasta ahora reportados son menores a lo observado en aguas residuales; sin embargo, la presencia del antibiótico en estas matrices revela su contaminación. La concentración de ciprofloxacino reportada en aguas superficiales de Brasil es alrededor de 0.596 ng/L. En aguas superficiales de Europa se reportan valores de hasta 13.245 ng/L, mientras que en Norteamérica valores máximos de 66.226 ng/L han sido observados y en Asia la concentración de ciprofloxacino en aguas superficiales es de hasta 6495 ng/L. [109-115].

### 1.9.1.3 Remoción de ciprofloxacino en sistemas de tratamiento de agua

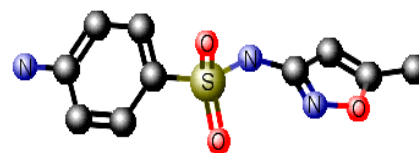
En las plantas de tratamiento de aguas residuales se han encontrado remociones de ciprofloxacino de alrededor de 80 y 90% a través de la adsorción en los lodos. Por lo que en lodos se ha encontrado que la concentración de ciprofloxacino alrededor de 3 mg/kg [91].

En el proceso de ozonización aplicado en las plantas de tratamiento de aguas se observó que la cinética de degradación de ciprofloxacino es fuertemente afectada por el pH, encontrándose un máximo de degradación a un pH de 10. Se encontró también que los subproductos de degradación de ciprofloxacino afectan a las bacterias *B-coagualantes* (bacteria Gram-postivo) así como a *P. aeruginosa* (bacteria Gram-negativo) [116].

Se ha encontrado que la remoción de ciprofloxacino en sistemas de lodos activados a escala laboratorio puede ser de hasta 90.8% [117].

### 1.9.2 Sulfametoxazol

4-amino-N-(5-metilisoxazol-3-il)-bencenosulfonamida. Es un antibiótico perteneciente a las sulfonamidas que ha sido usado de manera extensiva en diferentes



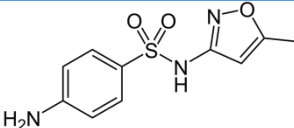
**Fig.1.7 Sulfametoxazol (estructura tridimensional)**

tratamientos clínicos desde 1935. De manera frecuente se emplea en combinación con trimetoprima debido a su efecto sinérgico, en una relación estándar 1:5; es decir 1 mg de trimetoprima por cada 5 mg de sulfametoxazol.

El sulfametoxazol inhibe la síntesis bacteriana del ácido dihidrofólico, mientras que la trimetoprima bloquea la producción del ácido tetrahidrofólico. De esta manera, ambos antibióticos bloquean dos pasos consecutivos en la síntesis de ácidos nucleicos y proteínas esenciales para muchas bacterias [118].

El sulfametoxazol es un antibiótico efectivo contra bacterias Gram-positivo y Gram-negativo [109]. En bacterias marinas como el *Vibrio Fisheri*, la dosis letal media después de un corto periodo de exposición es mayor a 100 µg/L y para la bacteria del suelo *Arthobacter globiformis*, la dosis letal es mayor a 126 mg/L, lo que indica que la toxicidad del sulfametoxazol es baja [119]. En la Tabla 1.2 se presentan las principales propiedades físicas y químicas del sulfametoxazol [120].

**Tabla 1.2 Propiedades físicas y químicas del sulfametoxazol relevantes en procesos de fotocatalisis**

<b>Estructura</b>	
<b>Peso molecular</b>	253.27
<b>pK<sub>a</sub></b>	pK <sub>a1</sub> = 1.6 pK <sub>a2</sub> = 5.7
<b>Coefficiente de partición octanol-agua</b>	Log K <sub>ow</sub> = 0.89
<b>Solubilidad en agua</b>	610 mg/L a 37°C
<b>Presión de vapor</b>	6.93x10 <sup>-8</sup> mmHg a 25°C

El sulfametoxazol es un antibiótico efectivo contra bacterias Gram-positivo y Gram-negativo [109]. En bacterias marinas como el *Vibrio Fisheri*, la dosis letal media después de un corto periodo de exposición es mayor a 100 µg/L y para la bacteria presente en suelo *Arthobacter globiformis* es mayor a 126 mg/L, lo que indica que la toxicidad del sulfametoxazol es baja [119].

### **1.9.2.1 Patrones de consumo de sulfametoxazol**

En España, el consumo anual de sulfametoxazol en 2006 fue de 7.8 toneladas en combinación con trimetoprima [124]. En el año 2000 se reportó un consumo de 309100 kg/año de sulfametoxazol en los Estados Unidos [125].

### **1.9.2.2 Presencia de antibiótico en matrices ambientales**

Estudios de monitoreo previos han encontrado una concentración promedio de sulfametoxazol de 8714 ng/L en los efluentes de diferentes nosocomios en Portugal [126], 12800 ng/L en Suecia [106], 3480 ng/L en Corea del sur [127] y 1800 ng/L en Italia [104]. Se reportan concentraciones de hasta 1418 ng/L en aguas superficiales del río Charmoise en Francia [101], mientras que en el canal de Hanoi, en Vietnam se encontraron concentraciones de hasta 4305 ng/L. En el río Nairobi, Kenia se encontraron concentraciones de aproximadamente 20000 ng/L, mientras que en medios marinos de China se reportan concentraciones del antibiótico de hasta 81 ng/L [128-131].

En los Estados Unidos se han encontrado concentraciones de sulfametoxazol en el lago Michigan con una frecuencia de alrededor del 83.3%, con una concentración promedio de 13 ng/L [132]. En los efluentes de diversas plantas de tratamiento de aguas residuales de Israel, el sulfametoxazol se detectó en concentraciones entre 90 y 150 ng/L lo cual indica que existe una deficiente remoción en los sistemas de depuración [133].

### **1.9.2.3 Remoción de sulfametoxazol en sistemas de tratamiento de agua**

En la planta de tratamiento de aguas residuales en Vuelta Ostrera, España, la cual cuenta con un tratamiento secundario mediante lodos activados y un tratamiento terciario por ultrafiltración y osmosis inversa se logró degradar un 91%

del sulfametoxazol presente en el caudal de entrada [134]. En contraste, en una planta de tratamiento de aguas residuales en Albuquerque, Nuevo México se encontraron remociones de 20% de sulfametoxazol, siendo la concentración del efluente de 300 ng/L. Esto después de haber sido sometido a un tratamiento mediante lodos activados y una remoción biológica de nutrientes [135].

Drillia, *et. al.* 2005 [136], encontraron que uno de los factores que afecta la eficiencia de degradación de sulfametoxazol en las diferentes plantas de tratamiento de aguas residuales, es la presencia de una fuente de nitrógeno más fácilmente biodegradable que el mismo sulfametoxazol, este proceso se conoce como co-metabolismo [136].

Se han realizado estudios de degradación del sulfametoxazol por medio de ozonización a diferentes valores de pH. En estos estudios se ha encontrado que en un periodo de 15 min el sulfametoxazol puede ser degradado casi en su totalidad; sin embargo, solo se logró un 10% de mineralización [137]. Dantas, *et. al.* 2008 [137] encontraron que esto sucede a valores de pH cercanos a 7, esto probablemente se debe a que la molécula de sulfametoxazol posee dos valores de  $pK_a$ , por lo que a valores cercanos del  $pK_{a1}$  (1.6), el nitrógeno del grupo amino se encuentra protonado, haciendo a la molécula menos susceptible a un ataque por parte del ozono. Por otra parte, a valores mayores al  $pK_{a2}$  (5.7) la disociación del hidrógeno presente en el grupo sulfonamida favorece a la reactividad de la molécula [137]. En otros estudios se ha encontrado que existe una importante mejora en la degradación de sulfametoxazol al combinar el proceso de ozonación con la aplicación de ultrasonido, lo cual se debe al incremento en la generación de radicales  $OH^\bullet$  [138].

La remoción del sulfametoxazol en las plantas de tratamiento convencionales es poco eficiente, los métodos más empleados en la remoción de contaminantes consisten en tratamiento con cloro, permanganato u ozono. El tratamiento mediante permanganato presenta una rapidez de degradación menor a la obtenida mediante ozono o cloro. El incremento de pH en el medio de

reacción favoreció al tratamiento mediante ozono. Sin embargo, no se logró una completa mineralización en ninguno de los tres tratamientos [139].

### **1.9.3 Generación de resistencia en los microorganismos**

La presencia de microorganismos patógenos ha sido controlada mediante el uso de antibióticos. La resistencia está presente naturalmente en los microorganismos, este tipo de resistencia es heredada a organismos de la misma especie a través de la división celular, es decir se transfiere de manera vertical. Un segundo tipo de resistencia se desarrolla en los microorganismos cuando entran en contacto con un antibiótico, el cual es transmitido mediante un plásmido que contiene un cromosoma extra y es transferido entre las diferentes especies de microorganismos de manera horizontal [100]. Esta resistencia puede desaparecer en algún momento, sin embargo también existe la posibilidad de que alcance al medio ambiente, con la posibilidad de afectar a organismos acuáticos y terrestres. Los microorganismos que han desarrollado resistencia pueden llegar a entrar en contacto con el ser humano mediante el agua que usamos para beber, regar los cultivos o bien para dar de beber a los animales que empleamos de alimento [140]. De manera general, la resistencia a los antibióticos se cuantifica como la concentración mínima requerida para observar de manera definida un efecto en un grupo de células, *e.g.*, la inhibición del crecimiento bacteriano [140]. Se ha determinado que la presencia de ciprofloxacino en un ambiente acuático puede aumentar la resistencia de las bacterias presentes no solo hacia el ciprofloxacino, sino también pueden generar resistencia a otros antibióticos como penicilinas, cefalosporinas, tetraciclinas y sulfonamidas [100].

### **1.9.4 Procesos de oxidación avanzada empleados en la remoción de antibióticos**

Actualmente, las plantas de tratamiento de aguas no se encuentran diseñadas para remover completamente a los fármacos, por lo que estos compuestos normalmente llegan a los cuerpos de agua que reciben sus efluentes. Los procesos de oxidación avanzada son un método efectivo en la remoción de contaminantes orgánicos recalcitrantes del suelo, agua superficial y de aguas

residuales [141]. Se han aplicado diversos procesos de oxidación avanzada en la degradación del sulfametoxazol tales como UVC, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/UV, fenton y foto-fenton. Sin embargo debido al costo de la energía y reactivos empleados, los estudios se han enfocado a procesos empleando radiación UV así como procesos foto-fenton [142].

El proceso electro-fenton es un método bastante eficiente para la remoción del ciprofloxacino en un medio acuoso. Estudios previos han encontrado que al emplear una concentración de catalizador Fe<sup>2+</sup> y aplicando intensidad de corriente óptima de 400 mA, el ciprofloxacino fue completamente degradado en un periodo aproximado de 10 min. Sin embargo, se requirieron de 6 h para alcanzar una tasa de mineralización del 94% [141].

De manera reciente se han llevado a cabo diversos estudios enfocados en la degradación fotocatalítica de diversos compuestos orgánicos en matrices acuosas. Se ha observado que los contaminantes comunes en las aguas residuales como el ciprofloxacino y sulfametoxazol se degradan mediante procesos fotocatalíticos en especies menos dañinas para el ambiente [143, 144]. Se encontró que el ciprofloxacino se degrada siguiendo una cinética de pseudo-primer orden con una eficiencia mayor del 50% a un pH de 10 empleando como fotocatalizador ZnO. Sin embargo, cuando el valor de pH se modifica a condiciones más ácidas la eficiencia disminuye [90]. Utilizando TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador, se encontró que a valores de pH mayores a 6 el ciprofloxacino se degrada más rápidamente hasta alcanzar un máximo a pH de 9. Esto se debe a que al aumentar el pH de la suspensión, la especiación del catalizador se encuentra cargada negativamente, mientras que debido al estar presente en su estado zwitteriónico ciprofloxacino se puede adsorber con mayor eficiencia en la superficie de TiO<sub>2</sub>. En contraste, cuando incrementan los valores de pH en la suspensión, la adsorción se ve disminuida, al encontrarse ambas moléculas negativamente cargadas [145]. Se ha demostrado que la degradación del ciprofloxacino es incompleta cuando se emplea fotocatálisis con luz UV y como catalizador TiO<sub>2</sub>, si bien el proceso fotocatalítico fue capaz de degradar los



sustituyentes piperazina y flúor, no resultó ser un método suficientemente oxidante para modificar la estructura principal del anillo de quinolona [143, 146, 147].

Los procesos de oxidación avanzada, son métodos importantes en la degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes, esto se debe al poder oxidante que tienen los radicales  $\text{OH}^\bullet$ . Uno de los procesos más empleados es mediante la fotocátalisis, siendo el  $\text{TiO}_2$  el fotocatalizador más empleado debido a su bajo costo y estabilidad. Sin embargo, su empleo resulta difícil para grandes volúmenes de agua, debido al costo que representa llevarlo a cabo mediante radiación UV. Por lo que el empleo de luz solar resulta de gran beneficio en cuanto a aspectos económicos [148].

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo general

Estudiar el efecto en la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ , al ser modificado por el depósito superficial de nanopartículas mono y bi-metálicas de Au, Ag y Cu en la reacción de degradación de los antibióticos sulfametoxazol y ciprofloxacino.

### 2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar materiales fotocatalíticos basados en  $\text{TiO}_2$  modificados en superficie con nanopartículas mono y bi-metálicas de Au, Ag y Cu.
- Determinar el efecto de la presencia de las partículas metálicas en el *band gap* del  $\text{TiO}_2$  y la posible activación para reacciones fotocatalíticas de estos materiales con luz visible.
- Evaluar el efecto fotocatalítico de estos materiales en la degradación de los antibióticos ciprofloxacino y sulfametoxazol en presencia de luz UV y luz solar.
- Elucidar los posibles subproductos de la degradación de los antibióticos en las reacciones de fotocatálisis.
- Determinar la toxicidad remanente de los subproductos de degradación.

## 3. HIPÓTESIS

El depósito de nanopartículas mono y bi-metálicas en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , puede mejorar la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  en las reacciones de degradación de sulfametoxazol y ciprofloxacino, además debido al efecto de resonancia plasmónica en superficie es posible llevar a cabo la reacción de degradación al emplear luz solar.

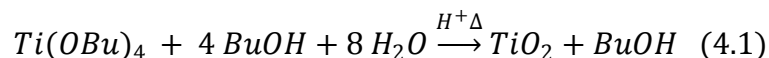
## 4. METODOLOGÍA

En este capítulo se muestran los pasos metodológicos seguidos para cumplir con los objetivos planteados. En el primer apartado se exponen los métodos de síntesis que se emplearon para la obtención de los fotocatalizadores. Posteriormente, se enlistan las determinaciones realizadas para lograr la caracterización física, química y de actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados; en este último, se describen los pasos que se siguieron para llevar a cabo las pruebas de fotocatálisis de los antibióticos en agua con luz UV y luz solar simulada. Después de esto, se enlistan los pasos seguidos para la determinación y cuantificación de los compuestos objetivo en las muestras tomadas en las pruebas de fotocatálisis. Finalmente, se describen las pruebas de toxicidad aguda que se realizaron para el agua remanente en los ensayos de fotocatálisis con luz solar simulada.

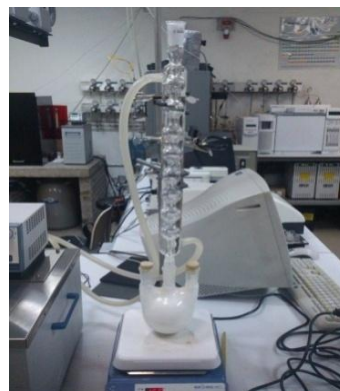
### 4.1 Síntesis de los materiales fotocatalíticos

#### 4.1.1 Obtención del catalizador $TiO_2$

La síntesis del óxido de titanio que se usó en los experimentos se llevó a cabo mediante la reacción sol-gel, la cual se representa mediante la Ecuación 4.1:

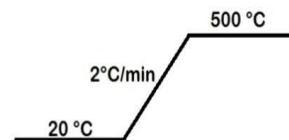


Para la síntesis se empleó como precursor de  $TiO_2$  al butóxido de titanio ( $Ti(OC_4H_9)_4$ ) y como disolvente al 1-butanol ( $C_4H_9OH$ ) al 99.5% (MEYER). La reacción de hidrólisis se llevó a cabo al adicionar agua tridestilada de la marca HYCEL, mientras que las condiciones ácidas se mantuvieron usando ácido nítrico al 70%, para obtener un pH de 3. Todos los reactivos usados fueron de la marca Sigma-Aldrich, a menos que se indique otra cosa.



**Fig. 4.1 Sistema de síntesis sol-gel**

Los pasos de la síntesis fueron los siguientes: a) en un matraz de tres bocas se mezcló butanol y butóxido de titanio y se mantuvo una agitación constante (Figura 4.1); b) mediante goteo constante, se agregó a la mezcla agua tridestilada a pH 3, el cual se alcanzó con la adición de  $\text{HNO}_3$ ; c) la temperatura del sistema de reacción se estabilizó en  $70\text{ }^\circ\text{C}$  y se dejó en agitación durante 24 h; d) el gel obtenido se secó en una mufla a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  para remover el remanente de disolvente y agua; e) una vez seco, el sólido se pulverizó en un mortero de ágata; f) finalmente, el sólido se sometió a un tratamiento térmico en aire estático, que consiste en una rampa de temperatura de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , permaneciendo constante a esta temperatura por un periodo de 4 h (Figura 4.2).



**Fig. 4.2 Rampa de calentamiento**

#### 4.1.2 Depósito en superficie de nanopartículas de metales nobles

En este estudio se empleó  $\text{TiO}_2$  modificado en superficie con nanopartículas de Au, Ag y Cu, para la síntesis de estos materiales se empleó el método de depósito-precipitación [63], usando los respectivos precursores metálicos de las nanopartículas. Los reactivos empleados fueron  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  al 99%,  $\text{AgNO}_3$  grado reactivo,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  al 99%, urea al 99%, todos de la marca Sigma-Aldrich.



**Fig. 4.3 Reactor empleado en el depósito nanopartículas metálicas**

Las reacciones se realizaron en un reactor de doble pared conectado a un recirculador para mantener constante la temperatura de reacción en  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . El reactor se muestra en la Figura 4.3. Las cargas de los metales agregadas al  $\text{TiO}_2$  fueron 0.5, 1 y 1.5% en peso.

##### 4.1.2.1 Depósito de oro y cobre

El depósito tanto de Au como de Cu se realizó utilizando el método de depósito-precipitación con urea.

Inicialmente, se calcularon las cantidades de precursor metálico y agente precipitante (urea) necesarios para alcanzar las cargas nominales establecidas, dichos cálculos se muestran en el Anexo 2. Los pasos seguidos para la síntesis y depósito: a) se estabilizó la temperatura en el reactor a 80°C con ayuda del recirculador de agua; b) en un volumen específico de agua tridestilada (ver Anexo 2) se disolvió la masa apropiada del precursor metálico (a saber,  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ) y se agregó al reactor; c) se adicionó la masa apropiada de urea para obtener una relación molar metal/urea 1:100 (ver Anexo 2) d) finalmente, la masa requerida de  $\text{TiO}_2$  se adicionó al reactor y la suspensión se mantuvo en agitación durante vigorosa durante 16 h a 80°C.

El material sólido obtenido al final de la reacción se recuperó por centrifugación a 10500 rpm durante 5 min, con ayuda de una ultracentrífuga de la marca Eppendorf. Luego, el sólido se lavó tres veces con agua tridestilada, a fin de eliminar el exceso de aniones en la superficie del material, y se recuperó en cada lavado por centrifugación. Al final de los lavados, el sólido se secó a 80°C en condiciones de vacío (0.08 MPa) en un horno VDO-6050 por 2 h.

#### **4.1.2.2 Depósito de plata**

El depósito de Ag sobre  $\text{TiO}_2$  se realizó por el método de depósito-precipitación con NaOH, debido a que el depósito-precipitación con urea no es factible para este metal [149]. Los pasos seguidos para la síntesis y depósito de nanopartículas se describen a continuación: a) en un volumen específico de agua tridestilada (ver Anexo 2) se disolvió la masa apropiada del precursor metálico  $\text{AgNO}_3$  (ver Anexo 2) y se agregó al reactor; b) luego, se adicionó el  $\text{TiO}_2$  a la solución y se mantuvo una agitación vigorosa; c) el pH de la suspensión se estabilizó en 9.0 mediante la adición de NaOH 0.05 M d) el pH de la solución se midió tres veces en intervalos de 5 min cada vez para asegurar su estabilidad; e) la suspensión se mantuvo en agitación durante 4 h a 80°C.

El sólido se lavó y secó empleando las mismas condiciones descritas para el depósito de Au y Cu.

#### **4.1.2.3 Depósito de nanopartículas bi-metálicas en superficie**

Para esta síntesis se empleó la técnica de depósito secuencial. El metal que se requería en menor proporción siempre se depositó primero, *i.e.*, Ag o Cu. La carga de oro se mantuvo constante en 1% en peso, mientras que para la carga de Ag y Cu se establecieron las relaciones en porcentaje peso 1:0.5 y molar 1:1 (ver cálculos de concentración en Anexo 3). La síntesis siguió los pasos establecidos anteriormente para la reacción de depósito-precipitación con NaOH para las nanopartículas de Ag y con urea para las nanopartículas de Au y Cu.

#### **4.1.2.4 Tratamiento térmico de los materiales**

Al finalizar el depósito, el sólido seco se colocó en un plato poroso de porcelana dentro de un reactor tubular de vidrio en forma de U. El reactor se colocó dentro de un horno y se calentó usando una rampa de 2°C/min hasta los 350°C manteniéndose a esta temperatura por 2 h. Luego, el sistema se dejó enfriar a temperatura ambiente. El tratamiento térmico de todos los materiales se realizó en una atmósfera reductora de H<sub>2</sub> a un flujo de 1 mL/mg de catalizador. En el caso de los materiales bi-metálicos, el tratamiento térmico se realizó al finalizar el depósito de los dos metales.

### **4.2 Técnicas de caracterización de los materiales**

#### **4.2.1 Área específica**

La determinación del área específica se llevó a cabo mediante el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET), en un equipo BELSORP-minill (Figura 4.4). Para la determinación se tomó una muestra del material de 240 mg, la cual se secó a 120°C en vacío por un periodo de 24 h. Posteriormente, el análisis de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> se llevó a cabo a una temperatura de -196°C.

#### **4.2.2 Distribución de tamaño de las nanopartículas metálicas**

La determinación del tamaño de partícula de las nanopartículas metálicas depositadas en la superficie del TiO<sub>2</sub> se realizó en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEM-2010FEG, el cual se encuentra en el Laboratorio Central de Microscopía del IFUNAM. Se utilizó la técnica de contraste Z para poder

realizar el conteo de las nanopartículas y la medición de su tamaño. Para realizar la medición de tamaño de partícula se empleó el software "Gatan", el cual permite visualizar la micrografía para determinar directamente el tamaño de partícula. Se determinó una curva de distribución de tamaño de partícula para cada catalizador sintetizado, la cual fue realizada a partir de la medición de cuando menos 500 partículas.

#### 4.2.3 Análisis elemental por Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS)

La determinación del contenido de metal en cada uno de los catalizadores sintetizados se llevó a cabo por espectrometría de energía dispersa en un equipo SEM JEOL modelo 5900-LV integrado a un sistema de microanálisis EDS marca Oxford Modelo ISIS. El análisis se realizó en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Facultad de Química, UNAM.



**Fig. 4.4 Analizador de área específica BELSORP -minill**

#### 4.3.4 Absorción UV-vis y determinación del band gap

Para cada uno de los catalizadores sintetizados se determinaron los espectros de absorción UV-vis usando un espectrofotómetro Cary 5000 de la marca Agilent. Las mediciones se realizaron en el modo de reflectancia difusa para un intervalo de longitudes de onda de los 200 a los 800 nm. Con los datos obtenidos para cada uno de los catalizadores se determinó el *band gap*, el cual fue calculado mediante el modelo de Kubelka-Munk [150], representado por la Ecuación 4.2.

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{\frac{1}{n}} \quad (4.2)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de extinción,  $n$  es la transición entre bandas,  $A$  es el coeficiente de absorción,  $h$  es la constante de Plank,  $v$  es la frecuencia de la luz y  $E_g$  es la energía de banda prohibida en eV.

### 4.3 Pruebas fotocatalíticas

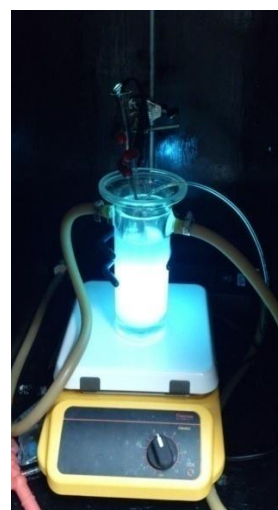
La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se evaluó mediante la determinación de las cinéticas de degradación y el porcentaje de mineralización de los antibióticos ciprofloxacino y sulfametoxazol para cada material producido.

#### 4.3.1 Pruebas con luz UV

El sistema de reacción consistió en un reactor batch de vidrio con doble pared con una capacidad de 250 mL. Un recirculador de agua ayudó a mantener la temperatura de la reacción constante a 25°C. Una lámpara UV Pen-Ray de 15 W fue usada para suministrar la luz UV en el sistema, con longitud de onda de emisión primaria de 254 nm. Adicionalmente, se suministró un flujo constante de aire (100 mL/min), el cual garantizó la saturación de oxígeno en el sistema de reacción. El reactor se muestra en la Figura 4.5.

Para cada una de las pruebas se preparó una solución de cada uno de los compuestos a una concentración de 30 mg/L en agua tridestilada. Para determinar la concentración óptima de catalizador, se probaron tres concentraciones distintas de  $\text{TiO}_2$  en la solución problema, a saber 0.25, 0.5 y 1 mg/L. Con la concentración óptima determinada mediante estos ensayos, se procedió a realizar las pruebas de fotocatalisis para los diferentes catalizadores modificados en superficie con nanopartículas metálicas. Los materiales fotocatalíticos probados fueron aquellos modificados en superficie con las cargas de metales antes mencionadas (ver apartado 4.1.2), así como el  $\text{TiO}_2$  sintetizado por sol-gel y el comercial Evonik P25.

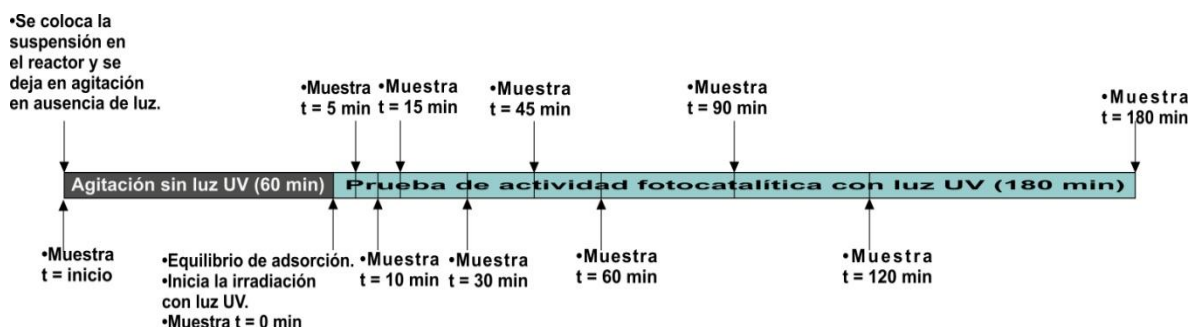
Para cada ensayo se colocaron en el reactor 250 mL de solución del contaminante objetivo y la masa apropiada de catalizador. La suspensión se dejó en agitación en ausencia de luz durante 60 min con el objetivo de alcanzar el equilibrio de adsorción entre el contaminante disuelto y el catalizador sólido. Al finalizar el periodo de agitación, el sistema fue irradiado con luz UV. A lo largo del ensayo se tomaron muestras de 7 mL de la solución inicial, así como después de



**Fig. 4.5 Reactor fotocatalítico**



haberse alcanzado el equilibrio de adsorción (tiempo = 0) y tras 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 y 360 min de irradiación (ver Figura 4.6). Para el análisis por cromatografía de líquidos con espectrometría de masas se tomaron dos muestras extra, *i.e.*, a los 2 y 8 min de irradiación. Todas las muestras tomadas fueron filtradas usando una membrana de nylon Nalgene, con un tamaño de poro de 0.2  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.6 Esquema de toma de muestras, en la reacción de degradación de antibióticos bajo luz UV.**

Para cada compuesto se realizaron pruebas de fotólisis con el fin de evaluar la degradación por el efecto exclusivo de la irradiación UV. En estas pruebas se siguió el procedimiento descrito anteriormente, pero sin la adición de catalizador.

#### 4.3.2 Pruebas con luz solar simulada

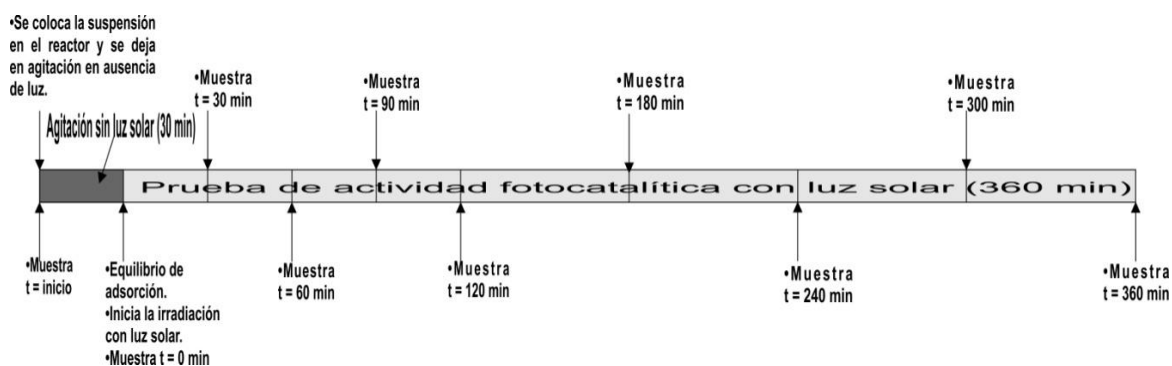
Los materiales catalíticos que mostraron mejor desempeño en la degradación de los antibióticos con luz UV se emplearon en pruebas fotocatalíticas en presencia de luz solar simulada. Las pruebas consistieron en un proceso similar al anteriormente descrito. Estos ensayos se realizaron con ayuda de un simulador solar SUNTEST CPS+ de la marca ATLAS



**Fig. 4.7 Equipo SUNSET CPS para la simulación de luz solar.**

(Figura 4.7), con una lámpara de xenón de 1500 W y un área irradiada de 560 cm<sup>2</sup>. La irradiación solar simulada fue aplicada durante 6 h, resultando en una dosis total de 10800 kJ/m<sup>2</sup> a una intensidad de 500 W/m<sup>2</sup>. Durante los ensayos, las muestras se agitaron con ayuda de un agitador orbital, a una velocidad de 150 rpm.

Todos los experimentos se corrieron a una temperatura no mayor a los 35°C, la cual se mantuvo regulada por un sistema de ventilación automático instalado en el equipo. Se tomaron muestras de 7 mL de la solución inicial, al encender la lámpara una vez transcurridos 30 min de agitación en oscuridad para garantizar el equilibrio de adsorción (tiempo = 0) y tras 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 y 360 min de irradiación (ver Figura 4.8). Además se realizaron las correspondientes pruebas de fotólisis para cada antibiótico.



**Figura 4.8 Esquema de toma de muestras, en la reacción de degradación de antibióticos bajo luz solar simulada.**

#### **4.4 Determinación de la degradación y mineralización de ciprofloxacino y sulfametoxazol en las muestras líquidas.**

##### **4.4.1 Espectrofotometría UV-vis**

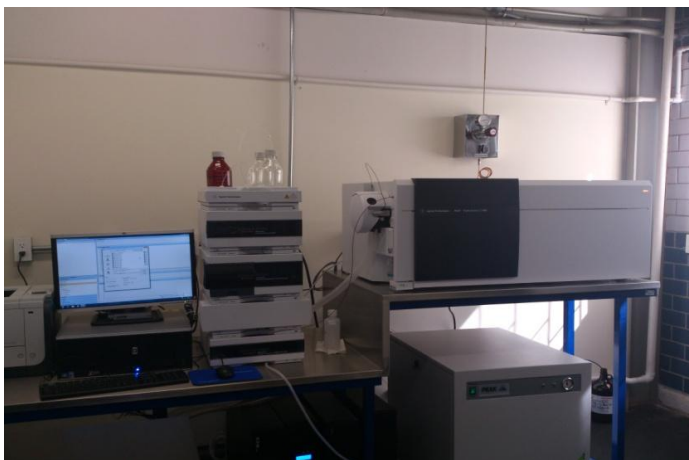
La concentración remanente de los compuestos en las muestras tomadas a lo largo de los ensayos previamente descritos se cuantificó con ayuda de un espectrofotómetro UV-vis-NIR, Cary 5000, de la marca Agilent.

El análisis cuantitativo se realizó en el modo scan del equipo, midiendo longitudes de onda desde los 200 hasta los 800 nm. Las longitudes de onda en las

que el sulfametoxazol y el ciprofloxacino presentan un máximo de absorción se determinaron en 266 y 275 nm respectivamente. La determinación de la concentración de los compuestos objetivo se realizó empleando una curva de calibración, la cual se muestra en el Anexo 4.

#### 4.4.2 Cromatografía de líquidos con espectrometría de masas (HPLC-ESI-MS/MS)

Adicionalmente, la concentración de los compuestos en las muestras de agua se determinó por cromatografía de líquidos en tándem con espectrometría de masas. Esto se hizo con el fin de tener un análisis más



**Fig. 4.9 Cromatógrafo de líquidos acoplado a espectrómetro de masas HPLC-ESI-MS/MS**

exacto y para la determinación de los sub-productos de degradación generados a lo largo del proceso fotocatalítico. Los análisis de las muestras se realizaron en la Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental del CCADET, empleando un cromatógrafo de líquidos de alto desempeño acoplado a un ionizador de electrospray y un espectrómetro de masas con triple cuadrupolo (HPLC-ESI-MS/MS QQQ) modelo 6420, de la marca Agilent (Figura 4.9). Para la separación cromatográfica de ciprofloxacino y sulfametoxazol se emplearon las columnas mostradas en la Tabla 4.1. Con respecto a la fase móvil usada en el cromatógrafo de líquidos, los gradientes y el tiempo de análisis para cada compuesto se muestran en la Tabla 4.2.

El volumen de muestra inyectado en el cromatógrafo fue de 5  $\mu$ L. La separación cromatográfica se llevó a cabo a temperatura ambiente. Los tiempos de retención de ciprofloxacino y sulfametoxazol fueron de 5.5 y 11.9, respectivamente.

**Tabla 4.1 Características de las columnas cromatográficas empleadas**

<b>Analito</b>	<b>Tipo de columna</b>	<b>Diámetro interno (mm)</b>	<b>Grosor de la fase estacionaria (µm)</b>	<b>Longitud de la columna (mm)</b>
<b>Ciprofloxacino</b>	Eclipse Plus C18	2.1	3.5	150
<b>Sulfametoxazol</b>	ZORBAX SB-C18	4.6	5	

Para el análisis por espectrometría de masas, los analitos fueron inicialmente ionizados (a través de la adición de un protón) por la fase móvil que contenía ácido fórmico. Posteriormente, la fragmentación de las moléculas tuvo lugar en el ESI, en donde se aplicó gas nitrógeno, desde un concentrador de nitrógeno marca PEAK, modelo NM32LA, a una temperatura y presión óptima para cada compuesto. Los fragmentos más abundantes obtenidos a partir de cada analito pasaron a través del triple cuadrupolo y las señales producidas por ellos generaron los cromatogramas respectivos, los cuales se utilizaron para determinar la concentración de los antibióticos en cada muestra.

La cuantificación de los compuestos se llevó a cabo con el uso de una curva de calibración y estándar interno. Los parámetros de fragmentación para cada compuesto se muestran en la Tabla 4.3.

**Tabla 4.2 Fase móvil y gradiente empleado en el análisis cromatográfico**

Compuesto	Fase móvil	Tiempo de análisis (min)	Gradiente
<b>Ciprofloxacino</b>	A: Ácido fórmico al 0.1% B: Acetonitrilo	35	0-25 min: 90% de A y 10% de B.
			25-30 min: 40% de A y 60% de B.
<b>Sulfametoxazol</b>	A: Ácido fórmico al 0.1% B: Acetonitrilo	21	30-35 min: 90% de A y 10% de B.
			0-7 min: 70% de A y 30% de B.
			7-10 min: 100% de B.
			10-21 min: 70% de A y 30% de B

Los estándares internos empleados para la cuantificación de ciprofloxacino y sulfametoxazol fueron los también antibióticos levofloxacino y sulfamerazina. La concentración empleada de los estándares internos en cada muestra fue de 24 mg/L.

**Tabla 4.3 Condiciones empleadas en el espectrómetro de masas**

Analito	Fragmentaciones	Voltaje del capilar (V)	Temperatura del gas (°C)	Presión del gas de colisión (psi)	Energía de colisión (eV)	Modo
<b>CIP</b>	332 --> 314	2000	340°C	60	18	Positivo
	332 --> 288				14	
	332 --> 231				34	
<b>SMX</b>	254 --> 156	5000	250°C	130	8	
	254 --> 99				16	

A partir de los resultados obtenidos en los análisis de las muestras por espectrofotometría UV-Vis y HPLC-MS/MS se calculó la constante cinética de degradación para cada antibiótico y material probados. Las constantes se obtuvieron al ajustar los datos de degradación al modelo cinético de pseudo-primer orden, el cual es descrito por la Ecuación 4.3.

$$C_t = C_o e^{-kt} \quad (4.3)$$

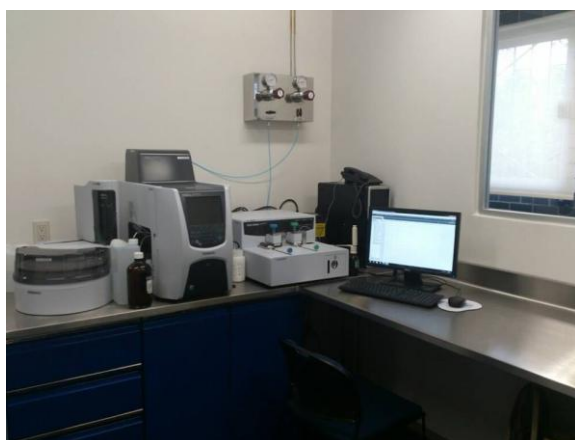
En donde  $C_o$  representa la concentración inicial del compuesto,  $C_t$  se refiere a la concentración del compuesto en el tiempo  $t$ ,  $k$  es la constante aparente de degradación fotocatalítica y la variable  $t$  representa el tiempo.

Se eligió este modelo cinético debido a que se considera que el agua al estar en un gran exceso, su concentración permanece constante en el tiempo, siendo la concentración del antibiótico la única que influye directamente en la rapidez de reacción. Aunque como se verá posteriormente, existen algunos casos en donde no ajusta perfectamente este modelo, en los cuales muy probablemente

se deba a la influencia de subproductos de degradación, sobre la cinética de degradación.

#### **4.4.4 Determinación de la mineralización de ciprofloxacino y sulfametoxazol en las muestras de agua**

El porcentaje de mineralización alcanzado en las pruebas fotocatalíticas, es decir el porcentaje de moléculas de antibióticos que fueron oxidadas a  $\text{CO}_2$ ; se determinó mediante un análisis de carbono orgánico total en las muestras tomadas a lo largo de la reacción. La medición se llevó a cabo en un equipo de análisis de carbono y nitrógeno total en muestras líquidas TOC-LCSH/CPH de la



**Fig. 4.10 Equipo de determinación de carbono orgánico total TOC-LCSH/CPH**

marca Shimadzu (Figura 4.10). En el equipo, las muestras se sometieron a combustión dentro de un reactor de cerámica a  $680^\circ\text{C}$  en presencia de un catalizador de Pt. El  $\text{CO}_2$  generado a partir de la combustión se cuantificó en un detector de infrarrojo integrado en el equipo.

Específicamente, para este análisis se vertieron 6 mL de muestra en viales de vidrio limpios, los cuales se colocaron en un automuestreador, el cual está integrado al equipo. Una jeringa de alta precisión integrada al equipo se usó para enjuagar las líneas del equipo y suministrar el volumen de muestra a la cámara de combustión. El carbono total se cuantificó mediante la combustión directa de la alícuota, mientras que el carbono inorgánico se determinó mediante la reacción de la alícuota con  $\text{HCl}$  1N, el carbono orgánico total (COT) se determinó mediante la diferencia entre carbono total y el carbono inorgánico presente en la muestra como se muestra en la Ecuación 4.4.

$$COT = CT - CI \quad (4.4)$$

Donde COT es carbono orgánico total (mg/L), CT es carbono total (mg/L) y CI es carbono inorgánico (mg/L).

La tasa de mineralización se determinó mediante la Ecuación 4.5.

$$\%_{\text{mineralización}} = \frac{COT_{\text{inicial}} - COT_{\text{final}}}{COT_{\text{inicial}}} * 100 \quad (4.5)$$

La tasa de mineralización se puede determinar de esta manera debido a que se entiende como carbono orgánico a las moléculas formadas por átomos de C, H y O; mientras que moléculas como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , etc. se consideran carbono inorgánico. Por lo que al degradar la molécula de antibiótico a  $\text{CO}_2$ , esta última pasaría (el porcentaje que quede disuelto en la solución) a formar parte del carbono inorgánico disuelto en la muestra; disminuyendo la concentración de carbono orgánico total a medida que la molécula sea mineralizada.

#### **4.5 Identificación de los sub-productos de degradación generados en las pruebas de fotocátalisis empleando luz UV**

La identificación de los sub-productos de degradación de los dos antibióticos en las muestras tomadas a lo largo de los ensayos de fotocátalisis se realizó solo en los ensayos con luz UV, y con ayuda del equipo de cromatografía de líquidos con los detectores de arreglo de diodos (DAD) y triple cuadrupolo (QQQ), ver Figura 4.7. Inicialmente, se identificaron diferentes compuestos mediante los picos cromatográficos obtenidos a través del DAD. Posteriormente, para cada pico se identificó el ión molecular con ayuda del espectrómetro de triple cuadrupolo; este ión molecular determina la masa de la molécula identificada. Una vez hecha la identificación del ión molecular, se procedió a identificar los iones producidos por las fragmentaciones de la molécula en el QQQ; los iones más abundantes se emplearon para la identificación de cada sub-producto seguido en los análisis de las muestras líquidas.



#### 4.6 Determinación de la toxicidad y del poder antibiótico remanente después de fotocátalisis con luz solar simulada

La toxicidad aguda de los contaminantes objetivo y los sub-productos generados al final de las pruebas fotocatalíticas con luz solar simulada se determinó mediante la técnica estandarizada en la Norma ISO 11348. Las pruebas se realizaron en un equipo LUMISTox 300 (Figura 4.11) el cual está diseñado para la determinación de la toxicidad mediante la medición de fotoluminiscencia de la bacteria marina



**Fig. 4.11 Estación para mediciones de toxicidad LUMISTox 300**

*Vibrio Fishceri*, la cual es usada como bioindicador en esta prueba.



**Fig. 4.12 Placas de agar Mueller Hinton**

Para llevar a cabo los ensayos, inicialmente se tomaron muestras de 20 mL al inicio y al final de los ensayos de irradiación solar, las muestras fueron filtradas con membranas nylon Nalgene, con un tamaño de poro de 0.2  $\mu\text{m}$ .

La determinación de la actividad antibiótica remanente en el agua obtenida al final de los ensayos de fotólisis y fotocátalisis con luz solar simulada se llevó a cabo mediante pruebas de inhibición de crecimiento bacteriano en medios de cultivo bajo condiciones controladas. La bacteria empleada para tales pruebas fue una cepa estándar de *E. coli* ATCC, la cual se sembró en placas de agar Mueller Hinton (Figura 4.12) y fue puesta en contacto con el agua tratada a través de sensidiscos de papel impregnados con la solución tomada a diferentes tiempos de reacción, así como al inicio de los ensayos de fotocátalisis (en donde sólo se encontraba en antibiótico). Una vez sembrada la bacteria en las zonas cercanas a los

sensidiscos, los medio de cultivo se incubaron a 37°C para favorecer el crecimiento de los microorganismos.

## 5. RESULTADOS

### 5.1 Caracterización del TiO<sub>2</sub> modificado en superficie con nanopartículas mono y bi-metálicas

#### 5.1.1 Distribución de tamaño de nanopartículas metálicas medida por microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se analizaron por microscopía electrónica de transmisión los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub> (DPU) y Ag/TiO<sub>2</sub> (DPNaOH). Para realizar el conteo de nanopartículas se empleó la técnica de contraste Z (STEM- HAADF), ver Figura 5.2a y 5.2b. Esta técnica permitió determinar el tamaño promedio y distribución de nanopartículas metálicas depositada en la superficie de TiO<sub>2</sub>, mediante la medición de más de 500 partículas, en cada muestra. En la Tabla 5.1 se muestran los resultados.

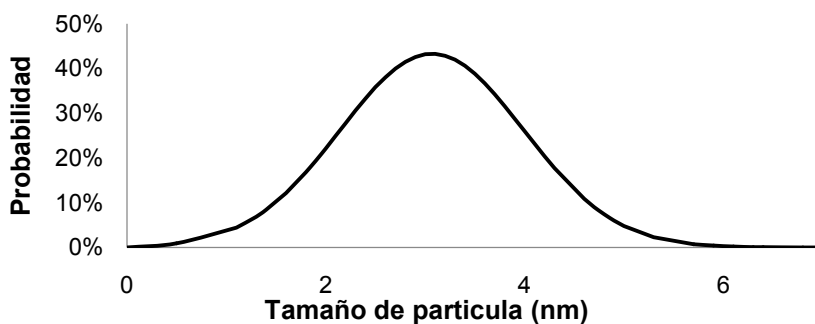
**Tabla 5.1 Tamaño de partícula depositado en superficie de TiO<sub>2</sub>**

Tamaño de partícula Au/TiO <sub>2</sub> (DPU) 1.5%				
Media (nm)	Varianza(nm)	Desviación estándar (nm)	Moda (nm)	Mediana(nm)
3.1	0.85	0.92	3.2	2.9
Tamaño de partícula Ag/TiO <sub>2</sub> (DPNaOH) 1%				
Media (nm)	Varianza (nm)	Desviación estándar (nm)	Moda (nm)	Mediana (nm)
4.3	4.13	2.03	6.3	3.5

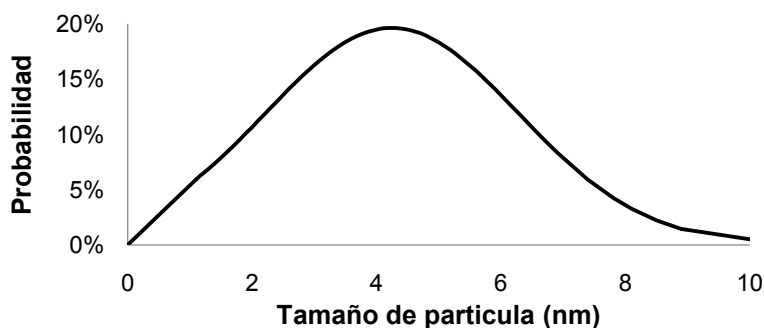
Como se observa en la Tabla 5.1, por medio del método de depósito-precipitación con urea [63], se obtuvieron nanopartículas metálicas de 3.1 nm de diámetro, siendo la muestra bastante homogénea como hace ver la desviación estándar. Por otro lado la síntesis de nanopartículas de Ag realizado mediante

depósito-precipitación con NaOH [71], si bien se obtuvo un tamaño de partícula de 4.2 nm, la muestra no resultó ser muy homogénea, como puede observarse en la desviación estándar, el valor de la moda resultó ser de 6.3 nm lo que indica la existencia de una gran cantidad de partículas de diámetro menor que 4.2 nm. Esto puede observarse de manera más clara en las Figuras 5.1a y 5.1b, en donde podemos apreciar que la distribución de tamaño de partícula para el Au/TiO<sub>2</sub> es más estrecha con valores cercanos a los 3.1 nm, mientras que la distribución de tamaño de partícula del Ag/TiO<sub>2</sub> presenta una forma más ensanchada. Esto también puede deberse a que la medición de tamaño de partícula resultó ser más complicada para las nanopartículas de Ag ya que no tenían un contraste tan definido como las nanopartículas de Au, como puede observarse en las Figuras 5.2a y 5.2b.

a)

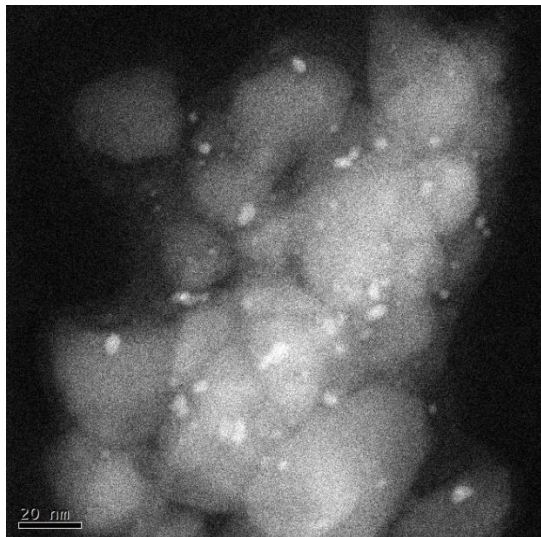


b)

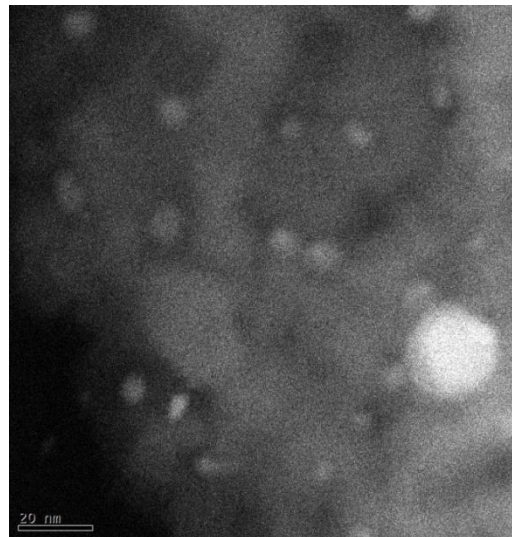


**Figura 5.1 Distribución de tamaño de partícula a) Au/TiO<sub>2</sub> 1.5% b) Ag/TiO<sub>2</sub> 1%**

a)



b)



**Figura 5.2 Distribución de tamaño de partícula a) Au/TiO<sub>2</sub> 1.5% b) Ag/TiO<sub>2</sub> 1%**

### **5.1.2 Análisis elemental por espectroscopia de energía dispersa (EDS)**

Los catalizadores se sometieron a esta caracterización con la finalidad de conocer la carga másica de metal obtenida después de haber sido sometidos a tratamiento térmico. Los resultados del análisis elemental de los catalizadores mono-metálicos se muestran en la Tabla 5.2.

Como puede observarse en la Tabla 5.2 la carga experimental de los catalizadores con nanopartículas de Au y Cu, sintetizados mediante el método depósito-precipitación con urea, fue del 97% de la carga nominal. En el depósito de Cu con cargas de 1.5% y 0.5% se observa un depósito mayor que lo esperado de manera teórica, esto probablemente se deba a que el análisis se realiza de una manera puntual por lo que es probable que en esa región existiera una mayor cantidad de cobre. Cabe mencionar que este análisis tiene un rango de error del  $\pm 10\%$ , por lo que se puede decir que prácticamente todo el metal fue depositado en la superficie del catalizador.

**Tabla 5.2 Análisis elemental de catalizadores mono-metálicos**

<b>Catalizadores</b>	<b>Carga teórica (%)</b>	<b>Carga experimental (%)</b>	<b>Desviación estándar (%)</b>
<b>Au/TiO<sub>2</sub></b>	1.5	1.37	0.16
<b>Au/TiO<sub>2</sub></b>	1.0	0.90	0.17
<b>Au/TiO<sub>2</sub></b>	0.5	0.56	0.12
<b>Ag/TiO<sub>2</sub></b>	1.5	1.34	0.35
<b>Ag/TiO<sub>2</sub></b>	1.0	0.62	0.27
<b>Ag/TiO<sub>2</sub></b>	0.5	0.36	0.14
<b>Cu/TiO<sub>2</sub></b>	1.5	1.60	0.34
<b>Cu/TiO<sub>2</sub></b>	1.0	0.83	0.32
<b>Cu/TiO<sub>2</sub></b>	0.5	0.55	0.13

Por otro lado, para los catalizadores con nanopartículas de Ag, los cuales fueron sintetizados mediante la técnica depósito-precipitación con NaOH, se obtuvo en promedio un depósito cercano al 75%. Por lo que podemos decir que el depósito-precipitación mediante urea resulta ser un método más efectivo. Sin embargo el depósito de nanopartículas de Ag mediante depósito-precipitación con urea, no es muy factible ya que estudios realizados demuestran que se obtiene un depósito menor al 20% de la carga teórica, esto se debe a que la Ag no precipita cuando se emplea como agente precipitante la urea, debido probablemente a la formación de complejos Ag-urea altamente solubles [151].

**Tabla 5.3 Análisis elemental de catalizadores bi-metálicos**

<b>BI-METÁLICOS</b>						
	<b>TEÓRICA (%)</b>		<b>EXPERIMENTAL (%)</b>			
	<b>Au</b>	<b>Ag</b>	<b>Au</b>	<b>D.E.</b>	<b>Ag</b>	<b>D.E.</b>
<b>Au-Ag 1:1M</b>	1.00	0.71	0.80	0.17	0.40	0.14
<b>Au-Ag 1-0.5%</b>	1.00	0.50	1.04	0.19	0.39	0.17
	<b>TEÓRICA (%)</b>		<b>EXPERIMENTAL (%)</b>			
	<b>Au</b>	<b>Cu</b>	<b>Au</b>	<b>D.E.</b>	<b>Cu</b>	<b>D.E.</b>
<b>Au-Cu 1:1M</b>	1.00	0.42	0.71	0.19	0.29	0.14
<b>Au-Cu 1-0.5%</b>	1.00	0.50	0.87	0.20	0.36	0.12

D.E. Desviación estándar

De la Tabla 5.3 podemos ver que el depósito secuencial de nanopartículas en fase húmeda disminuye la eficiencia de ambos procesos de síntesis. De acuerdo a los resultados para el primer metal depositado en la superficie del catalizador se alcanzó un depósito de aproximadamente el 67% del valor teórico para Ag, mientras que para Cu se obtuvo un depósito correspondiente al 70%. El segundo metal depositado en los cuatro catalizadores fue el Au, los resultados de la Tabla 5.3 indican que la eficiencia en el depósito disminuyó, obteniéndose un depósito de alrededor del 85% de la carga nominal. Esta disminución en la eficiencia del depósito de los metales puede deberse a que el análisis elemental se realiza de manera puntual, por lo que es probable que en los sitios de análisis no se encuentre la carga metálica deseada.

### 5.1.3 Determinación de energía de banda prohibida (Band gap) mediante espectroscopia UV-vis por reflectancia difusa

Se obtuvieron los espectros UV-vis de reflectancia difusa para cada uno de los catalizadores, con el fin de determinar el efecto que tiene el depósito de nanopartículas metálicas en la superficie del TiO<sub>2</sub> sobre la energía de banda prohibida, comparado con la energía de banda prohibida del TiO<sub>2</sub> sin modificación alguna. A partir de los espectros y mediante el modelo de Kubelka-Munk [150] se determinó la energía de banda prohibida. En la Tabla 5.4 se muestran los resultados.

**Tabla 5.4 Energía de banda prohibida de catalizadores mono-metálicos**

		Band gap (eV)
	TiO <sub>2</sub> sol-gel	3.3
	Evonik-P25	3.4
<b>Au/TiO<sub>2</sub></b>	0.50%	3.1
	1%	3.1
	1.50%	3.2
<b>Ag/TiO<sub>2</sub></b>	0.50%	3.2
	1%	3.3
	1.50%	3.2
<b>Cu/TiO<sub>2</sub></b>	2.00%	3.1
	0.50%	3.1
	1%	3.3
	1.50%	3.0

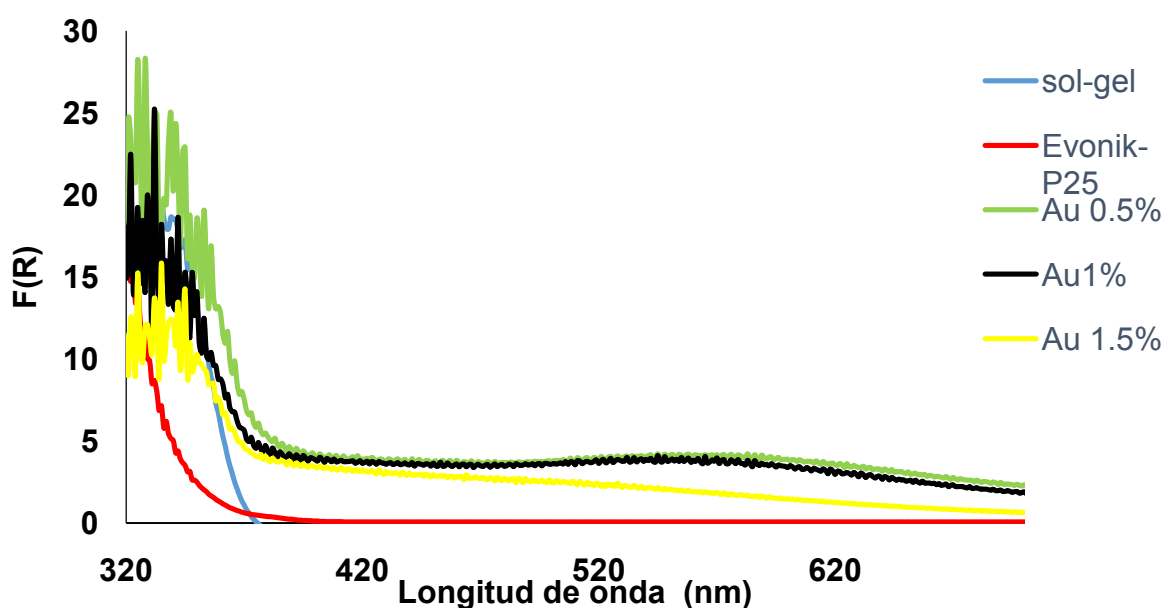
De acuerdo a lo mostrado en la Tabla 5.4 se puede observar que para casi todos los catalizadores existe una disminución discreta en la energía de banda prohibida respecto al TiO<sub>2</sub> sol-gel y al Evonik-P25, lo que significa que el depósito de nanopartículas metálicas favorece la disminución de la diferencia de potencial entre el nivel de Fermi y la banda de conducción del compuesto [43, 66].



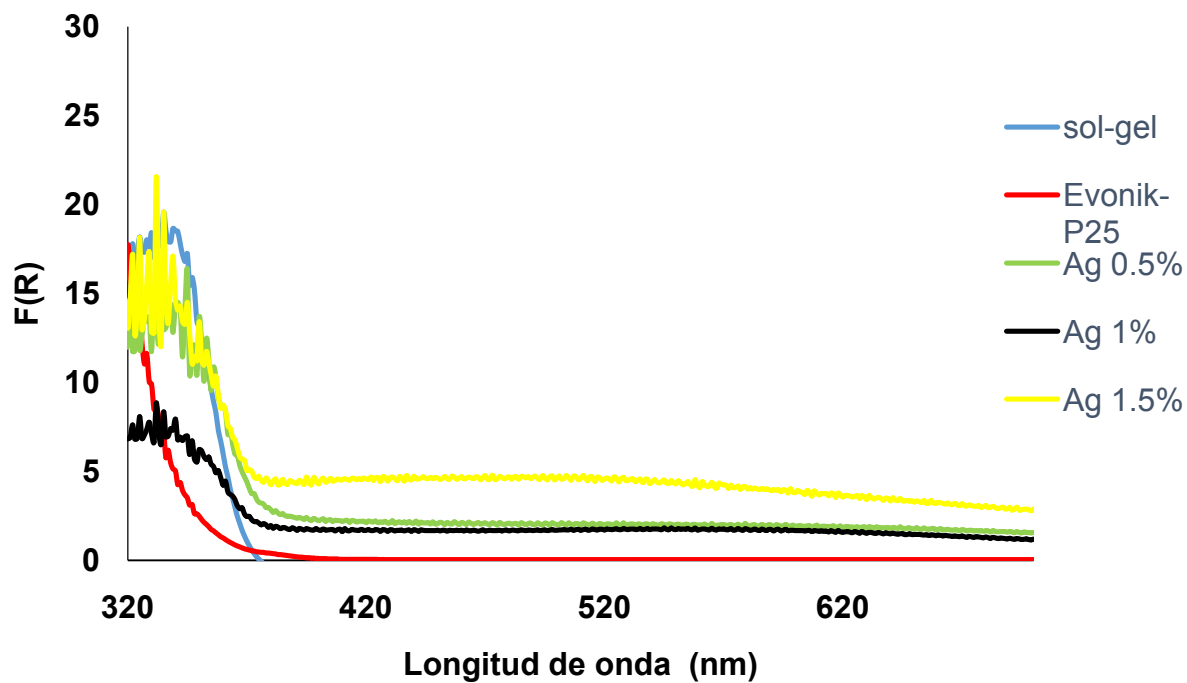
En la Figura 5.3a podemos observar que el depósito de Au en la superficie del  $\text{TiO}_2$  mejora la absorción de luz cuya longitud de onda corresponde al espectro visible principalmente entre 500 y 600 nm, teniendo como máximo 520 nm. Los catalizadores con depósito de nanopartículas de plata correspondiente a la Figura 5.3b de igual forma presentaron mejora en la absorción de luz visible, esta mejora se resaltó cuando el catalizador tenía una mayor carga metálica. Esto se debe a que estas nanopartículas metálicas presentan el efecto de resonancia plasmónica en superficie [46, 47].

La mejora en la absorción de luz visible indica la posibilidad de aprovechar en mayor proporción la energía proporcionada por la radiación solar, para realizar reacciones de degradación de compuestos recalcitrantes por fotocatalisis [42].

a)



b)



c)

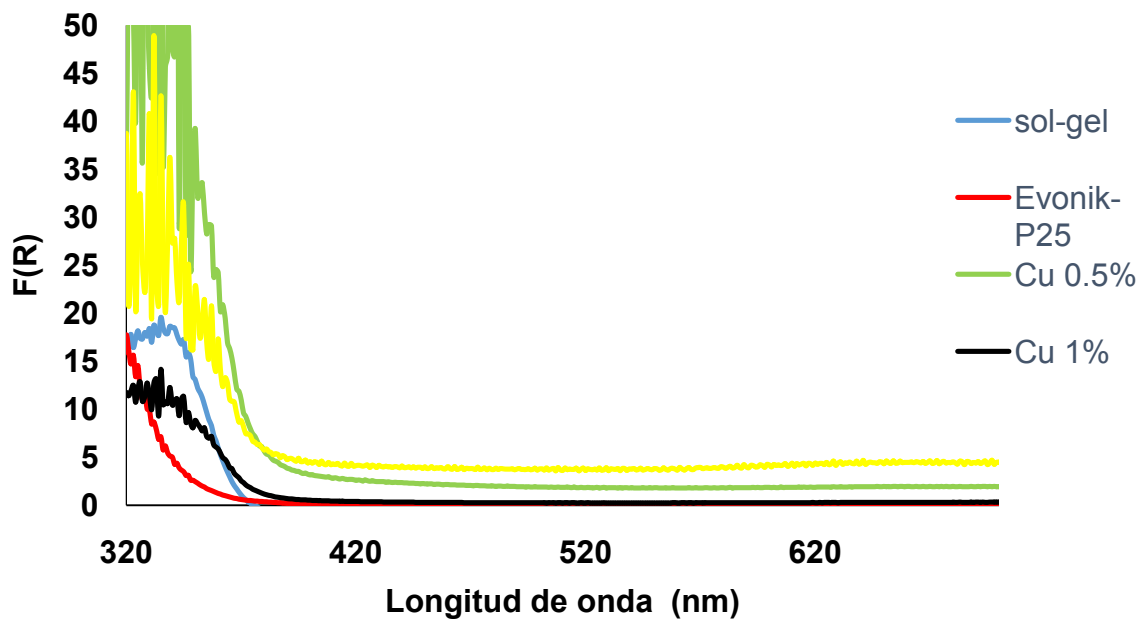


Figura 5.3 Espectro UV-vis de reflectancia difusa a) Au/TiO<sub>2</sub> b) Ag/TiO<sub>2</sub> c) Cu/TiO<sub>2</sub>

Tabla 5.5 Energía de banda prohibida de catalizadores bi-metálicos

	Band gap (eV)
TiO <sub>2</sub> sol-gel	3.3
Evonik-P25	3.4
Au-Ag 1-1M	3.2
Au-Cu 1-1M	2.8
Au-Ag 1%-0.5%	3.2
Au-Cu 1%-0.5%	3.1

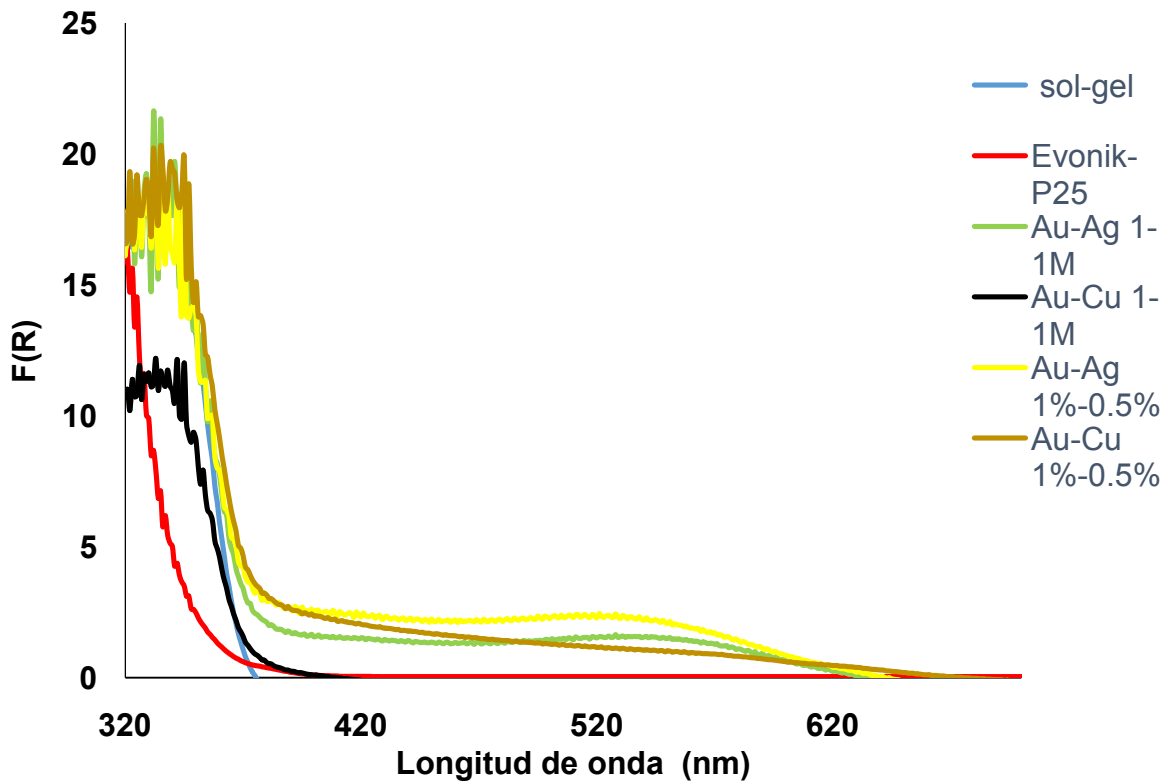


Figura 5.4 Espectro UV-vis de reflectancia de TiO<sub>2</sub> con depósito de nanopartículas bi-metálicas en superficie.

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 5.5 se puede observar una disminución ligera en la energía de banda prohibida con el depósito de nanopartículas bi-metálicas sobre  $\text{TiO}_2$ , respecto al  $\text{TiO}_2$  sintetizado por sol-gel y al Evonik-P25. A excepción del Au-Cu/ $\text{TiO}_2$  1-1M cuyo valor fue de 2.8 eV, sin embargo este valor puede deberse al método empleado en su determinación ya que se trata de un método gráfico.

En la Figura 5.4 se puede observar que todos los catalizadores modificados con Au-Ag presentaron una mejora significativa en la absorción de luz visible, mientras que los catalizadores bi-metálicos Au-Cu, si bien presentaron una mejora, esta no resultó muy significativa.

#### **5.1.4 Determinación de área específica**

Se determinó el área específica de los nanocatalizadores mediante análisis BET. El área específica obtenida del  $\text{TiO}_2$  sol-gel se encuentra dentro del rango de valores 30-70  $\text{m}^2/\text{g}$  reportado para  $\text{TiO}_2$  sintetizado mediante este método [152, 153].

Los resultados de la Tabla 5.6 muestran poco cambio en la estructura del  $\text{TiO}_2$  puesto que todos los catalizadores fueron sintetizados empleando como soporte el  $\text{TiO}_2$  preparado mediante el método sol-gel.

Los resultados de la Tabla 5.6 muestran que los valores de área específica para los catalizadores mono-metálicos se encuentran muy cercanos a 50  $\text{m}^2/\text{g}$  valor del área específica del  $\text{TiO}_2$  Evonik-P25. Mientras que los catalizadores bi-metálicos tienen valores de área específica cercanos a 65  $\text{m}^2/\text{g}$ . Estos pequeños cambios en los valores de las áreas específicas de los catalizadores pueden atribuirse a errores experimentales puesto que en la mayoría de los casos la variación es menor al 10%. Por lo que podemos decir que el depósito de nanopartículas en la superficie del  $\text{TiO}_2$  no altera la estructura del catalizador.

**Tabla 5.6 Área específica de los catalizadores sintetizados**

<b>Material</b>	<b>Área específica (m<sup>2</sup>/g)</b>
Evonik-P25 (80% anatasa : 20% rutilo)	50
TiO <sub>2</sub> (sol-gel)	48
Au/TiO <sub>2</sub> 1.5%	72
Ag/TiO <sub>2</sub> 1.5%	53
Cu/TiO <sub>2</sub> 1.5%	56
Au/TiO <sub>2</sub> 1%	65
Ag/TiO <sub>2</sub> 1%	54
Cu/TiO <sub>2</sub> 1%	52
Au/TiO <sub>2</sub> 0.5%	61
Ag/TiO <sub>2</sub> 0.5%	50
Cu/TiO <sub>2</sub> 0.5%	52
Au-Ag/TiO <sub>2</sub> 1% - 0.5%	63
Au-Cu/TiO <sub>2</sub> 1% - 0.5%	64

### **5.2.1 Pruebas de actividad catalítica en la degradación de ciprofloxacino activado por luz UV**

Se realizaron pruebas de actividad catalítica de los diferentes catalizadores sintetizados con el fin de comprobar su eficiencia en la reacción de degradación de ciprofloxacino mediante fotocatalisis, la cual fue activada mediante luz UV. El seguimiento de la concentración del compuesto objetivo se realizó mediante espectrofotometría UV así como por espectrometría de masas. La mineralización fue determinada mediante un equipo de medición de carbono orgánico total. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

### 5.2.1.1 Degradación medida por espectrofotometría UV

En la Tabla 5.7 se reportan las constantes de rapidez ajustadas a una cinética de degradación de pseudo-primer orden, en la reacción de degradación de ciprofloxacino empleando fotocatalizadores mono-metálicos. El seguimiento de la concentración del ciprofloxacino se llevó a cabo mediante un espectrómetro UV empleando el módulo de líquidos.

**Tabla 5.7 Constante de rapidez ajustada a una cinética de degradación de pseudo-primer orden, empleando fotocatalizadores mono-metálicos en la reacción de degradación de ciprofloxacino. Analizado por espectrofotometría UV.**

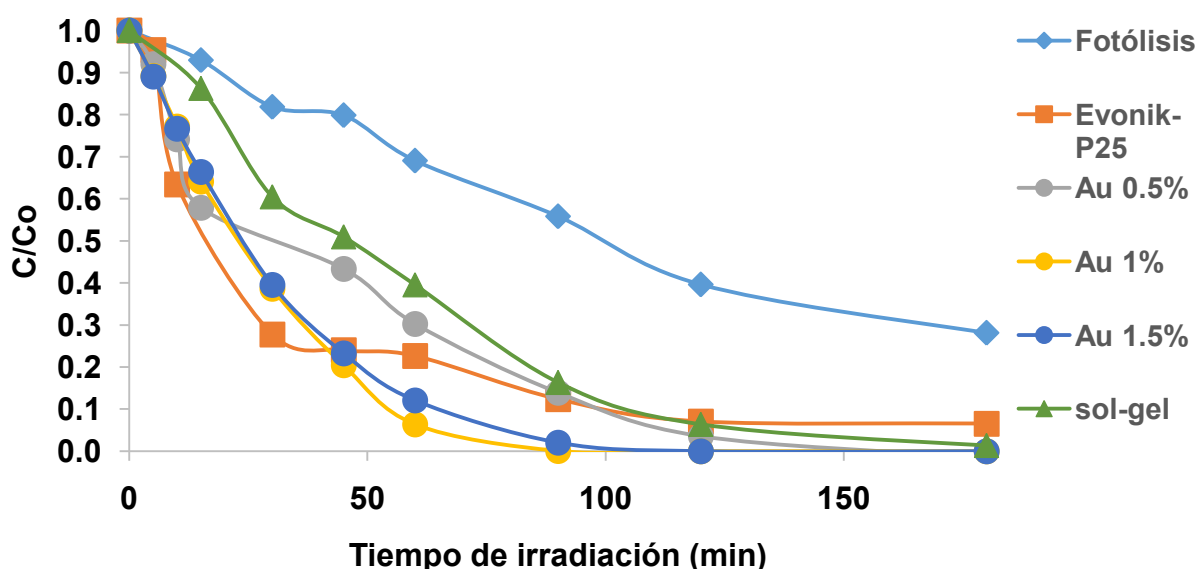
	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>		k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>		k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>Fotólisis</b>	0.008	0.999	<b>Fotólisis</b>	0.008	0.999	<b>Fotólisis</b>	0.008	0.999
<b>Evonik-P25</b>	0.031	0.989	<b>Evonik-P25</b>	0.031	0.989	<b>Evonik-P25</b>	0.031	0.989
<b>sol-gel</b>	0.015	0.986	<b>sol-gel</b>	0.015	0.986	<b>sol-gel</b>	0.015	0.986
<b>Au 0.5%</b>	0.034	0.991	<b>Ag 0.5%</b>	0.043	0.989	<b>Cu 0.5%</b>	0.016	0.980
<b>Au 1%</b>	0.061	0.995	<b>Ag 1%</b>	0.070	0.995	<b>Cu 1%</b>	0.052	0.944
<b>Au 1.5%</b>	0.060	0.992	<b>Ag 1.5%</b>	0.122	0.972	<b>Cu 1.5%</b>	0.021	0.993

De acuerdo a la Tabla 5.7, se observa que todos los catalizadores con depósito de nanopartículas presentan una mejora muy significativa en la cinética de degradación del ciprofloxacino, respecto al sol-gel y a la fotólisis. Esto se debe a varios efectos como la barrera de Schottky y la disminución de la diferencia de potencial entre el nivel de Fermi y la banda de conducción; lo que facilita la acumulación de electrones en las nanopartículas metálicas, impidiendo la recombinación del par hueco-electron, por lo que los catalizadores con depósito superficial tienen una mayor eficiencia fotocatalítica [41, 43, 46-49]. Se observa también que al variar la carga del catalizador la cinética de degradación varía, esto se debe a que existe la posibilidad que con el exceso de partículas metálicas

presenten un fenómeno de coalescencia produciendo partículas de gran tamaño pero con menor área específica y por lo tanto con menor actividad catalítica. Los catalizadores que presentaron mejores resultados para cada metal fueron Au/TiO<sub>2</sub> 1%, Ag 1.5% y Cu 0.5%.

En la Figura 5.5a se observa que todos los catalizadores mejoran la rapidez de degradación del ciprofloxacino respecto a la fotólisis, ya que mediante fotólisis después de un periodo de irradiación de 180 min no se logró degradar completamente al ciprofloxacino, sin embargo se puede ver que el Evonik-P25 degrada mucho más rápido a la molécula de ciprofloxacino que el TiO<sub>2</sub> sintetizado mediante el método sol-gel, lo cual se debe probablemente a que posee una mayor área específica. No obstante para cargas de Au de 1% y 1.5% se aprecia que degradan mucho más rápido a la molécula de ciprofloxacino que el Evonik-P25. En la Figura 5.5b se observa un comportamiento similar al anterior, sin embargo para los catalizadores de Ag, se observa que todas las cargas presentan una mejor actividad catalítica en la degradación de ciprofloxacino. En el caso de los catalizadores de Cu, en la Figura 5.5c se observa que a excepción del Cu/TiO<sub>2</sub> 1% el cual presenta una cinética similar al Evonik-P25, el resto de catalizadores resultaron menos eficientes en la reacción.

a)



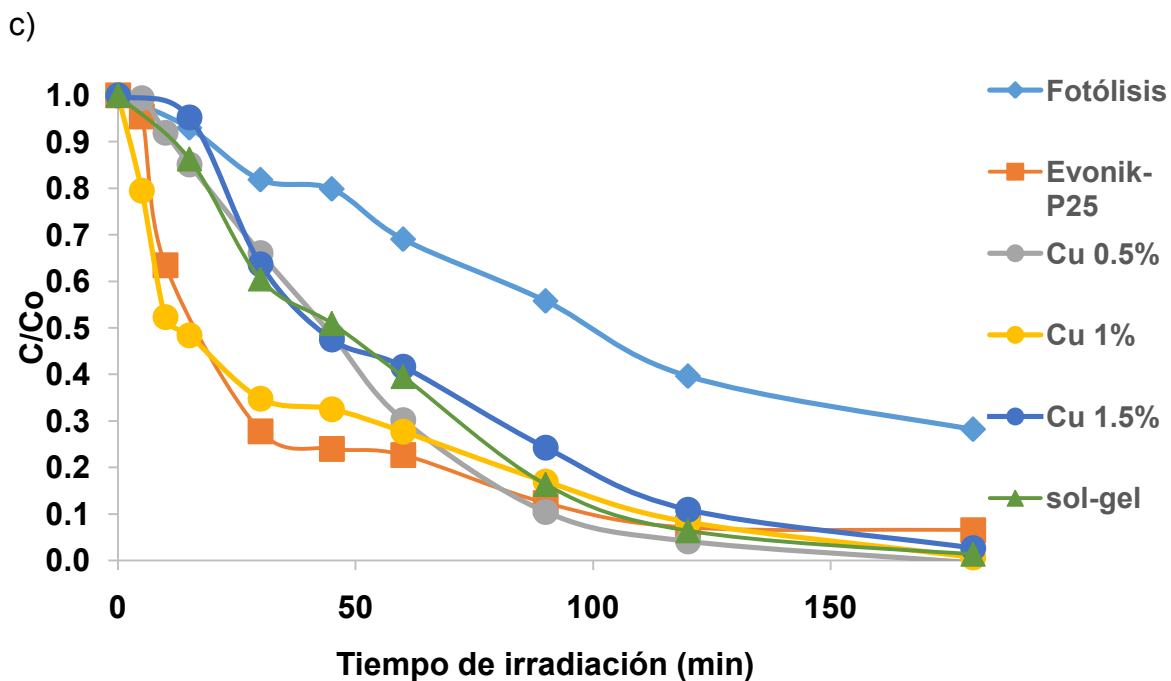
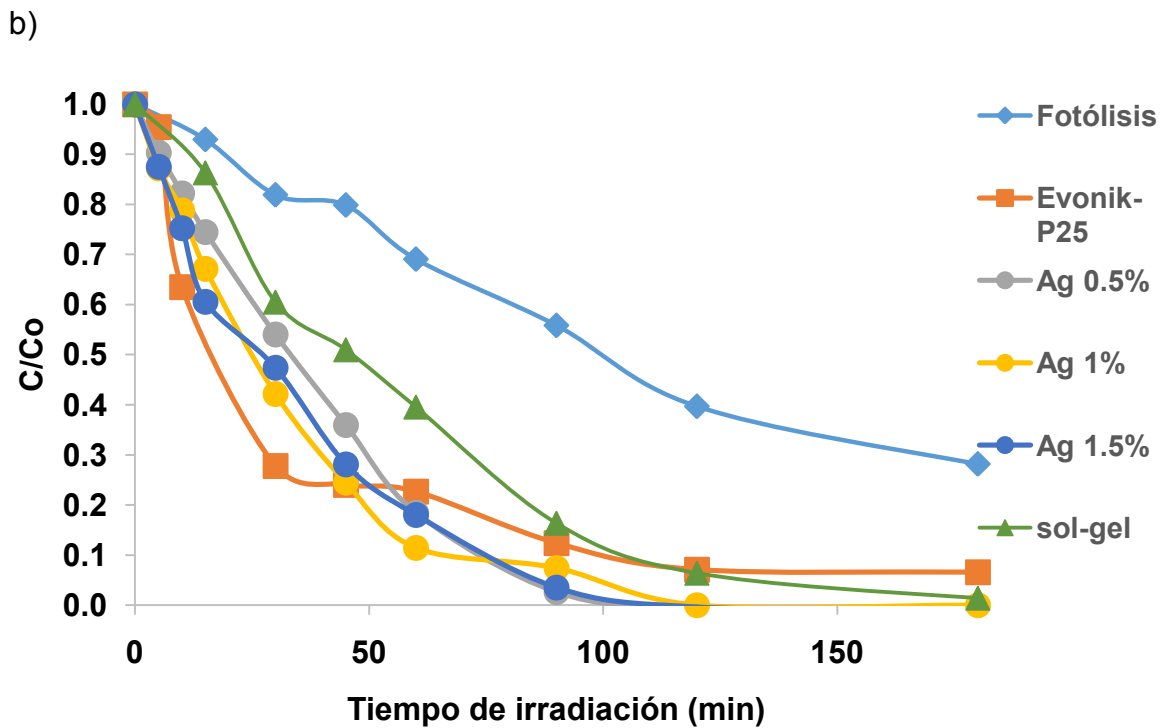


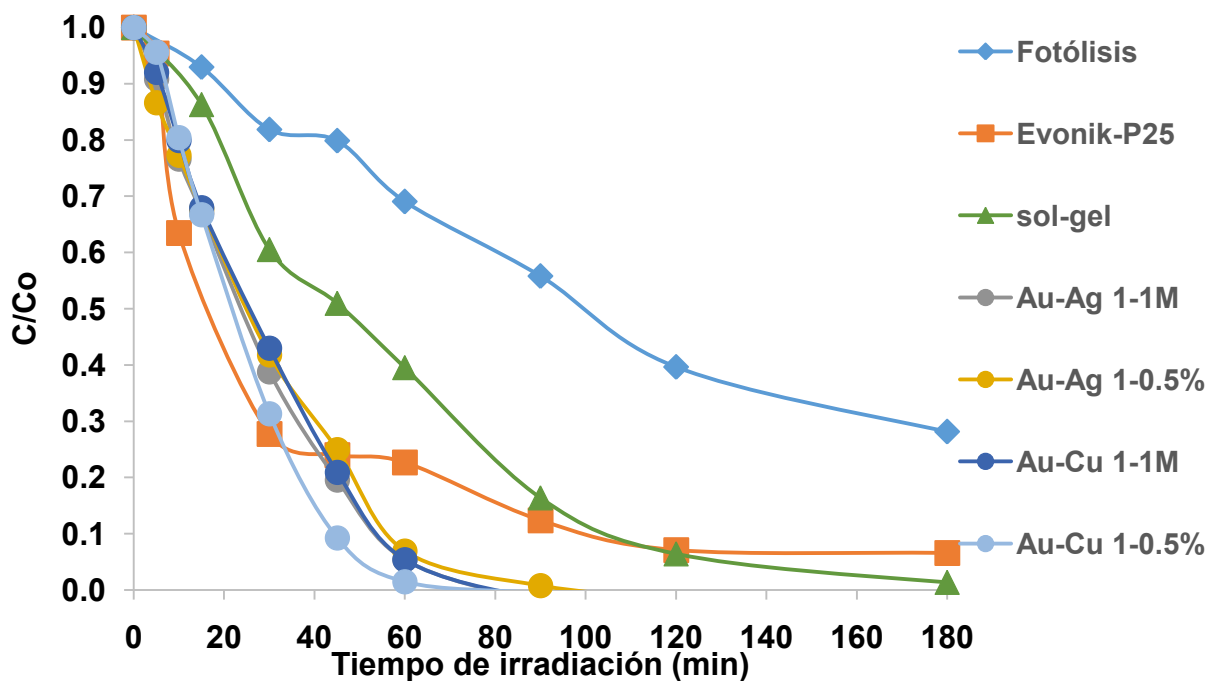
Figura 5.5 Cinética de degradación fotocatalítica de ciprofloxacino, empleando diferentes fotocatalizadores a) Au/TiO<sub>2</sub> b) Ag/TiO<sub>2</sub> c) Cu/TiO<sub>2</sub>. (Análisis de muestras realizados por espectrómetro UV)



De acuerdo con los resultados presentados en la Tabla 5.8, los catalizadores bi-metálicos presentaron una mejor actividad catalítica en la reacción de degradación de ciprofloxacino respecto a la actividad catalítica del TiO<sub>2</sub> sintetizado mediante sol-gel, pero no resultaron tan efectivos como el Evonik-P25. Sin embargo en la Figura 5.6 se puede observar que los catalizadores bi-metálicos degradaron mucho más rápidamente a la molécula de ciprofloxacino. Esta discrepancia se debe probablemente que para intervalos de tiempo mayores a los empleados para determinar la constante de rapidez, los subproductos de degradación afectan a la cinética de la reacción, sin embargo como no es posible cuantificar todos los subproductos formados, debido a que no se cuenta con los patrones para cuantificarlos, se asume una cinética de pseudo-primer orden.

**Tabla 5.8 Constante de rapidez ajustada a una cinética de degradación de pseudo-primer orden, empleando fotocatalizadores bi-metálicos en la reacción de degradación de ciprofloxacino. Analizado mediante espectrómetro UV.**

	<b>k (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>		<b>k (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Fotólisis</b>	0.008	0.999	<b>Fotólisis</b>	0.008	0.999
<b>Evonik-P25</b>	0.031	0.989	<b>Evonik-P25</b>	0.031	0.989
<b>sol-gel</b>	0.015	0.986	<b>sol-gel</b>	0.015	0.986
<b>Au-Ag 1-1M</b>	0.009	0.990	<b>Au-Cu 1-1M</b>	0.009	0.981
<b>Au-Ag 1-0.5%</b>	0.009	0.998	<b>Au-Cu 1-0.5%</b>	0.009	0.944



**Figura 5.6 Cinética de degradación fotocatalítica de ciprofloxacino, empleando diferentes fotocatalizadores bi-metálicos (análisis de muestras realizados por espectrómetro UV).**

Un aspecto interesante de notar es la diferencia que existe en la tendencia de la cinética de degradación de ciprofloxacino entre catalizadores mono-metálicos y bi-metálicos. Como se puede observar en las Figuras 5.5a, 5.5b y 5.5c los catalizadores mono-metálicos sugieren una degradación en etapas la primera muy rápida y una segunda un poco más lenta, mientras que en los catalizadores bi-metálicos degradan completamente la molécula en una sola etapa. Aunque esto no resulta concluyente puesto que el método de medición se puede ver limitado por la presencia de algún subproducto de degradación que tenga presente un grupo cromóforo, que absorba en longitudes de onda semejantes puede alterar los resultados, ver Figura 5.23.

### 5.2.1.2 Degradación medida por HPLC-MS/MS

En la Tabla 5.9 se muestran las constantes de rapidez ajustadas a una cinética de degradación de pseudo-primer orden para la reacción de degradación de ciprofloxacino empleando fotocatalizadores mono-metálicos. El seguimiento de la concentración del ciprofloxacino se llevó a cabo mediante un cromatógrafo de líquidos acoplado a un espectrómetro de masas.

En la Tabla 5.9 se observa que todos los catalizadores, inclusive la fotólisis resultaron más efectivos que emplear Evonik-P25 como catalizador en la degradación de ciprofloxacino. Estos resultados contrastan con lo observado mediante el espectrómetro UV, sin embargo como se mencionó anteriormente dicha metodología presenta la limitante que determina la concentración mediante grupos cromóforos; por otro lado el HPLC-MS/MS permite determinar la concentración de un compuesto objetivo mediante la relación masa carga lo que permite seguir específicamente al compuesto objetivo. Los catalizadores que presentaron una mayor actividad catalítica en la reacción de degradación de ciprofloxacino fueron Au/TiO<sub>2</sub> 1%, Ag/TiO<sub>2</sub> 1.5% y Cu/TiO<sub>2</sub> 1%, siendo el catalizador mono-metálico de Cu el que presentó una mejor cinética de degradación de ciprofloxacino.

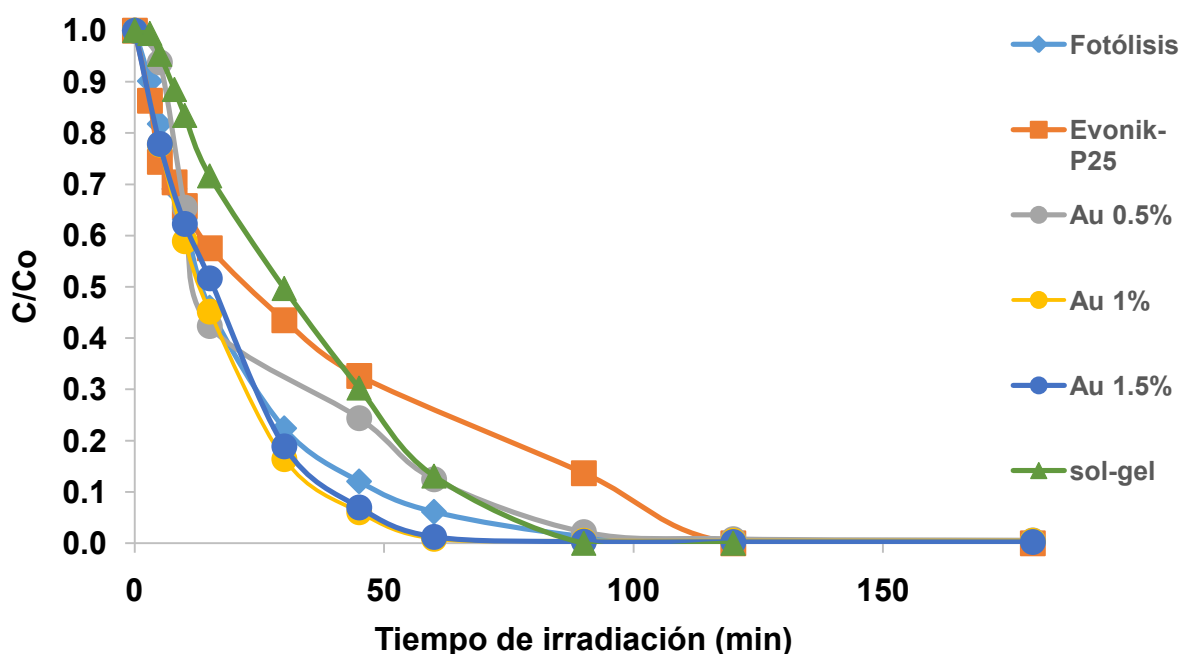
**Tabla 5.9. Constante de rapidez ajustada a una cinética de degradación de pseudo-primer orden, empleando fotocatalizadores mono-metálicos. Analizado mediante HPLC-MS/MS.**

	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>		k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>		k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>Fotólisis</b>	0.048	0.999	<b>Fotólisis</b>	0.048	0.999	<b>Fotólisis</b>	0.048	0.999
<b>Evonik-P25</b>	0.021	0.984	<b>Evonik-P25</b>	0.021	0.984	<b>Evonik-P25</b>	0.021	0.984
<b>sol-gel</b>	0.027	0.992	<b>sol-gel</b>	0.027	0.992	<b>sol-gel</b>	0.027	0.992
<b>Au 0.5%</b>	0.034	0.990	<b>Ag 0.5%</b>	0.043	0.989	<b>Cu 0.5%</b>	0.033	0.998
<b>Au 1%</b>	0.061	0.995	<b>Ag 1%</b>	0.070	0.996	<b>Cu 1%</b>	0.138	0.994
<b>Au 1.5%</b>	0.060	0.992	<b>Ag 1.5%</b>	0.117	0.994	<b>Cu 1.5%</b>	0.036	0.999

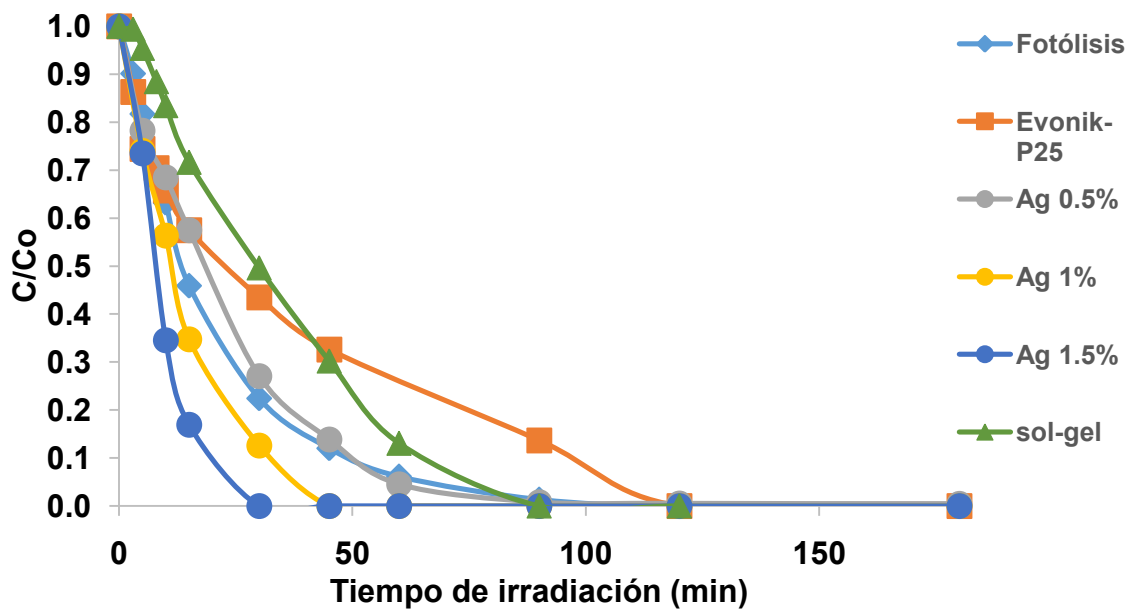
La Figura 5.7a muestra que todos los catalizadores sintetizados, mejoraron la cinética de degradación respecto a la fotólisis y al Evonik-P25. Las mejores cinéticas de degradación se obtuvieron al emplear Au/TiO<sub>2</sub> 1% y Au/TiO<sub>2</sub> 1.5%. Tras un periodo de 120 min de irradiación en todos los ensayos se degradó completamente la molécula de ciprofloxacino.

En la Figura 5.7b se observa un comportamiento similar en los catalizadores mono-metálicos de Ag siendo el catalizado Ag/TiO<sub>2</sub> 1.5% el que presenta el mejor comportamiento cinético. En la Figura 5.7c se observa que el catalizador Cu/TiO<sub>2</sub> 1% es el que presenta una mejor actividad catalítica. Siendo este último el catalizador con una mejor actividad catalítica entre todos los catalizadores evaluados.

a)



b)



c)

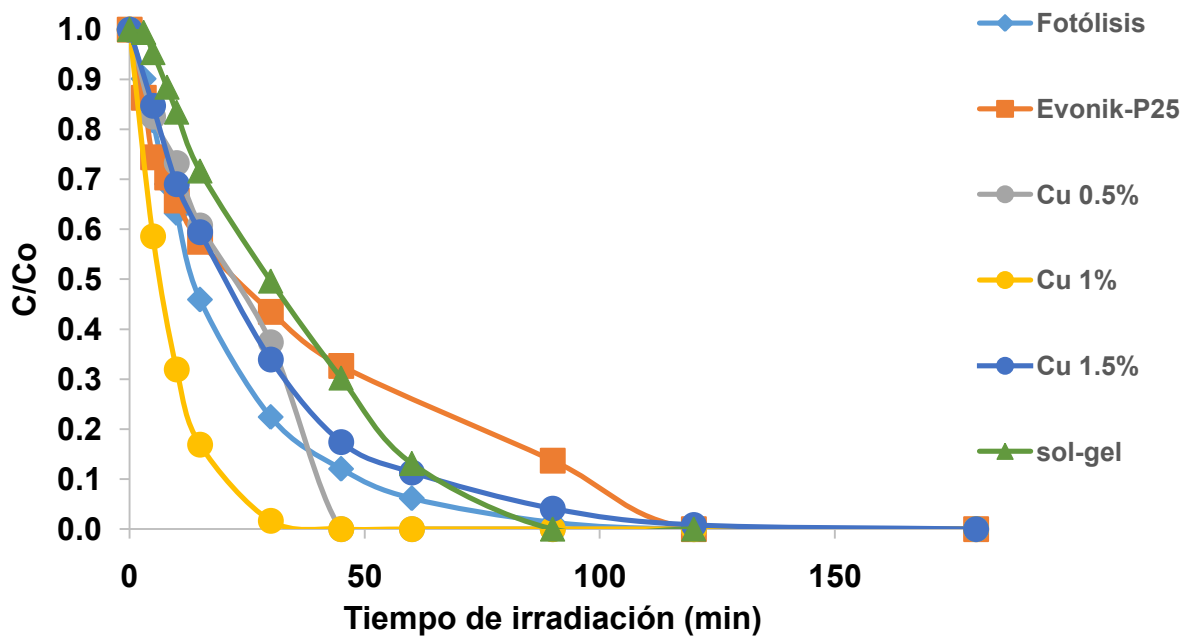


Figura 5.7 Cinética de degradación fotocatalítica de ciprofloxacino, empleando diferentes fotocatalizadores a) Au/TiO<sub>2</sub> b) Ag/TiO<sub>2</sub> c) Cu/TiO<sub>2</sub>. (Análisis de muestras realizados por HPLC-MS/MS).

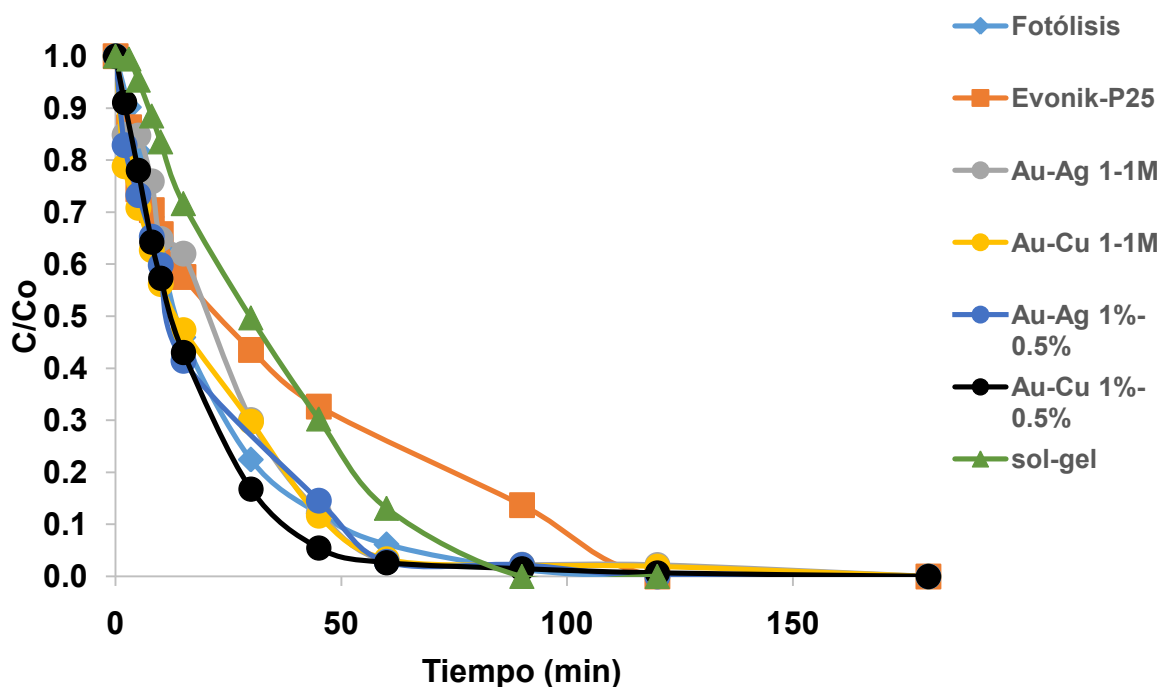
Los resultados presentados en la Tabla 5.10 muestran que el depósito de nanopartículas bi-metálicas en la superficie del TiO<sub>2</sub> mejoran la actividad catalítica de este, siendo el catalizador Au-Cu/TiO<sub>2</sub> 1%-0.5% el que presenta mejor actividad. Sin embargo, comparado con los resultados presentados en la Tabla 5.9 los catalizadores bi-metálicos presentan una menor actividad catalítica respecto a los catalizadores monometálicos.

**Tabla 5.10 Constante de rapidez ajustada a una cinética de degradación de pseudo-primer orden, empleando fotocatalizadores bi-metálicos. Analizado mediante HPLC-MS/MS.**

	<b>k (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Fotólisis</b>	0.048	0.999
<b>Evonik-P25</b>	0.021	0.984
<b>sol-gel</b>	0.027	0.992
<b>Au-Ag 1-1M</b>	0.045	0.984
<b>Au-Cu 1-1M</b>	0.044	0.983
<b>Au-Ag 1%-0.5%</b>	0.056	0.987
<b>Au-Cu 1%-0.5%</b>	0.063	0.997

En la Figura 5.8 se observa que los catalizadores bi-metálicos mostraron mejores resultados en la cinética de degradación de ciprofloxacino, comparados con las cinéticas de TiO<sub>2</sub>. Aunque en todos los ensayos realizados el ciprofloxacino se degradó completamente después de 120 min de irradiación. Al comparar las actividades de catalizadores mono-metálicos con los obtenidos para los catalizadores bi-metálicos, se observa que los catalizadores con nanopartículas de Cu tienen una mejor actividad catalítica. Esto contrasta con lo esperado ya que la presencia de nanopartículas metálicas de Au al ser mejores

electro-atractores que el Cu metálico evitan de manera más eficiente la recombinación del par hueco-electrón. Esto sugiere que el Cu no se encuentre en estado metálico sino como un óxido metálico, ya que se ha visto que la presencia de semiconductores metálicos en la superficie del TiO<sub>2</sub> favorecen la transferencia vectorial de electrones, y con ello la separación de cargas [144].



**Figura 5.8 Cinética de degradación fotocatalítica de ciprofloxacino, empleando diferentes fotocatalizadores bi-metálicos (Análisis de muestras realizados por HPLC-MS/MS).**

### 5.2.1.3 Mineralización medida mediante carbono orgánico total

En la Tabla 5.11 se presentan los resultados de los análisis de carbono orgánico total, en la reacción de degradación de ciprofloxacino, para los diferentes catalizadores mono-metálicos. Estos resultados están expresados en el porcentaje de mineralización del compuesto después de diferentes periodos de irradiación con luz UV. Se observa que el uso de fotocatalizadores sintetizados en el laboratorio mejora notoriamente el grado de mineralización del ciprofloxacino, ya que después de un periodo de irradiación de 180 min en la mayoría de los ensayos se alcanzó una mineralización del 100%.

En el caso del Evonik-P25 si bien el uso de este catalizador mejoró notablemente porcentaje de mineralización comparado con lo alcanzado mediante fotólisis, no se alcanzó a mineralizar el compuesto completamente. De manera particular en el caso de los nanocatalizadores de Au se observa que no alcanzaron a mineralizar por completo al ciprofloxacino, con excepción del Au/TiO<sub>2</sub> 1.5% el cual era el catalizador con un mayor contenido de Au. Este hecho resulta particularmente importante puesto que el compuesto al ser mineralizado al 100% indica que pasó totalmente a CO<sub>2</sub> y con ello fue totalmente eliminado del agua.

**Tabla 5.11 Mineralización alcanzada después de un periodo de irradiación de luz UV, en la reacción de degradación de ciprofloxacino, para los diferentes catalizadores mono-metálicos.**

<b>Mineralización (%)</b>						
<b>tiempo (min)</b>	<b>Fotólisis</b>	<b>sol-gel</b>	<b>Evonik-P25</b>	<b>Au 0.5%</b>	<b>Au 1%</b>	<b>Au 1.5%</b>
<b>30</b>	7.0	27.7	23.4	15.7	19.9	22.7
<b>90</b>	12.4	69.2	51.0	38.8	49.1	48.2
<b>180</b>	18.7	100.0	87.6	84.2	85.2	100.0
<b>tiempo (min)</b>	<b>Fotólisis</b>	<b>sol-gel</b>	<b>Evonik-P25</b>	<b>Ag 0.5%</b>	<b>Ag 1%</b>	<b>Ag 1.5%</b>
<b>30</b>	7.0	27.7	23.4	23.2	14.2	26.9
<b>90</b>	12.4	69.2	51.0	57.8	47.3	49.7
<b>180</b>	18.7	100.0	87.6	100.0	90.7	100.0
<b>tiempo (min)</b>	<b>Fotólisis</b>	<b>sol-gel</b>	<b>Evonik-P25</b>	<b>Cu 0.5%</b>	<b>Cu 1%</b>	<b>Cu 1.5%</b>
<b>30</b>	7.0	27.7	23.4	18.4	17.6	18.5
<b>90</b>	12.4	69.2	51.0	63.3	44.1	39.5
<b>180</b>	18.7	100.0	87.6	100.0	100.0	100.0



Los resultados de la Tabla 5.12 indican que después de 180 min de irradiación el ciprofloxacino fue mineralizado por completo en casi todos los ensayos empleando catalizadores bi-metálicos, con excepción del Au-Ag/TiO<sub>2</sub> 1%-0.5% el cual solo alcanzó un 74.2%. Se observa también que el catalizador Au-Cu 1%-0.5% es el que logra mineralizar más rápidamente al ciprofloxacino después de un periodo de irradiación de 30 min

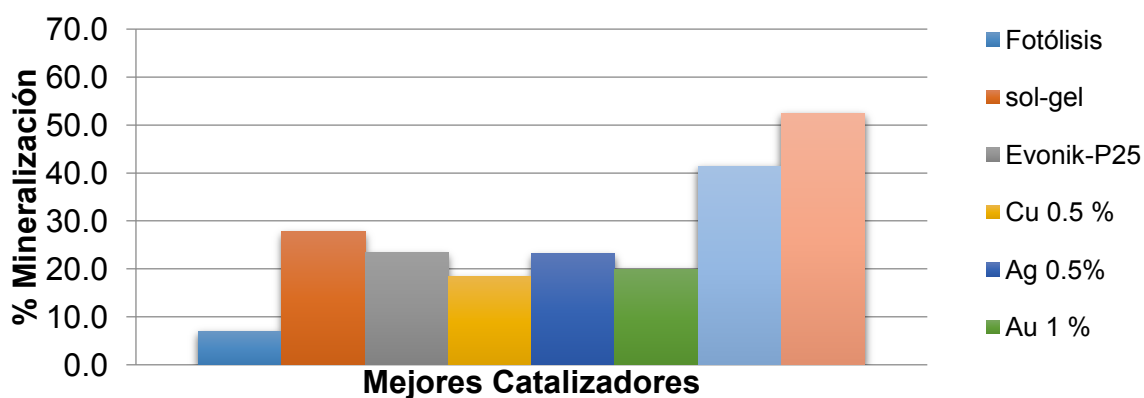
**Tabla 5.12 Mineralización alcanzada después de un periodo de irradiación de luz UV, en la reacción de degradación de ciprofloxacino, para los diferentes catalizadores bi-metálicos.**

<b>Mineralización(%)</b>			
<b>tiempo (min)</b>	<b>30</b>	<b>90</b>	<b>180</b>
<b>Fotólisis</b>	7.0	12.4	18.7
<b>sol-gel</b>	27.7	69.2	100.0
<b>Evonik-P25</b>	23.4	51.0	87.6
<b>Au-Ag 1-1M</b>	41.4	84.6	100.0
<b>Au-Cu 1-1M</b>	35.4	75.5	100.0
<b>Au-Ag 1%-0.5%</b>	26.2	63.0	74.2
<b>Au-Cu 1%-0.5%</b>	52.5	100.0	100.0

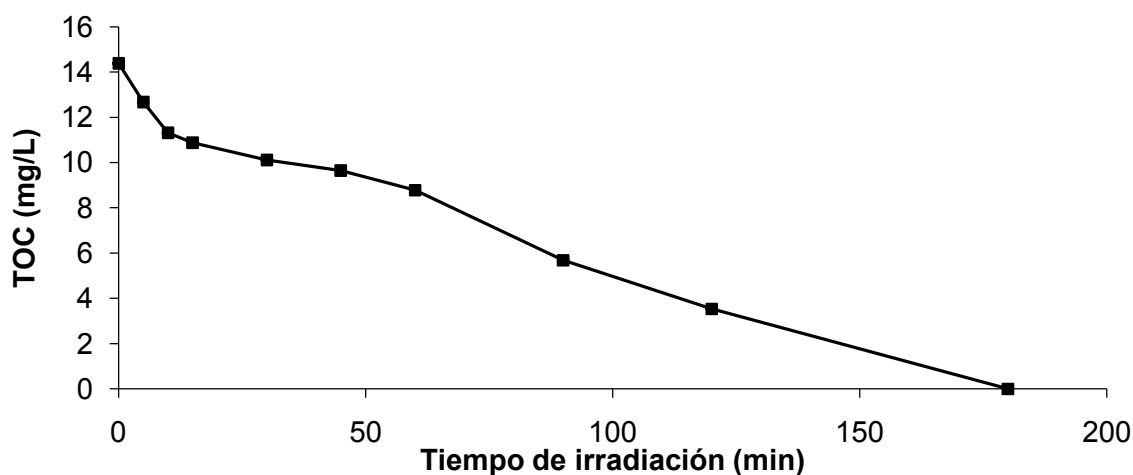
Se observa también que el catalizador Au-Cu 1%-0.5% es el que logra mineralizar más rápidamente al ciprofloxacino después de un periodo de irradiación de 30 min

En la Figura 5.9 se observa que los catalizadores bi-metálicos duplican prácticamente el porcentaje de mineralización alcanzado por los catalizadores mono-metálicos después de un periodo de irradiación de luz UV de 30 min.

En la Figura 5.10 se muestra la cinética de mineralización de ciprofloxacino empleando  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  1.5%. Esta fue tomada como ejemplo ya que todas las cinéticas presentaron un comportamiento similar, en ella puede observarse que la mineralización se da en etapas, en la primera etapa se generan subproductos de degradación de la molécula de ciprofloxacino, muy probablemente provenientes de la ruptura del anillo de piperazina o de eliminación del grupo carboxilo [141], ver Figura 5.23. En una segunda etapa el ciprofloxacino como los subproductos de degradación se oxidan hasta llegar a  $\text{CO}_2$  rompiendo la estructura principal de la quinolona.



**Figura 5.9 Comparación de los mejores catalizadores en la mineralización de ciprofloxacino después de 30 min de irradiación UV.**



**Figura 5.10 Mineralización de ciprofloxacino después de diferentes periodos de irradiación UV, empleando como catalizador  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  1.5%.**

## 5.2.2 Pruebas de actividad catalítica en la degradación de sulfametoxazol activado por luz UV

### 5.2.2.1 Degradación medida por espectrofotometría UV

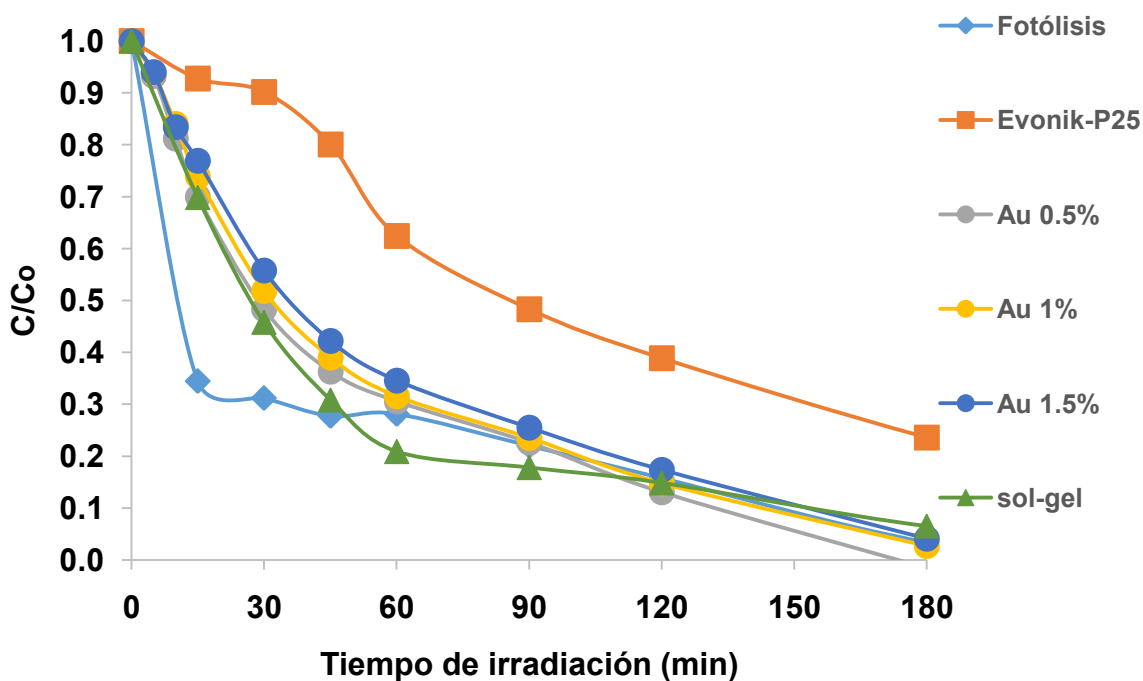
En los resultados presentados en la Tabla 5.13 se observa que la fotólisis resulta ser un método bastante efectivo en la degradación de sulfametoxazol, el uso de TiO<sub>2</sub> sol-gel como catalizador presentó una cinética de degradación igualmente buena que la fotólisis. El depósito de nanopartículas metálicas de Au no mostró buena respuesta en la cinética de degradación. En el caso de los catalizadores con depósito de nanopartículas de Ag y Cu la mejora fue mínima en la cinética de degradación, respecto a la cinética de degradación obtenida empleando TiO<sub>2</sub> sol-gel.

**Tabla 5.13 Constante de rapidez ajustada a una cinética de degradación de pseudo-primer orden, en la reacción de degradación de sulfametoxazol, empleando fotocatalizadores mono-metálicos. Analizado mediante espectrómetro UV.**

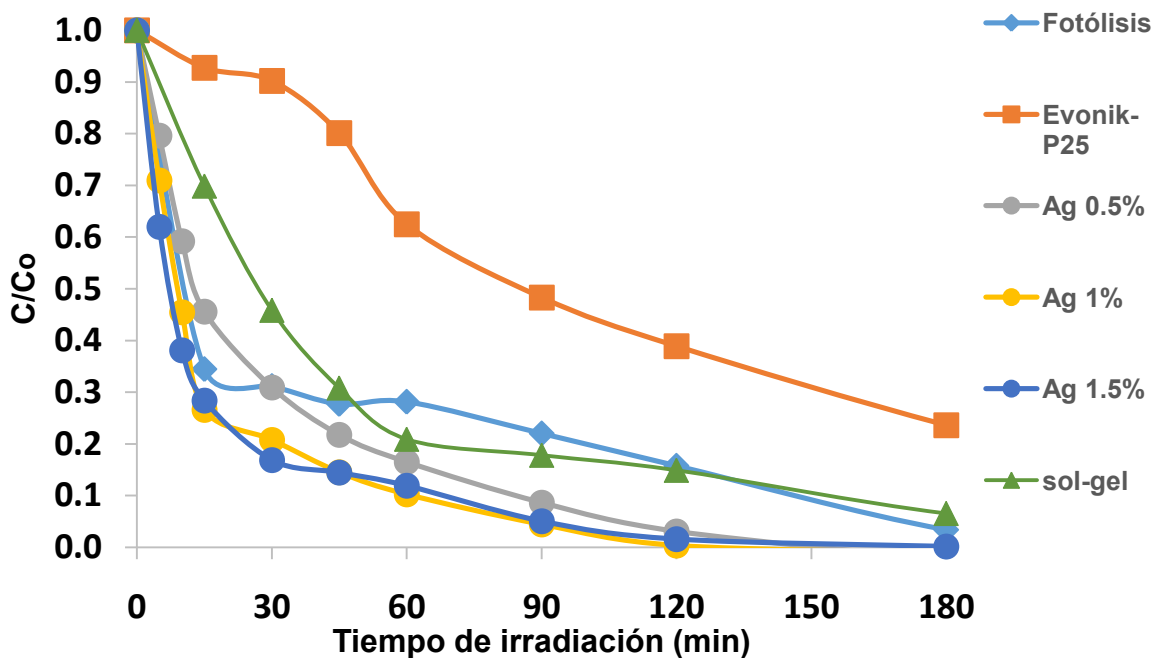
	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>		k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>		K (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>Fotólisis</b>	0.071	0.814	<b>Fotólisis</b>	0.071	0.814	<b>Fotólisis</b>	0.071	0.814
<b>Evonik-P25</b>	0.016	0.985	<b>Evonik - P25</b>	0.016	0.985	<b>Evonik-P25</b>	0.016	0.985
<b>sol-gel</b>	0.079	0.999	<b>sol-gel</b>	0.079	0.999	<b>sol-gel</b>	0.079	0.999
<b>Au 0.5%</b>	0.023	0.995	<b>Ag 0.5%</b>	0.053	0.998	<b>Cu 0.5%</b>	0.078	0.994
<b>Au 1%</b>	0.022	0.996	<b>Ag 1%</b>	0.088	0.990	<b>Cu 1%</b>	0.028	0.999
<b>Au 1.5%</b>	0.018	0.995	<b>Ag 1.5%</b>	0.085	0.989	<b>Cu 1.5%</b>	0.061	0.992

En la Figura 5.11a se observa que el depósito de nanopartículas de Au no mejoró la cinética de degradación de sulfametoxazol, respecto a los resultados obtenidos mediante fotólisis, aunque esto puede deberse a que estos catalizadores no degradan rápidamente el grupo cromóforo responsable de absorber en la longitud de onda característica del sulfametoxazol (266 nm). En la Figura 5.11b se observa que los nanocatalizadores con depósito de nanopartículas de plata presentan una mejora en la cinética de degradación respecto a la fotólisis y a la fotocatalisis empleando  $\text{TiO}_2$  sol-gel, el  $\text{Ag/TiO}_2$  1.5% fue el material que presentó mejor actividad catalítica. El efecto de la actividad catalítica debido al depósito de nanopartículas de Cu se observa en la Figura 5.11c, en ella se observa que el  $\text{Cu/TiO}_2$  0.5% fue el material que presentó mejor actividad catalítica.

a)



b)



c)

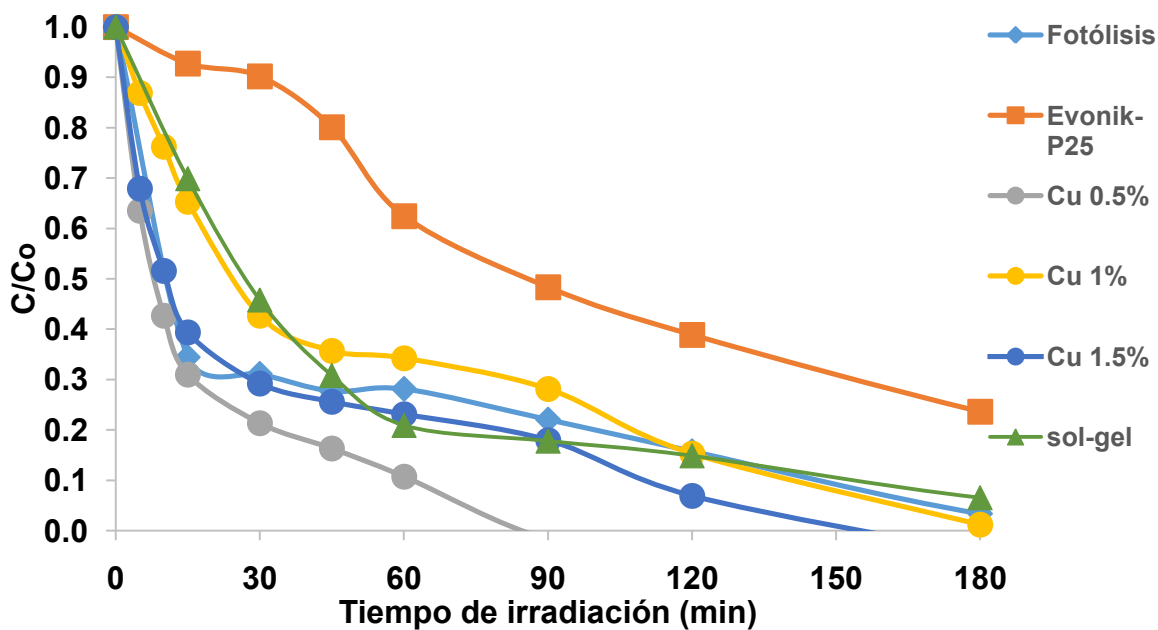


Figura 5.11 Cinética de degradación fotocatalítica de sulfametoxazol, empleando diferentes fotocatalizadores a) Au/TiO<sub>2</sub> b) Ag/TiO<sub>2</sub> c) Cu/TiO<sub>2</sub>. (Análisis de muestras realizados por espectrómetro UV)

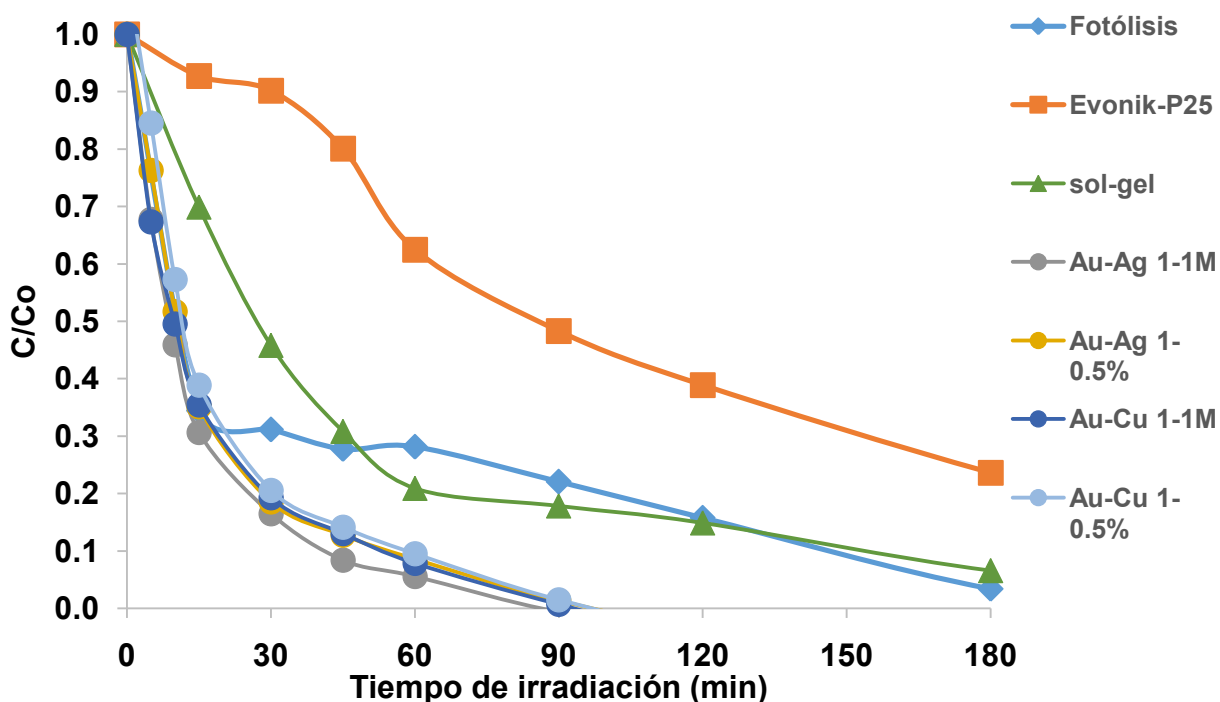
Los resultados de la Tabla 5.14 muestran que todos los catalizadores bi-metálicos no mejoraron la actividad catalítica del TiO<sub>2</sub> sol-gel en la degradación del sulfametoxazol. Sin embargo en la Figura 5.11 se observa que, los catalizadores bimetalicos degradaron por completo a la molécula de sulfametoxazol en un periodo menor a 90 min, mientras que mediante fotólisis o fotocatalisis empleando TiO<sub>2</sub> sol-gel, esto no se alcanzó después de 180 min de irradiación

**Tabla 5.14 Constante de rapidez ajustada a una cinética de degradación de pseudo-primer orden, en la reacción de degradación de sulfametoxazol, empleando fotocatalizadores bi-metálicos. Analizado mediante espectrómetro UV.**

	<b>k (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Fotólisis</b>	0.071	0.814
<b>Evonik-P25</b>	0.016	0.985
<b>sol-gel</b>	0.079	0.999
<b>Au-Ag 1-1M</b>	0.078	0.999
<b>Au-Ag 1-0.5%</b>	0.071	0.993
<b>Au-Cu 1-1M</b>	0.068	0.997
<b>Au-Cu 1-0.5%</b>	0.064	0.987

Esto sugiere que el depósito de nanopartículas bi-metálicas en la superficie del TiO<sub>2</sub> impide la recombinación del par hueco-electrón, lo que permite llevar a cabo la oxidación de la molécula de sulfametoxazol de una manera más eficiente. De acuerdo con los resultados de la Tabla 5.14 y a la Figura 5.11 resulta difícil determinar cual catalizador presentó una mejor actividad puesto que podría asumirse que los catalizadores Au-Ag presentaron una actividad catalítica muy parecida. Algo que cabe resaltar es que los catalizadores bi-metálicos lograron degradar por completo a la molécula de sulfametoxazol después de 90 min de

irradiación, mientras que los catalizadores mono-metálicos degradaron por completo la molécula de sulfametoxazol después de 120 min de irradiación.



**Figura 5.11 Cinética de degradación fotocatalítica de sulfametoxazol, empleando diferentes fotocatalizadores bi-metálicos. (Análisis de muestras realizados por espectrómetro UV).**

### 5.2.2.2 Degradación medida por HPLC-MS/MS

En la Tabla 5.15 se muestran los resultados de las constantes cinéticas ajustadas a un modelo de pseudo-primer orden, para la reacción de degradación de sulfametoxazol empleando luz UV. En esta Tabla se puede observar que para los materiales con nanopartículas de Au en superficie no se observa una mejora en la actividad catalítica con respecto al TiO<sub>2</sub> sol-gel. Para los catalizadores de Ag, solo el catalizador Ag/TiO<sub>2</sub> 1.5% presenta mejora en su actividad catalítica, mientras que los materiales con depósito de nanopartículas de Cu solo el Cu/TiO<sub>2</sub> 1% no presentó mejoras en su actividad catalítica. Algo importante a resaltar es que nuevamente el depósito de nanopartículas de Cu resultó ser la modificación que más influyó en la actividad catalítica del TiO<sub>2</sub>.

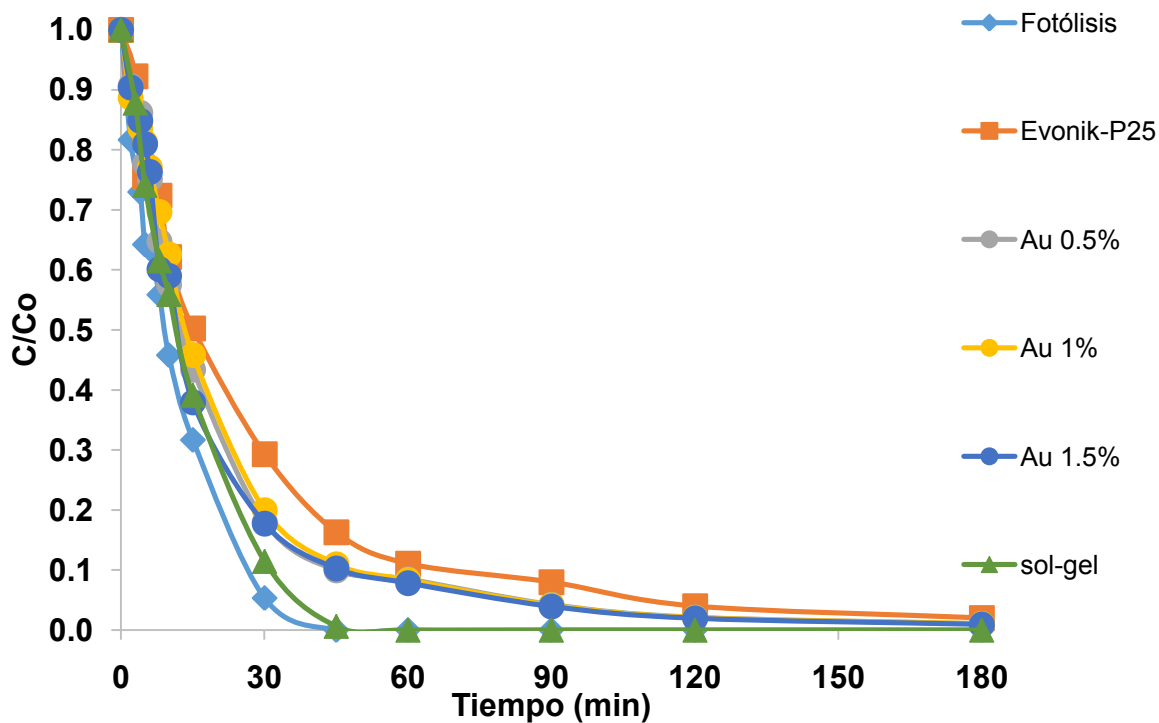
**Tabla 5.15. Constante de rapidez ajustada a una cinética de degradación de pseudo-primer orden, en la reacción de degradación de sulfametoxazol, empleando fotocatalizadores mono-metálicos. Analizado mediante HPLC-MS/MS.**

	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$		$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$		$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
<b>Fotólisis</b>	0.075	0.994	<b>Fotólisis</b>	0.075	0.994	<b>Fotólisis</b>	0.075	0.994
<b>Evonik-P25</b>	0.037	0.992	<b>Evonik-P25</b>	0.037	0.992	<b>Evonik-P25</b>	0.037	0.992
<b>sol-gel</b>	0.073	0.994	<b>sol-gel</b>	0.073	0.994	<b>sol-gel</b>	0.073	0.994
<b>Au 0.5%</b>	0.058	0.998	<b>Ag 0.5%</b>	0.047	0.990	<b>Cu 0.5%</b>	0.166	0.989
<b>Au 1%</b>	0.051	0.996	<b>Ag 1%</b>	0.051	0.994	<b>Cu 1%</b>	0.060	0.991
<b>Au 1.5%</b>	0.053	0.986	<b>Ag 1.5%</b>	0.212	0.999	<b>Cu 1.5%</b>	0.209	0.992

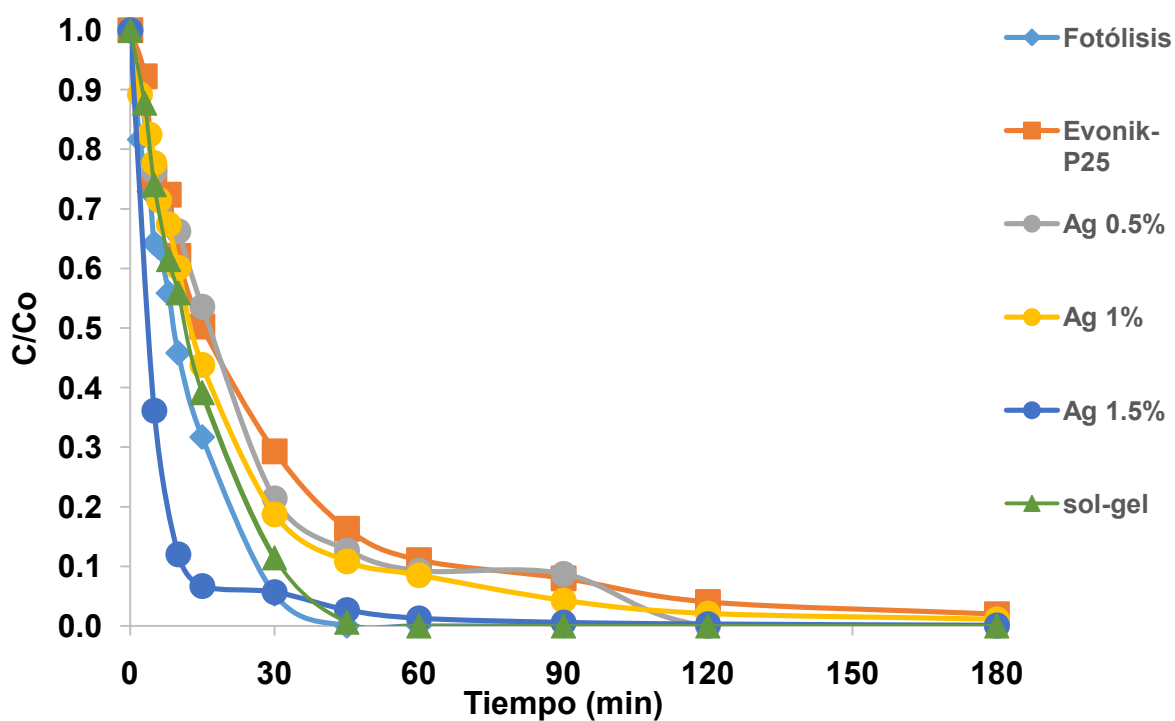
En la Figura 5.12a se observa que los materiales con depósito de nanopartículas metálicas de Au logran degradar completamente al sulfametoxazol después de un periodo de irradiación de 180 min con luz UV. En la Figura 5.12b se observa que el depósito de nanopartículas de Ag en la superficie del  $\text{TiO}_2$  mejora su actividad catalítica solamente cuando la carga de Ag es de 1.5%, con esta carga de Ag, se logra la completa degradación de la molécula de sulfametoxazol después de 90 min de irradiación. En la Figura 5.12c se observa que todos los nanocatalizadores de Cu resultaron tener mejor actividad catalítica que el  $\text{TiO}_2$ , además estos materiales lograron degradar completamente a la molécula de sulfametoxazol en un periodo menor de 60 min.



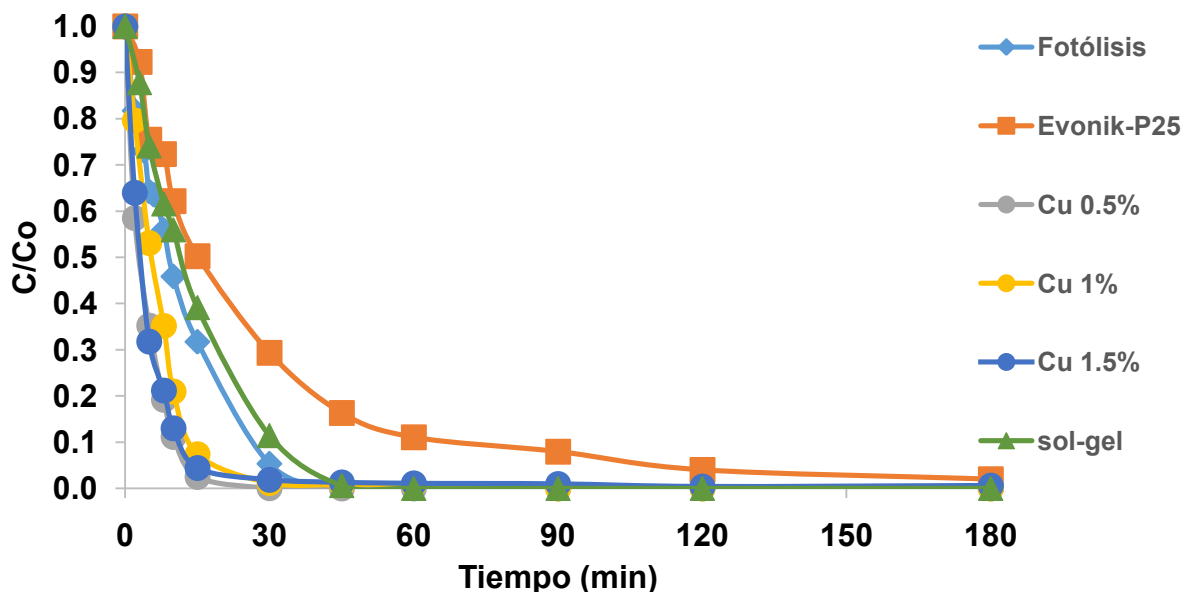
a)



b)



c)



**Figura 5.12 Cinética de degradación fotocatalítica de sulfametoxazol, empleando diferentes fotocatalizadores a) Au/TiO<sub>2</sub> b) Ag/TiO<sub>2</sub> c) Cu/TiO<sub>2</sub>. (Análisis de muestras realizados por HPLC-MS/MS)**

Los resultados de la Tabla 5.16 y la Figura 5.13 muestran que los catalizadores bi-metálicos presentan una mejor actividad catalítica comparada con la actividad que presenta el TiO<sub>2</sub> sol-gel. Además, el depósito de nanopartículas bi-metálicas permite que la reacción fotocatalítica degrade completamente a la molécula de sulfametoxazol en un periodo menor a 30 min. Comparando la actividad catalítica de los catalizadores mono-metálicos con la de los catalizadores bi-metálicos, se observa que estos últimos resultan ser mucho más eficientes en la reacción de degradación de sulfametoxazol. Esto se debe probablemente a los efectos electrónicos debido a la presencia de un segundo metal en la superficie del TiO<sub>2</sub>, debido a la diferente afinidad electrónica de los dos metales presentes [53, 54].

Tabla 5.16. Constante de rapidez ajustada a una cinética de degradación de pseudo-primer orden, en la reacción de degradación de sulfametoxazol, empleando fotocatalizadores bi-metálicos. Analizado mediante HPLC-MS/MS.

	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
Fotólisis	0.075	0.994
Evonik-P25	0.037	0.992
sol -gel	0.073	0.994
Au-Ag 1-1M	0.251	0.981
Au-Cu 1-1M	0.193	0.976
Au-Ag 1%-0.5%	0.258	0.987
Au-Cu 1%-0.5%	0.212	0.975

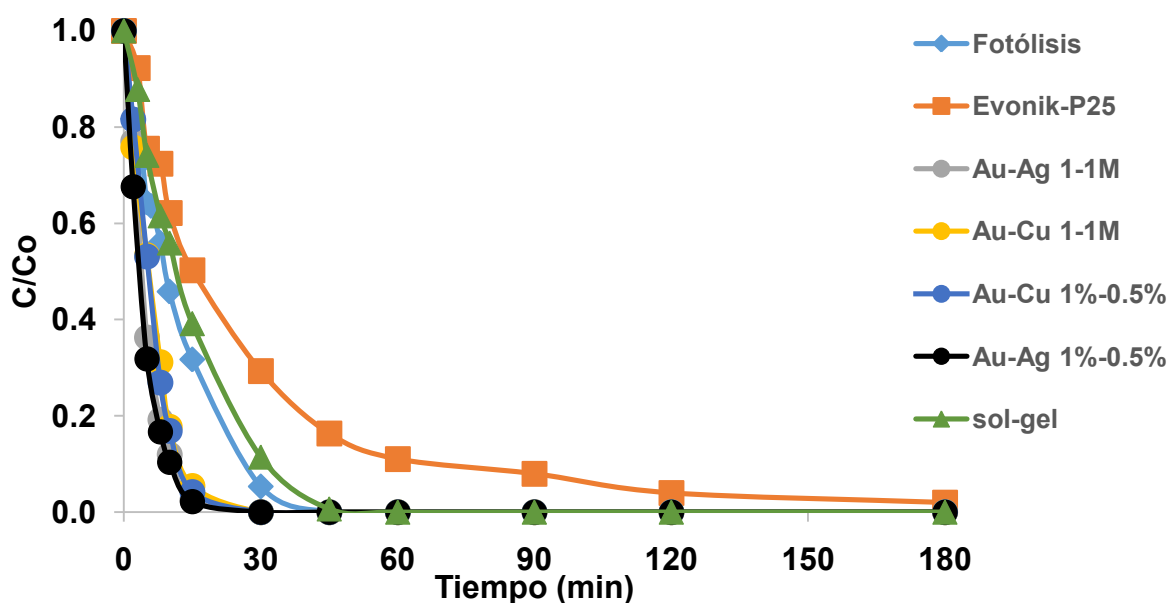


Figura 5.13 Cinética de degradación fotocatalítica de sulfametoxazol, empleando diferentes fotocatalizadores bi-metálicos. (Análisis de muestras realizados por HPLC-MS/MS).

### 5.2.2.3 Mineralización medida mediante carbono orgánico total

En la Tabla 5.17 se presentan los resultados de los análisis de carbono orgánico total, en la reacción de degradación de sulfametoxazol, para los diferentes catalizadores mono-metálicos. Los resultados están expresados en el porcentaje de mineralización del compuesto después de diferentes periodos de irradiación con luz UV. Se observa que los catalizadores mono-metálicos sintetizados mejoran la mineralización respecto al TiO<sub>2</sub> sin modificación alguna, cuando se emplean cargas de metal mayores al 1%.

**Tabla 5.17 Mineralización alcanzada después de un periodo de irradiación de luz UV, en la reacción de degradación de sulfametoxazol, para los diferentes catalizadores mono-metálicos.**

Mineralización (%)						
tiempo(min)	Fotólisis	sol-gel	Evonik-P25	Au 0.5%	Au 1%	Au 1.5%
30	4.1	40.3	22.0	22.1	17.5	47.6
90	3.5	59.4	40.7	48.9	54.5	52.3
180	9.6	90.9	63.6	77.6	100.0	100.0
tiempo(min)	Fotólisis	sol-gel	Evonik-P25	Ag 0.5%	Ag 1%	Ag 1.5%
30	4.1	40.3	22.0	7.9	10.7	29.7
90	3.5	59.4	40.7	23.6	38.7	60.4
180	9.6	90.9	63.6	44.8	81.3	100.0
tiempo(min)	Fotólisis	sol-gel	Evonik-P25	Cu 0.5%	Cu 1%	Cu 1.5%
30	4.1	40.3	22.0	36.5	41.0	33.7
90	3.5	59.4	40.7	49.5	65.7	44.9
180	9.6	90.9	63.6	100.0	100.0	100.0

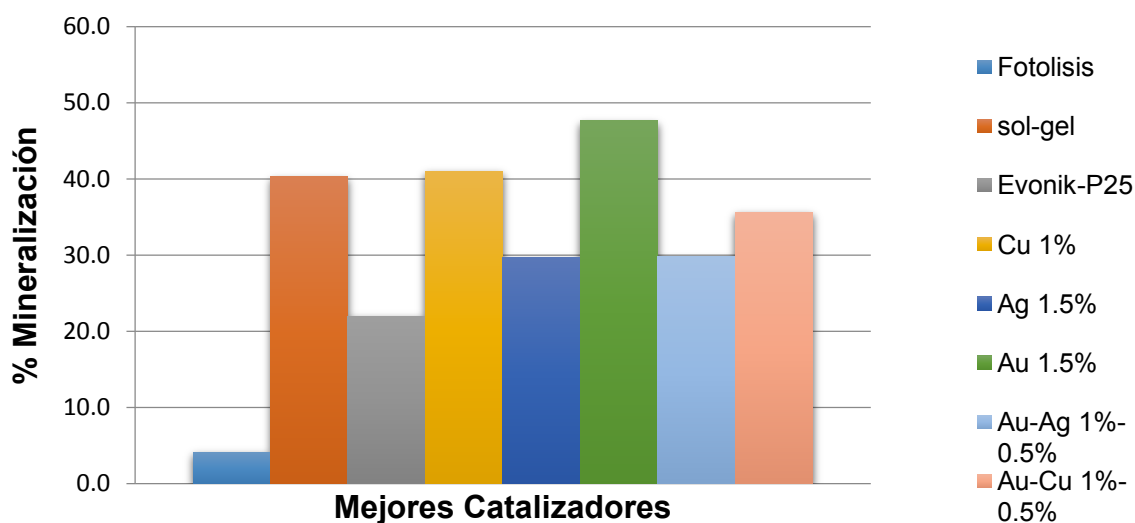
En los resultados se observa que de los catalizadores con depósito de nanopartículas de Au solamente el Au/TiO<sub>2</sub> 0.5% no consiguió mineralizar al 100% el sulfametoxazol después de un periodo de 180 min de irradiación, mientras que los materiales con presencia de nanopartículas de Ag solamente el Ag/TiO<sub>2</sub> logró mineralizar al sulfametoxazol después de 180 min de irradiación. En el caso de los materiales con depósito de nanopartículas de Cu todas las cargas lograron mineralizar al 100% el sulfametoxazol después de 180 min de irradiación. El catalizador de Cu que mejor eficiencia presentó fue el Cu/TiO<sub>2</sub> 1%.

Los resultados de la Tabla 5.18 muestran que después de 180 min de irradiación el sulfametoxazol fue mineralizado solamente cuando se empleó en el ensayo catalizadores bi-metálicos con presencia de Cu, mientras que los catalizadores bi-metálicos con presencia de Ag solamente alcanzaron a mineralizar entre un 80-95% de sulfametoxazol.

**Tabla 5.18 Mineralización alcanzada después de un periodo de irradiación de luz UV, en la reacción de degradación de sulfametoxazol, para los diferentes catalizadores bi-metálicos.**

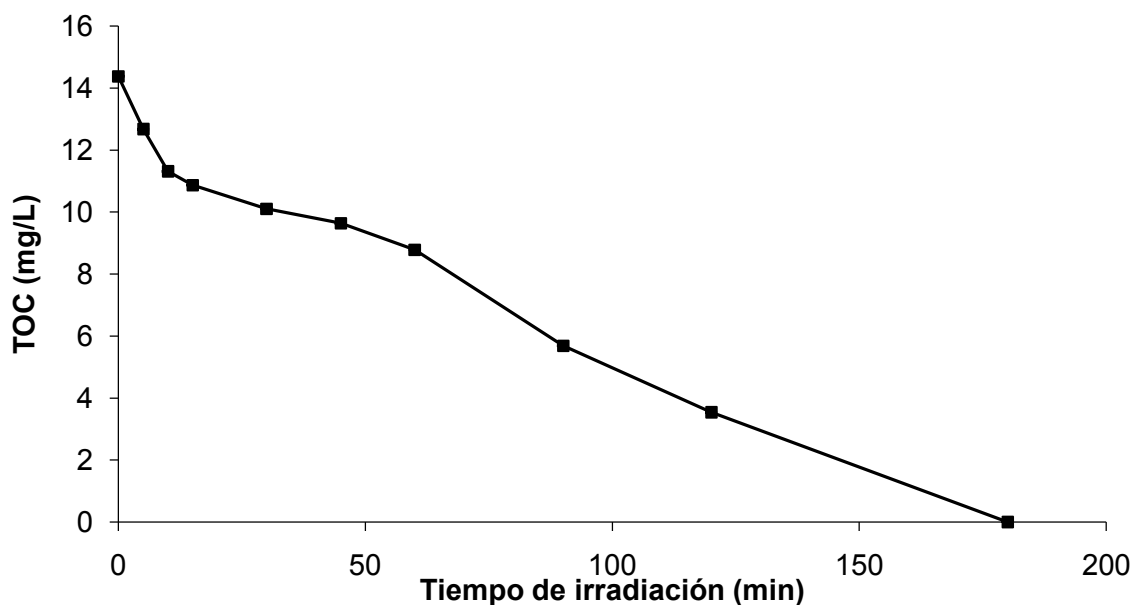
<b>Mineralización(%)</b>			
<b>tiempo(min)</b>	<b>30</b>	<b>90</b>	<b>180</b>
<b>Fotólisis</b>	4.1	3.5	9.6
<b>sol-gel</b>	40.3	59.4	90.9
<b>Evonik-P25</b>	22.0	40.7	63.6
<b>Au-Ag 1-1M</b>	29.8	52.4	80.1
<b>Au-Cu 1-1M</b>	37.4	68.5	100.0
<b>Au-Ag 1%-0.5%</b>	29.8	61.0	94.5
<b>Au-Cu 1%-0.5%</b>	35.6	90.4	100.0

La evaluación con un periodo menor de irradiación hace evidente la mejor actividad del catalizador Au-Cu/TiO<sub>2</sub> 1%-0.5% que en un periodo de 90 min, ya había mineralizado el 90% del sulfametoxazol. Sin embargo en la Figura 5.14, en donde se comparan la mineralización alcanzada después de 30 min de irradiación se observa que los catalizadores bi-metálicos no son tan rápidos como lo es el Au/TiO<sub>2</sub> 1.5% o el Cu/TiO<sub>2</sub> 1%, los cuales en los primeros 30 min ya habían logrado mineralizar en un 40% la concentración de la molécula de sulfametoxazol.



**Figura 5.14 Comparación de los mejores catalizadores en la mineralización de ciprofloxacino después de 30 min de irradiación UV.**

En la Figura 5.15 se muestra la cinética de mineralización de sulfametoxazol empleando Ag/TiO<sub>2</sub> 1%. Esta fue tomada como ejemplo, debido que al analizar la concentración de carbono orgánico total en diferentes ensayos se encontraron cinéticas similares. En la Figura 5.15 puede observarse que la mineralización se da por etapas, en la primera etapa se generan subproductos de degradación de la molécula de sulfametoxazol en la cual probablemente ocurra la separación del grupo isoxazol. En una segunda etapa la cual ocurre más lentamente, los subproductos de degradación se oxidan hasta llegar a CO<sub>2</sub> rompiendo la estructura del anillo benceno [154], ver Figura 5.27.



**Figura 5.15 Mineralización de sulfametoxazol después de diferentes periodos de irradiación UV, empleando como catalizador Ag/TiO<sub>2</sub> 1%**

### **5.3 Pruebas de actividad catalítica mediante luz solar simulada**

Se sometieron a pruebas de actividad fotocatalítica a los materiales que resultaron tener mejor actividad fotocatalítica activados mediante luz UV. Las pruebas de actividad catalítica se realizaron para la reacción de degradación de los antibióticos activada mediante luz solar simulada.

#### **5.3.1 Pruebas de actividad catalítica en la degradación de ciprofloxacino activado por luz solar simulada**

##### **5.3.1.1 Degradación medida por HPLC-MS/MS**

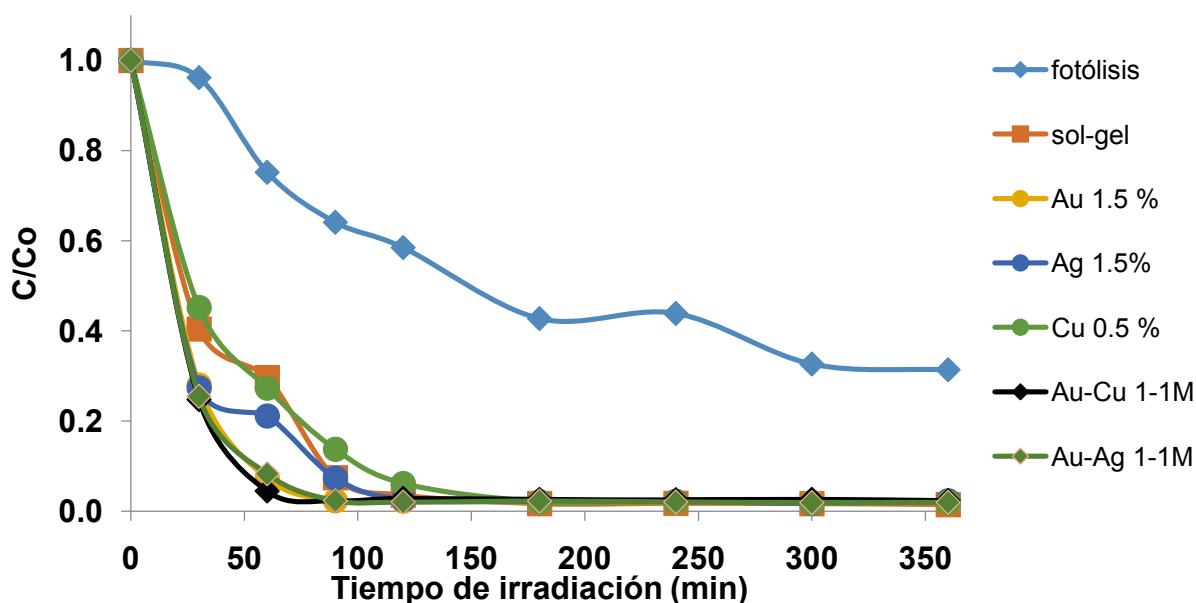
En la Tabla 5.19 se observan los resultados de las constantes cinéticas, luego de haber sido ajustados a la cinética de una reacción de pseudo-primer orden. Se observa que todos los materiales presentan una importante mejora en la cinética de degradación respecto a la fotólisis, estos resultados están de acuerdo a lo esperado puesto que la luz solar por sí sola no proporciona la energía necesaria para llevar a cabo de manera efectiva la fotólisis.

**Tabla 5.19 Constante de rapidez ajustada a una cinética de degradación de pseudo-primer orden, en la reacción de degradación de ciprofloxacino empleando diversos catalizadores**

	<b>k (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>fotólisis</b>	0.005	0.983
<b>sol-gel</b>	0.028	0.999
<b>Au 1.5%</b>	0.042	0.999
<b>Ag 1.5%</b>	0.029	0.973
<b>Cu 0.5%</b>	0.022	0.996
<b>Au-Cu 1-1M</b>	0.041	0.998
<b>Au-Ag 1-1M</b>	0.052	0.997

En la Figura 5.16 así como en la Tabla 5.19 se puede apreciar una mejora significativa en la cinética de degradación cuando el material empleado es Au. Se observa también una importante mejora en la cinética de degradación cuando se emplea como catalizador Au-Ag/TiO<sub>2</sub> 1-1M. Esto se debe principalmente a que el Au y la Ag son dos metales que en los cuales se puede observar el efecto resonancia plasmónica en superficie [42].





**Figura 5.16** Cinética de degradación de pseudo-primer orden, en la reacción de degradación de ciprofloxacino empleando diversos catalizadores.

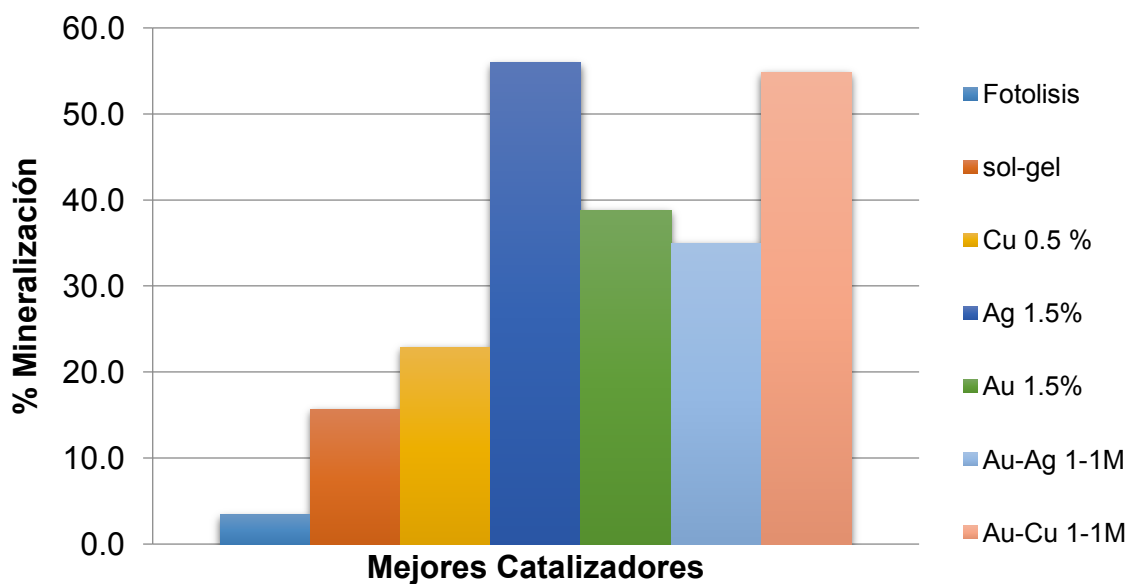
### 5.3.1.2 Mineralización medida mediante carbono orgánico total

En la Tabla 5.20 se observa que si bien al principio el Au/TiO<sub>2</sub> no alcanza una mineralización muy alta, después de 120 min alcanza una mineralización similar a la de los catalizadores antes mencionados. Esto permite observar la importancia del efecto de resonancia plasmónica en superficie, ya que en metales como Au y Ag permite mejorar la actividad fotocatalítica en la región de luz visible.

Los resultados mostrados en la Figura 5.17 indican que los catalizadores con los que se obtuvo una mayor mineralización de ciprofloxacino después de 60 min de radiación con luz solar fueron el Ag/TiO<sub>2</sub> 1.5% así como Au-Cu/TiO<sub>2</sub> 1-1M.

**Tabla 5.20 Mineralización alcanzada después de un periodo de irradiación de luz solar simulada, en la reacción de degradación de ciprofloxacino, para los diferentes catalizadores mono-metálicos.**

Mineralización (%)							
tiempo (min)	Fotólisis	sol-gel	Cu 0.5%	Ag 1.5%	Au 1.5%	Au-Ag 1- 1M	Au-Cu 1-1M
60	3.4	15.7	22.9	55.9	38.8	35.0	54.9
120	7.1	27.3	39.6	70.3	68.8	38.3	66.9
360	10.5	98.1	100.0	100.0	100	100.0	100.0



**Figura 5.17 Mineralización después de 60 min de irradiación mediante luz sola simulada en la reacción de degradación de ciprofloxacino**

### 5.3.2 Pruebas de actividad catalítica en la degradación de sulfametoxazol activado por luz solar simulada

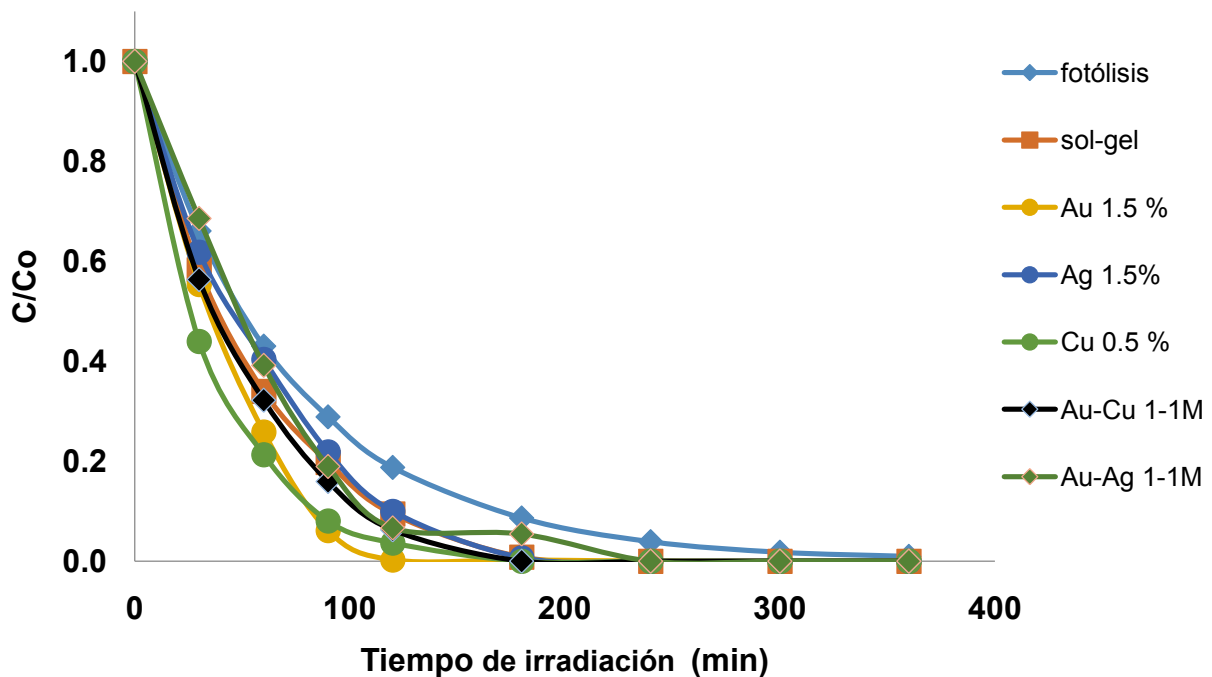
#### 5.3.2.1 Degradación medida por HPLC-MS/MS

En la Tabla 5.21 se encuentran los resultados de las constantes de rapidez, ajustados a la cinética de una reacción de pseudo-primer orden. Se observa que todos los materiales presentan una importante mejora en la cinética de degradación respecto a la fotólisis.

**Tabla 5.21 Constante de rapidez ajustada a una cinética de degradación de pseudo-primer orden, en la reacción de degradación de sulfametoxazol empleando diversos catalizadores**

	<b>k (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>fotólisis</b>	0.013	1.000
<b>sol-gel</b>	0.019	0.996
<b>Au 1.5%</b>	0.023	0.995
<b>Ag 1.5%</b>	0.017	0.994
<b>Cu 0.5%</b>	0.028	0.997
<b>Au-Cu 1-1M</b>	0.018	0.981
<b>Au-Ag 1-1M</b>	0.020	0.997

En la Figura 5.18 se observa que todos los catalizadores mejoraron la cinética de degradación de sulfametoxazol respecto a la cinética de degradación correspondiente a la fotólisis. Siendo el catalizador Cu/TiO<sub>2</sub> 0.5%, el que dio mejores resultados, prácticamente duplicando el valor de la constante de rapidez de degradación de sulfametoxazol, mediante fotólisis, Algo importante de mencionar es que mediante la fotocatalisis se logró degradar por completo a la molécula de sulfametoxazol después de un periodo de irradiación de 150 min, mientras que en la fotólisis se requirió de 360 min para lograrlo.



**Figura 5.18** Cinética de degradación de pseudo-primer orden, en la reacción de degradación de sulfametoxazol empleando diversos catalizadores.

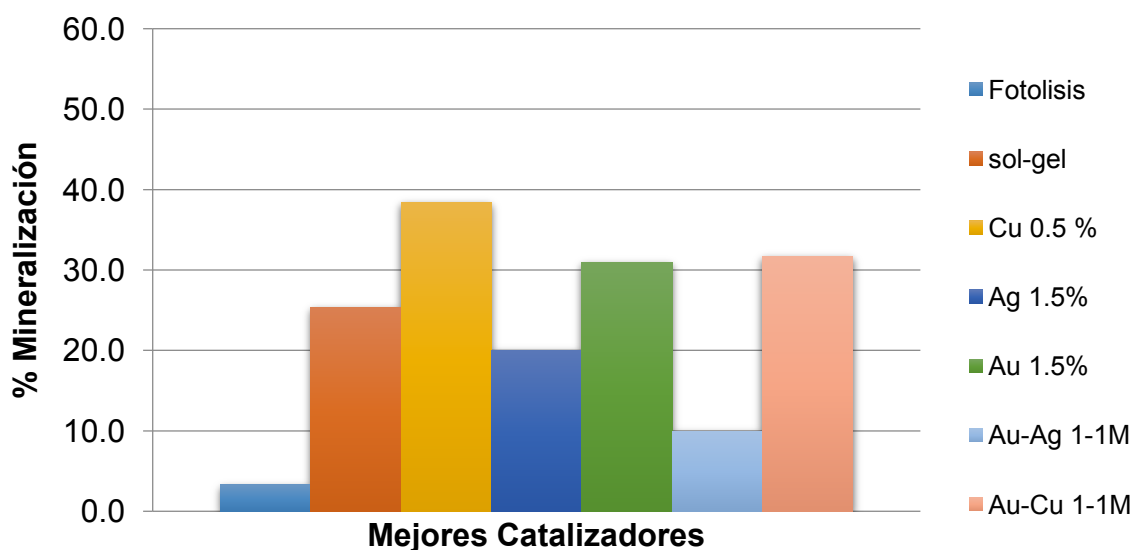
### 5.3.2.2 Mineralización medida mediante carbono orgánico total

Como se puede ver la Tabla 5.22 después de 120 min de irradiación el Au/TiO<sub>2</sub> 1.5% fue el catalizador que más rápidamente degradó al sulfametoxazol, aunque el Cu/TiO<sub>2</sub> 0.5% fue el que más rápidamente mineralizó en los primeros 60 min de irradiación, esto quizá pudiese deberse a errores experimentales puesto que el Cu/TiO<sub>2</sub> 0.5% en el periodo que va de los 60 a los 120 min solo mineralizó un 10% del sulfametoxazol, valor mucho menor al 38% que alcanzó a mineralizar durante los primeros 60 min de irradiación.

**Tabla 5.22 Mineralización alcanzada después de un periodo de irradiación de luz solar simulada, en la reacción de degradación de sulfametoxazol, para los diferentes catalizadores mono-metálicos.**

Mineralización (%)							
Tiempo (min)	Fotólisis	sol-gel	Cu 0.5%	Ag 1.5%	Au 1.5%	Au-Ag 1-1M	Au-Cu 1-1M
60	3.3	25.4	38.4	20.0	30.9	9.9	31.7
120	6.2	37.8	48.6	43.4	62.7	40.0	51.0
360	7.9	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	97.5

En la Figura 5.19 se observa la mineralización de sulfametoxazol después de 60 min de irradiación con luz solar, se observa que dentro de los primeros min de irradiación el Cu/TiO<sub>2</sub> 0.5% resultó ser el catalizador que más rápidamente mineralizó al sulfametoxazol.



**Figura 5.19 Mineralización después de 60 min de irradiación mediante luz solar simulada en la reacción de degradación de sulfametoxazol.**

## 5.4 Identificación de los sub-productos de degradación generados en las pruebas de fotocátalisis empleando luz UV

En el caso del ciprofloxacino no fue posible cuantificar a los subproductos de degradación debido a que no se contaba con un patrón, se dio seguimiento mediante los iones producidos por las fragmentaciones de la molécula en el QQQ. La estructura molecular de cada subproducto fue propuesta con base en lo reportado en la literatura.

En las Figura 5.20 y 5.21 se muestran los subproductos de degradación obtenidos en los ensayos de fotólisis. Los resultados muestran la pérdida del átomo de flúor y su posterior sustitución por hidroxilo en la molécula de ciprofloxacino, siendo este el subproducto que apareció en mayor concentración, lo que demuestra que la principal vía de degradación de ciprofloxacino en estas condiciones son los reacomodos moleculares tras su excitación con luz UV. Un segundo subproducto que se encontró con una alta concentración, fue formado a partir la ruptura en el anillo de la piperazina.

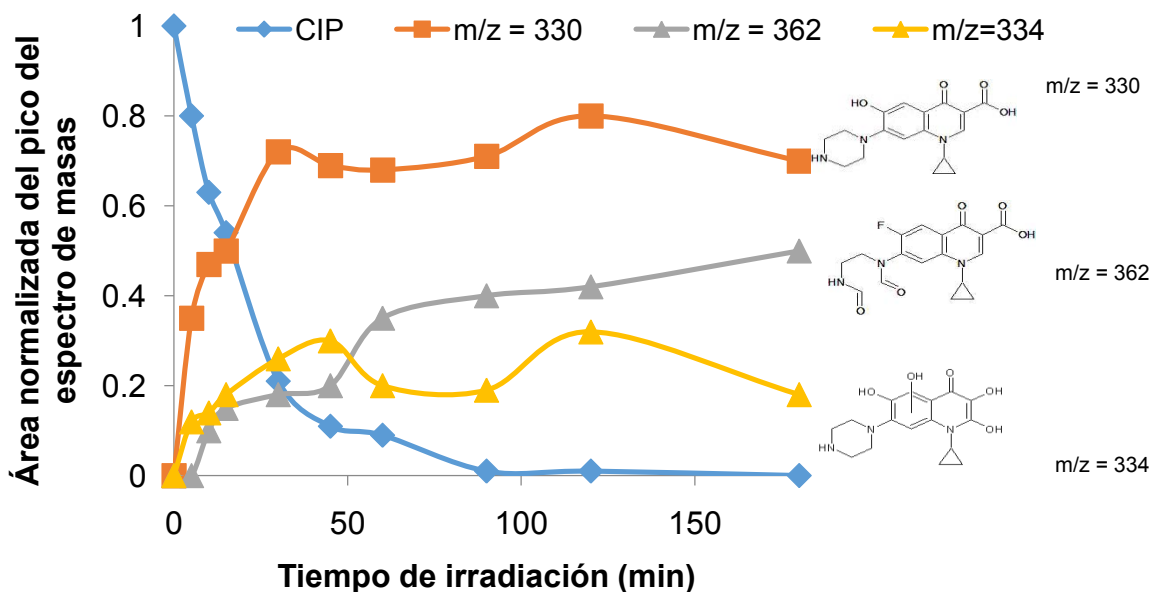
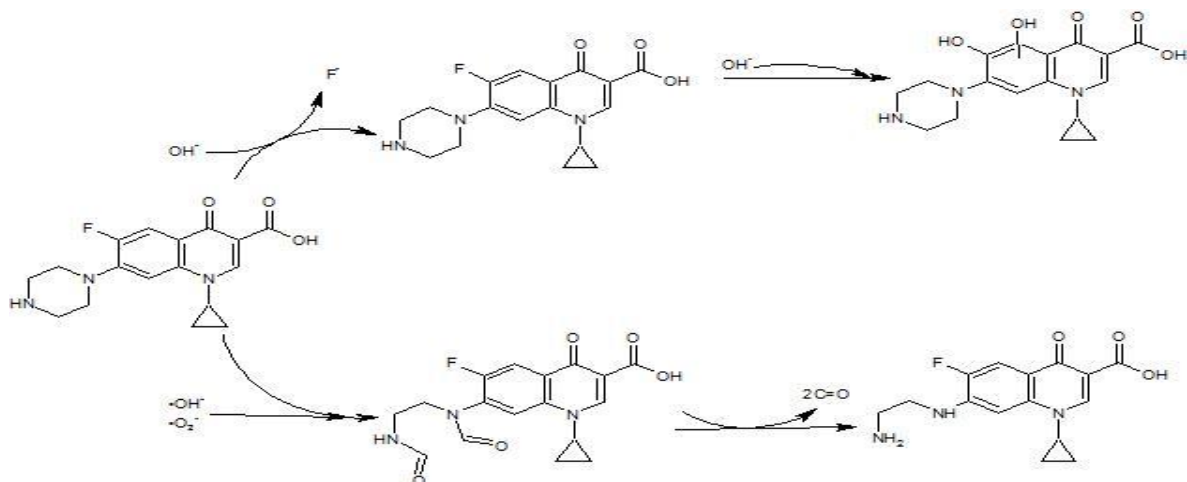


Figura 5.20 Cinética de aparición y desaparición de los sub-productos de degradación de ciprofloxacino identificados en las pruebas de fotólisis.



**Figura 5.21 Mecanismo de degradación de ciprofloxacino mediante fotólisis.**

Diferentes formas oxidadas de la molécula son generadas a lo largo de la fotólisis, las cuales pueden generarse por la acción de los radicales  $\text{OH}^\bullet$  producidos tras el rompimiento de la molécula del agua por la acción de la luz UV, o bien por la de los radicales superóxido. Van Doorslaer, 2011 [155], reporta que la degradación de ciprofloxacino por la reacción directa con radicales superóxido es muy baja, y que la oxidación de la molécula se debe más a la acción de los radicales  $\text{OH}^\bullet$ .

Resulta importante señalar que se observó una ruta de degradación diferente en los ensayos de fotólisis a lo encontrado en fotocatalisis. Esto se debe a que en la fotólisis la degradación del compuesto se debe a la generación de sus estados excitados, para después ser modificado a través de reacomodos moleculares internos o bien por la oxidación de los radicales libres producidos por el rompimiento de la molécula de agua por la radiación UV a 254 nm.

Las Figura 5.22 y 5.23 muestran los diferentes subproductos formados a lo largo de la reacción de fotocatalisis de ciprofloxacino, se observa que se lleva a cabo principalmente a partir de la formación de dos diferentes estructuras. En la primera se forma a partir la ruptura del anillo de piperazina, esto ocurre vía el rompimiento y posterior oxidación de las aminas secundarias en la estructura anular.

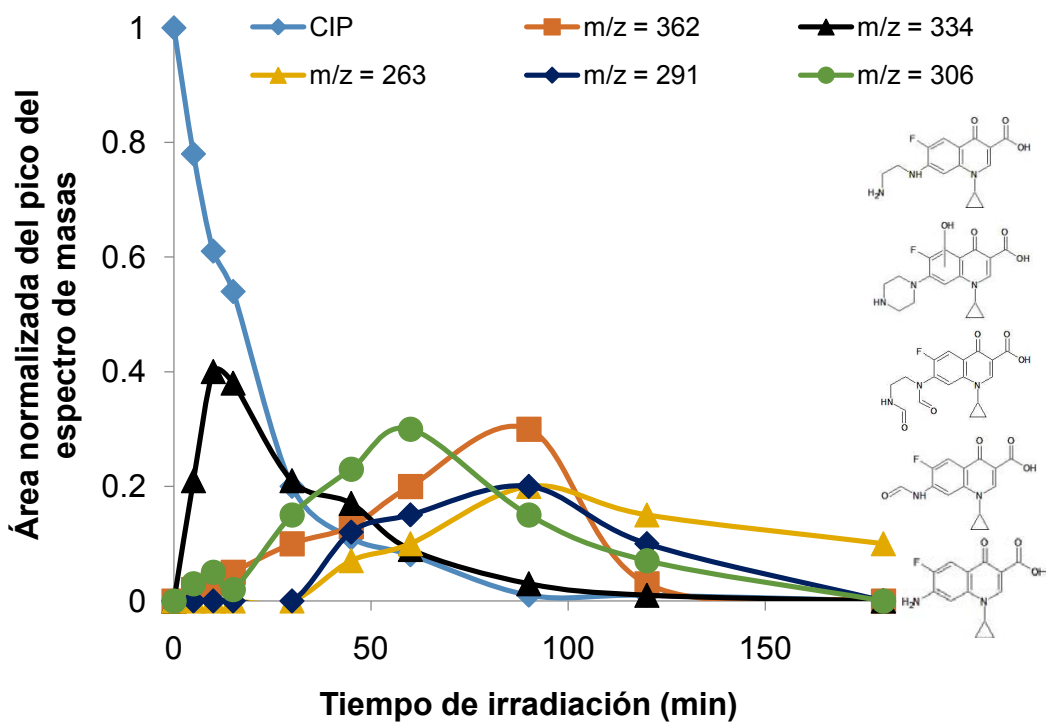


Figura 5.22 Cinética de aparición y desaparición de los sub-productos de degradación de ciprofloxacino identificados en las pruebas de fotocatalísis.

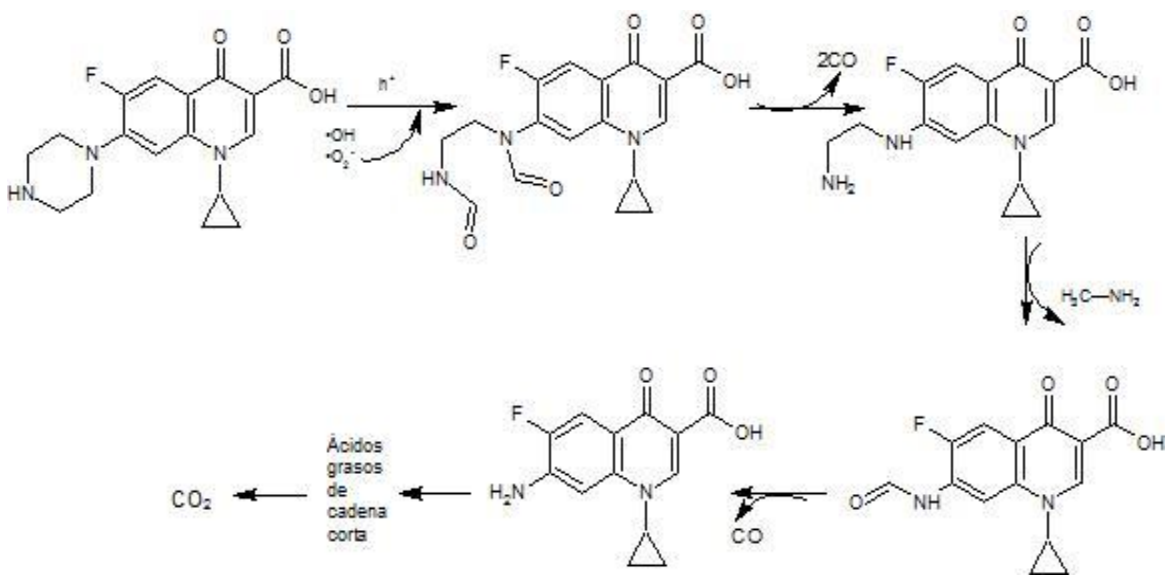


Figura 5.23 Mecanismo de degradación de ciprofloxacino mediante fotocatalísis.



Por otra parte la formación de la segunda estructura en la Figura 5.22 implica la adición de un hidroxilo al segundo anillo de la fluoroquinona. Esto desestabilizaría a la nube electrónica en la estructura de fluoroquinona y comenzaría un proceso de rompimiento de las estructuras anulares en la molécula, lo cual correspondería a la segunda etapa observada en las determinaciones de mineralización del compuesto, en la cual hay una rápida transformación de los subproductos de degradación hacia  $\text{CO}_2$  y agua.

Con respecto a los agentes oxidantes que llevan a la degradación fotocatalítica de ciprofloxacino, Van Doorslaer, 2011 [155], estableció que el principal agente oxidante en este sistema son los huecos foto-formados en el semiconductor. De hecho, los autores reportaron que hasta un 65% de la degradación fotocatalítica es por la acción de los huecos, mientras que solo 24% de la degradación es el resultado de la acción de los radicales  $\text{OH}^\bullet$  y  $\text{O}_2^{\bullet-}$  en el sistema

Para la molécula de sulfametoxazol, se identificaron pocos subproductos de degradación tanto en los ensayos de fotólisis como en los de fotocátalisis con luz UV. La mayoría de los picos cromatográficos encontrados en las muestras tomadas a lo largo de la reacción corresponden a los intermediarios ácido sulfanílico y al 5 amino, 3-metil isoxazol.

Debido a que los subproductos de degradación identificados para sulfametoxazol sí se encuentran comercialmente disponibles como patrones fue posible establecer las concentraciones de estos compuestos en las muestras tomadas a lo largo de las pruebas de fotólisis y fotocátalisis.

Como se muestra en las Figuras 5.24 y 5.25 en las cinéticas de aparición y desaparición de los subproductos de degradación de sulfametoxazol, el ácido sulfanílico y el 3-amino-5-metilisoxazol muestran importante recalcitrancia a lo largo de las reacciones de fotólisis y fotocátalisis. Esto es consistente con lo reportado en la literatura tanto para fotólisis como para fotocátalisis con  $\text{TiO}_2$  modificado en superficie con nanopartículas metálicas [156].

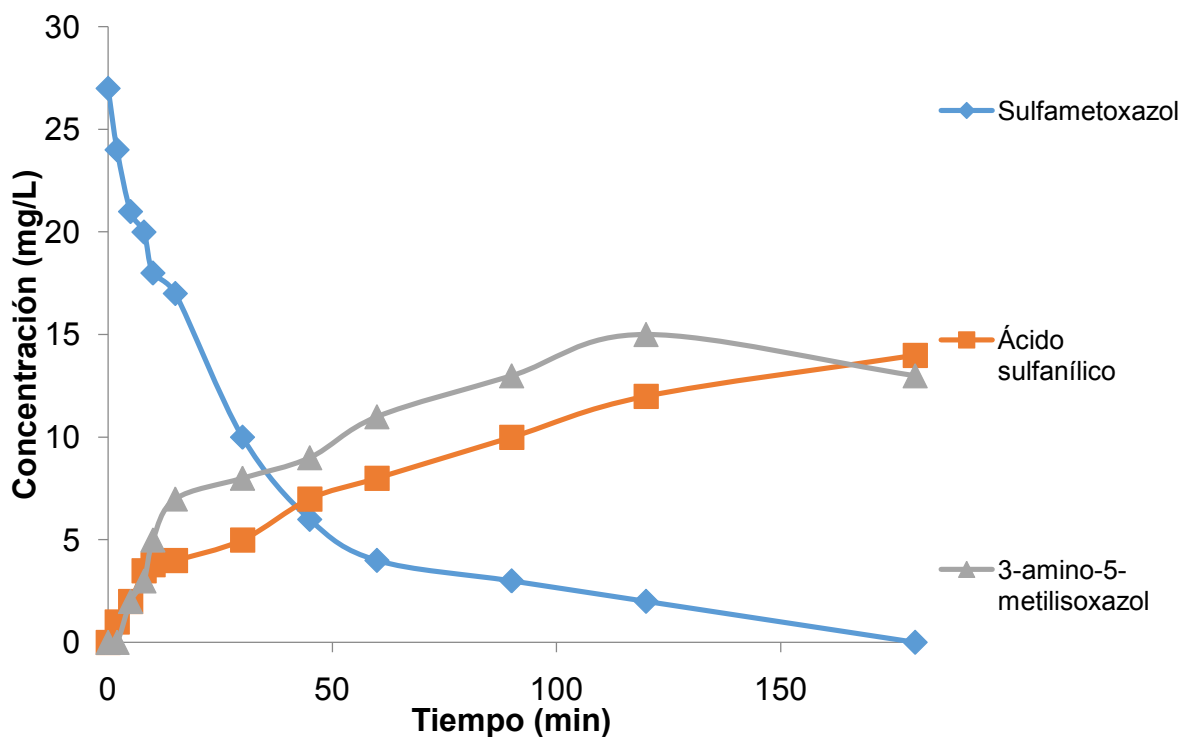


Figura 5.24 Cinética de aparición y desaparición de los sub-productos de degradación de sulfametoxazol identificados en las pruebas de fotólisis.

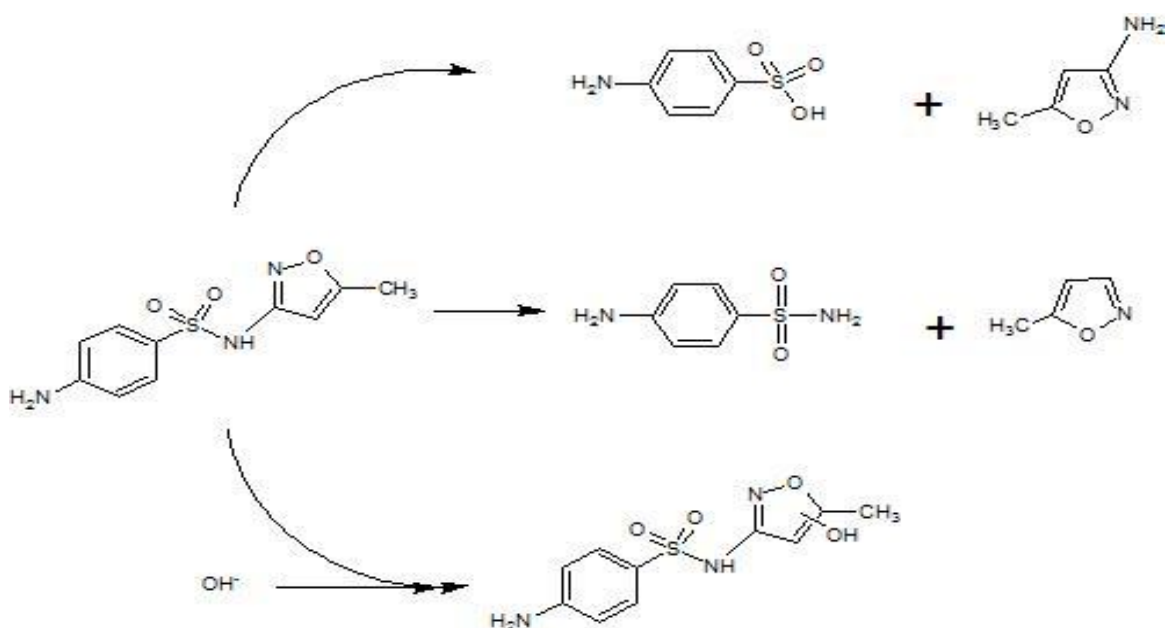
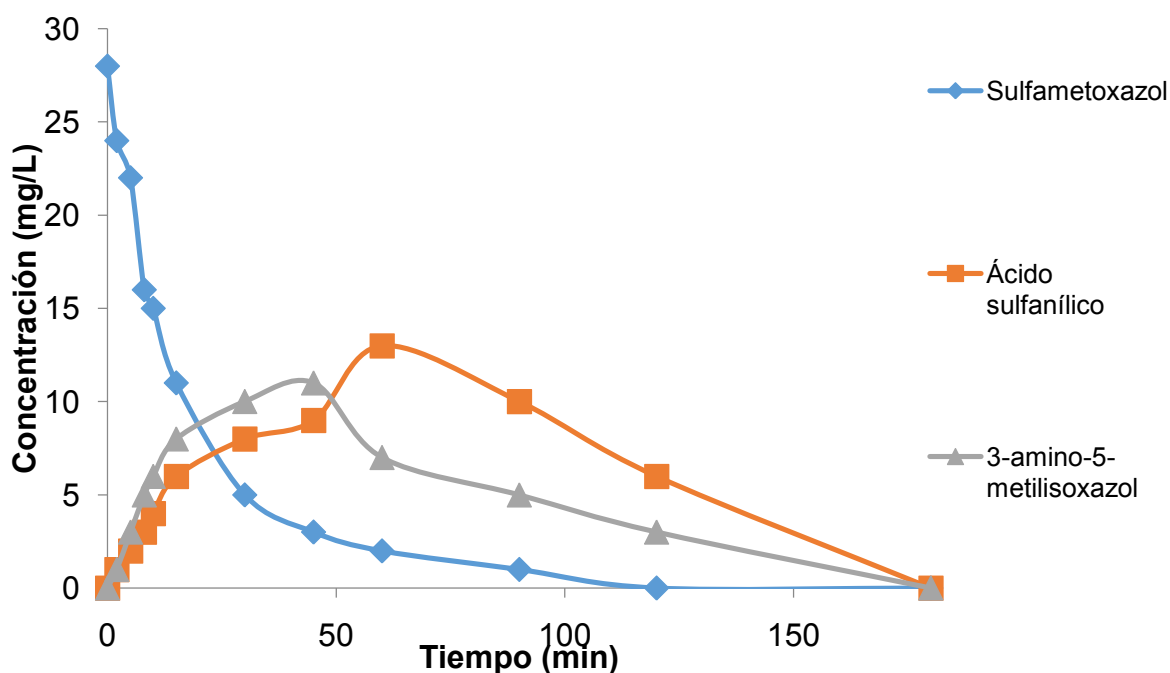
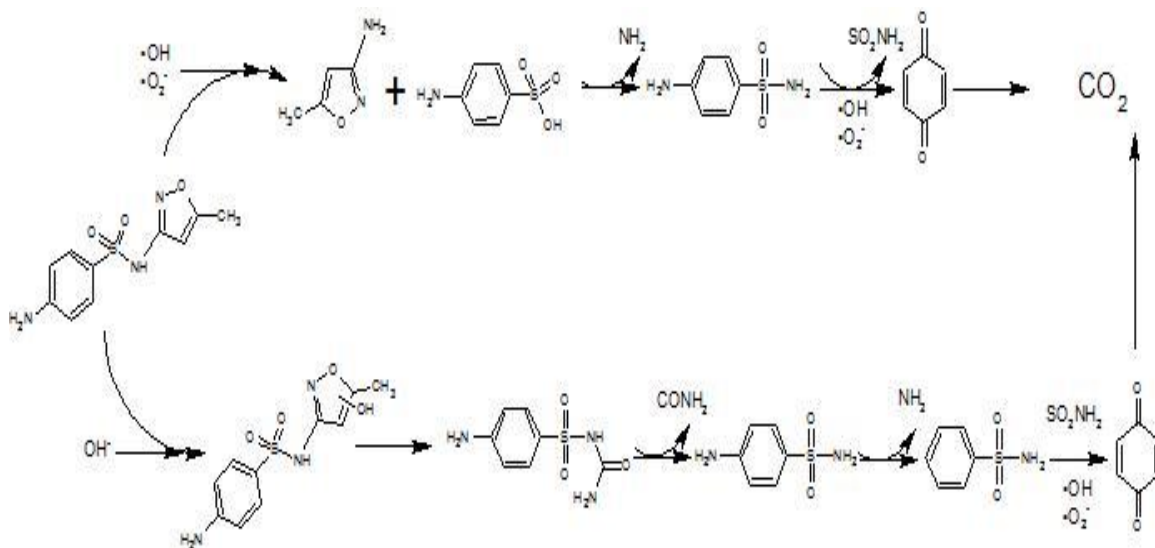


Figura 5.25 Mecanismo de degradación de sulfametoxazol mediante fotólisis.

Las aminas primarias y secundarias son los sitios más lábiles para comenzar el rompimiento de la molécula de sulfametoxazol. En este caso, la amina primaria presente en la posición *para*- del anillo aromático no es atacada por los radicales oxidativos, probablemente debido a la presencia del anillo aromático, el cual impide el ataque de nucleofilos. Por el contrario, la amina secundaria adyacente al sulfanil es el punto de quiebre de la molécula tanto en fotólisis como en fotocatalisis, llevando a la formación del ácido sulfanílico y el 3-amino-5-metilsoxazol. En el caso de la fotocatalisis, ver Figura 5.26 y 5.27, la desaparición de los productos de degradación es consistente con la segunda etapa de mineralización, lo cual sugiere un rápido rompimiento de estos sub-productos hacia moléculas más pequeñas, probablemente anilina, fenol, y aminas primarias de cadena corta, para finalmente llegar a CO<sub>2</sub> y agua.



**Figura 5.26** Cinética de aparición y desaparición de los sub-productos de degradación de sulfametoxazol identificados en las pruebas de fotocatalisis.



**Figura 5.27 Mecanismo de degradación de sulfametoxazol mediante fotocátalisis.**

## 5.5 Determinación de la toxicidad y del poder antibiótico remanente después de fotocátalisis con luz solar simulada

### 5.5.1 Determinación de la toxicidad

La toxicidad de las muestras se determinó mediante la luminiscencia de la bacteria *Vibrio Fischeri*. El efecto de una disminución en la concentración de los productos y subproductos de degradación en la muestra se observó como una disminución en la luminiscencia emitida por el microorganismo. Esta disminución se debe a un serio daño en el metabolismo de las células bacterianas[157].

Los resultados de toxicidad mostrados en las Tablas 5.23 y 5.24 se encuentran en función del factor de dilución para el cual los efluentes muestran una inhibición menor al 20% en la emisión de luz. Esto quiere decir que para una solución de 30 mg/L de ciprofloxacino sin tratamiento, se requiere de al menos 32 diluciones para que inhiba la emisión luz por las bacterias *Vibrio Fischeri* en una proporción menor al 20%. Mientras que para una solución de 30 mg/L de sulfametoxazol sin tratamiento se requiere de al menos 36 diluciones.

**Tabla 5.23 Toxicidad de ciprofloxacino y subproductos después de 360 min de radiación de luz solar simulada**

Catalizador	$G_L$
Sin degradación	32
sol-gel	6
DP25	2
Au 1.5	2
Ag 1.5	2
Cu 0.5	6
Au-Ag 1-1M	2
Au-Cu 1-1M	2

$G_L$  corresponde al valor factor de dilución, que exhibe una inhibición en la emisión de luz < 20%

**Tabla 5.24 Toxicidad de sulfametoxazol y subproductos después de 360 min de radiación de luz solar simulada**

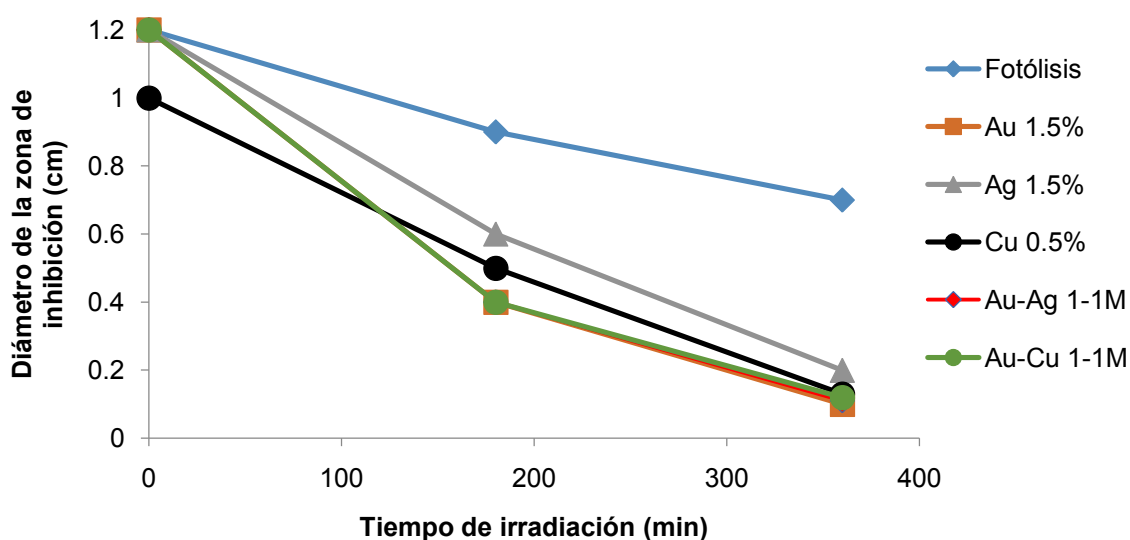
Catalizador	$G_L$
Sin degradación	36
sol-gel	4
DP25	2
Au 1.5	2
Ag 1.5	2
Cu 0.5	4
Au-Ag 1-1M	2
Au-Cu 1-1M	4

$G_L$  corresponde al valor factor de dilución, que exhibe una inhibición en la emisión de luz < 20%

Los resultados de las Tablas 5.23 y 5.24 muestran una disminución de la toxicidad en los efluentes de los tratamientos de ambos antibióticos después de haber sido sometidos a fotocátalisis con luz solar simulada durante 360 min. Estos resultados están de acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas de carbono orgánico total, debido que al degradar las estructuras principales de la fluoroquinolona como de la sulfonamida, su toxicidad disminuye ya que son estas estructuras las que le confieren principalmente su poder antibiótico.

### 5.5.1 Determinación de poder antibiótico remanente

El poder antibiótico remanente en el agua se relacionó como el diámetro de la zona de inhibición del crecimiento bacteriano alrededor del sensibilizador. De este modo, un mayor diámetro de la zona de inhibición implica un mayor poder antibiótico en el agua usada en la impregnación del disco. En la Figura 5.25 se muestran los perfiles de inhibición de crecimiento bacteriano observados para ciprofloxacino con los diferentes tratamientos probados. En el caso de la fotólisis se nota un incipiente decaimiento en la actividad antibiótica, resultando en un 58% al final del ensayo de acuerdo con los resultados de la Tabla 5.25. La baja disminución en la actividad antibiótica en el agua tratada por fotólisis es consistente con la degradación parcial del antibiótico y su deficiente mineralización a lo largo de los 360 min del experimento.



**Figura 5.25 Perfiles de inhibición de crecimiento bacteriano, en la reacción de degradación de ciprofloxacino.**

En el caso de los tratamientos fotocatalíticos, se observó un decaimiento efectivo en la actividad antibiótica remanente en el agua a la mitad del experimento y casi total tras 360 minutos de irradiación. Los catalizadores mono-metálicos mostraron una disminución semi-total de la actividad antibiótica al final del experimento. Debido a que tras 180 minutos de irradiación el ciprofloxacino

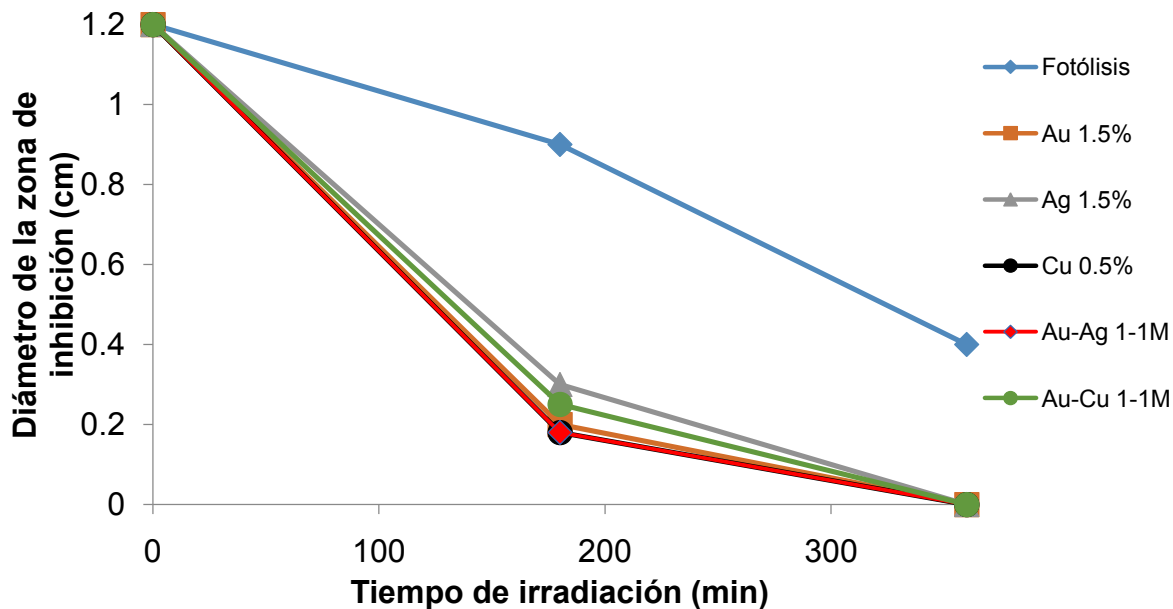
había sido completamente degradado, aunque no del todo mineralizado, se infiere que los subproductos de degradación de este compuesto mantienen cierto poder antibiótico capaz de inhibir el crecimiento bacteriano; aunque no se puede asegurar que éste sea suficiente para generar resistencias a antibióticos en microorganismos patógenos. El efecto antibiótico de ciprofloxacino, y en general de las fluoroquinolonas, se encuentra principalmente en la estructura central de quinolona, la cual es poco afectada durante el proceso de fotocatalisis, como se pudo ver por la determinación de los subproductos de degradación, así como por lo reportado por Paul, 2010 [143] y Vasconcelos, 2009 [158]. Aun cuando la estructura de quinolona de ciprofloxacino se mantiene intacta durante la mayor parte de los ensayos de irradiación, es posible ver un decaimiento en la actividad antibiótica. Ello puede deberse a que las partes de la molécula que son inicialmente atacadas por el proceso fotocatalítico, tales como el anillo piperazina y la sustitución del flúor, juegan un papel importante en el proceso de inhibición de replicación del ADN bacteriano, y por ello en el mecanismo bactericida del ciprofloxacino. En lo que respecta a los catalizadores con nanopartículas bi-metálicas, éstos lograron la completa remoción del efecto antibiótico de ciprofloxacino y sus subproductos de degradación al final de los ensayos de irradiación; ello es consistente con la completa mineralización observada tras 240 min de irradiación con luz solar simulada. Como se ha mencionado antes, este mayor desempeño en la degradación del compuesto puede deberse a un efecto sinérgico entre las nanopartículas bi-metálicas. Por ejemplo, la molécula de ciprofloxacino puede adsorberse en las nanopartículas de plata o cobre, mientras que radicales superóxido se producen en las nanopartículas de oro y pueden ya sea reaccionar directamente con la molécula de ciprofloxacino, o bien generar radicales  $\bullet\text{OH}$  a partir del rompimiento de la molécula del agua para oxidar al compuesto orgánico. Otra mejora puede deberse a que las nanopartículas bimetálicas funcionen como una mejor trampa de electrones en comparación a las nanopartículas monometálicas, favoreciendo la mayor producción de huecos ( $\text{h}^+$ ) en el semiconductor, los cuales son los principales agentes degradadores de ciprofloxacino en los sistemas de fotocatalisis heterogénea [49].

**Tabla 5.25 Inhibición bacteriana después de 360 min de radiación de luz solar simulada, en la reacción de degradación de ciprofloxacino y sulfametoxazol**

Antibiótico	Actividad antibiótica remanente (%)					
	Fotólisis	Au 1.5%	Ag 1.5%	Cu 0.5%	Au-Ag 1-1M	Au-Cu 1-1M
<b>Ciprofloxacino</b>	58.33	4.17	12.50	9.09	0	0
<b>Sulfametoxazol</b>	29.2	0	0	0	0	0

Al igual que para ciprofloxacino, la desaparición del poder antibiótico en las pruebas de fotólisis con sulfametoxazol fue solo parcial, lo cual es consecuencia de la poca degradación del antibiótico en las pruebas sin catalizador. En contraste, la desaparición total de la actividad antibiótica en el agua se obtuvo al final del experimento con todos los tratamientos fotocatalíticos de acuerdo con los resultados reportados en la Tabla 5.25. Más aún, el decaimiento en la actividad antibiótica mostrado en la Figura 5.21 fue más pronunciado en las pruebas con sulfametoxazol que lo observado para ciprofloxacino (Figura 5.20). Aun cuando los subproductos de degradación generados a partir del tratamiento fotocatalítico de sulfametoxazol se mostraron más persistentes que aquellos encontrados para ciprofloxacino (ver sección de mineralización), estos mostraron un poder antibiótico menor a los generados por ciprofloxacino. A diferencia de la recalcitrante estructura de fluroquinolona, la cual es la principal causante de la actividad antibiótica de ciprofloxacino, los principales sub-productos de degradación de sulfametoxazol, ácido sulfanílico y 3-metil, 5-amino isoxazol, no tienen la capacidad de actuar como la molécula madre en su función antibiótica; *i.e.* inhibir la síntesis de ácido fólico en las células bacterianas [159, 160]. No obstante, otros sub-productos, como las formas hidroxiladas de sulfametoxazol sí pueden mantener poder antibiótico, y puede ser que debido a dichas moléculas se observen aun trazas de actividad antibiótica tras 180 h de irradiación, más que por la presencia de ácido sulfanílico.





**Figura 5.26 Perfiles de inhibición de crecimiento bacteriano, en la reacción de degradación de sulfametoxazol.**

Es posible concluir a partir de los resultados mostrados, que los catalizadores probados son capaces de remover de manera satisfactoria a los contaminantes objetivo y generar efluentes que no representen una amenaza al ecosistema desde el punto de vista de toxicidad o del desarrollo de resistencias a antibióticos en las poblaciones bacterianas acuáticas o terrestres.

## 6. CONCLUSIONES

En el depósito de nanopartículas metálicas en la superficie del  $\text{TiO}_2$  fue determinante el efecto del incremento gradual del pH. En el método depósito-precipitación con urea, en donde se da un incremento gradual de pH se logró un depósito cercano al 97% de la carga nominal; mientras que en el método depósito-precipitación con NaOH solo se obtuvo una carga cercana al 75% de la carga nominal. En ambos métodos (DPU y DPNaOH) el  $\text{TiO}_2$  no se modificó estructuralmente por causa del depósito de nanopartículas metálicas, puesto que el área específica permaneció prácticamente constante.

En las pruebas de actividad catalítica se encontró que en la degradación fotocatalítica de ciprofloxacino bajo luz UV, los catalizadores de Cu son los que presentan una mejor actividad catalítica, además son los que permiten mineralizar más rápidamente al compuesto, siendo el  $\text{Cu/TiO}_2$  1% el catalizador mono-metálico que mejor actividad catalítica presentó con una constante cinética de degradación de  $0.138 \text{ min}^{-1}$ , es probable que esto se deba a que las nanopartículas de Cu no se encuentren depositadas en la superficie de  $\text{TiO}_2$  en estado metálico, sino que se encuentren presentes en forma de óxido.

Bajo condiciones de luz solar simulada se observó que todos los catalizadores de Au son bastante eficientes en la degradación del ciprofloxacino, siendo el  $\text{Au/TiO}_2$  1.5% el que mejor actividad catalítica presentó con constante cinética de degradación de  $0.042 \text{ min}^{-1}$ . El efecto del depósito de nanopartículas bi-metálicas no fue muy favorable, puesto que se obtuvieron cinéticas muy parecidas a las obtenidas con catalizadores mono-metálicos de Au.

En la degradación fotocatalítica de sulfametoxazol bajo condiciones de luz UV se encontró que los catalizadores a base de Cu presentaron mejores cinéticas de degradación que el resto de los catalizadores mono-metálicos, siendo el  $\text{Cu/TiO}_2$  1.5% el que presentó la mejor actividad fotocatalítica con una constante cinética de degradación de  $0.209 \text{ min}^{-1}$ . Los catalizadores bi-metálicos presentaron cinéticas de degradación similares a las obtenidas mediante catalizadores mono-

metálicos de Cu. Sin embargo el catalizador Au-Cu/TiO<sub>2</sub> 1.0-0.5% fue el que permitió obtener la mineralización más alta de sulfametoxazol.

En condiciones de radiación mediante luz solar se observó que el Au/TiO<sub>2</sub> fue el que obtuvo la mejor actividad catalítica, cuya constante cinética de degradación de sulfametoxazol de 0.023 min<sup>-1</sup>, no se observaron mejoras en la degradación debido a la presencia de un segundo metal en la superficie del TiO<sub>2</sub>, sin embargo en la mineralización de la molécula de sulfametoxazol se observó una mejora debido a la presencia de Cu como segundo metal en la superficie del TiO<sub>2</sub>, aunque esta mejora no fue muy significativa.

Los principales productos de degradación del ciprofloxacino son las moléculas que resultaron de la sustitución del F- y de la ruptura del anillo de la piperazina. Mediante la fotólisis no se consiguió degradar por completo la estructura principal de la quinolona mientras que esto sí fue posible mediante la fotocatalisis.

Los principales subproductos de degradación del sulfametoxazol son el ácido sulfanílico y el 3-amino-5-metil isoxazol, estos no pudieron ser eliminados completamente mediante fotólisis, mientras que por fotocatalisis pudieron ser degradados, sin embargo estas moléculas resultaron ser bastante recalcitrantes.

Se demostró que el depósito de nanopartículas mono-metálicas en la superficie del TiO<sub>2</sub> permitió mejorar su actividad fotocatalítica en la reacción de degradación de antibióticos de estructura muy estable; sin embargo no se observó una mejora significativa debido al depósito de un segundo metal en la superficie del fotocatalizador. Además fue demostrada la posibilidad de llevarlos a cabo mediante luz visible, condiciones en las cuales se exhibió que es posible abatir el poder antibiótico así como la toxicidad del ciprofloxacino y sulfametoxazol.

Esto representa un avance significativo puesto que permite mineralizar compuestos recalcitrantes empleando luz solar, lo que disminuiría significativamente los costos de operación a gran escala en una planta de tratamiento de aguas residuales.

## 7. REFERENCIAS

- [1] J.M. Smith, Ingeniería de la cinética Química, 6a. ed., Compañía Editorial Continental, México, 1991.
- [2] G.W. Castellan, Physical Chemistry, 3ra. ed., Adison-Wesley Estados Unidos de América, 1983.
- [3] J. Monge-Nájera, Biología General, 1a. ed., EUNED Costa Rica, 2002.
- [4] D. Voet, J.G. Voet, Bioquímica, 3a ed., Ed. Médica Panamericana, 2006.
- [5] J.F. Izquierdo, Cinética de las Reacciones Químicas, 1a. ed., Edicions Universitat de Barcelona España, 2004.
- [6] F.T. Alonso, J.R. Gimeno, Catálisis Heterogénea, Universidad de Murcia, España, 1996.
- [7] J. Albella, A. Cintas, T. Miranda, J. Serratosa, Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización, Editorial CSIC, España, 1993.
- [8] L.M.C. Suárez, Introducción a la catálisis heterogénea, Universidad Nacional de Colombia, Colombia, 2002.
- [9] D. Shriver, P. Atkins, C. Langford, Química Inorgánica, Reverte, España, 1998.
- [10] M. Bender, J. Brubacher, L. Brubacher, Catálisis y Acción Enzimática, Reverte, España, 1977.
- [11] T. Engel, P. Reid, W. Hehre, Introducción a la Fisicoquímica: Termodinámica, Pearson Educación, México, 2007.
- [12] M. Baerns, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Elsevier, Alemania, 2014.

- [13] P. Fornasiero, *Catalysis for the Protection of the Environment and the Quality of Life*, 2008.
- [14] N.L. Allinger, *Química Orgánica*, 2a. ed., Reverte Barcelona, 1991.
- [15] R.F. Dantas, O. Rossiter, A.K.R. Teixeira, A.S.M. Simões, V.L. da Silva, *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 143-147.
- [16] D. Pasto, C. Johnson, *Determinación de Estructuras Orgánicas*, Reverte, España, 1981.
- [17] S. Ege, *Química Orgánica: Estructura y Reactividad*, Reverte, España, 1998.
- [18] R. Larson, *Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry*, 1a. ed., CRS Press, Estados Unidos de America, 1994.
- [19] P. Raquel, *Eliminación Fotocatalítica de H<sub>2</sub>S en aire mediante TiO<sub>2</sub> Soportado sobre Sustratos Transparentes en el UV-A*, Universidad de Santiago de Compostela, Galicia, 2008, p. 201.
- [20] E. Wiberg, *Inorganic Chemistry*, 1a. ed., Academic Press Estados Unidos, 2001.
- [21] M. Doerner, *Los Materiales de Pintura y su Empleo en el Arte*, Reverte, España, 2001.
- [22] A.Y.C. Tong, R. Braund, D.S. Warren, B.M. Peake, *Central European Journal of Chemistry* 10 (2012) 989-1027.
- [23] X.E. Castells, L.C. Oliver, *Tratamiento y Acondicionamiento de Gases: Tratamiento y Valorización Energética de Residuos*, Ediciones Díaz de Santos, España, 2012.
- [24] V. Štengl, D. Králová, *Materials Chemistry and Physics* 129 (2011) 794-801.

- [25] S. Bakardjieva, J. Šubrt, V. Štengl, M.J. Dianez, M.J. Sayagues, *Applied Catalysis B: Environmental* 58 (2005) 193-202.
- [26] H. Kawaguchi, *Science and Technology Letters* 5 (1984) 471-474.
- [27] A.M. Luís, M.C. Neves, M.H. Mendonça, O.C. Monteiro, *Materials Chemistry and Physics* 125 (2011) 20-25.
- [28] A. Sclafani, L. Palmisano, E. Davì, *New J. Chem.* 14 (1990) 265-268.
- [29] R. Camprostrini, G. Carturan, L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani, *Mater.Chem. Phys.* 38 (1994) 277–283.
- [30] A. Sclafani, J. Herrmann, *J. Phys. Chem.* (1996) 13655–13661.
- [31] M.N. Abellán, R. Dillert, J. Giménez, D. Bahnemann, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 202 (2009) 164-171.
- [32] J. Schwarz, C. Contescu, K. Putyera, *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, CRC Press, Estados Unidos, 2004.
- [33] Y. Gao, X.-b. Fan, W.-f. Zhang, Q.-s. Zhao, G.-l. Zhang, F.-b. Zhang, Y. Li, *Materials Letters* 130 (2014) 1-4.
- [34] A. Ayati, A. Ahmadpour, F.F. Bamoharram, B. Tanhaei, M. Manttari, M. Sillanpaa, *Chemosphere* 107 (2014) 163-174.
- [35] M.B. Suwarnkar, R.S. Dhabbe, A.N. Kadam, K.M. Garadkar, *Ceramics International* 40 (2014) 5489-5496.
- [36] K. Shiba, *React. Kinet. Catal. Lett.* 58 (1996) 133-137.
- [37] A. Huidoro, *Telas de carbón como soporte de catalizadores bimetálicos Pt-Sn, Efecto promotor de TiO<sub>2</sub>*, Universidad de Alicante, España 2003.
- [38] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* 2 (1987) 405-408.

- [39] L. Bian, M. Song, T. Zhou, X. Zhao, Q. Dai, *Journal of Rare Earths* 27 (2009) 461-468.
- [40] J. Leguizmon, *U.D.CA Act. & Div. Cient* (2010) 185-190.
- [41] A. Primo, T. Marino, A. Corma, R. Molinari, H. Garcia, *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011) 6930-6933.
- [42] A. Subrahmanyam, K.P. Biju, P. Rajesh, K. Jagadeesh Kumar, M. Raveendra Kiran, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 101 (2012) 241-248.
- [43] S. Vaiyanathan, *JACS* 126 (2004) 4943-4950.
- [44] M. Achuthan, K. Bhat, *Fundamentals Of Semiconductor Devices*, McGraw-Hill Education, India, 2007.
- [45] X. Collin, *Springer Science & Bussiness Media* (2011) 496,497.
- [46] R. Kaur, B. Pal, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 355 (2012) 39-43.
- [47] A. Primo, A. Corma, H. Garcia, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 13 (2011) 886-910.
- [48] A. Masakasu, *Enviromentalally Benign Photocatalysis*, Springer 2010.
- [49] Z.M.S. Dai, *Heterogeneous Gold Catalysts and Catalysis*, The Royal Society of Chemistry 2014.
- [50] J. Kiss, A. Oszkó, G. Pótári, A. Erdőhelyi, *Vacuum* 86 (2012) 594-598.
- [51] V. Dal Santo, A. Gallo, A. Naldoni, M. Guidotti, R. Psaro, *Catalysis Today* 197 (2012) 190-205.
- [52] X. Weng, Q. Sun, S. Lin, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, *Chemosphere* 103 (2014) 80-85.

- [53] A. Zielińska-Jurek, E. Kowalska, J.W. Sobczak, W. Lisowski, B. Ohtani, A. Zaleska, *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2011) 504-514.
- [54] M.A. Behnajady, H. Eskandarloo, *Chemical Engineering Journal* 228 (2013) 1207-1213.
- [55] R. Rao, A. Müller, K. Cheetham, *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Wiley-VCH 2004.
- [56] R. Zanella, *Mundo Nano* 5 (2012) 69-81.
- [57] T. Junqi, M. Shiqing, *Rare Metal Materials and Engineering* 42 (2013) 2232-2236.
- [58] N. Fattori, C.M. Maroneze, L.P.D. Costa, M. Strauss, I.O. Mazali, Y. Gushikem, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 437 (2013) 120-126.
- [59] S. Joseph, B. Mathew, *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* 136PC (2014) 1371-1379.
- [60] N. Chávez, *Glosario de Biotecnología*, 1a. ed., Universidad Autónoma de Aguascalientes, México, 2006.
- [61] L. Zhou, H. Deng, J. Wan, J. Shi, T. Su, *Applied Surface Science* 283 (2013) 1024-1031.
- [62] C. Brinker, G. Scherer, *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Estados Unidos, 1990.
- [63] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7634-7642.
- [64] A. James, M. Fernández, *Catalytic Science Series* 5 (2005) 3-7,124-128.



- [65] G.C.Bond, C. Louis, D.T. Thompson, *Catalysis by Gold*, Imperial College Press, Londres, 2006.
- [66] S. Oros-Ruiz, R. Zanella, B. Prado, *Journal of hazardous materials* (2013).
- [67] M. Haruta, *Catalysis Surveys of Japan* 1 (1997) 61-73.
- [68] Y. Shu, L.E. Murillo, J.P. Bosco, W. Huang, A.I. Frenkel, J.G. Chen, *Applied Catalysis A: General* 339 (2008) 169-179.
- [69] P.M. More, D.L. Nguyen, M.K. Dongare, S.B. Umbarkar, N. Nuns, J.S. Girardon, C. Dujardin, C. Lancelot, A.S. Mamede, P. Granger, *Applied Catalysis B: Environmental* 162 (2015) 11-20.
- [70] A. Sandoval, C. Louis, R. Zanella, *Applied Catalysis B: Environmental* 140-141 (2013) 363-377.
- [71] A. Sandoval, A. Aguilar, C. Louis, A. Traverse, R. Zanella, *Journal of Catalysis* 281 (2011) 40-49.
- [72] A. Lux, *Microscopia Electronica, Ultraestructura y Citología Vegetal*, Universidad Autónoma de Nuevo León, México, 1987.
- [73] C. Poole, F. Owens, *Introducción a la nanotecnología*, Reverte, España, 2007.
- [74] J. Silbilia, *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*, John Willey & Sons, Estados Unidos, 1996.
- [75] P. Atkins, L. Jones, *Principios de química: los caminos del descubrimiento*, Ed. Médica Panamericana España, 2006.
- [76] A. Jones, B. McNicol, *Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization*, CRC Press, Estados Unidos, 1986.
- [77] L.B. Barber, *Elsevier* (2014) 245-266.

- [78] L. Sander, M. Schantz, S. Wise, *Liquid Chromatography: Applications* 13 (2013) 337-388.
- [79] M. Petrovic, *Liquid Chromatography: Applications* 14 (2013) 389-410.
- [80] D. Birkholz, *Comprehensive Water Quality and Purification* 2 (2014) 212-229.
- [81] Y. Picó, *Chemical Analysis of Food: Techniques and Applications* (2012) 665-691.
- [82] L. Barber, *Comprehensive Water Quality and Purification* 1 (2014) 245-266.
- [83] K. Kummerer, *Chemosphere* 75 (2009) 435-441.
- [84] R. Wise, *J. Antimicrob. Chemoth.* 49 (2002) 585–586.
- [85] K.d. Wirth, H. Schröder, E. Meyer, K. Nink, S. Hofman, M. Steib-Bauert, R. Kämmerer, S. Rueß, F. Daschner, W. Kern, *Deut. Med. Wochenschr.* 129 (2004) 1987-1992.
- [86] C.H. Johansson, L. Janmar, T. Backhaus, *Aquatic toxicology* 156 (2014) 248-258.
- [87] FDA, *Ciprofloxacin Medication Guide*, FDA, 2013, pp. 1-11.
- [88] B. Halling-Sørensen, F. Ingerslev, H. Andersen, H.-C.H. Lützhøft, *J. Antimicrob. Chemother* 46 (2000) 53–58.
- [89] J. Davis, G. Smith, R. Baynes, L. Tell, A. Webb, J. Riviere, *J. Am. Vet. Med. Assoc.* 235 (2009) 528–534.
- [90] M. El-Kemary, H. El-Shamy, I. El-Mehasseb, *Journal of Luminescence* 130 (2010) 2327-2331.
- [91] C. Girardi, J. Greve, M. Lamshoft, I. Fetzer, A. Miltner, A. Schaffer, M. Kastner, *Journal of hazardous materials* 198 (2011) 22-30.

- [92] Ciprofloxacin, National Institutes of Health.
- [93] Y. Ji, C. Ferronato, A. Salvador, X. Yang, J.M. Chovelon, *The Science of the total environment* 472 (2014) 800-808.
- [94] E. Marti, B. Huerta, S. Rodriguez-Mozaz, D. Barcelo, J. Jofre, J. Balcazar, *Water research* 61 (2014) 67-76.
- [95] J. Richard, A. Boergers, C. Vom Eyser, K. Bester, J. Tuerk, *International journal of hygiene and environmental health* 217 (2014) 506-514.
- [96] W.T. Jiang, P.H. Chang, Y.S. Wang, Y. Tsai, J.S. Jean, Z. Li, K. Krukowski, *Journal of hazardous materials* 250-251 (2013) 362-369.
- [97] H.J. Adam, D.J. Hoban, A.S. Gin, G.G. Zhanel, *International journal of antimicrobial agents* 34 (2009) 82-85.
- [98] K. Miliani, F. L'Heriteau, L. Lacave, A. Carbonne, P. Astagneau, G. Antimicrobial Surveillance Network Study, *The Journal of hospital infection* 77 (2011) 343-347.
- [99] X. Van Doorslaer, J. Dewulf, H. Van Langenhove, K. Demeestere, *The Science of the total environment* 500-501C (2014) 250-269.
- [100] C.D. Helt, K.P. Weber, R.L. Legge, R.M. Slawson, *Ecological Engineering* 39 (2012) 113-122.
- [101] A. Martins, T. Vasconcelos, D. Henriques, C. Frank, A. König, K. Kümmerer, *Clean* 36 (2008) 264–269.
- [102] K. Thomas, C. Dye, M. Schlabach, K. Langford, *J. Environ Monit.* 12 (2007) 1410 – 1418.
- [103] K. L., H. Siegrist, H. Singer, A. Wittmer, C. McArdell, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 1536–1545.

- [104] P. Verlicchi, M. Al Aukidy, A. Galletti, M. Petrovic, D. Barcelo, *The Science of the total environment* 430 (2012) 109-118.
- [105] K. Ohlsen, T. Ternes, G. Werner, U. Wallner, D. Löffler, W. Ziebuhr, *Environ Microbiol.* 5 (2003) 711–716.
- [106] R. Lindberg, P.-A. Jarnheimer, B. Olsen, M. Johansson, M. Tysklind, *Chemosphere* 57 (2004) 1479–1488.
- [107] R. Lindberg, U. Olofsson, P. Rendahl, M. Johansson, M. Tysklind, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 1042–1048.
- [108] E. Golet, I. Xifra, H. Siegrist, A. Alder, W. Giger, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 3243–3249.
- [109] M. Locatelli, F. Sodr , J. W., *Arch. Environ. Contam. Toxicol* 60 (2011) 385–393.
- [110] S. Hughes, P. Kay, L. Brown, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 661–677.
- [111] E. Zuccato, S. Castiglioni, R. Bagnati, M. Melis, R. Fanelli, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 1042-1048.
- [112] A. Batt, I. Bruce, D. Aga, *Environ. Pollut.* 142 (2006) 295–302.
- [113] R. Zhang, G. Zhang, Q. Zheng, J. Tang, Y. Chen, W. Xu, *Ecotoxicol. Environ. Safety* 80 (2012) 208–215.
- [114] J. Fick, H. Söderström, R. Lindberg, C. Phan, M. Tysklind, D. Larsson, *Environ. Toxicol. Chem.* 28 (2009) 2522–2527.
- [115] F. Cabello, *Environ. Micro-biol.* 8 (2006) 1137–1144.
- [116] B. De Witte, H. Van Langenhove, K. Demeestere, K. Saerens, P. De Wispelaere, J. Dewulf, *Chemosphere* 78 (2010) 1142-1147.

- [117] Z. Li, H. Hong, L. Liao, C. Ackley, L. Schulz, R. MacDonald, A. Miheliche, S. Emard, *Colloids, Surf. B* 88 (2011) 339–344.
- [118] Bactrim, Sulfamethoxazole and trimethoprim DS (double strength), Mutual Pharmaceutical Company, 2010, pp. 1-17.
- [119] A. Białk-Bielinska, S. Stolte, J. Arning, U. Uebers, A. Bösch, P. Stepnowski, M. Matzke, *Chemosphere* 85 (2011) 928–933.
- [120] NCBI, Sulfamethoxazole, 2014.
- [121] M. Al Aukidy, P. Verlicchi, A. Jelic, M. Petrovic, D. Barcelo, *The Science of the total environment* 438 (2012) 15-25.
- [122] T. Ternes, A. Joss, IWA Publishing (2006) 406-439.
- [123] P. Jjemba, *Ecotoxicol Environ Saf.* 63 (2006) 113–130.
- [124] M. Hijosa-Valsero, G. Fink, M.P. Schlusener, R. Sidrach-Cardona, J. Martin-Villacorta, T. Ternes, E. Becares, *Chemosphere* 83 (2011) 713-719.
- [125] B. Schwaba, E. Hayesb, J. Fioric, F. Mastroccod, N. Rodene, D. Craginf, R. Meyerhoffc, V. D'Acog, P. Andersona, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 42 (2005) 296–312.
- [126] L.H. Santos, M. Gros, S. Rodriguez-Mozaz, C. Delerue-Matos, A. Pena, D. Barcelo, M.C. Montenegro, *The Science of the total environment* 461-462 (2013) 302-316.
- [127] W.-J. Sim, J.-W. Lee, E.-S. Lee, S.-K. Shin, S.-R. Hwang, J.-E. Oh, *Chemosphere* 82 (2011) 179-186.
- [128] Q. Dinh, F. Alliot, E. Moreau-Guigon, J. Eurin, M. Chevreuil, P. Labadie, *Talanta* 85 (2011) 1238–1245.

- [129] P. Hoa, S. Managaki, N. Nakada, H. Takada, A. Shimizu, D. Anh, P. Viet, S. Suzuki, *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 2894–2901.
- [130] K. K'oreje, K. Demeestere, P.D. Wispelaere, L. Vergeynst, J. Dewulf, H. VanLangenhove, *Sci. Total Environ.* 437 (2012) 153-164.
- [131] G. Zhanel, K. Ennis, L. Vercaigne, A. Walkty, A. Gin, J. Embil, D. Hoban, *Drugs* 62 (2002) 13-59.
- [132] B.D. Blair, J.P. Crago, C.J. Hedman, R.D. Klaper, *Chemosphere* 93 (2013) 2116-2123.
- [133] D. Avisar, Y. Lester, D. Ronen, *The Science of the total environment* 407 (2009) 4278-4282.
- [134] A.M. Urtiaga, G. Pérez, R. Ibáñez, I. Ortiz, *Desalination* 331 (2013) 26-34.
- [135] K.D. Brown, J. Kulis, B. Thomson, T.H. Chapman, D.B. Mawhinney, *The Science of the total environment* 366 (2006) 772-783.
- [136] P. Drillia, S.N. Dokianakis, M.S. Fountoulakis, M. Kornaros, K. Stamatelatou, G. Lyberatos, *Journal of hazardous materials* 122 (2005) 259-265.
- [137] R.F. Dantas, S. Contreras, C. Sans, S. Esplugas, *Journal of hazardous materials* 150 (2008) 790-794.
- [138] W.Q. Guo, R.L. Yin, X.J. Zhou, J.S. Du, H.O. Cao, S.S. Yang, N.Q. Ren, *Ultrasonics sonochemistry* 22 (2015) 182-187.
- [139] S. Gao, Z. Zhao, Y. Xu, J. Tian, H. Qi, W. Lin, F. Cui, *Journal of hazardous materials* 274 (2014) 258-269.
- [140] K. Kummerer, *Chemosphere* 75 (2009) 417-434.
- [141] M. Yahya, N. Oturan, K. El Kacemi, M. El Karbane, C.T. Aravindakumar, M.A. Oturan, *Chemosphere* 117 (2014) 447-454.

- [142] I.N. Dias, B.S. Souza, J.H.O.S. Pereira, F.C. Moreira, M. Dezotti, R.A.R. Boaventura, V.J.P. Vilar, *Chemical Engineering Journal* 247 (2014) 302-313.
- [143] T. Paul, M.C. Dodd, T.J. Strathmann, *Water research* 44 (2010) 3121-3132.
- [144] B. Grbić, N. Radić, S. Stojadinović, R. Vasilić, Z. Dohčević-Mitrović, Z. Šaponjić, P. Stefanov, *Surface and Coatings Technology* 258 (2014) 763-771.
- [145] T. An, H. Yang, G. Li, W. Song, W.J. Cooper, X. Nie, *Applied Catalysis B: Environmental* 94 (2010) 288-294.
- [146] T.G. Vasconcelos, K. Kummerer, D.M. Henriques, A.F. Martins, *Journal of hazardous materials* 169 (2009) 1154-1158.
- [147] N. Collado, S. Rodriguez-Mozaz, M. Gros, A. Rubirola, D. Barcelo, J. Comas, I. Rodriguez-Roda, G. Buttiglieri, *Environmental pollution* 185 (2014) 202-212.
- [148] L. Prieto-Rodriguez, S. Miralles-Cuevas, I. Oller, A. Aguera, G. Li Puma, S. Malato, *Journal of hazardous materials* 211-212 (2012) 131-137.
- [149] S. Oros-Ruiz, R. Zanella, R. Lopez, A. Hernandez-Gordillo, R. Gomez, *Journal of hazardous materials* 263 Pt 1 (2013) 2-10.
- [150] R. López, R. Gómez, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 61 (2011) 1-7.
- [151] E. Mireles, *Síntesis y Caracterización: Oro sobre Nanotubos de Carbono y Plata sobre Óxido de Titanio*, UNAM, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, 2006.
- [152] K.H. Leong, P. Monash, S. Ibrahim, P. Saravanan, *Solar Energy* 101 (2014) 321-332.

- [153] N. Arconada, Y. Castro, A. Durán, *Applied Catalysis A: General* 385 (2010) 101-107.
- [154] C. Qi, X. Liu, C. Lin, X. Zhang, J. Ma, H. Tan, W. Ye, *Chemical Engineering Journal* 249 (2014) 6-14.
- [155] X. Van Doorslaer, K. Demeestere, P.M. Heynderickx, H. Van Langenhove, J. Dewulf, *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2011) 540-547.
- [156] D. Nasuhoglu, V. Yargeau, D. Berk, *Journal of hazardous materials* 186 (2011) 67-75.
- [157] L.K. Wang, Y.-T. Hung, H.H. Lo, *Waste Treatment in the Process Industries*, CRC Press, Estados Unidos, 2005.
- [158] T.G. Vasconcelos, D.M. Henriques, A. Konig, A.F. Martins, K. Kummerer, *Chemosphere* 76 (2009) 487-493.
- [159] A. Korolkovas, J. Burckhalter, *Compendio Esencial de Química Farmacéutica*, Reverte, España, 1983.
- [160] A.R. Gennaro, *Remington Farmacia*, Ed. Médica Panamericana, Argentina, 2003.

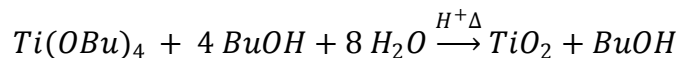


## 8. ANEXOS

### 8.1 ANEXO 1 Síntesis de TiO<sub>2</sub>

#### Síntesis de TiO<sub>2</sub> (Método sol-gel)

La reacción que ocurre en la formación del dióxido de titanio es la siguiente



Para obtener 10 g de TiO<sub>2</sub>

Condiciones

T = 70°C

pH = 3 (Se emplea HNO<sub>3</sub>)

**Tabla A.1 Propiedades de los reactivos empleados en la síntesis de TiO<sub>2</sub>**

Compuesto	Masa molar (g/mol)	P (g/cm <sup>3</sup> )	Pureza %
Ti(OBu) <sub>4</sub>	340.32	0.881	97
BuOH	74.12	0.81	99
H <sub>2</sub> O	18	1	-
TiO <sub>2</sub>	79.9	-	-

La cantidad de butóxido empleado se determinó empleando los siguientes cálculos.

$$10gTiO_2 \left( \frac{340.32gTi(OBu)_4}{79.9gTiO_2} \right) = 42.59g Ti(OBu)_4$$

$$V = \frac{42.59g}{0.881 g/cm^3} = 48.34 ml Ti(OBu)_4$$

$$48.34 mlTi(OBu)_4 \left( \frac{97}{100} \right) = 49.8ml Ti(OBu)_4$$

La cantidad de butanol adicionada al reactor se determina mediante siguientes cálculos.

$$10gTiO_2 \left( \frac{4 * 72.12gBuOH}{79.9gTiO_2} \right) = 37.11g Ti(OBu)_4$$

$$V = \frac{37.11g}{0.81 g/cm^3} = 45.81 ml BuOH$$

$$45.81 mlBuOH \left( \frac{99}{100} \right) = 46.27ml BuOH$$

Se añaden gota a gota al reactor 18 mL de agua acidulada a un pH de 3, el cual se alcanza con la adición de HNO<sub>3</sub>.

## 8.2 ANEXO 2 Cálculos para la síntesis de catalizadores mono-metálicos

### Síntesis de catalizadores mono-metálicos

#### Cálculos para depósito de Au/TiO<sub>2</sub>

En el depósito de nanopartículas mono-metálicas de Au se emplearon los reactivos que se encuentran en la Tabla A.2, en donde se enuncian sus principales características.

**Tabla A.2 Datos de las sustancias empleadas en el depósito de nanopartículas de Au sobre TiO<sub>2</sub>**

Masa molar	(g/mol)	UNIDADES
H <sub>2</sub> AuCl <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O	393.72	(g/mol)
Au	196.96	(g/mol)
Urea	60.06	(g/mol)
Relación molar oro urea	1 a 100	

Para las diferentes cargas de metal se empleó una concentración del precursor metálico de 4.2x10<sup>-3</sup> M. La relación molar oro/urea empleada fue de 1:100 respectivamente; de acuerdo a lo reportado previamente [63, 66]. La masa

de catalizador requerida para cada una de las diferentes cargas de metal fue de 3g.

A continuación se presenta el ejemplo de cálculo de la cantidad de reactivos necesarios en la síntesis Au/TiO<sub>2</sub> 0.5%

$$\text{masa de metal necesaria} = \frac{\text{Masa TiO}_2 * \text{carga}}{100} = \frac{3g * 0.5}{100} = 0.015g$$

*masa de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> • 3H<sub>2</sub>O requerida*

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{masa de metal necesaria} * \text{Masa molar de H}_2\text{AuCl}_4 \bullet 3\text{H}_2\text{O}}{\text{Masa molar de Au}} \\ &= \frac{0.015g * 393.72 \text{ g/mol}}{196.96 \text{ g/mol}} = \mathbf{0.03 \text{ g de H}_2\text{AuCl}_4 \bullet 3\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

*masa de urea requerida*

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{masa de H}_2\text{AuCl}_4 \bullet 3\text{H}_2\text{O requerida} * 100 * \text{Masa molar de urea}}{\text{Masa molar de H}_2\text{AuCl}_4 \bullet 3\text{H}_2\text{O}} \\ &= \frac{0.03g * 100 * 60.06g/mol}{393.72 \text{ g/mol}} = \mathbf{0.457 \text{ g de urea}} \end{aligned}$$

*volumen de H<sub>2</sub>O requerido*

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{masa de H}_2\text{AuCl}_4 \bullet 3\text{H}_2\text{O requerida} * 1000 \text{ mL/L}}{\text{Masa molar de H}_2\text{AuCl}_4 \bullet 3\text{H}_2\text{O} * \text{Concentración óptima}} \\ &= \frac{0.03g * 1000 \text{ mL/L}}{393.72 \text{ g/mol} \left(4.2 * 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)} = \mathbf{18.13 \text{ mL de H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

Los cálculos para la diferentes cargas de oro se realizaron de manera análoga, solamente variando el valor de la carga requerida.

## Cálculos para depósito-precipitación Cu/TiO<sub>2</sub>

Tabla A.3 Datos de las sustancias empleadas en el depósito de nanopartículas de Cu sobre TiO<sub>2</sub>

Masa molar	(g/mol)	UNIDADES
<b>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • 2.5H<sub>2</sub>O</b>	232.59	(g/mol)
<b>Cu</b>	63.546	(g/mol)
<b>Urea</b>	60.06	(g/mol)
<b>Relación molar cobre urea</b>	1 a 50	

Los cálculos para determinar la cantidad de reactivos necesarios en el depósito de nanopartículas de Cu se realizó de manera similar al Au. Es decir se usó una concentración del precursor metálico de  $4.2 \times 10^{-3}$  M, sin embargo la relación Cu: urea que se empleó fue de 1:50.

A continuación se presenta el ejemplo del cálculo de la cantidad de reactivos necesarios para en la síntesis Cu/TiO<sub>2</sub> 0.5%

$$\text{masa de metal necesaria} = \frac{\text{Masa TiO}_2 * \text{carga}}{100} = \frac{3g * 0.5}{100} = 0.015g$$

*masa de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • 2.5H<sub>2</sub>O requerida*

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{masa de metal necesaria} * \text{Masa molar de Cu(NO}_3)_2 \bullet 2.5\text{H}_2\text{O}}{\text{Masa molar de Cu}} \\ &= \frac{0.015g * 232.59 \text{ g/mol}}{63.54 \text{ g/mol}} = \mathbf{0.054 \text{ g de Cu(NO}_3)_2 \bullet 2.5\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

*masa de urea requerida*

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{masa de Cu(NO}_3)_2 \bullet 2.5\text{H}_2\text{O requerida} * 50 * \text{Masa molar de urea}}{\text{Masa molar de Cu(NO}_3)_2 \bullet 2.5\text{H}_2\text{O}} \\ &= \frac{0.054 \text{ g} * 50 * 60.06\text{g/mol}}{232.59 \text{ g/mol}} = \mathbf{0.708 \text{ g de urea}} \end{aligned}$$

volumen de H<sub>2</sub>O requerido

$$= \frac{\text{masa de Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O requerida} \cdot 1000 \text{ mL/L}}{\text{Masa molar de Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Concentración optima}}$$

$$= \frac{0.054 \text{ g} \cdot 1000 \text{ mL/L}}{232.59 \text{ g/mol} \left(4.2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)} = \mathbf{56.18 \text{ mL de H}_2\text{O}}$$

### Cálculos para depósito-precipitación Ag/TiO<sub>2</sub>

**Tabla A.4 Datos de las sustancias empleadas en el depósito de nanopartículas de Cu sobre TiO<sub>2</sub>**

Masa molar	(g/mol)	UNIDADES
AgNO <sub>3</sub>	169.87	(g/mol)
Ag	107.86	(g/mol)

La síntesis de nanopartículas de plata se llevó a cabo mediante el método de depósito-precipitación con NaOH [67]. Se empleó una concentración del precursor metálico de 4.2x10<sup>-3</sup> M.

A continuación se ejemplifica el cálculo de la cantidad de reactivos necesarios para en la síntesis Ag/TiO<sub>2</sub> 0.5%

$$\text{masa de metal necesaria} = \frac{\text{Masa TiO}_2 \cdot \text{carga}}{100} = \frac{3\text{g} \cdot 0.5}{100} = 0.015\text{g}$$

$$\text{masa de AgNO}_3 \text{ requerida} = \frac{\text{masa de metal necesaria} \cdot \text{Masa molar de AgNO}_3}{\text{Masa molar de Ag}}$$

$$= \frac{0.015\text{g} \cdot 169.87\text{g/mol}}{107.86 \text{ g/mol}} = \mathbf{0.023 \text{ g de AgNO}_3}$$

$$\text{volumen de H}_2\text{O requerido} = \frac{\text{AgNO}_3 \text{ requerida} \cdot 1000 \text{ mL/L}}{\text{Masa molar de AgNO}_3 \cdot \text{Concentración optima}}$$

$$= \frac{0.023 \text{ g} \cdot 1000 \text{ mL/L}}{169.87 \text{ g/mol} \left(4.2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)} = \mathbf{33.1 \text{ mL de H}_2\text{O}}$$

La solución encontrada dentro del reactor se llevó a pH 9 mediante la adición de NaOH 0.05 M.

### 8.3 ANEXO 3 Cálculos para la síntesis de catalizadores bi-metálicos

#### Síntesis de catalizadores bi-metálicos

La síntesis de catalizadores bi-metálicos se realizó mediante la técnica depósito-precipitación secuencial en fase húmeda.

Los catalizadores bi-metálicos fueron sintetizados en dos diferentes relaciones: 1:1 en relación molar y 1:0.5% en carga metálica. Para todos los casos se fijó al Au como catalizador con carga mayor con una carga de 1%, esto debido a que resultó ser la carga con la cual presentó mejor actividad fotocatalítica.

A continuación se ejemplifican algunos cálculos para obtener la cantidad de reactivos necesarios para la síntesis de catalizadores bi-metálicos. En estos ejemplos se fijó una cantidad de 3g de catalizador como la deseada.

#### Au-Ag/TiO<sub>2</sub> 1-1 molar

El catalizador con menor carga se depositó primero, se determinó la cantidad de reactivos necesarios para el depósito de Ag asumiendo la carga una carga de Au de 1%. A continuación los cálculos.

$$\text{moles de Au teóricos} = \frac{\text{Masa TiO}_2 * \text{carga Au}}{100 * \text{Masa molar de Au}} = \frac{3g * 1}{100 * 196.96} = 0.0002 \text{ mol Au}$$

Dado a que la relación en moles es 1:1 entre Au : Ag, podemos determinar la cantidad necesaria de AgNO<sub>3</sub> para realizar el depósito del primer catalizador

*masa de AgNO<sub>3</sub> requerida*

$$\begin{aligned} &= 0.0002 \text{ mol Au} \left( 1 \text{ mol} \frac{\text{Ag}}{\text{mol}} \text{ Au} \right) * \text{Masa molar de AgNO}_3 \\ &= 0.0002 \text{ mol Au} \left( 1 \text{ mol} \frac{\text{Ag}}{\text{mol}} \text{ Au} \right) * 169.87 \text{ g/mol} \\ &= \mathbf{0.0259 \text{ g de AgNO}_3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{volumen de H}_2\text{O requerido} &= \frac{\text{AgNO}_3 \text{ requerida} * 1000 \text{ mL/L}}{\text{Masa molar de AgNO}_3 * \text{Concentración óptima}} \\ &= \frac{0.0259 \text{ g} * 1000 \text{ mL/L}}{169.87 \text{ g/mol} \left( 4.2 * 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)} = \mathbf{36.3 \text{ mL de H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

Cálculos segundo metal. Para determinar la cantidad de reactivos necesarios para realizar el segundo depósito, es necesario mediar la masa obtenida de Ag/TiO<sub>2</sub> proveniente del primer depósito. En este caso para fines ilustrativos se supondrá que en lugar obtener los 3g solo se obtuvieron 2.9 g debido a pérdidas en los lavados.

Cálculos para el depósito del segundo metal.

Se dado que ahora tenemos una masa de Ag/TiO<sub>2</sub> de 2.9 g se debe calcular la cantidad de reactivos necesarios para depositar una carga de 1% de Au.

$$\text{masa de metal necesaria} = \frac{\text{Masa TiO}_2 * \text{carga}}{100} = \frac{2.9 \text{ g} * 1}{100} = 0.029 \text{ g}$$

*masa de HAuCl<sub>4</sub> • 3H<sub>2</sub>O requerida*

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{masa de metal necesaria} * \text{Masa molar de HAuCl}_4 \bullet 3\text{H}_2\text{O}}{\text{Masa molar de Au}} \\ &= \frac{0.029 \text{ g} * 393.72 \text{ g/mol}}{196.96 \text{ g/mol}} = \mathbf{0.058 \text{ g de HAuCl}_4 \bullet 3\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

masa de urea requerida

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{masa de H AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O requerida} * 100 * \text{Masa molar de urea}}{\text{Masa molar de H AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} \\ &= \frac{0.058\text{g} * 100 * 60.06\text{g/mol}}{393.72\text{ g/mol}} = \mathbf{0.884\text{ g de urea}} \end{aligned}$$

volumen de H<sub>2</sub>O requerido

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{masa de H AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O requerida} * 1000\text{ mL/L}}{\text{Masa molar de H AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} * \text{Concentración optima}} \\ &= \frac{0.058\text{g} * 1000\text{ mL/L}}{393.72\text{ g/mol} \left(4.2 * 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)} = \mathbf{35.1\text{ mL de H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

Los cálculos para la síntesis de Au-Cu/TiO<sub>2</sub> 1:1 molar se realizan de manera análoga

#### **Au-Cu/TiO<sub>2</sub> 1- 0.5% masa**

Debido a que se realiza primero el depósito del metal de menor carga se realizan los cálculos para la carga de 0.5% de Cu en 3g de TiO<sub>2</sub>.

$$\text{masa de Cu necesaria} = \frac{\text{Masa TiO}_2 * \text{carga}}{100} = \frac{3\text{g} * 0.5}{100} = 0.015\text{g}$$

masa de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • 2.5H<sub>2</sub>O requerida

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{masa de metal necesaria} * \text{Masa molar de Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}}{\text{Masa molar de Cu}} \\ &= \frac{0.015\text{g} * 232.59\text{ g/mol}}{63.54\text{ g/mol}} = \mathbf{0.054\text{ g de Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}} \end{aligned}$$

masa de urea requerida

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{masa de Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O requerida} * 50 * \text{Masa molar de urea}}{\text{Masa molar de Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}} \\ &= \frac{0.054\text{ g} * 50 * 60.06\text{g/mol}}{232.59\text{ g/mol}} = \mathbf{0.708\text{ g de urea}} \end{aligned}$$



*volumen de H<sub>2</sub>O requerido*

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{masa de Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O requerida} * 1000 \text{ mL/L}}{\text{Masa molar de Cu(NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} * \text{Concentración óptima}} \\ &= \frac{0.054 \text{ g} * 1000 \text{ mL/L}}{232.59 \text{ g/mol} \left(4.2 * 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)} = \mathbf{56.18 \text{ mL de H}_2\mathbf{O}} \end{aligned}$$

Cálculos segundo metal. Para determinar la cantidad de reactivos necesarios para realizar el segundo depósito, es necesario medir la masa obtenida de Cu/TiO<sub>2</sub> proveniente del primer depósito. Con fines ilustrativos se supondrá que en lugar obtener los 3g solo se obtuvieron 2.9 g debido a pérdidas en los lavados.

Cálculos para el depósito del segundo metal.

Se dado que ahora tenemos una masa de Ag/TiO<sub>2</sub> de 2.9 g se debe calcular la cantidad de reactivos necesarios para depositar una carga de 1% de Au.

$$\text{masa de metal necesaria} = \frac{\text{Masa TiO}_2 * \text{carga}}{100} = \frac{2.9 \text{ g} * 1}{100} = 0.029\text{g}$$

*masa de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> • 3H<sub>2</sub>O requerida*

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{masa de metal necesaria} * \text{Masa molar de H}_2\text{AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{\text{Masa molar de Au}} \\ &= \frac{0.029 \text{ g} * 393.72 \text{ g/mol}}{196.96 \text{ g/mol}} = \mathbf{0.058 \text{ g de H}_2\text{AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\mathbf{O}} \end{aligned}$$

*masa de urea requerida*

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{masa de H}_2\text{AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O requerida} * 100 * \text{Masa molar de urea}}{\text{Masa molar de H}_2\text{AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} \\ &= \frac{0.058\text{g} * 100 * 60.06\text{g/mol}}{393.72 \text{ g/mol}} = \mathbf{0.884 \text{ g de urea}} \end{aligned}$$

volumen de H<sub>2</sub>O requerido

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{masa de H AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O requerida} * 1000 \text{ mL/L}}{\text{Masa molar de H AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} * \text{Concentración óptima}} \\ &= \frac{0.058\text{g} * 1000 \text{ mL/L}}{393.72 \text{ g/mol} \left(4.2 * 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)} = 35.1 \text{ mL de H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Los cálculos para la síntesis de Au-Ag/TiO<sub>2</sub> 1-0.5% masa se realizan de manera análoga

#### 8.4 ANEXO 4 Curvas de calibración UV

##### Curvas de calibración UV

Figura A.1 Curva de calibración de UV Ciprofloxacino

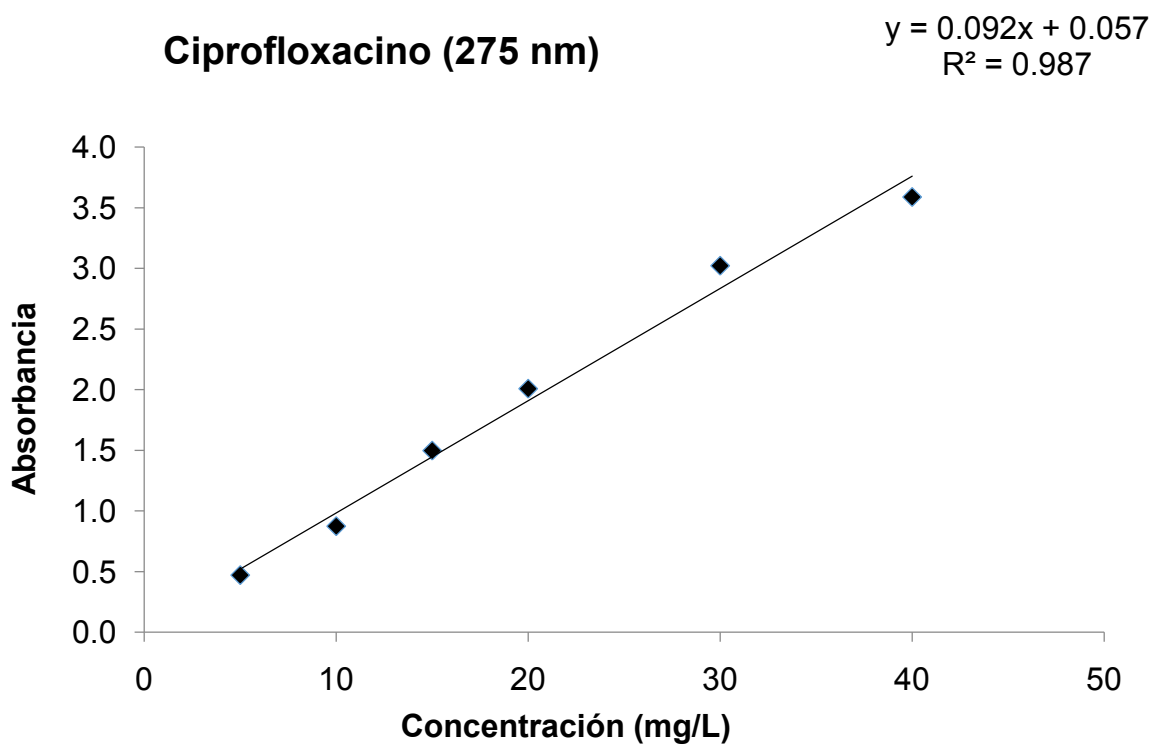
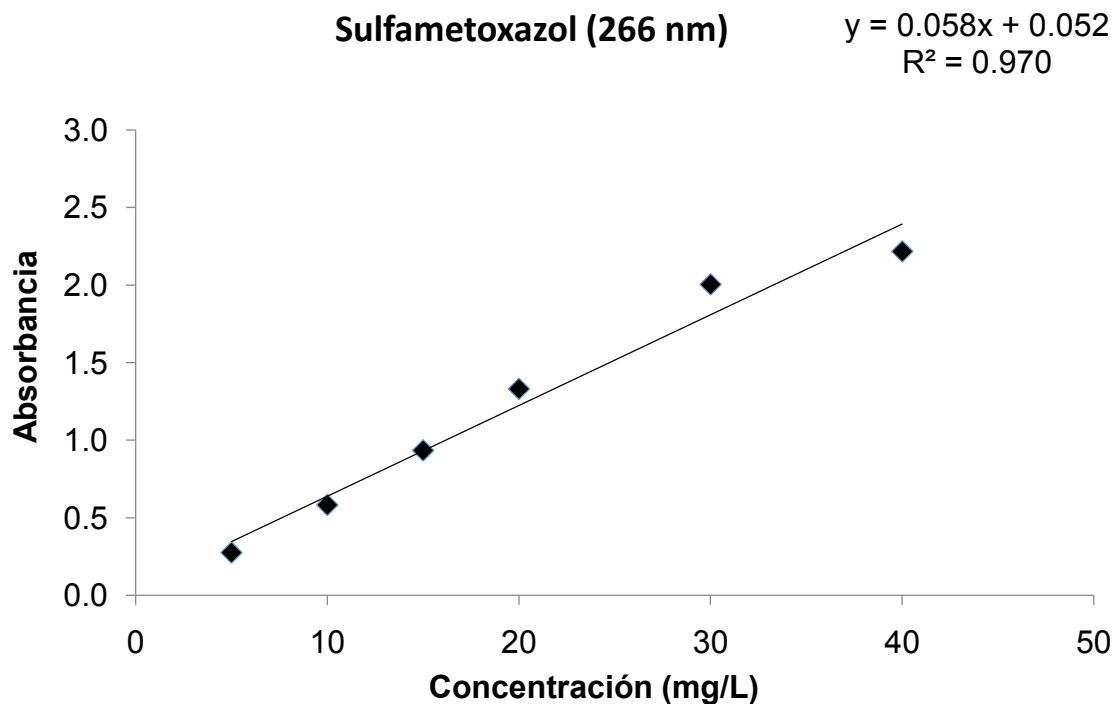


Figura A.2 Curva de calibración de UV Sulfametoxazol



Para ambos compuestos la concentración se determinó mediante la ecuación de la recta, mediante la cual se relaciona la concentración con la absorbancia para cada compuesto.

La Ecuación A.3.1 se empleó determinar la concentración de ciprofloxacino

$$C \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{A - 0.057}{0.092} \quad (A.3.1)$$

La Ecuación A3.2 se empleó determinar la concentración de sulfametoxazol

$$C \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{A - 0.052}{0.058} \quad (A.3.1)$$