



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

FOTO-DEGRADACIÓN DE ANTIBIÓTICOS EMPLEANDO NANOHÍBRIDOS Y
ANÁLISIS DE REÚSO COMO QUIMIO-SENSORES PARA DETECCIÓN DE
METALES

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
M. en I. JESÚS ALFREDO ORTEGA GRANADOS

TUTOR PRINCIPAL
DR. PANDIYAN THANGARASU, FACULTAD DE QUÍMICA-UNAM
COMITÉ TUTOR
DR. ALFONSO DURÁN MORENO, FACULTAD DE QUÍMICA-UNAM
DR. JESÚS ÁNGEL ARENAS ALATORRE, INSTITUTO DE FÍSICA-UNAM

CD. MX. NOVIEMBRE 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: DR. JESÚS ÁNGEL ARENAS ALATORRE
Secretario: DRA. GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ
Vocal: DRA. ALMA CONCEPCIÓN CHÁVEZ MEJÍA
1 er. Suplente: DR. ALFONSO DURÁN MORENO
2 d o. Suplente: DR. PANDIYAN THANGARASU

Lugares donde se realizó la tesis:

1) LABORATORIOS DEL CONJUNTO F (215 y 217) DE NANOQUÍMICA DE LA FACULTAD DE QUÍMICA DE LA U.N.A.M.

TUTOR DE TESIS:

DR. PANDIYAN THANGARASU

FIRMA

*“El genio es un uno por ciento de inspiración
y un noventa y nueve por ciento de sudor”
Thomas Alva Edison*

Agradecimientos

A Dios, gracias nuevamente por brindarme una oportunidad para realizar el presente trabajo y compartir esta nueva experiencia con todos mis seres queridos

A mí papá Alfredo, mi mamá Guadalupe y a mi hermana Gisela por apoyarme, comparto una nueva meta obtenida. Los quiero mucho.

A mi cariñosa familia, por todo el apoyo, la comprensión, la paciencia, la tolerancia y el amor que me tienen.

Al Dr. Pandiyan Thangarasu por el tema de proyecto

A mi Comité Tutorial y sinodales, el Dr. Jesús Arenas Alatorre, Dr. Alfonso Durán, Dra. Georgina Fernández Villagómez, Dra. Alma Chávez Mejía por sus enseñanzas, consejos, paciencia, sin los cuales no hubiera sido posible realizar este proyecto de investigación. Son un ejemplo a seguir. Gracias.

También a los académicos en el Edificio de Posgrado de Ingeniería. Gracias Vicky por tu amable paciencia, además de ser un fuerte ejemplo de vida.

A la Dra. Mirna Estrada, su apoyo, paciencia y consejos que fueron oportunos en todo momento

A la Universidad Nacional Autónoma de México, mi alma máter, bella casa de estudios que aún me permite con mi continuo aprendizaje y conocimiento.

*Agradezco al **CONACYT**, el otorgamiento de la beca de Posgrado y de Movilidad al Extranjero para realizar el doctorado. También se agradece al Programa del Plan de Becarios de Supercómputo (DGTIC).*

Dedicatorias

*A mi papá, mi mamá, mi hermana y familia,
con orgullo les dedico el presente trabajo.*

*A todos aquellos que me apoyaron en espíritu, paciencia y cariño
Aquellos que viven en el recuerdo, aquellos que fueron parte esencial en mi formación profesional
y mi crecimiento personal*

A la Universidad.

Índice general

Índice de Tablas.....	11
Índice de figuras.....	12
Abreviaturas y nomenclatura.....	16
Capítulo 1. Introducción.....	18
1. Problemática.....	18
Capítulo 2. Objetivos.....	22
2.1. Objetivo general.....	22
2.2. Objetivos específicos.....	22
2.3. Hipótesis.....	23
2.4. Alcances.....	23
2.5. Justificación.....	24
Capítulo 3. Marco teórico.....	26
3.1. Contaminación ambiental.....	26
3.2. Aspectos generales de la contaminación del agua.....	28
3.3. Panorama de la industria farmacéutica en México.....	31
3.3.1. Tetraciclina (TC) y usos.....	32
3.3.1.1. Efecto de iones en las propiedades químicas de la tetraciclina (TC).....	35
3.3.1. Contaminación en el agua por la industria farmacéutica.....	35
3.4. Tratamientos convencionales de aguas residuales contaminadas con antibióticos.....	38
3.4.1. Tratamientos biológicos y fisicoquímicos en aguas residuales con antibióticos.....	39
3.4.2. Procesos de oxidación avanzada en aguas residuales con antibióticos.....	42
3.4.2.1. Fotocatálisis heterogénea.....	43
3.4.2.2. Dióxido de titanio (TiO ₂).....	46
3.4.2.3. Método de síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos.....	48
3.4.2.4. Síntesis empleando el método sol-gel.....	48
3.5. Medicamentos caducos y su alternativa de reúso.....	49
3.5.1. Químico-sensores y reúso en la Ingeniería Ambiental.....	51
Capítulo 4. Metodología.....	55
4.1. Materiales.....	55
4.2. Métodos.....	59

4.2.1. Síntesis de nanopartículas de TiO₂ empleando el método sol-gel	59
4.2.2. Fotodeposición bimetálica en los nanohíbridos con Au y Ag	59
4.3.3. Síntesis de carbón dots derivados de la tetraciclina	60
4.3.4. Detección de cationes (metales) y aniones con quimio-sensores orgánicos en solución acuosa	60
4.3.4.1. Estudios de reconocimiento de aniones con quimio-sensores orgánicos	61
4.3.5. Procedimiento computacional	61
4.3.6. Métodos de caracterización para los nano-híbridos de TiO₂-Au/Ag	62
4.3.6.1. Análisis por difracción de rayos-X (XRD)	62
4.3.6.2. Fisorción de nitrógeno mediante el método Brunnauer-Emmett-Teller (BET)	62
4.3.6.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM) con detector de espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS)	62
4.3.6.4. Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	63
4.3.6.5. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)	63
4.3.7. Reúso de antibióticos y aplicación	64
4.3.7.1. Análisis de reconocimiento de tetraciclina con diferentes cationes	64
4.3.7.2. Detección de Al ³⁺ en productos lácteos	65
4.3.7.3. Microscopía de escaneo láser confocal en células	65
4.3.7.4. Reconocimiento de Al ³⁺ empleando la tetraciclina como quimio-sensor en células... ..	66
4.3.8. Preparación de cultivos celulares (<i>Saccharomyces cerevisiae</i> o <i>Debaryomyces spp</i>)	67
4.3.9. Foto-oxidación de los antibióticos por materiales diferentes nano-híbridos	67
Capítulo 5. Resultados y discusión	71
5.1. Difracción de rayos X de los nanohíbridos de TiO₂ con Au y Ag	71
5.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB) de nano-híbridos	76
5.3. Microscopia electrónica de transmisión (TEM) de nano-híbridos	77
5.4. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) de nano-híbridos ..	79
5.4. Análisis de energía de dispersión (EDS) de nano-híbridos	81
5.5. Reflectancia difusa mediante el espectro de absorción de UV-visible	81
5.5.1. Nanohíbrido de TiO ₂ fotodopado con nanopartículas de oro (TiO ₂ @Au)	82
5.5.2. Nanohíbrido de TiO ₂ fotodopado con nanopartículas de oro y plata (TiO ₂ @Au-Ag).....	84
5.6. Fisorción de nitrógeno (BET) en nano-híbridos de TiO₂ con Au y Ag	87
5.7. Microscopia confocal laser de nano-híbridos de TiO₂ con Au y Ag	88
5.8. Diseño y análisis de quimio-sensores orgánicos para la detección de aniones y cationes en solución acuosa	89

5.9. Reúso de antibióticos (tetraciclina y oxitetraciclina) para detección de metales tóxicos..	92
5.9.1. Reúso de tetraciclina para detección de metales tóxicos.....	92
5.9.2. Estudios de titulación empleando el sistema TC vs. Al³⁺	94
5.9.3. Reúso de oxitetraciclina para detección de metales tóxicos	95
5.10. Carbon dots de tetraciclina para detector Al³⁺	98
5.11. Aplicaciones de los quimio-sensores en muestras lácteas	102
5.12. Límite de detección para quimio-sensores	104
5.13. Aplicaciones biológicas de los quimio-sensores derivados de la tetraciclina empleando técnicas de microscopia confocal láser	105
5.14. Procedimiento computacional.....	110
5.15. Foto-oxidación de tetraciclina empleando los nano-híbridos foto-depositados con Au y Ag	115
5.15.1. Efecto de la foto-oxidación de la tetraciclina empleando los nano-híbridos depositados con Au y Ag	117
5.15.2. Efecto de la foto-oxidación de la tetraciclina empleando los nano-híbridos depositados con diferentes proporciones de Au y Ag	118
5.16. Análisis de HPLC-EM para la detección de intermediarios de reacción en la degradación de la tetraciclina	122
Referencias.....	126
Capítulo 6. Conclusiones	126
Anexo 1. Distancias, ángulos de enlace, cargas de Mulliken e índices de Fukui	139
Anexo 2. Distancias de enlace [Å] para compuestos de aluminio.....	147

Resumen

En el presente trabajo de investigación se sintetizaron nano-híbridos empleando como soporte, dióxido de titanio, TiO_2 y estos materiales se decoraron con fotodepositos de metales nobles, como lo son, el oro y la plata (Au y Ag, respectivamente). La presencia de estos materiales favorece un fenómeno físico conocido como el plasmon de resonancia, que promueve la entrada de electrones a los materiales ayudando a la degradación y el tratamiento de contaminantes emergentes (antibióticos) presentes en efluentes contaminados. El problema de este trabajo de investigación se abordó, mediante estrategias. La primer estrategia consistió en decorar con fotodepositos a diferentes proporciones de oro y plata. Los materiales fueron caracterizados microestructural, óptica y catalíticamente. La caracterización de las microestructuras consistió en XRD, SEM, TEM, BET y XPS. La caracterización óptica consistió empleando fluorescencia en estado líquido y sólido (PL) y espectro UV-Visible. Además, se llevó a cabo, la foto-degradación de un antibiótico, en este caso, tetraciclina empleando los nanohíbridos ya mencionados probando dos tipos de radiación (radiación UV y luz visible). Los resultados obtenidos en difracción de rayos X (XRD) en las muestras de TiO_2 , indican ser los adecuados, como nanopartículas. Cabe mencionar, que en los nano-materiales se muestran tamaños de nanopartículas entre 15 y 20 nm, de acuerdo a lo calculo teóricamente y en los análisis de TEM, se observan tamaños menores de $\sim 10\text{nm}$. Estos materiales se caracterizarán por UV-Vis, esta técnica muestran que los nano-híbridos pueden tener una óptima eficiencia en la absorción en la región del visible, para la degradación de colorantes, empleado como contaminante modelo. A través, de este se obtuvo el valor de la banda de energía para los materiales dopados, encontrándose así de 2.7 y 3.0 eV, menor al reportado para el soporte (TiO_2), siendo de 3.2 eV. De esta manera, los nano-híbridos con sus respectivos dopajes, presentaron tamaños y bandas de energía adecuados. La degradación de los antibióticos mostró llevarse a cabo, en un lapso de tiempo de 4 horas, en presencia de luz UV, y la degradación con otro tipo de irradiación (presencia de luz visible) y el análisis de sus productos intermediarios están

La segunda táctica experimental fue emplear el antibiótico (tetraciclina) como un sensor óptico o quimio-sensor para la detección de iones metálicos. En el presente trabajo de investigación se desarrolló un procedimiento para la detección de Al^{3+} en leche y en muestras biológicas, se aplicó reversiblemente para reconocer la tetraciclina (TC) en leche, mejorando la intensidad de fluorescencia sin interferencia de otros cationes (Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Sm^{3+} , Ag^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} y Mn^{2+}); el límite de detección (LOD) se encuentra en 0.00022 mM con $r^2 = 0.9439$. La detección de Al^{3+} se prueba en la leche y en las células vivas (*Saccharomyces cerevisiae* y *Debaryomyces spp*) por TC o por sus puntos cuánticos. Esto es consistente con el orbital molecular, revelando que la disminución de la energía del HOMO no favorece la transferencia de electrones del HOMO del fluoróforo al HOMO de los estados excitados del complejo de Al que aumenta la intensidad de la fluorescencia. Los puntos de carbono (CD) derivados de la tetraciclina también reconocen el catión, Al^{3+} , su límite de detección que se obtuvo fue de 0.00050 mM con r^2 de 0.9404.

Abstract

In the present investigation, TiO₂ nanoparticles and doped nano-hybrids (Ag and Au) were prepared as photo-catalysts and were characterized by XRD, SEM, TEM, HTEM, EDS. The UV visible absorption characteristic of these nonmaterials was analyzed in order to use in the degradation of antibiotics. The X-ray diffraction (XRD) results show that nano-particles present in the average size of 15 to 20 nm, and this observation is consistent with the TEM analysis, where the size of particle was approximately 10 nm. In solid state reflectance diffusion spectra nano-hybrids of those having Ag or Au or both matels exhibit absorption band in the visible region due to the surface plasmon effect generated from plasmonic metals. The band gap energy determined by using Kubelka–Munk function through extrapolating horizontal axis with x-axis of bang gap energy after transforming the original diffuse reflectance spectra to photon energy. The results show that lower than that reported for the support (TiO₂), being 2.7 and 3.0 eV resulted for TiO₂-Ag-Au NPs these vaules are smlaller than 3.2 eV of TiO₂. Thus these nano-hybrids can be used as photo-catalysts under visible light for the degradation of antibiotics, especially tetracycline as a pollutant. . In the study, the proportion of Ag and Au NPs play a crucial role improving the catalytic properties of TiO₂. In the degradation study which carried out for the oxidation of tetracycline chosen as model antibiotic pollutant under UV or visible light, there is a significant oxidation of tetracycline in 180 minutes, and the formation of intermediate products was confirmed by HPLC-MS, indicating that tetracycline can be degraded by TiO₂-nanohybrids. Furthermore, the chemical and photo-physical properties of tetracycline were analyzed in order to see the possibility of reuse for the detection of toxic metal ions. The study shows that it detects efficiently Al ion in water.

In this study , we developed a chemo-sensor based on tetracycline and it detects Al³⁺ in milk and also applied in biological samples. This strategy is useful in applying reversibly to recognize tetracycline (TC) in milk since it improves significantly the intensity of fluorescence without interference from other cations (Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Sr²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, K⁺, Sm³⁺, Ag⁺, Na⁺, Ba²⁺, Cr³⁺, Zn²⁺ and Mn²⁺). The detection limit (LOD) was found to be at 0.00022 mM with $r^2 = 0.9439$. The detection of Al³⁺ in milk and in living cells (*Saccharomyces cerevisiae* and *Debaryomyces spp*) by CT or its quantum dots show that it can be applied in both analytical and biological samples. This is consistent with the molecular orbital, decreasing the energy of the HOMO (High Occupied Molecular Orbital) that discourages the transfer of electrons from the HOMO of the fluorophore to the HOMO of the excited states of the Al complex, as it increases the intensity of the fluorescence. Interestingly, the carbon (CD) dots generated from CT also recognize Al³⁺ and its LOD was as low as 0.00050 mM with r^2 of 0.9404.

Keywords: Antibiotics, tetracycline, nanoparticles, mesoporous catalysts, TiO₂, *Saccharomyces cerevisiae* and *Debaryomyces spp*

Índice de Tablas

Tabla	Nombre	Página
Tabla 4.1	Reactivos analíticos empleados en la presente investigación y su clasificación pictográfica de acuerdo al sistema globalmente armonizado (SGA)	58
Tabla 4.2	Factores y niveles en el diseño experimental para la degradación de antibióticos	57
Tabla 4.3	Efecto de los factores y niveles en el diseño experimental para la degradación de antibióticos	71
Tabla 5.1	Tamaño de partícula calculado para algunos catalizadores preparados en esta investigación usando la ecuación de Debye-Scherrer	77
Tabla 5.2	Valores de energía de band-gap para los nano-híbridos de TiO ₂ con fotodepositos de oro y plata (TiO ₂ @Au y TiO ₂ @Au, respectivamente) y los nano-híbridos bimetálicos, TiO ₂ @Au-Ag con diferentes proporciones	91
Tabla 5.3	Límite de detección de Al ³⁺ con TC, CDsTC y OTC	110
Tabla 5.4	Detección de tetraciclina en muestras de leche empleando diferentes métodos	111
Tabla 5.5	Reconocimiento selectivo de Al ³⁺ en muestras biológicas por TC	116
Tabla 5.6	Propiedades electrónicas de ligando (L ¹) y complejo de aluminio en estado gaseoso	120
Tabla A.1.1	Distancia de enlace para B3LYP/DGDZVP estructural geométrico optimizado de tetraciclina en a) estado gaseoso b) metanol	148
Tabla A.1.2	Ángulos geométrico de la estructura optimizada de tetraciclina para B3LYP/DGDZVP de en a) estado gaseoso b) metanol	150
Tabla A.1.3	Cargas de Mulliken para la estructura optimizada de tetraciclina para B3LYP/DGDZVP en a) estado gaseoso b) metanol	153
Tabla A.1.4	Índices de Fukui para la estructura optimizada de tetraciclina para B3LYP/DGDZVP en estado gaseoso	154
Tabla A.1.5	Datos geométricos optimizados de los complejos de aluminio en estado gaseoso	155
Tabla A.2.1	Datos de longitud de enlace de comparación [Å] por complejos de aluminio recopilados de la literatura	156

Índice de figuras

Figura	Nombre	Página
Figura 3.1	Representación del proceso foto-catalítico: por la absorción de un fotón por una partícula de TiO_2 , un electrón (e^-) es excitado a la banda de conducción. El O_2 adsorbido a la partícula es un aceptor de electrones, mientras que los contaminantes (donadores de electrones, D) son oxidados	41
Figura 3.2.	Estructuras de los contaminantes (antibióticos) que se estudiarán en la presente investigación	46
Figura 3.1.	Representación del proceso foto-catalítico: por la absorción de un fotón por una partícula de TiO_2 , un electrón (e^-) es excitado a la banda de conducción. El O_2 adsorbido a la partícula es un aceptor de electrones, mientras que los contaminantes (donadores de electrones, D) son oxidados.	39
Figura 4.1	Procedimiento experimental de oxidación y degradación de contaminantes (antibióticos)	60
Figura 4.2	Propuesta general en esta investigación para la síntesis de nanopartículas de TiO_2 con metales nobles	62
Figura 4.3	Degradación de contaminantes en una propuesta de fotoreactor	70
Figura 4.4	Reactor foto-catalítico propuesto para la degradación de contaminantes antibióticos en agua por medio de catalizadores de TiO_2 modificados	71
Figura 5.1	Análisis de difracción de rayos X para el fotocatalizador de TiO_2 sometido a diferentes temperaturas de calcinación	77
Figura 5.2	Difractogramas de nanomateriales de TiO_2 con sus fases cristalinas; (\blacktriangle) anatasa, (\blacklozenge) rutilo y sus respectivos depósitos con metales de transición (\blacksquare) plata, Ag, y oro, Au (\bullet)	78
Figura 5.3.	Micrografías de SEM Imágenes de TEM de bajo aumento que muestran los nanoníbridos de a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2\text{-Au}$, c) $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ y d) $\text{TiO}_2\text{@Au-Ag}$	79
Figura 5.4	Micrografía de SEM para aglomerados de nanopartículas de TiO_2	80
Figura 5.5	TEM para nanopartículas de TiO_2 con metales nobles	82
Figura 5.6	TEM que muestran los nanoníbridos de TiO_2 con los fotodepositos con metales nobles (Au, Ag y Au-Ag)	83
Figura 5.7	HR-TEM para nano-partículas de TiO_2 con oro	84
Figura 5.8	HR-TEM para nanopartículas de TiO_2 con metales nobles	85
Figura 5.9	Espectros de EDS	86
Figura 5.10	Gráficos α vs energía fotónica, $h\nu$, para los nano-híbridos de TiO_2 fotodopados con oro ($\text{TiO}_2\text{@Au-100\%}$)	88
Figura 5.11	Esquema representativo de un nano-híbrido de TiO_2 fotodopados con oro ($\text{TiO}_2\text{@Au-100\%}$) obtenido en esta investigación	88

Figura	Nombre	Página
Figura 5.12	Gráficos α vs energía fotónica, $h\nu$, para los nano-híbridos de TiO ₂ fotodopados con oro (TiO ₂ @Au-100%)	90
Figura 5.13	Esquema representativo de un nano-híbrido de TiO ₂ fotodopados con oro y plata (TiO ₂ @Au-Ag/75:25%) obtenido en esta investigación	91
Figura 5.14	Gráficos α vs energía fotónica, $h\nu$, para los nano-híbridos de TiO ₂ fotodopados con oro y plata para todas las muestras obtenidas en esta investigación	92
Figura 5.15	Micrografías de levaduras de α vs energía fotónica, $h\nu$, para los nano-híbridos de TiO ₂ fotodopados con oro y plata para todas las muestras obtenidas en esta investigación	93
Figura 5.16	Estructura optimizada empleando DFT de ((E)-2-((pyridin-2-ylmethylene)amino) benzoic acid) en estado gaseoso empleando B3LYP/DGDZVP.	94
Figura 5.17	Análisis de reconocimiento de aniones acetato y HSO ₄ ⁻ por ((E)-2-((pyridin-2-ylmethylene)amino) benzoic acid) en H ₂ O/CH ₃ CN (2:8, v/v)	94
Figura 5.18	Detección de acetato y HSO ₄ ⁻ empleando el diseño de un químico-sensor orgánico ((E)-2-((pyridin-2-ylmethylene)amino) benzoic acid) en una mezcla de solventes (H ₂ O/CH ₃ CN (2:8, v/v). a) análisis de unión de aniones; b) estudio de unión competitividad, c) titulación de químico-sensor orgánicos vs acetato, d) químico-sensor + acetato] vs. HSO ₄	95
Figura 5.19	Gráfico de Stern–Volmer plot F_0/F Vs. concentración de acetato; b) F/F_0 vs [HSO ₄ ⁻]	95
Figura 5.20	Ensayo de unión a metales de fluorescencia para TC (100 μ M) con diferentes iones metálicos (100.0 mM) en la mezcla de disolventes H ₂ O/CH ₃ OH (80:20,% v / v); b) estudio de interferencia para la mezcla de TC [(2,0 ml, 0,1 mM) con Al ³⁺ (100 μ L, 100 mM)] agregando diferentes cationes (100 μ L, 100 mM); c) Intensidad comparativa para la mezcla de TC [(2.0 mL, 0.1 mM) + Al ³⁺ (100 μ L, 100 mM)] para la adición de todos los cationes (100 μ L, 100 mM). d) Titulación espectral de fluorescencia de TC con Al ³⁺ : TC (2.0 mL, 0.1 mM) Vs Al ³⁺ (10 μ L, 0.0 to 0.08 mM): e) Gráfica de trabajo para TC (100 μ M) con adición de ión Al ³⁺ (100.0 mM) en una mezcla de disolventes (H ₂ O/CH ₃ OH (80:20, %v/v).	97
Figura 5.21	FT-IR de ligante (TC) y complejo de TC-Al ³⁺	99
Figura 5.22	Prueba de unión de metal fluorescente para OTC (100 μ M) con diferentes iones metálicos (100.0 mM) en la mezcla de solvente H ₂ O/CH ₃ OH (80:20, %v/v);	100

Figura	Nombre	Página
Figura 5.23	Estudio de interferencia para la mezcla de OTC [(2.0 mL, 0.1 mM) con Al ³⁺ (100 μL, 100 mM)] mediante la adición de diferentes cationes (100 μL, 100 mM)	104
Figura 5.24	Valoración de fluorescencia de OTC con Al ³⁺ : TC (2.0 mL, 0.1 mM) con Al ³⁺ (10 μL, 100 mM) vs Cr ³⁺ (10 μL, 0.0 to 3.0 mM)	102
Figura 5.25	Gráfico de Job's para TC (100 μM) con la adición de iones Al ³⁺ (100.0 mM) en la mezcla de solvente (H ₂ O/CH ₃ OH (80:20, %v/v) vs Cr ³⁺ (10 μL, 0.0 to 3.0 mM)	102
Figura 5.26.	Detección de Cr ³⁺ (100μL, 100mM) usando OTC (2000μL/100mM) como quimiosensor. Todos los experimentos se estudiaron en la mezcla de solvente H ₂ O/CH ₃ OH (80:20, %v/v)	103
Figura 5.27	(i) Síntesis de puntos de carbono (CD) a partir de tetraciclina y etilendiamina; (ii) XRD de puntos de carbono: puntos de carbono: a) puntos de carbono derivados del ácido cítrico; b) punto de carbono derivado de tetraciclina; c) puntos de carbono tanto del ácido cítrico como de la tetraciclina. Nota: la fuente de nitrógeno era de etilendiamina, (iii) HR-TEM de puntos de carbono (a, c) obtenidos con etilendiamina y puntos de carbono (b y d) de tetraciclina.	105
Figura 5.28	a) Puntos de carbono (CDsTC) (10 μg/mL) derivados de tetraciclina empleados como prueba de unión a metales con diferentes iones metálicos (100.0 mM); b) Prueba de unión de interferencia para CDsTC (10 μg/mL) con diferentes iones metálicos (100 μL, 100.0 mM); c) Estudios de titulación de CDsTC (10 μg/mL) con Al ³⁺ (10 to 10 μL, 0.5mM) que tiene Ag ⁺ (100μL/100mM). Todos los experimentos se estudiaron en la mezcla de solvente H ₂ O/CH ₃ OH (80:20, %v/v)	106
Figura 5.29	Límite de detección de CDsTC (10 μg/mL) con Al ³⁺ (10 a 10 μL, 0.005 mM) que tiene Ag ⁺ (100μL/100mM). Todos los experimentos se estudiaron en la mezcla de solvente H ₂ O/CH ₃ OH (80:20, %v/v).	107
Figura 5.30	Espectros UV-vis del complejo de aluminio (TC+Al ³⁺)	108
Figura 5.31	Detección de Al ³⁺ usando TC en muestra de leche; b) titulación de TC con Al ³⁺ en la leche, c) diferente concentración de TC vs intensidad de fluorescencia en la leche	109
Figura 5.32	Análisis de microscopía confocal de células de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> en muestra de leche: imágenes confocales tras la excitación: 405 nm; emisión: 450-550 nm (a) control (células); (b) ion Al ³⁺ ; (c) TC; (d) ion TC+Al ³⁺ ; Microscopía óptica bajo luz visible (e) control (células); (f) ion Al ³⁺ ; (g) TC; (h) TC+ion Al ³⁺	115

Figura	Nombre	Página
Figura 5.33	Geometría estructural optimizada B3LYP/DGDZVP de complejos de aluminio con tetraciclina en estado gaseoso	118
Figura 5.34	Gráfico de variación de las longitudes de enlace vs diferentes compuestos de Al de la literatura	118
Figura 5.35	Estructura geométrica optimizada B3LYP/DGDZVP de tetraciclina: a) estado gaseoso, b). Geometría optimizada del complejo de aluminio con TC en B3LYP/DGDZVP	119
Figura 5.36	Foto-degradación de tetraciclina empleando el nano-híbrido de a) TiO ₂ - Au, b) TiO ₂ -Ag y c)TiO ₂ @Au-Ag	122
Figura 5.37	Degradación de compuesto aromático (antibiótico, TC) con fotocatalizador TiO ₂ dopado con Ag	123
Figura 5.38	Degradación de compuesto aromatico (antibiótico, TC) con fotocatalizador TiO ₂ dopado con Au	125
Figura 5.39	Posible mecanismo de degradación del compuesto de antibiótico, TC con nano-híbridos plasmonicos de TiO ₂ fotodepositados con metales nobles (Au y Ag)	127
Figura 5.40	Productos obtenidos de la foto-oxidación mediante radicales hidroxilo (\bullet OH) de TC con nano-híbridos de TiO ₂ con fotodepositos de Au-Ag (50:50)	130
Figura 5.41	Análisis de productos mediante HPLC-EM de la fotodegradación del antibiótico empleando como fotocatalizador de TiO ₂ dopado con Au-Ag (50:50)	131
Figura 5.42	Mecanismo de foto-oxidación mediante radicales hidroxilo (\bullet OH) del antibiótico (TC) y análisis de productos con los nano-híbridos de TiO ₂ con fotodepositos de Au-Ag (50:50)	133

Abreviaturas y nomenclatura

Abreviatura	Significado
Ag	Plata
Au	Oro
AE	Análisis elemental
ATC	Agar tripticasa-cisteína
BET	Fisorción de nitrógeno mediante el método Brunnauer-Emmett-Telle
cm	Centímetro
CD	Carbon dot
d	Diámetro
D	Tamaño del cristal
DFT	Por sus siglas en inglés, Density Functional Theory,
DOF	Diario Oficial de la Federación, México
EDS	Energía de dispersión de rayos X
E _g	Banda de energía prohibida o <i>band gap energy</i>
eV	electroVolt
FAO	Por sus siglas en inglés, <i>Food Administration Organization (United Nations)</i>
FWHM	ancho completo a la mitad del máximo perfil
FT-IR	Por sus siglas en inglés, <i>Fourier Transformed Infrared</i>
g	gramo
HOMO	Por sus siglas en inglés, <i>highest occupied molecular orbital</i> , o bien, orbital molecular ocupado de mayor energía
HPLC	Por sus siglas en inglés, High-performance liquid chromatography
HRTEM	High resolution transmission electronic microscopy
INEGI	Siglas del Instituto Nacional de Geografía y Estadística (anteriormente Instituto Nacional de Geografía, Estadística e Informática, pero como ya no informa se le cambió el nombre)
IR	Infrarrojo
JCPDS	Comité Conjunto sobre el Estándar de Difracción de Polvo
kg	Kilogramo
km	Kilómetro
kV	kiloVolt
L	Litro
LUMO	Por sus siglas en inglés, <i>highest occupied molecular orbital</i> , o bien, Orbital molecular no ocupado de menor energía
l	Longitud
m	Metro
mA	mili Ampere
mBar	milibar
mm	milímetro
mmol	milimol
mM	milimolar
mg	Miligramo

mL	Mililitro
MEB	Microscopia electrónica de barrido
Nm	nanometro
NP	Nanopartícula
Pa	Pascal
SEM-LV	Scanning Electron Microscope-Low Vacuum
SGA	Sistema globalmente armonizado
TC	tetraciclina
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
TiO₂	Dióxido de titanio
Ton	Tonelada
OTC	Oxitetraciclina
°C	Grado Celsius
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visible
XPS	X-Ray Photoelectron Scanning
XRD	X-Ray Diffraction

Caracteres griegos

Símbolo	Significado
μL	microLitro
θ	Theta, en esta investigación representa un ángulo de difracción
σ	Desviación estándar
λ	Longitud de onda
ν	Frecuencia

Nota: De acuerdo con las reglas para la escritura de los números y su signo decimal de la normativa mexicana, el signo decimal debe ser una coma sobre la línea (,) o un punto sobre la línea (.). Si la magnitud de un número es menor que la unidad, el signo decimal debe ser precedido por un cero (DOF, 2009):

En esta tesis se **usa el punto decimal**, de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-008-SCFI-2002: De acuerdo con el inciso 8 y el apartado Signo decimal de la Tabla 21 (que se puede encontrar en el Anexo VIII de esta investigación).

Capítulo 1. Introducción

1. Problemática

La contaminación de los recursos hídricos representa una grave amenaza para el medio ambiente mundial del agua debido a la presencia de varios contaminantes ambientales, incluidos los disruptores endocrinos (EDC), los productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCP) y otras sustancias, en las fuentes de agua que pueden utilizarse por una planta de tratamiento de agua (WTP) para la producción de agua para consumo humano ^[1]. Los antibióticos, una clase de moléculas orgánicas, se usan para prevención y terapia de enfermedades relacionadas con infecciones bacterianas. Con el uso excesivo y el uso indebido de antibióticos, sus emisiones globales han aumentado gradualmente en los últimos años ^[2].

En los últimos años, el abuso de antibióticos se ha vuelto más y más grave, provocando la aparición de cepas resistentes a los antibióticos, esta resistencia es causada particularmente a por un inadecuado uso, acceso al mercado sin receta y paralelo a ello, medicamentos falsificados o de baja calidad ^[3], por ejemplo, tabletas caducas re-empaquetadas, se vuelve muy común especialmente en países en desarrollo ^[4].

El intervalo de consumo mundial de antibióticos está en 100.000-200.000 Ton anualmente. La provincia de Quebec entre 2002 y 2004, fue afectada por un brote masivo de una nueva cepa de *Clostridium difficile*, existen varias teorías en cuanto a la causa exacta de la aparición de la nueva cepa, incluido el uso excesivo de algunas clases de antibióticos ^[5]. La resistencia de patógenos, es un problema global como *Staphylococcus aureus* que muestra resistencia a la meticilina y *Enterobacteriaceae* muestra resistencia a la carbapenem ^[6]. En los Estados Unidos y Europa, más de 23,000 personas mueren cada año debido a una infección resistente a los antibióticos ^[7].

La frecuente aparición y propagación de bacterias patogénicas resistentes a múltiples fármacos ha hecho que la resistencia a los antibióticos sea una importante preocupación pública [8]. Las bacterias Gram negativas (Gram -), provocan infecciones que son difíciles de tratar, lo que lleva a una alta tasa de mortalidad y morbilidad o bien, una prolongada estancia hospitalaria generando costos excesivos [9] e incluso, destruyendo el ecosistema por la contaminación del agua potable [10].

Desde el advenimiento de la penicilina (bencilpenicilina) descubierta en 1929, es el primer antibiótico utilizado comercialmente, por Alexander Fleming [11], varios antibióticos han sido ampliamente utilizados desde la terapia de muchas enfermedades infecciosas debido a su alta eficiencia y fácil disponibilidad. Mientras tanto, con el aumento de las demandas de antibióticos, la liberación continua al ambiente y los impactos negativos resultantes en el ecosistema fueron cada vez más graves [12].

Los antibióticos son uno de los grupos farmacéuticos más importantes ampliamente utilizados y el consumo [13] [14], resultando una fuente importante en las descargas de aguas residuales provenientes de los efluentes de las plantas de tratamiento agua residual afectando el ambiente [15]. La persistencia de los antibióticos en el ambiente es uno de los problemas más graves debido a sus propiedades antimicrobianas, ya que los microorganismos presentes no los pueden degradar y se alteran los ecosistemas biológicos [16]. Recientemente, se ha detectado diversos contaminantes orgánicos en los recursos hídricos [17], residuos de antibióticos en altas concentraciones en agua superficial, agua subterránea, agua potable, lodos y algunos otros sistemas ambientales [18].

Los antibióticos representan un arsenal de agentes químicos para combatir las infecciones bacterianas, y su liberación en los sistemas acuáticos como productos de desecho de reacción en las industrias farmacéuticas y en los hogares causa problemas ambientales (aguas residuales farmacéuticas: 28.000-31.000 µg/L; hospitales:> 10 µg/L; [19]. La captación celular de antibióticos aumentará inevitablemente el riesgo de muerte

microbiana, alteración ecológica, amplificación de los genes de resistencia a los antibióticos e incluso la creación de "superbacterias" ^[20]. Por lo tanto, la degradación de los antibióticos en el agua potable/aguas residuales o su reutilización para diferentes aplicaciones es un impacto crucial para la protección del medio ambiente.

Las tetraciclinas (TC), son el segundo grupo antibiótico más frecuente tanto en la producción y el uso en todo el mundo según un informe del Instituto de Salud Animal, en la Unión Europea, alrededor de 4990 toneladas de tetraciclinas se utilizaron en la alimentación animal en 2007 ^[21], han sido detectadas en aguas superficiales, agua subterránea e incluso agua potable ^[22]. Las tetraciclinas, entre los antibióticos más comunes, se clasifican como microcontaminantes y contaminantes emergentes, ya que su acumulación en el ambiente puede inducir efectos a largo plazo como disruptores endocrinos, puede inducir el intercambio genético ^[23], la resistencia de las bacterias a los antibióticos, y la toxicidad en los organismos vivos ^[24], para la salud humana.

Así, los investigadores exploran varias posibilidades para mejorar la eficiencia fotocatalítica, principalmente la reducción de la recombinación electrón-agujero; Por ejemplo, el dopaje de TiO₂ con metales de transición (Au, Pt, Ag y Cu) aumenta la eficiencia de su rendimiento foto-catalítico ^[25], ya que sus propiedades foto-físicas y electrónicas son mejores para la catálisis compatible con la luz visible que con el ZnO solo ^[26] Ya que los parámetros tales como la separación de cargas disminuyen con la brecha de banda y la reducción de la velocidad de recombinación de pares de electrones-agujeros se mejoran significativamente.

Sin embargo, no hay un informe sobre la oxidación de los antibióticos por Ag-TiO₂ en la luz visible y, además, el impacto de la relación Ag en el TiO₂ que influye en la fotoeficiencia, específicamente en la degradación de los antibióticos es la característica más destacada de este proyecto. Dado que los AgNPs muestran la banda de plasmón de resonancia localizada en la superficie en la región visible debido a la excitación colectiva de los

electrones confinados en los NP metálicos ^[27], la inyección de electrones en la banda de conducción de TiO₂ se espera que aumente la absorción visible ^[28]; además, la transferencia de electrones de Ag-NPs a TiO₂ se espera que sea muy rápido ^[29].

Debido a una disminución en la energía de intervalo de banda de TiO₂ por Ag, resultando en eficaces propiedades foto-catalíticas ^[30] debido a sus efectos sinérgicos. De este modo, los NP de Ag de metal noble se eligen para la deposición superficial sobre TiO₂ para aumentar la separación de carga y para reducir la velocidad de recombinación de los pares de electrones-agujeros y también para reducir el intervalo de banda de dióxido de titanio ^[31]. Así, el presente trabajo aborda la oxidación de diferentes antibióticos (oxitetraciclina y tetraciclina) y su análisis comparativo mediante el uso de TiO₂ nano-híbrido con deposición bimetalica de Ag-AuNPs; Se analizará la influencia del Ag o Au y su composición en TiO₂ en la oxidación de antibióticos bajo UV y luz visible. Se determinó la ley de velocidad para la oxidación de antibióticos junto con los efectos del disolvente y la influencia del pH en el medio.

Antes de realizar la degradación de la tetraciclina mediante los fototalizadores, se han analizado las propiedades fisicoquímicas con la posibilidad de reutilizarlo con el fin, de tener otra aplicación de interés. La estabilidad, la sostenibilidad, la capacidad de interacción con los iones metálicos o el interés biológico, también se considera como otra estrategia para la eliminación y remoción de micro-contaminantes en los sistemas acuosos y mejorar el tratamiento de las aguas residuales con el objetivo de promover de mejorar la calidad de agua.

Capítulo 2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Evaluar la foto-degradación de antibióticos empleando luz visible mediante nuevos nanofotocatalizadores de TiO_2 con foto-depósitos de Au y Ag, analizando un posible reuso del antibiótico como quimiosensor en la detección metales tóxicos.

2.2. Objetivos específicos

2.2.1. Sintetizar y modificar los nano-híbridos de TiO_2 con foto-depósitos de Au-Ag con diferentes concentraciones de los metales para la foto-degradación de antibióticos.

2.2.2. Caracterizar los nano-híbridos de TiO_2 con foto-depósitos de Au-Ag empleando métodos instrumentales (XRD, SEM, TEM, HR-TEM, EDS y XPS) a través del análisis morfológico y tamaño de partícula.

2.2.3. Caracterizar ópticamente (fluorescencia) los nano-catalizadores híbridos de Au-Ag dopado en TiO_2 .

2.2.4. Estudiar la influencia del oro y la plata sobre la energía del band gap de los nano-híbridos de TiO_2 con foto-depósitos de Au-Ag.

2.2.5. Medir la foto-actividad de los nano-híbridos de TiO_2 con foto-depósitos de Au-Ag en presencia y ausencia de luz visible y UV, en distintos sustratos como lo son, solución acuosa y en muestras biológicas (*Saccharomyces cerevisiae* y *Debaryomyces spp.*)

2.2.6. Determinar la foto-oxidación, las velocidades de reacción y los productos de oxidación de la degradación de antibióticos con nano-híbridos de TiO_2 con foto-depósitos de Au-Ag mediante la técnica de HPLC-EM.

2.2.7. Explorar la factibilidad de unión y la posible interferencia de iones metálicos con tetraciclina a través de un estudio computacional.

2.2.8. Examinar el reuso del antibiótico (tetraciclina) como un sensor óptico (fluorescencia) para diferentes metales tóxicos (test de enlazamiento, titulación y estequiometría).

2.2.9. Aplicar esta novedosa técnica empleando un nuevo sensor óptico en muestras reales, como en productos lácteos.

2.3. Hipótesis

- El desarrollo de novedosos nano-híbridos de TiO_2 con foto-depositos de Au-Ag absorberá luz solar en la región visible para degradar antibióticos (oxitetraciclina y tetraciclina) presente en aguas residuales.

- El desarrollo de un nuevo sensor óptico reusando la tetraciclina y la oxitetraciclina detectará metales tóxicos en diferentes sustratos.

2.4. Alcances

- Desarrollar nuevos nano-híbridos de TiO_2 con foto-depositos de Au-Ag con actividad foto catalítica y propiedades funcionales.

- Evaluar la degradación de micro-contaminantes orgánicos como lo son, los antibiótico (tetraciclina y oxitetraciclina) en solución acuosa, empleando nano-híbridos de TiO_2 con foto-depositos de Au-Ag.

- Diseñar sensores ópticos (quimio-sensor orgánico) con capacidad de detectar cationes y aniones en solución acuosa y que pueden ser aplicados en el tratamiento de aguas residuales.
- Reusar los micro-contaminantes orgánicos (tetraciclina y oxitetraciclina) como una alternativa para diseñar materias primas que tienen una novedosa aplicación.
- Se propondrá un método amigable con el ambiente para el tratamiento de aguas residuales provenientes de las industrias farmacéuticas.

2.5. Justificación

Los antibióticos son uno de los grupos farmacéuticos más importantes ampliamente utilizados y el consumo mundial de antibióticos está en el intervalo de 100.000-200.000 Ton anualmente ^[13] ^[14], resultando en una descarga continua en el ambiente ^[32]. La persistencia de los antibióticos en el medio ambiente es uno de los problemas más graves debido a sus propiedades antimicrobianas porque los microorganismos en el ambiente mantienen los ecosistemas biológicos ^[16]. Recientemente, se ha detectado diversos contaminantes orgánicos en los recursos hídricos^[17] en altas concentraciones de residuos de antibióticos en agua superficial, agua subterránea, agua potable, lodos y algunos otros medios ambientales^[18].

Se sabe que los antibióticos representan un arsenal de agentes químicos para combatir las infecciones bacterianas, y su liberación de las industrias farmacéuticas en los sistemas acuáticos causa problemas ambientales (aguas residuales farmacéuticas: 28.000-31.000 µg L⁻¹; hospitales:> 10 µg/L; ^[33]. La captación celular de antibióticos aumentará inevitablemente el riesgo de muerte microbiana, alteración ecológica, amplificación de los genes de resistencia a los antibióticos e incluso la creación de "superbacterias" ^[20].

Por lo tanto, la degradación de los antibióticos en el agua potable/aguas residuales o su reutilización para diferentes aplicaciones es un impacto crucial para la protección del medio ambiente. Las tetraciclinas (TC), son el segundo grupo antibiótico más frecuente tanto en la producción y el uso en todo el mundo según un informe del Instituto de Salud Animal, en la Unión Europea, alrededor de 4990 toneladas de tetraciclinas se utilizaron en la alimentación animal en 2007^[21], han sido detectadas en aguas superficiales, agua subterránea e incluso agua potable^[22].

Las tetraciclinas, entre los antibióticos más comunes, se clasifican como micro-contaminantes y contaminantes emergentes, ya que su acumulación en el ambiente puede inducir efectos a largo plazo como disruptores endocrinos, puede inducir el intercambio genético^[23], la resistencia de las bacterias a los antibióticos, y la toxicidad en los organismos vivos ^[34], para la salud humana. Antes de realizar la degradación de la tetraciclina mediante los fotocatalizadores, se han analizado las propiedades fisicoquímicas con la posibilidad de reutilizarlo con el fin, de tener otra aplicación de interés. La estabilidad, la sostenibilidad, la capacidad de interacción con los iones metálicos o el interés biológico, también se considera como otra estrategia para la eliminación y remoción de micro-contaminantes en los sistemas acuosos y mejorar el tratamiento de las aguas residuales con el objetivo de promover de mejorar la calidad de agua.

Así, los investigadores exploran varias posibilidades para mejorar la eficiencia fotocatalítica, principalmente la reducción de la recombinación electrón-agujero; Por ejemplo, el dopaje de TiO₂ con metales de transición (Au, Pt, Ag y Cu) aumenta la eficiencia de su rendimiento foto-catalítico^[25], ya que sus propiedades foto-físicas y electrónicas son mejores para la catálisis compatible con la luz visible que con el ZnO solo ^[26] Ya que los parámetros tales como la separación de cargas disminuyen con la brecha de banda y la reducción de la velocidad de recombinación de pares de electrones-agujeros se mejoran significativamente.

Capítulo 3. Marco teórico

3.1. Contaminación ambiental

La hipótesis de Paraísos de contaminación (PHH, por sus siglas en inglés, *Pollution Haven Hypothesis*) es un término que describe la influencia de las diferencias entre países en términos de sus regulaciones ambientales, diferencias que fomentan los actos de reubicación industrial y desarrollo hacia países con estándares ambientales más débiles, convirtiendo a los países con estándares ambientales más débiles en “Paraísos de contaminación” para países desarrollados ^[35]. Debido a que, para atraer más inversión extranjera, los países menos desarrollados pueden implementar regulaciones ambientales laxas a expensas del agotamiento ambiental. En consecuencia, estos países pueden convertirse en "paraísos de contaminación" para las industrias mundiales más contaminantes en lugar de una mejora de la calidad ambiental global ^[36]. Según las estadísticas del Banco Mundial, los países de América Latina han crecido exponencialmente en su PIB per cápita desde 1988, después de una desaceleración económica durante el período 1980 a 1987. Al mismo tiempo, las entradas de inversión extranjera directa a los países de América Latina han sido notables, mientras que el nivel de emisiones de carbono, medido en términos de emisiones de CO₂, ha ido aumentando ^[37].

Por ejemplo, China se ha convertido en la segunda economía más grande del mundo desde 2011, y el mayor consumidor de energía del mundo desde 2009, en el 2016, el consumo de energía fue de 4,36 mil millones de tec (toneladas equivalentes de carbono), lo que representa el 23% del consumo total de energía mundial , además, debido a la estructura energética basada en el carbón, el gran consumo de energía ha llevado a serios problemas ambientales, la neblina ha afectado a una amplia área del país, y los graves problemas ambientales han despertado una gran atención en el mundo ^[38]. Además, el

Área Metropolitana de la Ciudad de México (AMCM) es uno de los entornos urbanos más grandes y poblados del mundo y experimenta altos niveles de contaminación ambiental [39].

Una de las fuentes de contaminación del aire por actividades antropogénicas, se debe por ejemplo, a procesos como de combustión incompleta de biomasa y combustibles fósiles, como el resultado es el carbono negro, además productos secundarios como el monóxido de carbono (CO) y también dióxido de carbono (CO₂), ozono (O₃) dióxido de nitrógeno (NO₂) y dióxido de azufre (SO₂) troposférico, los cuales afectan la calidad del aire [40].

La contaminación del aire es una mezcla de gases y partículas liberadas al aire circundante por fuentes fijas (industriales y fuentes domésticas, etc.) y móviles (vehículos, trenes, barcos, etc.)^[41], materia particulada (PM), compuestos orgánicos (por ejemplo, hidrocarburos aromáticos policíclicos y endotoxinas) y metales (por ejemplo, vanadio, níquel, y manganeso) presente en exteriores e interiores ^[42].

La materia particulada (PM) generalmente se caracteriza por un diámetro aerodinámico: por ejemplo, PM₁₀ se compone de partículas de <10 mm de diámetro, mientras que PM_{2.5} representa partículas de <2.5 mm de diámetro. También son relevantes las PM ultrafinas (UFPM, con diámetro <100 nm), que pueden alcanzar fácilmente la circulación general y distribuirse a varios órganos, incluido el cerebro ^[43].

En México, existen diferentes fuentes de contaminación en el aire, por ejemplo, la quema de cultivos, es un problema ambiental significativo y se realiza en más del 90% del área total de cultivo del país (7116 km²), lo que representa el 8% del área total quemada durante este período, contribuyendo significativamente a la reducción de la calidad del aire y las emisiones de aerosoles ^[44]. En el área Metropolitana de la Ciudad de México, (AMCM), uno de los entornos urbanos más grandes y poblados del mundo, experimenta altos niveles de contaminación del aire ^[39], en el 2004, se reportó que el transporte

represento casi una cuarta parte de las emisiones de dióxido de carbono (CO₂), una alternativa para la disminución de la contaminación del aire en la ciudad es la red de autobuses de tránsito rápido, Metrobus, el cual constituyo parte de una política ambiental efectiva, reduciendo las emisiones de CO, NO_x y PM₁₀^[45].

La contaminación del aire es un problema de salud grave, que según la Organización Mundial de la Salud (OMS) causa 3,7 millones de muertes en todo el mundo anualmente^[46], es responsable de enfermedades respiratorias y cardiovasculares^[47], incluida una disminución de la función pulmonar^[48]. Recientemente, se ha encontrado evidencia de que la contaminación del aire con el deterioro cognitivo, la disfunción cerebrovascular, que pueden precipitar la neuro-degeneración^[49], e incluso a aumentar el riesgo de la enfermedad de Alzheimer, como respuesta del cuerpo evita infecciones contra patógenos y las proteínas pueden influir como antioxidantes celulares que protegen contra la disfunción mitocondrial en la enfermedad de Parkinson^[50]. Los trastornos cognitivos son una de las principales causas de muerte, con gastos en el 2011, por atención médica por trastornos cognitivos debilitantes como la demencia y la enfermedad de Alzheimer de \$ 183 mil millones de dólares y costos proyectados de \$ 1.1 trillones en 2050^[51].

Otro sector de la población, las mujeres embarazadas están expuestas a la contaminación y las sustancias tóxicas contenidas del aire, causan inflamación del tracto reproductivo inferior que puede proporcionar información sobre los procesos inmunológicos a la respuesta de exposiciones ambientales^[52].

3.2. Aspectos generales de la contaminación del agua

La superficie total del planeta tierra está cubierto de agua (71%), solo el 2.5% de esta cantidad puede considerarse agua dulce^[53]. En la actualidad, 1.600 millones de personas se enfrentan a problemas económicos como lo es, la escasez de agua^[54] y aproximadamente el 80% de la población mundial está actualmente amenazada por la

escasez de agua ^[55]. Por lo que, el agua tiene un gran impacto en los aspectos de la vida humana, incluidos, entre otros, la salud, la alimentación, la energía, la economía ^[56].

La perturbación antropogénica, como la liberación de contaminantes químicos, ha influido en los ecosistemas de agua dulce a nivel mundial al causar la degradación del hábitat y la pérdida de biodiversidad ^[57]. Por lo que, la contaminación del agua es uno de los problemas serios desde el punto de vista ambiental y necesita atención considerable debido a la necesidad de un recurso hídrico limpio ^[58].

La contaminación ambiental es uno de los mayores desafíos que enfrentan los humanos en el siglo actual, por ejemplo, según la encuesta de las Naciones Unidas, cada año se vierten miles de millones de metros cúbicos de agua contaminada producida por el hombre en ríos y lagos. Esto causa más del 30% de las fuentes de agua contaminadas en todo el mundo, decenas de miles de personas murieron a causa de enfermedades relacionadas con la contaminación ambiental presente en los cuerpos de agua, todos los días ^[59].

En las últimas décadas, la población mundial está aumentando cada vez más, la rápida industrialización, urbanización, los avances en las prácticas agrícolas y el desarrollo económico, han puesto una inmensa tensión sobre los recursos hídricos y el medio ambiente ^[60], el 50% del agua está siendo utilizada por hogares, y el otro 50% para industrial y actividades agrícolas, de esta manera el agua continuará convirtiéndose en un importante factor para la supervivencia de humanos y un reto para la recuperación y reutilización de las aguas residuales ^[61].

Los contaminantes antropogénicos incluyen químicos sintéticos o naturales, que generalmente no se controlan, pero que pueden tener consecuencias adversas a la salud potencial ^[62]. En México, el 60% de los sistemas fluviales están gravemente afectados por la contaminación (CONAGUA, 2016), por ejemplo, el río Atoyac, ubicado entre los estados

de Puebla y Tlaxcala, es considerado uno de los más contaminados debido a los efluentes de aguas residuales provenientes de los efluentes textiles (30%), contaminantes de las descargas producidas por automóviles e industrias petroquímicos (23%) y las actividades agrícolas (18%) [63].

Cabe mencionar, la contaminación del agua por nitratos se relaciona con importantes amenazas a la salud conocidas como causa del síndrome del bebé azul en bebés y la aparición de cáncer en adultos. Por lo tanto, la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2011) ha establecido un nivel máximo de nitrato en el agua potable de 50 mg L^{-1} [64].

Los compuestos organofosforados son los contaminantes ambientales más comunes, que se encuentran en cuerpos de agua, alimentos y tierra y causan muchas enfermedades a los humanos mediante la inhibición de proteínas de diversos procesos metabolismos [65].

Aunado a ello, otra fuente de contaminación en el agua son los efluentes industriales tales como petroquímicos, textiles y productos farmacéuticos, contienen un gran número de compuestos aromáticos que son tóxicos para los sistemas biológicos y causan graves problemas ambientales. Por ejemplo, pentaclorofenol, que es el más tóxico de la familia de los cloro fenoles, toca a los organismos sensibles incluso a bajas concentraciones entre $0.1\text{-}1.0 \text{ } \mu\text{g/L}$ y también implica alteraciones en los ecosistemas [66]. Asimismo, los colorantes azo compuestos (los colorantes orgánicos) y sus efluentes se han convertido en algunas de las principales fuentes de contaminación del agua. Por ejemplo, el tinte textil dispersor rojo 1 ((*N*- etil -*N*-(2-hydroxyethyl)-4-(4-nitrophenylazo)anilina) es altamente tóxico para los invertebrados acuáticos, además de ser mutagénico [67]. Asimismo, el rojo Congo, un colorante aniónico, es conocido por causar una reacción alérgica y se metaboliza a benzidina, que es carcinógeno humano. También es conocido que los tratamientos convencionales que implican lagunas aerobias o lodos activados no son eficientes en la remoción o degradación biológica de estos tintes. Los investigadores se

han centrado en el desarrollo de métodos eficientes para eliminar tintes de las aguas residuales^[68].

3.3. Panorama de la industria farmacéutica en México

La Industria farmacéutica es el segundo sector del mercado más grande de América Latina, es un importante productor de medicinas de alta tecnología, incluyendo antibióticos, antiinflamatorios y tratamientos contra el cáncer, entre otros Representando en promedio 0.48 % del PIB nacional y 2.9% del PIB manufacturero (GOB, 2015)

En México, la Industria farmacéutica mostró una tendencia creciente en la producción en la Industria Farmacéutica fue de 11,430 MMD, según datos censales, el consumo fue de 16, 916 MMD. En el país existen un total de 678 unidades económicas especializadas en la industria farmacéutica y algunas de las principales empresas en el sector farmacéutico son: Merck, Boehringer Ingelheim, Schering Plough, Bayer, Astrazeneca, Pfizer, Glaxosmithkline, Baxter, Eli Lilly Company y Novartis, entre otras. Dichas empresas se encuentra ubicadas principalmente en el Distrito Federal, Jalisco, Estado de México, Puebla y Michoacán (INEGI, 2014).



Fuente: DENU

Los antibióticos de tetraciclina incluyen tetraciclina, clortetraciclina, oxitetraciclina, bromotetraciclina y anhidrotetraciclina. La tetraciclina es probablemente el más útil de los antibióticos de tetraciclina; La tetraciclina, la oxitetraciclina y la clortetraciclina son un subgrupo preferido de los antibióticos de tetraciclina debido a su disponibilidad inmediata y utilidad clínica demostrada (Bristol Myers Co, 1961).

3.3.1. Tetraciclina (TC) y usos

La primera tetraciclina que se descubrió, la clortetraciclina, fue aislado de *Streptomyces aureofaciens* en 1944 ^[69]. La tetraciclina [4S-(4R, 4aR, 5aR, 6â, 12aR) -4-(dimetilamino) -1,4,4a, 5,5a, 6,11,12a-octahidro-3,6,10,12,12apentahidroxi -6-metil-1,11-dioxo-2-naftacenocarboxamida, es preparada mediante la reducción catalítica de la clortetraciclina (aureomicina), que es el metabolito del hongo *Streptomyces aureofciens*. La tetraciclina no solo es un compuesto utilizado clínicamente, sino también un fungicida importante utilizado en la preservación de frutas y verduras cosechadas y el exterminio de plagas de insectos, y como suplemento alimenticio para animales.

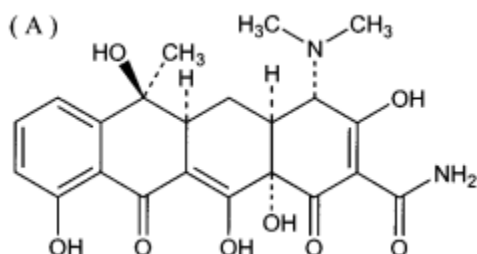


Figura 3.1. Estructura química de la TC

Como una base libre en solución, la tetraciclina existe en muchas formas distintas (tautoméricas y conformacionalmente), existe un equilibrio primario entre estas formas ^[70]. La tetraciclina posee una estructura tricarbonilamida (C-1:C-2:C-3), dicetona fenólica

(C-10:C-11:C-12) y grupos de dimetilamina (C-4) que confieren un marcado comportamiento dependiente del pH en solubilidad y su lipofilia. La tetraciclina tiene tres pKa (3.3, 7.68 y 9.69) que causan que la molécula pueda existir como una especie catiónica, zwitteriónica y aniónica bajo condiciones en medio ácido, moderadamente ácido a neutro y alcalino, respectivamente [71]. El orden de la solubilidad en la tetraciclina es el siguiente orden es agua <2-propanol <etanol <acetona [72].

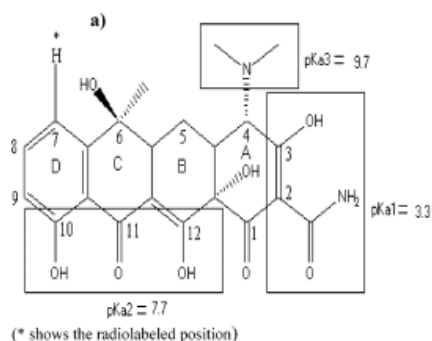


Figura 3.2. Estructura química de la TC mostrando y sus pKa con modificación [71]

Las propiedades antibióticas de las tetraciclinas fueron inicialmente descritas a finales de la década de 1940, pero entre 1975 y 1985, la clase de antibióticos de tetraciclina ha alcanzado importancia más allá de su considerable utilidad terapéutica como inductores de la proteína Tet-Repressor, utilizado como un interruptor experimental para regular la expresión génica. Sin embargo, muchos aspectos fundamentales de la química de las tetraciclinas siguen sin estar claros, se ha concluido que los estados de protonación de las tetraciclinas son como camaleones porque pueden adoptar muchas diferentes estructuras (tanto conformaciones como formas tautoméricas) con diferencias relativamente pequeñas en energía [73]. Sin embargo, estos antibióticos comerciales tetraciclina, minociclina, clortetraciclina, oxitetraciclina y doxiciclina se pueden biotransformar empleando hongo marino *Paecilomyces sp* para producir *seco*-ciclinas y *hemi*-ciclinas. La tetraciclina absorbida en los suelos podría ser desorbida y biodisponible para las células de *Escherichia coli*.

Aunque las tetraciclinas son antibióticos de amplio espectro con baja toxicidad, su uso ha disminuido en los últimos años. Son medicamentos para el tratamiento de estafilococos, estreptococos, o infecciones neumocócicas [74]. Numerosos artículos aparecieron sobre propiedades no antibióticas de estos compuestos. Se ha empleado la tetraciclina como medicamento en la dermatitis (Journal of Allergy, Volume 29, Issue 4, July 1958, Pages 336-339).

En particular, hubo muchos informes sobre los efectos de la TC sobre la función leucocitaria, especialmente la fagocitosis. La efectividad de la TC en el acné fue explicado, en parte, por efectos antiinflamatorios en lugar de acción puramente antimicrobiana. Un trabajo reciente ha reafirmado las acciones antiinflamatorias generales de bajo grado de minociclina y doxiciclina (R.A. Greenwald Pharmacological Research 64 (2011) 610–613). El porcentaje de mejora de las personas tratadas con el grupo de la familia de la TC, se realizó durante 8 semanas y se mostró mejoría en un 56% de personas tratadas con clorhidrato de tetraciclina (Journal of the American Academy of Dermatology, Volume 11, Issue 6, 1984, Pages 1076-1081).

Tabla 3.1. Historia de la producción de la tetraciclina y sus derivados

Titulo de patente	Día publicación	Numero de patente	Cesionario	Referencia
Anhidrotetraciclina	1956-05-08	US2744932A	American Cyanamid Co	
Un proceso para preparar anhidro Tetracyclinreihe	1960-03-03	DE1076678B	American Cyanamid Co	Wyeth Holdings LLC. (1956). A process for preparing anhydro the Tetracyclinreihe. Germany.
Nu-(9-xanthyl) tetracyclines	1961-02-07	US2971007A	Bristol Myers Co	Bristol Myers Co, Nu-(9-Xanthy) Tetracyclines, 1961, US2971007A.

3.3.1.1. Efecto de iones en las propiedades químicas de la tetraciclina (TC)

La acción inhibitoria del clorhidrato de tetraciclina sobre la mineralización se demostró in interferencia con la precipitación empleando apatitas y buffers a 37 °C y pH de 7.4. En presencia de iones de calcio y fosfato (2.5 a 4.0 mM), la tetraciclina (20µM) precipita, lo que sugiere que la tetraciclina afecta la formación de dientes durante la osteogénesis, es decir en la nucleación primaria (mineralización) ^[75].

Por otra parte, se mostraron cambios en los tejidos inducidos por el fluoruro y la tetraciclina pueden estar asociados con cambios en la sangre, produciendo hipocalcemia temprana seguido de una respuesta hipercalcémica ^[76]. Una desventaja importante de las tetraciclinas es que se depositan en el tejido calcificado, lo que resulta en manchas e incluso deterioro de la estructura de hueso y dientes ^[77]. Además, de la decoloración del esmalte de los dientes derivados de la tetraciclina ^[78] y bandas fluorescentes amarillas características en la dentina ^[79].

3.3.1. Contaminación en el agua por la industria farmacéutica

Desde la antigüedad, los humanos han utilizado los recursos naturales para tratamiento de la enfermedad. De hecho, la evidencia arqueológica sugiere que los antibióticos naturales y los laxantes ya se usaban en la prehistoria ^[80], por ejemplo, la cerámica tiene un gran potencial para informar el estudio de las sociedades humanas, el análisis de los residuos orgánicos han sido uno de los pilares más importantes para comprender los hábitos alimenticios, rituales y ceremonias funerarias, costumbres comerciales,

tratamiento de enfermedades humanas y conocimiento farmacéutico de las personas que ocuparon un sitio arqueológico ^[81].

Los productos farmacéuticos son indispensables para la salud pública y la calidad de vida, los productos farmacéuticos son un apoyo en los tratamientos y terapias farmacológicas y previenen enfermedades y ayudan para enfrentar los desafíos de actuales de salud ^[82].

Los primeros hallazgos de productos farmacéuticos en el ambiente acuático se informó en los años setenta, donde se detectó la presencia de drogas y metabolitos de drogas en las aguas residuales ^[83]. La presencia de compuestos farmacéuticamente activos en las aguas superficiales han recibido una atención creciente en las últimas dos décadas debido a los datos que sugieren que estos compuestos pueden tener un efecto negativo impacto en organismos vivos y el ecosistema ^[84].

Los productos farmacéuticos presentes en el ambiente, se han considerado como productos químicos de preocupación debido a que en la medicina veterinaria se hace uso indebido administrando antibióticos al ganado administrada, a su vez, estos son liberados en los cuerpos de agua a través de la excreción y la orina del ganado y llegan a contaminar los alimentos por el agua de riego. La composición de las aguas residuales farmacéuticas basadas en el proceso de síntesis química varía ampliamente y puede contener: 375-64000 mgCOD/L, 200-10800 mg DBO₅/L, 8-1575 mg Nitrógeno total /L, 50-120 mg Fosforo total/L y pH 1.9-9.2 ^[85].

Similarmente, los antibióticos son uno de los grupos farmacéuticos más importantes ampliamente utilizados y el consumo mundial de antibióticos está en el intervalo de 100.000-200.000 Ton anualmente^[13] ^[14], resultando en una descarga continua en el ambiente^[32]. La persistencia de los antibióticos en el medio ambiente es uno de los problemas más grave debido a sus propiedades antimicrobianas porque los microorganismos en el ambiente mantienen los ecosistemas biológicos^[16].

Recientemente, se ha detectado diversos contaminantes orgánicos en los recursos hídricos ^[17] en altas concentraciones de residuos de antibióticos en agua superficial, agua subterránea, agua potable, lodos y algunos otros medios ambientales ^[18]. Se ha reportado presencia de los antibióticos en peces, ya que son susceptibles a la contaminación y son un riesgo potencial para los seres humanos, siendo el pescado es una fuente vital de alimento con un suministro global de aproximadamente 60 millones de toneladas, que proporciona ~16% de la proteína animal consumida por la población mundial ^[86].

Se sabe que los antibióticos representan un arsenal de agentes químicos para combatir las infecciones bacterianas, y su liberación de las industrias farmacéuticas en los sistemas acuáticos causa problemas ambientales (aguas residuales farmacéuticas: 28.000-31.000 µg/L; hospitales:> 10 µg/L; ^[87]. La captación celular de antibióticos aumentará inevitablemente el riesgo de muerte microbiana, alteración ecológica, amplificación de los genes de resistencia a los antibióticos e incluso la creación de "superbacterias" ^[20]. Por lo tanto, la degradación de los antibióticos en el agua potable / aguas residuales o su reutilización para diferentes aplicaciones es un impacto crucial para la protección del medio ambiente. Así, recientemente, la mayoría de los estudios se han centrado en los antibióticos siendo un problema ambiental, como la contaminación del agua.

Por ejemplo, los siguientes antibióticos como contaminantes han sido reportados en la literatura: antibióticos derivados de 8-fluoroquinolone ^[88], fluoroquinolonas ^[89], residuos de quinolonas^[90], farmaceuticos^[91], quinina y 3-hidroxiquinolina^[92], quinolonas ^[93], zabofloxacin ^[94], pazufloxacin/levofloxacin ^[95]; trimethoprim /enrofloxacin ^[96], esparfloxacin ^[97], gemifloxacin ^[98] y ciprofloxacin ^[99].

Los antibióticos de sulfametoxazol, trimetoprima y ofloxacin fueron detectados en un intervalo de concentración de 110-470 ng/L en efluente tratado de una planta de tratamiento de agua residual en Albuquerque (Nuevo México)^[100]. Se han detectado 90 clases de contaminantes orgánicos en 139 ríos de más de 30 estados de Estados Unidos,

incluyendo pesticidas, productos farmacéuticos, medicamentos veterinarios y hormonas^[101]. Se encontró que contenían altas concentraciones de antibióticos en los sedimentos de la zona con cloranfenicol (CAP) 5–37 g/kg, oxitetraciclina (OTC) 21–156.µg/kg, tetraciclina (TC) 84–248 g/kg y clortetraciclina (CTC) 42-90 g/kg.

3.4. Tratamientos convencionales de aguas residuales contaminadas con antibióticos

El aumento en el desarrollo de la tecnología y el crecimiento de la población conducen al aumento en la cantidad de aguas residuales ^[102]. Actualmente, la contaminación del ambiente del agua causada por productos farmacéuticos y productos de cuidado personal (PPCP) está causando graves daños a las fuentes de agua potable en muchas sociedades ^[103].

La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha identificado la propagación de la resistencia a los antibióticos como uno de los principales riesgos para la salud mundial, además estos, no se metabolizan por completo, pero se excretan de manera significativa (30-90%) en el ambiente ^[104], siendo su destino final los cuerpos de agua ^[105]. Las industrias farmacéuticas producen una amplia gama de sustancias mediante el uso de compuestos orgánicos e inorgánicos como materia prima, lo que da lugar a un gran volumen de efluentes líquidos, tóxicos y complejos que además están compuestos por altos niveles de sólidos disueltos ^[106].

La degradación de los contaminantes por métodos convencionales es preferible porque no produce compuestos tóxicos, el costo de operación es bajo en comparación con otros métodos, y puede ser manejado fácilmente, ya que son las técnicas ambientalmente amigables; Sin embargo, es un proceso ineficiente para los contaminantes no biodegradables debido a su alta estabilidad con fuerte naturaleza persistente. Similarmente, los antibióticos son uno de los grupos farmacéuticos más importantes ampliamente utilizados y el consumo mundial de antibióticos está en el intervalo de

100.000-200.000 Ton anualmente^[13] ^[14], resultando en una descarga continua en el ambiente^[32].

La persistencia de los antibióticos en el ambiente es uno de los problemas más grave debido a sus propiedades antimicrobianas porque los microorganismos en el ambiente mantienen los ecosistemas biológicos^[16]. Recientemente, se ha detectado diversos contaminantes orgánicos en los recursos hídricos^[17] en altas concentraciones de residuos de antibióticos en agua superficial, agua subterránea, agua potable, lodos y algunos otros medios ambientales^[18].

3.4.1. Tratamientos biológicos y fisicoquímicos en aguas residuales con antibióticos

Las aguas residuales producidas a partir de las industrias farmacéuticas plantean varios problemas para lograr tratamientos biológico exitosos ^[107]. El objetivo del tratamiento de aguas residuales mediado biológicamente es producir un efluente de alta calidad para que las aguas superficiales no se vean perjudicadas. Sin embargo, aún pueden producirse alteraciones del proceso cuando cambia la composición de las aguas residuales de los influentes, especialmente si se introduce una sustancia nociva o tóxica, como lo son, los compuestos farmacéuticos ^[108].

Otro método biológico son los reactores granulares aerobios, se puede mencionar que los lodos granulares muestran una excelente rendimiento en la eliminación de antibióticos de mostró eficiencias de remoción de 84.4–94.2% para la tetraciclina a 100–500µg/L ^[109], pero se sabe poco sobre el efecto a largo plazo de la concentración ambientalmente relevante (µg/L) de antibióticos y la resistencia genética a los antibióticos en gránulos aerobios.

Los métodos de tratamiento de agua residual como lo son los anaerobios (reactores por lotes de secuenciación anaerobia) han sido utilizados logrando acidificación del 60% en

aguas residuales procedentes de la industria farmacéutica (tanques de síntesis química de etodolaco) bajo condiciones de 35 °C con tiempos de retención hidráulica (TRH=37h), pH alrededor de 5 y con tasa de carga orgánica de 5.2 kg COD/m³•d, eliminando etodolaco en un 60% con una tasa de carga orgánica de hasta 2.6 kg COD/m³•d. Sin embargo, no se logran la acidificación completa por la presencia de iones sulfito ^[85]. O bien, la combinación de tratamientos aerobios-anaerobios, como los biorreactores secuenciales anaerobios-aeróbicos, que son empleados en la eliminación de tetraciclina (47%).

Tabla 3.1. Descripción, ventajas y desventajas de los tratamientos convencionales para el agua residual con fármacos

Tratamientos convencionales para el agua residual con compuestos farmacéuticos				
	Biológicos		Fisicoquímicos	Químicos
	Aerobios (lodos activados, biodiscos ^[110] , humedales artificiales o estanque facultativo aireado ^[111] , microalgas ^[112])	Anaerobios (reactor anaeróbico ^[113] o digestores anaerobios ^[114] filtro anaeróbico, reactor de película fija anaeróbica; biorreactores de membrana anaeróbica ^[115])	Coagulación, precipitación Adsorción, microfiltración ^[116] , flotación ^[117] ,	Procesos de oxidación avanzada Procesos heterogéneos, homogéneos
Ventajas	Disminución en la eficiencia de remoción de DQO de 94.8% a temperatura ambiente ^[113] , además de ser económico		Alta eficiencia, efluente de alta calidad. Se emplean coagulantes como sales de Fe, FeCl ₃ y cloruro poliférrico ^[118] , peroxmonosulfato de potasio ^[119] , dodecil sulfato de sodio ^[117] , iones e hidróxidos de Mg, sulfatos de aluminio, taninos ^[120]	Alta eficiencia
Limitantes	Limitados cuando los influentes a tratar contengan moléculas xenobióticas, inhibitorias o tóxicas para los cultivo biológicos, la temperatura afectan la eficiencia de la eliminación de DQO soluble y el desarrollo de la comunidad bacteriana, niveles relativamente altos de sólidos en suspensión y compuestos orgánicos solubles, muchos de los cuales son recalcitrantes ^[107]		Costo del tratamiento es relativamente alto ^[121]	Costo del tratamiento es relativamente alto
Fármacos	Tetraciclina ^[109, 122] [122], oxitetraciclina, tilosina, monensina ^[123] , etodolaco ^[85] , kanamicina, ciprofloxacina, ampicilina eritromicina ^[124] , tigeciclina ^[110] , sulfametoxazol ^[125]	Tilosina ^[126] , roxitromicina ^[127] , sulfametoxazol ^[128] , tetraciclina, sulfonamidas ^[129] , ofloxacina, cloranfenicol, fluorfenicol ^[130]	sulfametazina ^[119] , tetraciclina ^[117] , metronidazol ^[131] , doxiciclina-hilato, clortetraciclina ^[132]	tetraciclina

Los métodos físico-químicos y biológicos son los procesos de tratamiento principales o comúnmente empleados debido a sus características, pero no son tan efectivos en la remoción de compuestos orgánicos persistentes presentes en los efluentes de aguas residuales, no se recomienda ningún método físico-químico ni biológico como los procesos más efectivos en el tratamiento de este tipo de aguas residuales altamente concentradas con compuestos orgánicos persistentes ^[121].

La aplicación de coagulantes como el FeCl_3 y cloruro poliférrico (PFC) favorecen la eliminación de carbono orgánico disuelto (DOC), $\text{NH}_3\text{-N}$ y fósforo total (PT) en el proceso de coagulación. El proceso de coagulación logra eliminar eficazmente reducciones de 0.5 log a 3,1 log en los efluentes ^[118].

3.4.2. Procesos de oxidación avanzada en aguas residuales con antibióticos

Uno de los principales problemas ambientales actuales en todo el mundo, es la presencia de antibióticos en los cuerpos de agua, estos ingresan al ambiente desde muchas fuentes, tales como derrames industriales y escurrimientos, pérdidas de producción, aguas residuales municipales, cría de animales y la acuicultura debido a su extensa producción y consumo, que han causado riesgos para el ambiente y la salud humana ^[133]. Anualmente, entre 100,000 y 200,000 toneladas de antibióticos, son usados en la medicina veterinaria y producción ganadera (50–57%) ^[134]. En Francia en 2004, entre los productos farmacéuticos veterinarios más vendidos, son la familia de la tetraciclina (50%) ^[135].

Las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) no pueden eliminar muchos compuestos entre ellos, los antibióticos presentes en las aguas residuales, ya que las tecnologías de tratamiento son ineficientes y convencionales como los procesos biológicos y físico-químicos para eliminar estos compuestos en el agua potable y en las aguas residuales ^[136], un problema con ello es, que se producen bacterias con resistencia genética a los antibióticos ^[137].

Varias técnicas han sido estudiadas, como los procesos de oxidación avanzada (POA) han recibido una atención creciente debido a su velocidad de reacción rápida y fuerte capacidad de oxidación, siendo efectivas para la degradación de antibióticos en sistemas acuáticos ^[138].

Los procesos de oxidación avanzada (POA) han demostrado una alta eficiencia para degradar los contaminantes presentes en el ambiente debido a la generación de alta concentración de radicales oxidantes ($SO_4^{\cdot-}$, OH^{\cdot} , $O_2^{\cdot-}$, $OH_2^{\cdot+}$)

Tabla 3.2. Empleo de radiación visible como procesos de oxidación avanzada para diferentes con fármacos

Proceso de oxidación avanzada		Compuesto	Condiciones	Referencia
UV/H ₂ O ₂ Irradiación ultravioleta	UV modificado con ácido peracético	cloranfenicol	t1 / 2) ¼ 20 min concentración inicial de CAP 25 mg / L	L. Rizzo et al. Journal of Cleaner Production 205 (2018) 67e75
UV Irradiación ultravioleta	Al vacío (VUV)	amoxicilina (AMX)	Radiación ultravioleta C convencional degradación 50 mg/L AMX en 50 min, VUV fue 3 min	M. Pourakbar et al. Ecotoxicology and Environmental Safety 125 (2016) 72–77

3.4.2.1. Fotocatálisis heterogénea

Los catalizadores son sustancias que aceleran las reacciones químicas como las reacciones orgánicas ^[139]. Los nanomateriales de óxido metálico caracterizados por tamaños menores de 100 nm en al menos una dimensión se usan ampliamente en muchos campos comerciales e industriales debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas ^[140].

Actualmente se están desarrollando nuevos materiales que exhiben propiedades electrónicas y ópticas adecuadamente eficientes para absorber la luz visible, magnéticamente prácticos para la separación con el fin de reutilizarlos y a su vez, estos catalizadores son capaces de degradar contaminantes tóxicos.

Tabla 3.3. Fotocatálisis heterogénea como procesos de oxidación avanzada para la tetraciclina

Material	Compuesto	Degradación	Referencia
MOF (MIL-88A) basado en Fe	Tetraciclina	200 mg/L en 100 mL TC puede degradarse con 0.25 g/L MIL-88A y 4 mM persulfato (t=80 min)	Y. Zhang, et al. Chemical Engineering Journal 369 (2019) 745–757
TiO ₂ -BiOCl	Tetraciclina	TB-45% exhibe la actividad fotocatalítica más alta para TC, la K _{app} fue de 0.00763 min ⁻¹ es aproximadamente 14.13, 4.98, 2.97 y 5.96 veces más que BiOCl, TiO ₂ -P25 y T+B-45%, respectivamente	X. Hu, et al. Materials Research Bulletin 119 (2019) 110559
UiO-66 depósitos de Co	Tetraciclina	Eliminación del 94%	J. Cao et al. Chemical Engineering Journal 353 (2018) 126–137
MgMnO ₃	Tetraciclina	Remoción en un 88.4 ± 0.9% (t=80 min)	J. Lu et al. Chemical Engineering Journal 358 (2019) 48–57
TiO ₂ decorado en carbón activado magnético	Tetraciclina	Degradación de 72.8 a 93.5% con 20 a 70 W, la tasas de reacción corresponden entre 0.07 a 0.16 min ⁻¹	B. Kakavandi, et al. Ultrasonics - Sonochemistry 55 (2019) 75–85

Se sabe que las nanopartículas (NP) (1,0-100nm) presentan excepcionales propiedades electrónicas, magnéticas, catalíticas y ópticas debido al efecto del tamaño cuántico; estas propiedades físicas únicas difieren de las de los compuestos metálicos o moleculares a granel, ya que estas partículas se comportan electrónicamente como puntos cuánticos de dimensión cero^[141]. La aplicación de un foto-catalizador para la degradación de diferentes contaminantes es de gran interés en aspectos ambientales ^[142].

Tabla 3.3. Fotocatálisis heterogénea como procesos de oxidación avanzada para la tetraciclina (Continuación)

Material	Compuesto	Degradación	Referencia
TiO ₂ -ZnO	Tetraciclina		K. Wetchakun et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 71 (2019) 19–49
BiOCl/ TiO ₂ /sepiolita	Tetraciclina	BT-S-50% exhibió alta actividad fotocatalítica en luz visible más que las otras muestras degradando la TC, K _{app} de 9.20, 4.28, 2.41 y 2.08 veces más que la de BiOCl, BAS, P25 y TiO ₂ , respectivamente	X. Hu et al. Journal of Colloid and Interface Science 533 (2019) 238–250
Fe ⁰ /CeO ₂	Tetraciclina		N. Zhang, et al. Chemical Engineering Journal 369 (2019) 588–599
Bi ₂ WO ₆ basado en shungita	Tetraciclina	Fotodegradación de TC bajo irradiación UV-A y visible en comparación con BiW puro. K _{app} 1.09 × 10 ⁻² min ⁻¹ con el catalizador BiW/SH/10 que fue casi 1.3 veces más alto que el BiW K _{app} fue de 0.00763 min ⁻¹	E. Bilgin Simsek, et al. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry 380 (2019) 111849
Fe ₃ O ₄ /H ₂ O ₂	Tetraciclina	UV-Fenton alcanzó el 96.7% después de 60 min.	G. Zhu, et al. Applied Surface Science 485 (2019) 496–505

La fotocatalisis en el área de la ingeniería ambiental, se encuentra en próspero desarrollo de la investigación, en la mayoría de los casos, el papel del recubrimiento de fotocatalizador de semiconductores, que casi siempre es TiO₂, es sensibilizar la mineralización oxidativa de contaminantes orgánicos e inorgánicos ambientales, por oxígeno ambiental ^[143].

El desarrollo de esta tecnología en la década de 1970, el TiO₂ constituye el fotocatalizador arquetípico debido a su relativamente alta eficiencia, bajo costo y disponibilidad ^[144], aún no se ha demostrado un fotocatalizador prácticamente viable con suficiente eficiencia, estabilidad y bajo costo. A menudo es difícil lograr simultáneamente estas diferentes métricas de rendimiento con un solo componente de material ^[145].

3.4.2.2. Dióxido de titanio (TiO₂)

Las nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂) son muy importantes en el desarrollo de tecnologías sostenibles para el futuro, para la humanidad y el medio ambiente ^[146]. Los nanopartículas (NP) de TiO₂ son los nanomateriales más utilizados en todo el mundo y su producción ha aumentado rápidamente a 10,000 toneladas por año durante 2011-2014 ^[140] y se proyecta 2.5 millones de toneladas para el año 2025, teniendo un precio aproximado de \$176 a \$198 dólares/kg de nanopartículas de TiO₂ ^[147].

El dióxido de titanio (TiO₂) se han investigado ampliamente debido a su gran área de superficie específica, fotoactividad, a su estabilidad química como en electroquímica ^[148], no toxicidad, abundante disponibilidad, eficiencia, amigable con el ambiente y bajo costo. Además, bajo excitación, el TiO₂ es un fotocatalizador altamente eficiente ya que los electrones y los huecos fotogenerados son agentes oxidantes y reductores fuertes ^[149]. Algunas aplicaciones de este versátil material, nanoestructuras unidimensionales (1D) ^[150] como en forma de nanotubos ^[151], para hacer celdas solares (como fotoanodo) es un atractivo candidato, sin embargo, debido a su band gap restringe su rendimiento ^[152] y nanorods.

La oxidación foto-catalítica de contaminantes orgánicos usando TiO₂ ha sido estudiada extensivamente porque proporciona alta estabilidad química, no tóxica, reutilizable y fácilmente disponible ^[153]. Sin embargo, la absorción óptica en la región UV es limitada y hay una baja actividad catalítica bajo irradiación de luz visible ($\lambda > 400$ nm) debido a que TiO₂ tiene un gran espacio de banda (3,2 eV para la anatasa^[154] y 3.0 eV para rutilo^[155]) además de la rápida recombinación de foto-generados electrón-agujero pares ^[153a] y la baja relación superficie-volumen causa baja eficiencia. Por lo tanto, los procedimientos foto-catalíticos de la anatasa TiO₂ bajo luz visible ($\lambda > 400$ nm) es la técnica preferida ^[156] ampliando su respuesta óptica en la región visible mediante el dopaje o deposición de nanopartículas metálicas o no metálicas ^[157].

La presencia de partículas metálicas (MT) tales como Au, Ag y Cu en la superficie de TiO₂ puede extender efectivamente su fotoactividad hacia la región visible debido a la separación efectiva de cargas y estrechamiento del gap de banda del TiO₂. Además, este proceso también puede ralentizar la velocidad de recombinación de pares de electrones-agujeros, facilitando la formación de radicales libres^{[158] [159]}.

La tendencia actual en la ingeniería ambiental y de materiales es desarrollar catalizadores que prescindan de la utilización de luz UV para que puedan llevar a cabo las reacciones de degradación de contaminantes bajo radiación visible, además de disminuir la cantidad de catalizador utilizado^[160]. De tal manera que se pueda mejorar el proceso foto catalítico y mejorar las desventajas que presenta (dependencia de luz UV y utilización de grandes cantidades de reactivo).

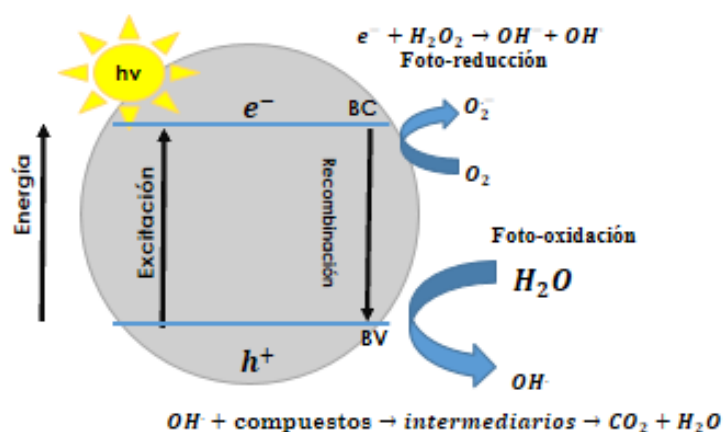
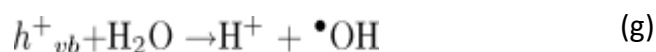
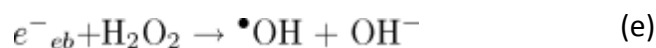
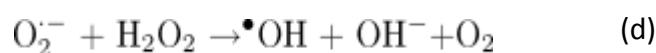
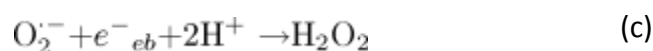
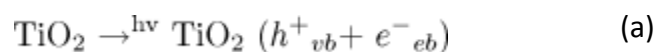


Figura 3.1. Representación del proceso foto-catalítico: por la absorción de un fotón por una partícula de TiO₂, un electrón (e⁻) es excitado a la banda de conducción. El O₂ adsorbido a la partícula es un aceptor de electrones, mientras que los contaminantes (donadores de electrones, D) son oxidados.

De tal forma, la reacción fotoquímica que involucra TiO₂ puede ser explicada por una serie de reacciones. El primer paso es la generación del hueco en la banda de valencia (h^+_{vb}) inducida por luz ($\lambda < 380$ nm) y un electrón (e^-_{cb}) en la banda de conducción. Éste electrón estará entonces disponible para la donación de electrones a especies que son adsorbidas a la superficie de TiO₂. El electrón e^-_{cb} reduce al oxígeno para producir el radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) y a su vez reduce al $O_2^{\bullet-}$ para producir H₂O₂. El $O_2^{\bullet-}$ puede

reaccionar con H_2O_2 para producir el radical hidroxilo. La reducción de H_2O_2 por e^-_{cb} puede generar así mismo el radical hidroxilo. El hueco en la banda de valencia h^+_{vb} abstrae electrones de las especies oxidables absorbidas y reacciona con la superficie de OH^- o H_2O para formar el radical hidroxilo. La recombinación de radicales hidroxilo también produce H_2O_2 (h) ^{[161], [162], [163]}.



Se ha reportado que las nano-partículas de dióxido de titanio tienen distintas propiedades químicas, reactividad catalítica y acidez superficial en comparación del TiO_2 a granel, debido a la diferencia en su área superficial la relación superficie-volumen en los materiales hechos a nano escala es mucho mayor. Enfocándose en el área superficial y sus características de adsorción, las nano partículas pueden incrementar en globalmente la eficiencia de los tratamientos de agua dirigidos a la oxidación de contaminantes.

3.4.2.3. Método de síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos

3.4.2.4. Síntesis empleando el método sol-gel

El método sol-gel proporciona una excelente homogeneidad química y la posibilidad de obtener estructuras estables únicas. Se ha empleado como una buena técnica para sintetizar óxidos metálicos, como por ejemplo para preparar el fotocatalizador de TiO_2 ,

ya que es un método amigable con el ambiente, además muestra ser versátil en la obtención de muchos materiales ^[164]. Cuando se utiliza el método sol-gel, la concentración de reactivo, la temperatura y el tipo de disolvente afectarán la calidad del producto final ^[165]. El método sol-gel utiliza una ruta hidrolítica que implica la hidrólisis inicial de los precursores y la posterior condensación continua entre los precursores hidrolizados para formar geles de óxidos, el tamaño de las nanopartículas y los niveles de dopaje puede controlarse fácilmente dependiendo de las condiciones de reacción tales como los solventes utilizados, pH, temperatura y la hidrólisis ^[166].

3.5. Medicamentos caducos y su alternativa de reúso

La industria farmacéutica produce miles de diferentes compuestos y su importancia para la economía mundial y la salud es incuestionable. Sin embargo, el aumento en la producción, prescripción y el uso de productos farmacéuticos tiene un costo ambiental, se contaminan los ecosistemas y estos desechos se encuentran cerca de regiones urbanizadas. Por lo tanto, la preocupación ambiental con respecto a la contaminación farmacéutica ha ido en aumento^[167].

La producción y el uso masivo de productos farmacéuticos aumentan la conciencia de su destino y sus efectos en los ecosistemas acuáticos, es decir, se han detectado más de 100 productos farmacéuticos en el ambiente acuático, originados principalmente por el riego de aguas residuales tratadas, la lixiviación de sitios de eliminación de desechos y tanques sépticos, así como de la eliminación de efluentes de plantas de tratamiento ^[168].

La fecha de vencimiento de los productos farmacéuticos designa la fecha en que el fabricante garantiza la seguridad de sus productos ^[4]. Una posible alternativa es el reúso de compuestos farmacéuticos expirados, en estudios previos han investigado el uso de medicamentos caducados como inhibidores de corrosión, ya que la corrosión inducida por microorganismos (MIC) se refiere a procesos de corrosión donde los microorganismos están involucrados en la degradación del material en condiciones con

alto o bajo contenido de oxígeno, o bien, reductoras de sulfato, productoras de ácido, oxidantes de hierro, reductoras de nitrato o reductoras de hierro ^[169].

Compuesto farmacéutico	Reutilización, reúso	Uso	Referencia
Etoricoxib caduco	Reúso	inhibidor de corrosión verde para acero al carbono en solución de H ₃ PO ₄ 0,5 M utilizando Métodos electroquímicos a 30 y 60 ° C. Etoricoxib demostró ser un inhibidor eficiente de la corrosión del acero al carbono. con una eficiencia del 80.627% a una concentración de inhibidor de 225 ppm a 30 ° C y 63.803% a 125 ppm y 60 ° C.	[169]
Antivenenos polivalentes caducos	Reúso	Neutralización de los antivenenos polivalentes caducados: una opción alternativa de coagulación sanguínea completa y de función plaquetaria.	[170]
Antivenenos polivalentes caducos	Reúso	Análisis mediante cromatografía de filtración en gel y la electroforesis en gel revelaron una degradación mínima de la proteína en los antivenenos liofilizados que habían expirado en 2 años	[171]
Levofloxacina caduca	Reutilización	Combinación de espectroscopia NIR como alternativa de método de análisis para identificar medicamentos caducos y puede ser factible para identificar tabletas expiradas y otras drogas similares	[4]
Tetraciclina caduca	Reúso	la base de tetraciclina expirada fue usada como electrodo mostrado que la capacidad de descarga específica inicial de 371.6 mAh/gy y su capacidad específica reversible fue de 304,1 mAh/g después de 200	H. Hou et al. Science of the Total Environment 630 (2018) 495–501

		ciclos.	
--	--	---------	--

3.5.1. Quimio-sensores y reúso en la Ingeniería Ambiental

La detección de especies iónicas o neutras a través de moléculas receptoras ha sido considerada como un tema interesante debido a intereses biológicos y ambientales.^[172] La unión de un receptor con una molécula huésped generalmente provoca que toda la unidad (complejo huésped-huésped) se comporte espectral o electroquímicamente diferente de los del resto individual (receptor o huésped) debido a los dramáticos cambios electrónicos durante sus interacciones. Por lo tanto, varios investigadores tienen la intención de aplicar este concepto para desarrollar sistemas de reconocimiento / detección molecular para el reconocimiento de cationes o aniones, o moléculas orgánicas neutras para intereses analíticos o biológicos^[173]

En este contexto, varios complejos metálicos luminiscentes se han considerado como quimio-sensor para una serie de analitos.^[174] y mostró una mayor estabilidad en comparación con los receptores orgánicos. Además, los complejos metálicos son fáciles de sufrir cambios estructurales durante la unión de aniones o moléculas neutras; en consecuencia, altera la transferencia de carga de metal a ligando (MLCT) o la transferencia de carga de ligando a metal (LMCT).

Además, la variación estructural de los complejos influye en las propiedades redox, espectrales, magnéticas, luminiscentes y catalíticas^[175] por lo tanto, pueden emplearse como sondas versátiles para el reconocimiento de aniones^[176]. Particularmente, los complejos de rutenio que exhiben propiedades fotofísicas interesantes, estabilidad mejorada (fotoestabilidad) y comportamiento electroquímico único han recibido gran atención debido a sus intensas transiciones MLCT. Se ha observado que las características anteriores de los complejos de rutenio pueden mejorar la selectividad del anión en el proceso de reconocimiento^[177]; por lo tanto, son ampliamente utilizados en el reconocimiento de aniones (AcO^- , CN^- , F^- y H_2PO_4^-)^[178].

Los antibióticos son uno de los grupos farmacéuticos más importantes ampliamente utilizados y el consumo mundial de antibióticos está en el intervalo de 100.000-200.000 Ton anualmente^[13] ^[14], resultando en una descarga continua en el ambiente^[32]. La persistencia de los antibióticos en el medio ambiente es uno de los problemas más grave debido a sus propiedades antimicrobianas porque los microorganismos en el ambiente mantienen los ecosistemas biológicos^[16]. Recientemente, se ha detectado diversos contaminantes orgánicos en los recursos hídricos^[17] en altas concentraciones de residuos de antibióticos en agua superficial, agua subterránea, agua potable, lodos y algunos otros medios ambientales^[18]. Se sabe que los antibióticos representan un arsenal de agentes químicos para combatir las infecciones bacterianas, y su liberación de las industrias farmacéuticas en los sistemas acuáticos causa problemas ambientales (aguas residuales farmacéuticas: 28.000-31.000 µg/L, hospitales > 10 µg/L ^[19]). La captación celular de antibióticos aumentará inevitablemente el riesgo de muerte microbiana, alteración ecológica, amplificación de los genes de resistencia a los antibióticos e incluso la creación de "superbacterias" ^[20]. Por lo tanto, la degradación de los antibióticos en el agua potable/aguas residuales o su reutilización para diferentes aplicaciones es un impacto crucial para la protección del medio ambiente.

Las tetraciclinas (TC), son el segundo grupo antibiótico más frecuente tanto en la producción y el uso en todo el mundo según un informe del Instituto de Salud Animal, en la Unión Europea, alrededor de 4990 toneladas de tetraciclinas se utilizaron en la alimentación animal en 2007^[21], han sido detectadas en aguas superficiales, agua subterránea e incluso agua potable^[22]. Las tetraciclinas, entre los antibióticos más comunes, se clasifican como microcontaminantes y contaminantes emergentes, ya que su acumulación en el ambiente puede inducir efectos a largo plazo como disruptores endocrinos, puede inducir el intercambio genético^[23], la resistencia de las bacterias a los antibióticos, y la toxicidad en los organismos vivos^[24], para la salud humana.

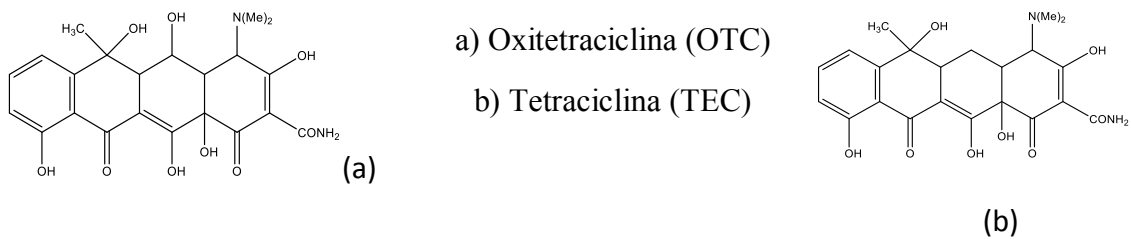


Figura 3.2. Estructuras de los contaminantes (antibióticos) que se estudiarán en la presente investigación

Así, los investigadores exploran varias posibilidades para mejorar la eficiencia fotocatalítica, principalmente la reducción de la recombinación electrón-agujero; Por ejemplo, el dopaje de TiO₂ con metales de transición (Au, Pt, Ag y Cu) aumenta la eficiencia de su rendimiento foto-catalítico^[25], ya que sus propiedades foto-físicas y electrónicas son mejores para la catálisis compatible con la luz visible que con el ZnO solo ^[26] Ya que los parámetros tales como la separación de cargas disminuyen con la brecha de banda y la reducción de la velocidad de recombinación de pares de electrones-agujeros se mejoran significativamente.

En la literatura, varios estudios se han centrado en Ag-TiO₂ como foto catalizador para la oxidación de contaminantes en presencia de luz UV ^[179]; por ejemplo, se utilizó Au / TiO₂ para la degradación de las siguientes moléculas en presencia de energía UV: naranja de metilo ^[180], azul de metileno^[181], rojo ácido 1^[182], rojo ácido G^[181b], naranja 16^[183], tartrazina, metil tert-butil eter (MTBE)^[184], sulfodamina-B^[179], fenol^[185], 4-clorofenol^[184a, 186], 2,6-di-tert-butil fenol ^[187], 2,3,6-trimetilfenol^[187]. Los estudios anteriores establecen que los AuNPs soportados mejoran las actividades fotocatalíticas cuando los AuNP almacenan electrones y actúan como sumidero para los procesos de transferencia de carga interfacial ^[188].

Sin embargo, no hay un informe sobre la oxidación de los antibióticos por Ag-TiO₂ en la luz visible y, además, el impacto de la relación Ag en el TiO₂ que influye en la fotoeficiencia, específicamente en la degradación de los antibióticos es la característica más destacada de este proyecto. Dado que los AgNPs muestran la banda de plasmón de superficie (SPB) en la región visible debido a la excitación colectiva de los electrones

confinados en los NP metálicos ^[27], la inyección de electrones en la banda de conducción de TiO₂ se espera que aumente la absorción visible ^[28]; además, la transferencia de electrones de Ag-NPs a TiO₂ se espera que sea muy rápido ^[29].

Debido a una disminución en la energía de intervalo de banda de TiO₂ por Ag, resultando en eficaces propiedades foto-catalíticas ^[30] debido a sus efectos sinérgicos. De este modo, los NP de Ag de metal noble se eligen para la deposición superficial sobre TiO₂ para aumentar la separación de carga y para reducir la velocidad de recombinación de los pares de electrones-agujeros y también para reducir el intervalo de banda de dióxido de titanio ^[31]. Así, el presente trabajo aborda la oxidación de diferentes antibióticos (oxitetraciclina y tetraciclina) y su análisis comparativo mediante el uso de TiO₂ nano-híbrido con deposición bimetalica de Ag-AuNPs; Se analizará la influencia del Ag o Au y su composición en TiO₂ en la oxidación de antibióticos bajo UV y luz visible. Se determinó la ley de velocidad para la oxidación de antibióticos junto con los efectos del disolvente y la influencia del pH en el medio.

Capítulo 4. Metodología

A continuación se presenta a detalle las técnicas experimentales y los métodos instrumentales, los equipos empleados para preparar, así como para la caracterización de los materiales de dióxido de titanio (TiO₂) y sus dopajes correspondientes. Además de los quimio-sensores preparados en este trabajo de investigación.

4.1. Materiales

En la Tabla 4.1., se muestran los reactivos analíticos empleados en la presente investigación, los reactivos químicos empleados fueron comprados en Sigma Aldrich y se utilizaron sin purificación adicional. Las cepas bacterianas se obtuvieron del Strain Bank (WFCC/WDCM-100), Facultad de Química, UNAM para el cultivo de células, y se mantuvieron en agar tróptica-cisteína (ATC). El medio de agar tróptico de cisteína (CTA, BIOXON) se empleó para mantener cultivos celulares y Müller Hinton (DIBICO) para la mezcla de dilución de inóculo.

Tabla 4.1. Reactivos analíticos empleados en la presente investigación y su clasificación pictográfica de acuerdo al sistema globalmente armonizado (SGA)























Reactivo	Formula química	CAS	Pictograma
Nitrato de aluminio nonahidratado	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	7784-27-2	
Nitrato de bario	Ba(NO ₃) ₂	10022-31-8	
Nitrato de calcio tetrahidratado	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	233-332-1	
Nitrato de cadmio tetrahidratado	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	10022-68-1	
Nitrato de cobre (II)	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	10031-43-3	
Nitrato de cromo(III) nonahidratado	CrN3O9·9H2O	7789-02-8	
Nitrato de estroncio	Sr(NO ₃) ₂	10042-76-9	

Tabla 4.1. Reactivos analíticos empleados en la presente investigación y su clasificación pictográfica de acuerdo al sistema globalmente armonizado (SGA) (Continuación)

Reactivo	Formula química	CAS	Pictograma
Nitrato de magnesio hexahidratado ACS reagent 99%	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	13446-18-9	No es sustancia peligrosa
Nitrato de manganeso (II) hidratado 99.98%	$Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$	15710-66-4	
Nitrato de níquel (II) hexahidratado	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	13478-00-7	
Nitrato de plata ACS 99.9+%	$AgNO_3$	7761-88-8	
Nitrato de potasio	KNO_3	7757-79-1	
Nitrato de samario (III) hexahidrato	$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	13759-83-6	
Nitrato de sodio	$NaNO_3$	7631-99-4	
Nitrato de hierro (III) nonahidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	7782-61-8	
Nitrato de zinc hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	10196-18-6	
Etilendiamina	$NH_2CH_2CH_2NH_2$	107-15-3	
Alcohol isopropílico (2-propanol)	$(CH_3)_2CHOH$	67-63-0	
Ácido cloroaúrico	$HAuCl_4$	27988-77-8	
Isopropóxido de titanio (IV)	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	546-68-9	
Metanol	CH_3OH	67-56-1	
Clorhidrato de tetraciclina	$C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl$	64-75-5	
Clorhidrato de oxitetraciclina	$C_{22}H_{24}N_2O_9 \cdot HCl$	2058-46-0	

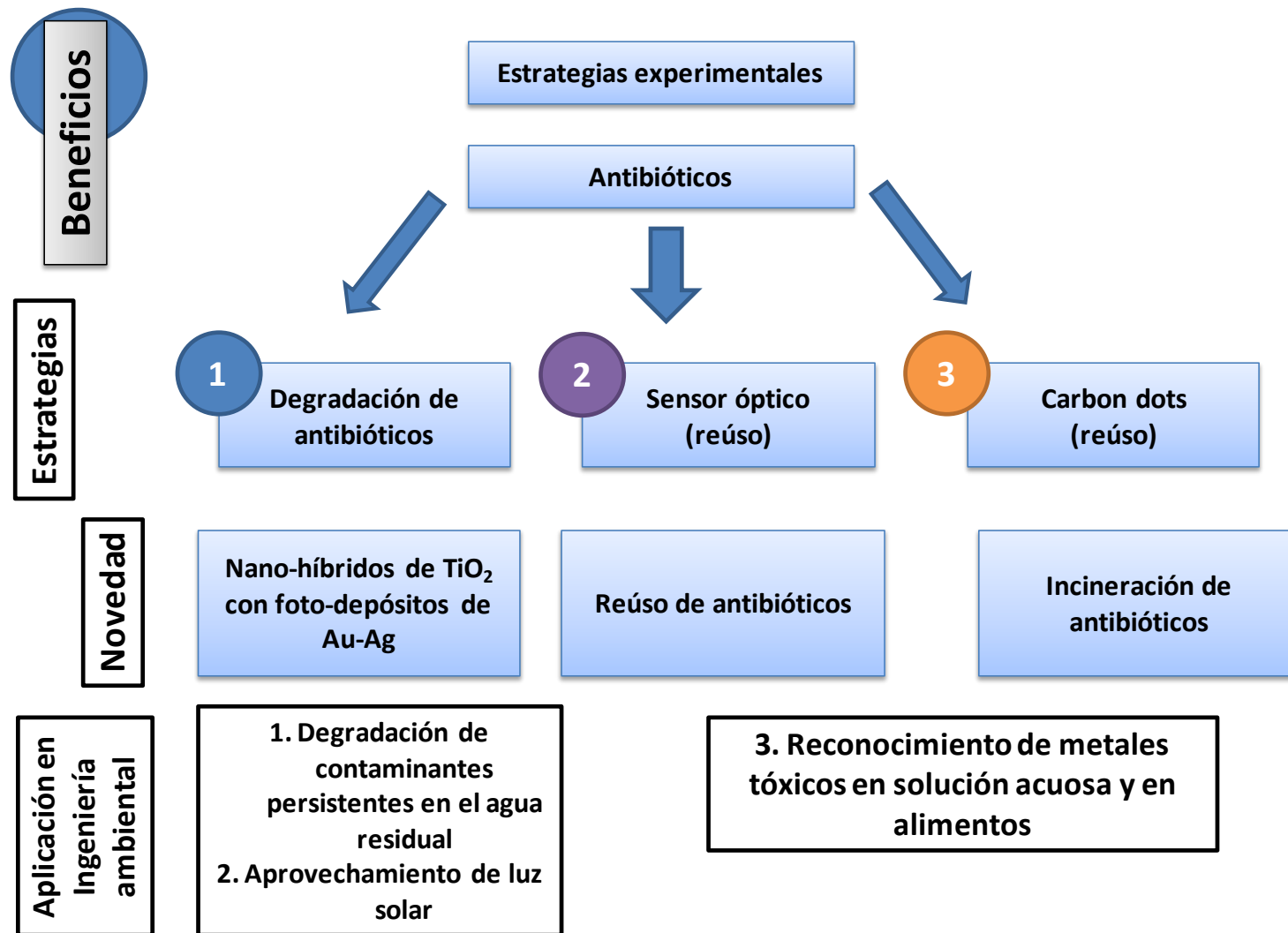


Figura 4.1. Propuesta estratégica en este trabajo de investigación

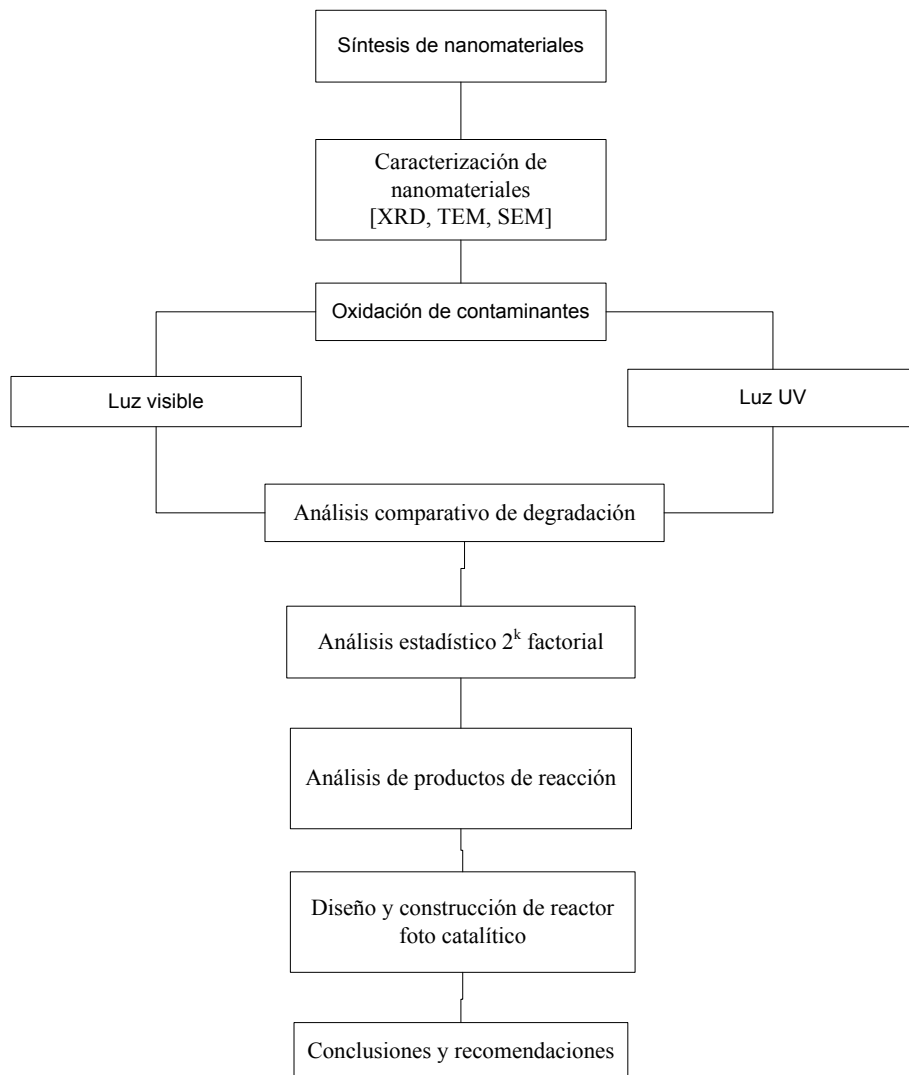


Figura 4.2. Procedimiento experimental de oxidación y degradación de contaminantes (antibióticos)

4.2. Métodos

4.2.1. Síntesis de nanopartículas de TiO₂ empleando el método sol-gel

Se utilizó para la síntesis de nanopartículas, el método sol-gel, técnica sencilla y eficiente para la formación de nano materiales con gran área superficial y un tamaño de partícula adecuado. Se procedió a la hidrólisis del alcóxido de titanio bajo un pH ácido con agitación vigorosa, posteriormente, la sal metálica fue disuelta en esta mezcla donde la reducción del metal se llevó a cabo por la adición con boro hidruro de sodio o citrato de sodio. Una vez que el metal co-precipito con el TiO₂, se eliminó el disolvente en una estufa a 80°C y finalmente se calcinaron las muestras a 450°C con un flujo de aire para obtener una adecuada cristalización^[189].

El método sol-gel se usó para preparar el fotocatalizador de TiO₂. 80 mL de alcohol etílico y 40 ml de titanato de tetrabutilo se mezclaron a temperatura ambiente. Se mezclaron 60 mL de alcohol etílico, 4 mL de ácido acético concentrado y 10 mL de agua desionizada para formar la solución B. Bajo agitación magnética, la solución B se goteó lentamente en la solución A hasta que la solución alcanzó un estado de gel. Luego, el gel se secó a 25 °C durante 24 h para formar un gel seco. Luego se molió el gel y se llevó a calcar a cierta temperatura en un horno de mufla. Los fotocatalizadores compuestos de TiO₂-Au y TiO₂-Ag se prepararon usando un procedimiento similar. Luego, se sintetizaron los fotocatalizadores compuestos con diferentes contenidos de dopaje de elementos

4.2.2. Fotodeposición bimetalica en los nanohíbridos con Au y Ag

En resumen, para la preparación de nanopartículas de TiO₂ co-dopadas con Au, Ag por el método sol-gel, se mezclaron 12 mL de isopropóxido de titanio (Ti(OC₃H₇)₄) bajo agitación vigorosa, durante 5 minutos y luego se añadieron 10 mL de agua desionizada. La solución se hidrolizó bajo una mezcla vigorosa a temperatura ambiente durante 45 minutos, seguido de un tratamiento térmico de 24 horas a 80 °C en un matraz Erlenmeyer cerrado. El precipitado obtenido se separó por centrifugación, se lavó con etanol y luego se secó a 80 ° C durante 8 h. El polvo preparado se calcinó a 450 °C durante 2 h como se menciona en la literatura

El fotodeposito de Au-Ag NPs sobre TiO_2 , se llevó a cabo en un soporte de TiO_2 que se preparó con un decorado de Au o Ag o con los dos metales nobles juntos (Au-Ag). El TiO_2 se suspendió en agua desionizada y después se añadió AgNO_3 o HAuCl_4 ^[190]

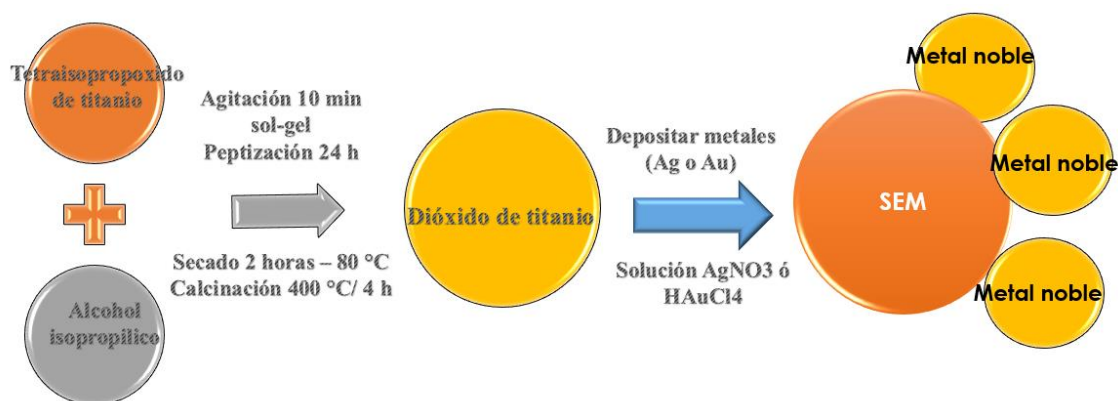


Figura 4.2. Propuesta general en esta investigación para la síntesis de nanopartículas de TiO_2 con metales nobles

4.3.3. Síntesis de carbón dots derivados de la tetraciclina

Los puntos de carbono se sintetizaron a partir de tetraciclina (CD) utilizando el método hidrotérmico a $120\text{ }^\circ\text{C}$ como se informó en otros lugares ^[191]. TC y etilendiamina se disolvieron en agua (20 mL), y la mezcla se agitó durante 30 minutos, y se sometió a un proceso hidrotérmico usando un autoclave durante 3 h. Después del calentamiento térmico, la solución se centrifugó a 8000 rpm para eliminar todas las partículas sedimentadas. La etilendiamina se une al CDsTC para mejorar las propiedades de la fotoluminiscencia al agregar un $-\text{NH}_2$ como grupo funcional en la superficie de los puntos. (Figura 2).

4.3.4. Detección de cationes (metales) y aniones con quimio-sensores orgánicos en solución acuosa

Para cuantificar la cantidad de cationes (metales) y aniones con ligandos en solución acuosa se preparó un ligando (L_1), mediante el procedimiento reportado en la literatura. Se añadió etilendiamina (0,60 g, 1,0 mM) disuelto en EtOH (8,0 mL) gota a gota a salicilaldehído (0,24 g, 2,0 mM) disuelto en EtOH (12 mL). La mezcla resultante

se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas bajo atmósfera de nitrógeno, después de lo cual la solución se mantuvo a 4 ° C durante 24 horas.

4.3.4.1. Estudios de reconocimiento de aniones con quimio-sensores orgánicos

Para los experimentos de reconocimiento se realizaron pruebas de unión a aniones, estudios de unión competitiva (inferencia) y estudios de valoración. Los estudios de titulación con los quimio-sensores orgánicos se realizaron mediante la adición continua de la sal de acetato a un matraz volumétrico de 10 mL que contiene una solución estándar del receptor. Todos los experimentos se llevaron a cabo por triplicado a temperatura ambiente. Para el análisis de unión de aniones, a una solución estándar del compuesto sintetizado como se reporta en la literatura $[\text{RuL}_1(\text{H}_2\text{O})(\text{PPh}_3)]^+$ en $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (90:10%; v/v). La capacidad de detección o sensibilidad de $[\text{RuL}_1(\text{H}_2\text{O})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ como receptor para aniones acetato se estudió en un medio competitivo que contiene el receptor (0.1 mmol), acetato (0.1 mM) y un anión adicional a la misma concentración.

Antes de realizar la degradación de la tetraciclina mediante los fotocatalizadores, se analizaron las propiedades fisicoquímicas y electrónicas de los materiales en estudio empleando procedimientos computacionales.

4.3.5. Procedimiento computacional

Se realizaron cálculos empleando la teoría funcional de la densidad (por sus siglas en inglés, *Density Functional Theory*, DFT) para los quimio-sensores, así como para la tetraciclina, TiO_2 y sus dopajes y se empleó la base B3LYP y el funcional DGDZVP con lo cual los datos se usaron como entrada para la optimización geométrica. Los cálculos permitieron determinar las energías de los orbitales moleculares fronterizos y la distribución de la carga en las estructuras.

4.3.6. Métodos de caracterización para los nano-híbridos de TiO₂-Au/Ag

4.3.6.1. Análisis por difracción de rayos-X (XRD)

Empleando un difractómetro SHIMADZU-XRD 6000 radiación de CuK α (40 kV/ 30 mA) con incrementos de paso de barrido de 0.02° y con tiempo de acumulación de 1 s/paso, 2 θ entre 20 y 80°, para el establecimiento de la composición de fase y parámetros estructurales. Los parámetros para definir la posición, la magnitud, la forma y la anchura integral o ancho completo a la mitad del máximo perfil (FWHM) de los picos individuales se obtuvieron utilizando el ajuste de patrón y el análisis de perfil de un programa de cálculo propio. El tamaño del cristalito se calculó utilizando la fórmula de Scherrer.

4.3.6.2. Fisorción de nitrógeno mediante el método Brunnauer-Emmett-Teller (BET)

Las áreas de superficie de los sólidos se determinaron a partir de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas a temperatura de nitrógeno líquido en un instrumento Micromeritics ASAP-2010, utilizando el método Brunnauer-Emmett-Teller (BET). Todas las muestras se desgasificaron a 0,1 Pa a 120°C antes de la medición.

4.3.6.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM) con detector de espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS)

Las micrografías de SEM se realizaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6300 equipado con un detector de espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS) a una tensión de aceleración de 20keV con una resolución de 65eV. La distribución de un elemento químico ($10 < z < 92$) en la zona de la muestra observada, para ello se hizo un barrido sobre el área seleccionando los rayos X emitidos de la energía correspondiente al elemento a analizar.

4.3.6.4. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La microestructura de las muestras se estudió utilizando un microscopio electrónico de transmisión (TEM, JEOL, 2010, 200 kV) con micro-analizador de EDS. La TEM, ha sido una técnica principal para la visualización de puntos de carbono, proporcionando información importante sobre la morfología de las partículas, la distribución del tamaño y la organización cristalina. Se han aplicado experimentos TEM de alta resolución (HRTEM) para confirmar la periodicidad del núcleo gráfico, lo que refleja su naturaleza cristalina. Las imágenes se obtuvieron usando un microscopio Philips CM-10 y se colocaron sobre rejillas de cobre con carbón de 3 mm.

4.3.6.5. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS, K Alpha Thermo-Fisher Scientific Instruments) con una presión de cámara de 10^{-9} mBar, equipada con una fuente de rayos X Al ka (1486.6 eV) se empleó para analizar el estado de oxidación de elementos en $\text{TiO}_2\text{-Ag-Au}$, $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ y $\text{TiO}_2\text{-Au}$ (así como en Au, Ag y TiO_2), y los espectros de exploración de exploración (160 eV) y los espectros de alta resolución (40 eV) se utilizaron para dilucidar la presencia de los componentes y sus estados de oxidación.

Con el fin de reutilizar el micro-contaminante y de ser posible, tener otra segunda aplicación de interés. Se estudió la estabilidad, la capacidad de interacción con otros iones metálicos y el interés biológico, también se considera como una estrategia para la eliminación y remoción de antibióticos en los sistemas acuosos y mejorar el tratamiento de las aguas residuales con el objetivo de promover de mejorar la calidad de agua.

4.3.7. Reúso de antibióticos y aplicación

4.3.7.1. Análisis de reconocimiento de tetraciclina con diferentes cationes

El antibiótico, tetraciclina, (denotado como TC, en este trabajo de investigación) ha sido explorado como quimio-sensor para el reconocimiento de cationes como se indica en el procedimiento informado ^[192]: Primero, se emplearon pruebas de unión de iones metálicos, seguido de un análisis de interferencia de otros cationes en medio competitivo (prueba de unión competitiva), así como la valoración Invitado-anfitrión. En el estudio de unión de metales, brevemente, un conjunto de diferentes cationes (Cd^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Al^{3+} , Sm^{3+} , Ag^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} and Mn^{2+}) en forma de nitratos (100 mM) se añadió a una solución de TC (2,0 mL, 0.1 mM) disuelta en $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$ (80:20 %, v/v). Aunque hemos probado diferentes combinaciones de mezcla de solventes para el reconocimiento de iones metálicos por TC, solo para esta proporción de mezcla de solventes $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$ (80:20%, v/v), se observó una clara distinción de detección de Al^{3+} por TC. La mezcla de la solución se agitó antes de registrar los espectros de fluorescencia para observar si TC tiene la capacidad de cambiar el comportamiento espectral. Para la consistencia de los resultados, todos los experimentos se realizaron por triplicado a temperatura ambiente.

En el siguiente paso, en el estudio de interferencia (análisis de unión competitiva), durante la detección de catión específico, se estudió la interferencia de otro catión coexistente que podría modificar la intensidad de la fluorescencia generada por la mezcla [TC con Al^{3+}], es decir, la sensibilidad del receptor TC (0,1 mmol) para el reconocimiento de Al^{3+} (0,1 mM) se analizó en un medio competitivo. Finalmente, en el estudio de titulación, típicamente, para cada adición posterior de nitrato de aluminio (10 μL , 0.0 to 0.025 M) a TC (2.0 mL, 0.1 mmol), se midió la intensidad espectral, y luego se representó gráficamente contra la concentración de iones de aluminio (Al^{3+}). En el análisis de estequiometría, la unión de TC con Al^{3+} también se determinó mediante el método de Job ^[193]; se preparó un conjunto de soluciones que contenían una concentración total constante de receptor con ion huésped de tal

manera que las soluciones tuvieran diferentes proporciones de TC y Al^{3+} . En la gráfica, para TC, la intensidad máxima que corresponde a la concentración de catión se ha asignado a la relación estequiométrica para $[\text{TC}-\text{Al}^{3+}]$.

4.3.7.2. Detección de Al^{3+} en productos lácteos

Se emplearon muestras de leche (marca Alpura^(R)) de la industria láctea, en un supermercado de la ciudad de México, y se trataron con HNO_3 y H_2SO_4 para eliminar restos lipídicos, luego se separaron por filtración del precipitado y se almacenaron a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ para el estudio. A la solución del filtrado (25 mL del sobrenadante), se añadió una solución 100 mmol de Al^{3+} , seguido de TC (100 mmol), de modo que la relación de aluminio a TC fue 1:1. Se registró la intensidad de fluorescencia para la solución de la mezcla resultante. De manera similar, para cada adición de TC (10 μL) a la solución de leche (2.0 mL), se midió la intensidad de fluorescencia hasta alcanzar la intensidad máxima.

4.3.7.3. Microscopía de escaneo láser confocal en células

Se prepararon inóculos de levadura en soluciones acuosas y muestras de leche: ambas cepas de levadura (*Saccharomyces cerevisiae* o *Debaryomyces spp*) se cultivaron por separado en caldo Mueller-Hinton a $25\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. Cada suspensión se preparó agregando células al agua peptonizada (0.7% de NaCl y 0,1% de peptona en 1000 mL de H_2O). Se prepararon cuatro soluciones por separado:

- 1) Blanco: la suspensión celular (1,0 mL) se vertió en 1,0 mL de agua;
- 2) TC (1000 μL , 100 μM) en 1,0 mL de células;
- 3) La solución de Al^{3+} (100 μL , 100 mM) mezclada con 1,0 mL de células;
- 4) Solución de la mezcla de TC (1000 μL , 100 μM) y Al^{3+} (100 μL , 100 mM) con 1,0 ml de suspensión de células.

Entonces, todos los tubos contenían suspensiones celulares de levadura (1000 μL). Para cada solución, el volumen total fue de 2,0 mL.

De la misma manera como se indica en procedimiento anterior, se prepararon soluciones pero usando leche tratada, es decir:

- 1) Suspensiones de células (1.0 mL) que contienen leche (blanco);
- 2) TC (1000 μL , 100 μM) junto con suspensiones de células y leche;
- 3) Leche tratada que tiene Al^{3+} (100 μL , 100 mM) y células;
- 4) Leche tratada que tiene TC (1000 μL , 100 μM) y Al^{3+} (100 μL , 100 mM) junto con las células.

Por lo tanto, cada solución (100 μL) mencionada anteriormente se tomó para estudios de microscopía confocal láser, y todos los experimentos se realizaron por triplicado para mantener la consistencia.

4.3.7.4. Reconocimiento de Al^{3+} empleando la tetraciclina como quimio-sensor en células

El reconocimiento de Al^{3+} se realizó mediante la adición de la tetraciclina en muestras de levadura (*Saccharomyces cerevisiae* o *Debaryomyces spp*). Para estos estudios biológicos, se utilizó agar Muller-Hinton como medio de crecimiento y peptona de carne y glucosa como factores de crecimiento complementarios.

Las imágenes de las células se tomaron empleando un microscopio confocal de fluorescencia de escaneo láser (Leica Microsystems-TCS SP5, Wetzlar-Alemania) con un láser de diodo azul de 50 mW y excitación a 405 nm. La velocidad de escaneo láser fue aproximadamente 400 Hz y la absorción en fluorescencia sobre el tejido biológico se registró en un intervalo de 450 a 550 nm.

4.3.8. Preparación de cultivos celulares (*Saccharomyces cerevisiae* o *Debaryomyces spp*)

Para la preparación de cepas de *Saccharomyces cerevisiae* se siguió el método reportado (García-Gutiérrez, Huerta-Aguilar et al.2017). Para las cepas de *Debaryomyces spp*: se realizó una adaptación del método reportado en la literatura previamente mencionado. A continuación se menciona el procedimiento evaluado en este trabajo de investigación:

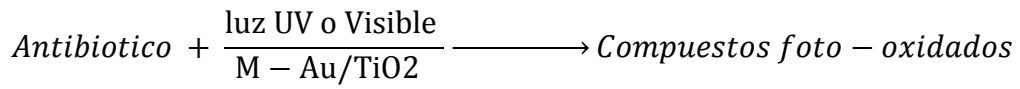
a) Primero, las células aisladas (0,5 g) se vertieron en agua destilada (5,0 mL) con sacarosa (50 mg/mL) y se dejó crecer durante dos horas antes de la dispersión de muestras de cultivo (250,0 µL) en placas de Petri en las que estaba presente la mezcla de agar Muller Hinton, peptona y glucosa (1,0% p / v cada uno).

En el estudio específico, se añadió una solución del antibiótico (tetraciclina, TC) (5.0 mM) y se preparó en una mezcla de solventes (H₂O:MeOH, 80:20 %v/v) al cultivo y luego se monitoreó el rendimiento de las células mediante microscopía de fluorescencia. A las placas de Petri como medio de crecimiento, se añadió el antibiótico TC (250 µL), y luego se homogeneizó durante 10 minutos para difundir completamente en agar. Por último, las células de levadura se transfirieron de los tubos de ensayo a placas de Petri para cultivo, y se incubaron durante 24 horas a 30°C.

De manera similar, las células de *Debaryomyces spp.*, también se cultivaron como se mencionó anteriormente, específicamente para este medio se añadió 0,3% de cloruro de sodio y 0,3% de dextrosa y se mantuvo a 4 ° C en caldo Mueller-Hinton.

4.3.9. Foto-oxidación de los antibióticos por materiales diferentes nano-híbridos

La foto-eficiencia de los materiales se probará en el visible y UV se enciende para la oxidación de antibióticos (tetraciclina) como sigue:



M= metales transiciones o metales nobles

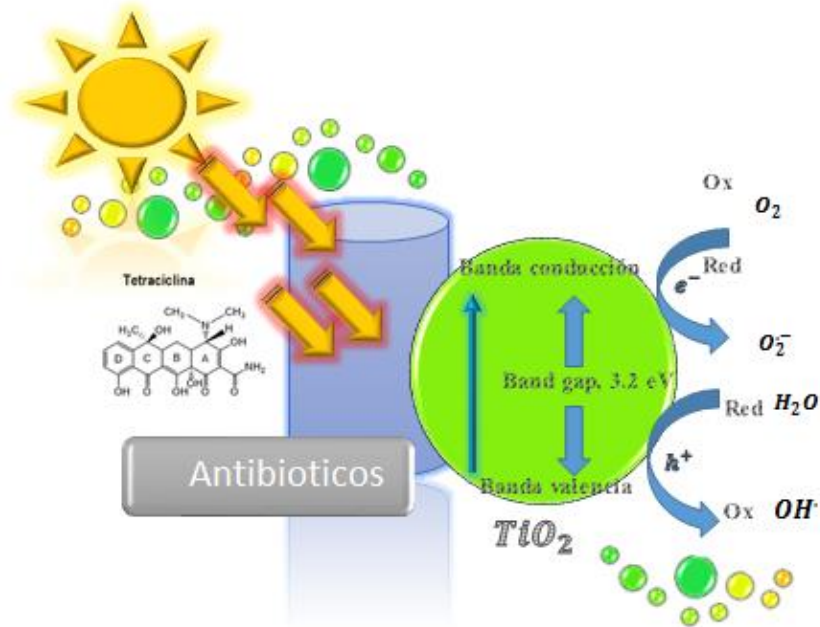
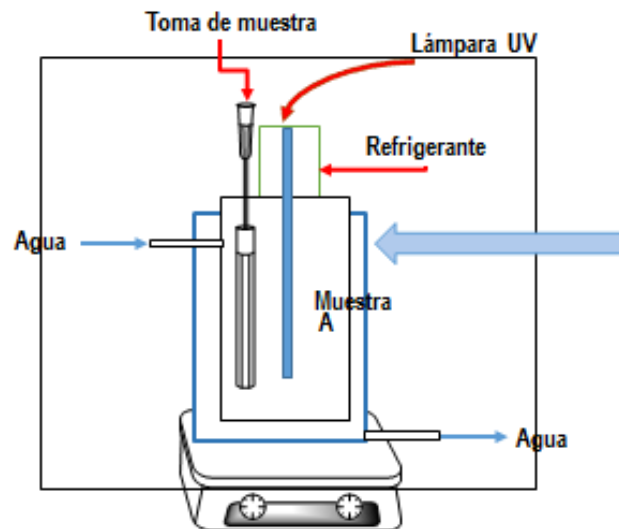


Figura 4.3. Degradación de contaminantes en una propuesta de fotoreactor



Tomada de Huo y col,
2014. Adaptado por autor

Figura 4.4. Reactor foto-catalítico propuesto para la degradación de contaminantes antibióticos en agua por medio de catalizadores de TiO_2 modificados

Una vez que se llevó a cabo la oxidación de los contaminantes (Figura 4.4), se analizaran los productos de reacción utilizando cromatografía líquida (HPLC) y espectrometría de masas (GC-MS) para proponer el método de degradación más eficiente.

Tabla 4.2. Factores y niveles en el diseño experimental para la degradación de antibióticos

Factores	Niveles
Antibiótico	1
Nano catalizadores de Au-Ag/TiO₂	3
Tipo de irradiación (Luz UV o solar)	2

$$y_{ijkl} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k + (\alpha\beta)_{ij} + (\alpha\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\alpha\beta\gamma)_{ijk} + (\varepsilon)_{ijkl}$$

Donde;

Tabla 4.3. Efecto de los factores y niveles en el diseño experimental para la degradación de antibióticos

Variable	Significado
μ	Es el porcentaje de degradabilidad
α_i	Es el efecto del i-ésimo nivel del factor de los antibiótico (i=1)
β_j	Es el efecto del j-ésimo nivel del factor nanocatalizador (j=2)
γ_k	Es el efecto del k-ésimo nivel del factor tipo de irradiación (k=2, luz UV y solar)
$(\alpha\beta)_{ij}$	Es el efecto de interacción entre los niveles i y j de los factores del antibiótico y el nanocatalizador
$(\alpha\gamma)_{ik}$	Es el efecto de interacción entre los niveles i y k de los factores del antibiótico y tipo de irradiación
$(\beta\gamma)_{jk}$	Es el efecto de interacción entre los niveles j y k de los factores nanocatalizador y tipo de irradiación
$(\alpha\beta\gamma)_{ijk}$	Es el efecto de interacción entre los niveles i, j y k de los factores antibiótico, nanocatalizador y tipo de irradiación
$(\varepsilon)_{ijkl}$	Es el i-ésimo término de error aleatorio

y_{ijkl} Es la i -ésima observación del porcentaje de degradabilidad observado en los niveles i , j y k de los factores antibióticos, nanocatalizador y tipo de irradiación

Capítulo 5. Resultados y discusión

A continuación se presentan los resultados obtenidos de esta investigación experimental. Se encuentran derivados de la siguiente forma:

En los incisos 5.1., al 5.6., se presentan las técnicas de análisis químico de caracterización microscópicas y ópticas empleadas en los nanohíbridos de TiO_2 fotodepositados con oro (Au) y plata (Ag), como lo son difracción de rayos X de alto ángulo (HDRX), se empleó la microscopía electrónica de barrido de bajo vacío MEB-BV (SEM-LV, por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscope-Low Vacuum*) y la microscopía de transmisión electrónica (TEM) de alta resolución (HR-TEM) de espectroscopía de infrarrojo (IR) y análisis elemental (AE).

5.1. Difracción de rayos X de los nanohíbridos de TiO_2 con Au y Ag

El método sol-gel se utilizó en la presente investigación para sintetizar los fotocatalizadores compuestos de TiO_2 a diferentes temperaturas mediante un método reportado en la literatura ^[194], La Figura 5.1, se muestran los patrones de XRD, de dióxido de titanio (TiO_2) que fueron sintetizados a diferentes temperaturas (300, 400, 500 y 600 °C), y corresponden con la fase anatasa (tarjeta JCPDS No. 96-900-9087) de dióxido de titanio (TiO_2) y sus valores de 2θ (ángulos) son 25.8-25.3, 37.80-38.6, 48-48.05, 53.89-53.9, 55-55.06 y 62.7° ^[190], ^[148] corresponden a los planos cristalinos de los índices de Miller (101), (112), (200), (105), (211), (204), (220), (215) y (303) respectivamente ^[146, 195].

Además de los picos de anatasa, corresponden a los valores de 2θ (ángulos) y son los siguientes 30.1, 34.8 43.7 56.8 y 59.5, que corresponden a los planos cristalinos de los índices de Miller (220), (311), (400), (511), y (440) ^[196]. Estas observaciones coinciden con los datos del Comité Conjunto sobre el Estándar de Difracción de Polvo (JCPDS)

(JCPDS 21-1272 para la anatasa, que mostró una ampliación en los picos de difracción para TiO₂-Au, en comparación con las NPs de TiO₂ como soporte ^[197].

Las constantes de las redes cristalinas se calcularon mediante la ecuación de Debye-Scherrer para las fases cristalinas de anatasa y rutilo en el óxido metálico de TiO₂, y sus respectivos dopajes, TiO₂@Au, TiO₂@Ag y TiO₂@Au-Ag.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

De la ecuación anterior se puede denotar como:

D = Tamaño del cristal,

K = Factor de forma del cristal y su valor es de 1.0,

λ = es la longitud de onda de la radiación ultravioleta, 0.154 nm,

β –Ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra

θ - Ángulo de reflexión.

La ampliación de línea de los picos de difracción es una indicación de que las partículas sintetizadas están en el rango de 10 a 18.0 nm. Es importante indicar que el tamaño de los cristales aumenta en la concentración de dopaje y, cuando se compara con el TiO₂ puro, se encontró que el dopaje de Ag disminuye el tamaño del cristalito de TiO₂.

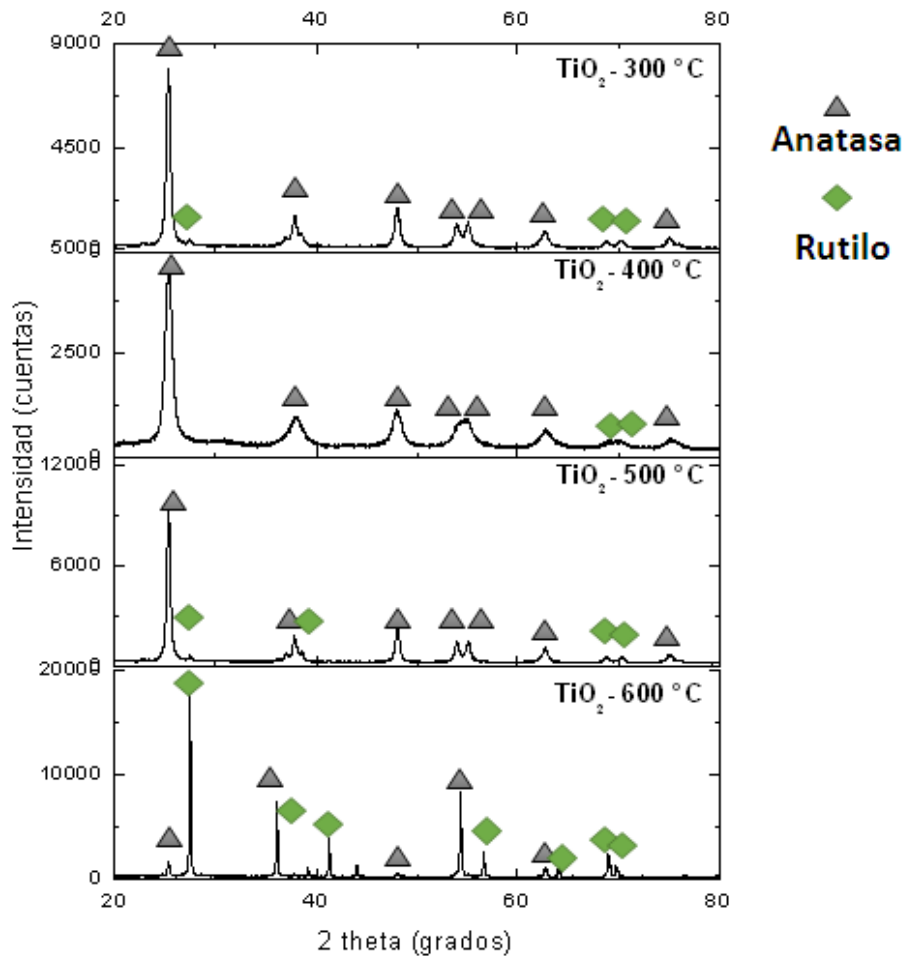


Figura 5.1. Análisis de difracción de rayos X para el fotocatalizador de TiO₂ sometido a diferentes temperaturas de calcinación

Cuando la temperatura de calcinación es igual a 300 °C, hay presencia de picos de difracción en el espectro, existe anatasa principalmente como una fase cristalina con picos poco pronunciados de la fase cristalina de rutilo en las muestras de TiO₂. Cuando la temperatura comienza a aumentar aproximadamente a 400 °C, se observa que los picos de difracción característicos de la fase de anatasa son mayores, aún hay presencia de rutilo cuando existen cambios de temperatura hay cambios en las fases cristalinas ^[198].

En la literatura se reporta que alrededor de 500 °C (Primo y col., 2012), inician un cambio de fase de la anatasa a rutilo que se ha transformado de estructura amorfa a en brookita en el espectro de dióxido de titanio (TiO₂), a temperaturas mucho más

altas (como lo son 600 °C), también aumenta el tamaño de partícula, obteniéndose nanopartículas de tamaños entre 80 y 100 nm.

Según los resultados del análisis XRD, a medida que aumenta la temperatura, la intensidad de difracción de los picos aumenta significativamente, lo que indica que la cristalinidad de TiO₂ aumenta gradualmente. Por otra parte, el tamaño promedio de los cristales en las muestras de esta investigación para los nanomateriales de TiO₂, TiO₂@Au, TiO₂@Ag y TiO₂@Au-Ag fueron calculados empleando la ecuación de Debye-Scherrer y están resumidos en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Tamaño de partícula calculado para algunos catalizadores preparados en esta investigación usando la ecuación de Debye- Scherrer

Material	Tamaño de partícula (nm)
TiO₂	19.54
TiO₂@Au	25.10
TiO₂@Ag	27.22
TiO₂@Au-Ag (50:50)	30.50

El tamaño calculado de las partículas de TiO₂@Au y TiO₂@Ag oscilan entre 25.10 y 27.22nm, respectivamente mostrando que las partículas están conformadas uniformemente con Ag y Au e indica que los tamaños de cristales tienden a agrandarse debido al mayor tamaño de los átomos de Au en comparación con el Ag en cambio la tendencia se mantiene similar con el material de TiO₂@Au-Ag, cuyo tamaño reportado es 30.50nm. Sin embargo, el tamaño de los granos de los cristales del catalizador puro de dióxido de titanio (TiO₂) mostró tener tamaños menores que los materiales con sus respectivos dopajes.

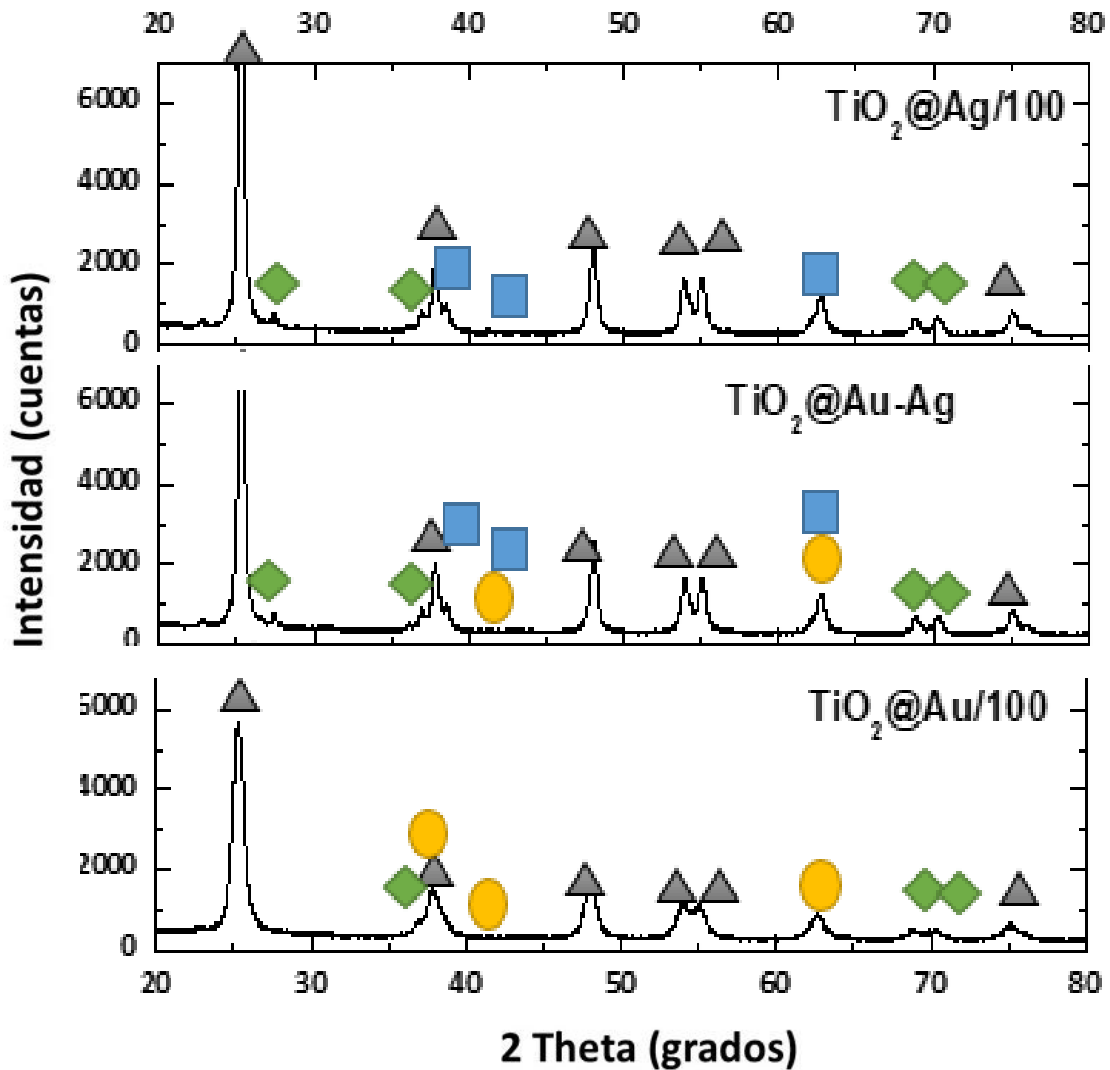


Figura 5.2. Difractogramas de nanomateriales de TiO_2 con sus fases cristalinas; (\blacktriangle) anatasa, (\blacklozenge) rutilo y sus respectivos deposiciones con metales de transición (\blacksquare) plata, Ag, y oro, Au (\bullet)

El tamaño calculado de las partículas fue 16.26 para TiO_2 y 19.04 nm para $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ mostrando que las partículas están formadas uniformemente.

Como se observa en la Figura 5.2., se obtuvieron materiales con tamaños de 52.33nm, y los resultados siguen pendientes en cuanto a las caracterizaciones de las nanopartículas obtenidas de TiO_2 con Au y Ag, a las diferentes proporciones.

5.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB) de nano-híbridos

La morfología de los materiales sintetizados fue analizada por SEM (Figura 5.3), se muestran las micrografías para las nanopartículas de TiO_2 , se observó que los materiales tenían tamaños de mayores de 100nm, lo que indica claramente que las nanopartículas de TiO_2 y los fotodepositados con Au y Ag están formadas por la agregación de partículas finas e individuales.

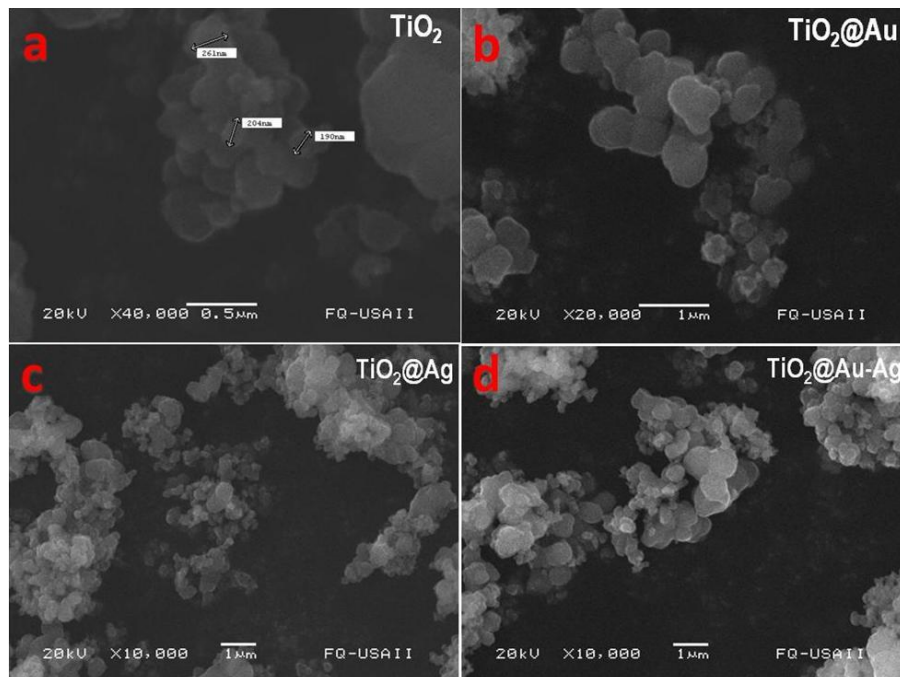


Figura 5.3. Micrografías de SEM Imágenes de TEM de bajo aumento que muestran los nanoníbridos de a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2\text{-Au}$, c) $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ y d) $\text{TiO}_2@Au\text{-Ag}$

En la Figura 5.4, como se reporta en la literatura ^[199] se aprecia la micrografías de SEM, para las nanopartículas de TiO_2 , los tamaños oscilan 190 a 261 nm.

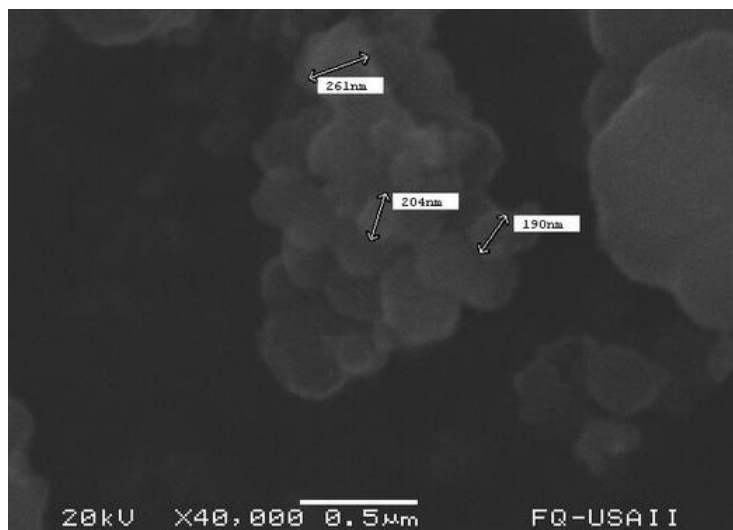
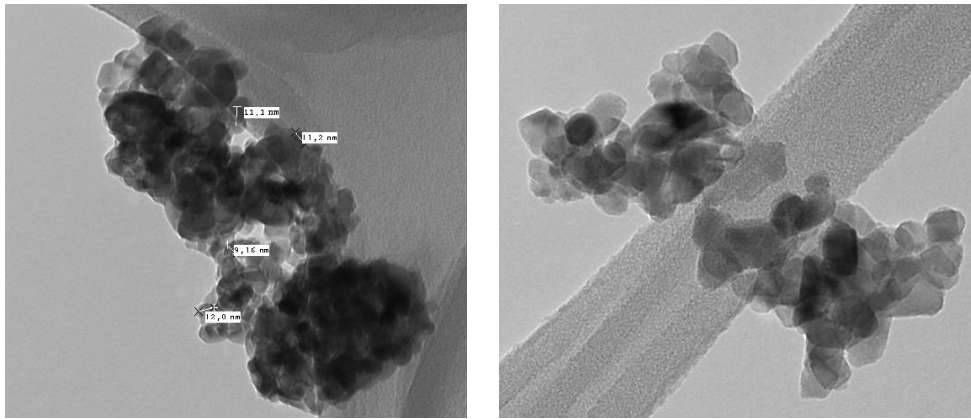


Figura 5.4. Micrografía de SEM para aglomerados de nanopartículas de TiO₂

Por lo que para verificar el tamaño de estas, es necesario realizar un análisis de TEM para los nano-híbridos de TiO₂, TiO₂-Au, TiO₂-Ag y TiO₂@Au-Ag, de lo contrario las propiedades ópticas serían menores y no serían útiles para ser utilizados como fotocatalizadores para degradar el contaminante modelo en estudio.

5.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) de nano-híbridos

Las micrografías TEM proporcionan información sobre la nano-morfología cristalina para los nanohíbridos de TiO₂ y los nanomateriales de TiO₂@Au y TiO₂@Ag y TiO₂@Au-Ag, en las micrografías se puede observar que dentro de la matriz de baja densidad (TiO₂) hay pequeños puntos densos uniformemente distribuidos, estos puntos pueden ser identificados como nanopartículas de Ag por su densidad y morfología.



a) TEM de Ag - TiO₂

b) TEM de Au - TiO₂

Figura 5.5. TEM para nanopartículas de TiO₂ con metales nobles

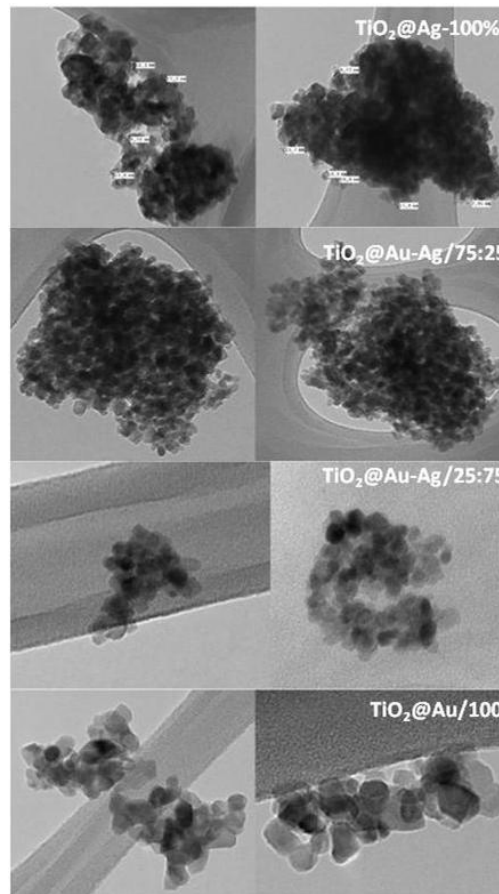


Figura 5.6. TEM que muestran los nanohibridos de TiO₂ con los fotodepositos con metales nobles (Au, Ag y Au-Ag)

Se llevaron a cabo análisis de TEM de alta resolución (HR-TEM) en los que se pudieron identificar granos individuales de TiO_2 que se distinguían por poseer un orden bien definido en su arreglo cristalino, esto nos permitió obtener imágenes de alta calidad del arreglo cristalino que fue identificado como TiO_2 y en la siguiente sección se presentan los resultados.

5.4. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) de nano-híbridos

En la Figura 5.7, se presentan las micrografías de HR-TEM para los nano-materiales de TiO_2 con oro, mostraron dos planos cristalográficos, (100) es la faceta más estable para la fase cristalina, anatasa en los soportes de TiO_2 entre las superficies oxigenadas, y la faceta (101) es la faceta más estable en condiciones limpias e hidrogenadas ^[200], confirmando la presencia de la fase abundante de anatasa que se mostró en XRD ^[201]. El análisis detallado de las propiedades cristalinas de los nano-híbridos de TiO_2 con oro se muestran en (c) de la Figura 5.7, indica los fotodepositos uniformes de Au con una franja reticular de 0.35 nm que corresponde al espacio reticular de anatasa TiO_2 (101).

En la Figura 5.7, se muestra una zona más oscura que es la franja reticular de 0.24 nm, para Au (111) ^[202]. Como se menciona en la literatura ^[203] se menciona que la mejora de la actividad fotocatalítica se debe principalmente a la presencia de facetas del cristal de TiO_2 (001) y (101) tiene una mejor capacidad para adsorber y disociar el agua para formar especies de oxígeno altamente reactivas, como los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) y H_2O_2 , que son esenciales para las reacciones de degradación fotocatalítica.

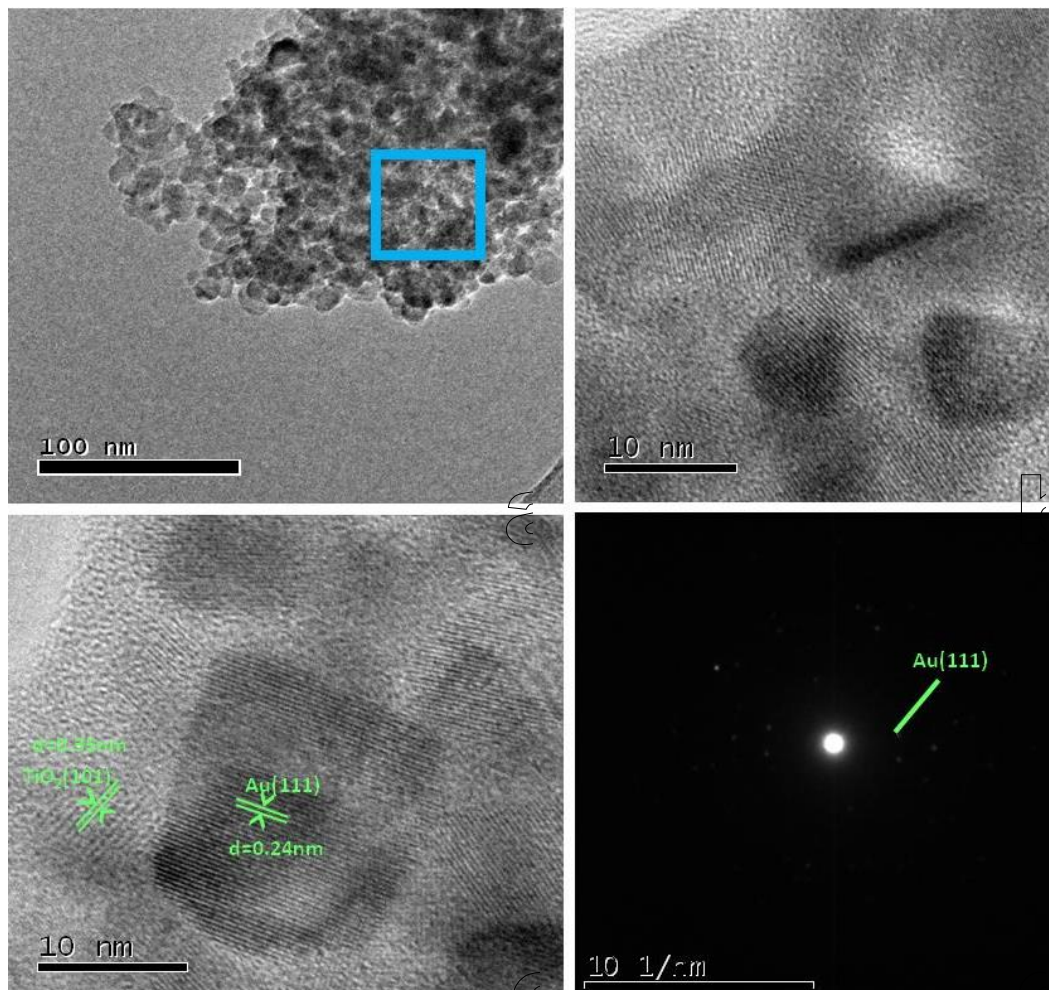


Figura 5.7. HR-TEM para nano-partículas de TiO_2 con oro

En la Figura 5.7, se muestran los espacios interplanarios de Au como se reporta en la literatura que son de (111) y (002), 0.24950 y 0.22965 nm, respectivamente y son más grandes que los valores medidos en XRD. Se puede decir que hay deformaciones por tracción en las direcciones (111) y (002) de las partículas de oro ^[204].

5.4. Análisis de energía de dispersión (EDS) de nano-híbridos

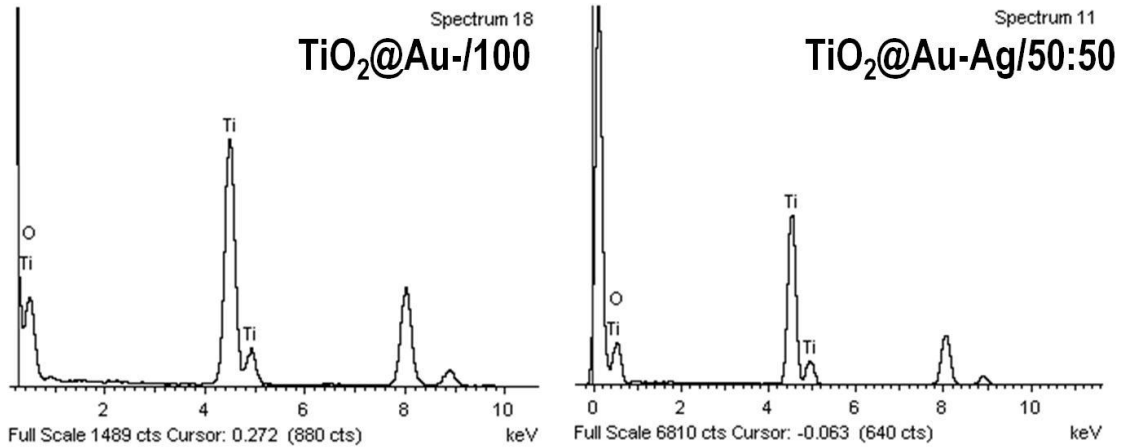


Figura 5.9. Espectros de EDS

5.5. Reflectancia difusa mediante el espectro de absorción de UV-visible

La absorción corresponde a la excitación electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción y se puede utilizar para determinar la naturaleza y el valor de la banda prohibida óptica. Además se ha estudiado que la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción de TiO_2 se componen principalmente de estados de O 2p y Ti3d, respectivamente [37,38]. De ahí, que la ingeniería de banda prohibida por dopaje y carga del catalizador son dos enfoques principales para el diseño fotocatalizadores eficientes al promover la absorción de luz visible y la separación de carga, respectivamente.

La base de adsorción de base corresponde a la transición de la banda de prevalencia de O_2 a la banda de reducción de Ti3d. El coeficiente de absorción está relacionado con la brecha de banda óptica. Aunque generalmente se considera que el TiO_2 es un fotocatalizador útil para varias aplicaciones, tiene algunas limitaciones críticas, en que su rendimiento fotocatalítico está restringido por su banda ancha energía (por ejemplo, 3.2 eV). Para utilizar eficazmente a base de TiO_2 fotocatalizadores en condiciones de irradiación por luz visible, el dopaje de TiO_2 con impurezas es una estrategia prometedora

Para el cambio del borde de absorción causado por el dopaje de oro y plata se puede observar directamente en la energía de separación de banda (*band gap energy*, por sus siglas en inglés), por ejemplo, que puede determinarse de acuerdo con la relación de Tauc.

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^m \quad \text{Ecuación 5.1}$$

De la ecuación anterior, A (es una constante), $h\nu$ (es la energía fotónica), coeficiente de absorción $\alpha = \ln(I_0/I)$ se puede calcular en función del espesor de la película (d) y la transmitancia (T), el coeficiente de potencia $m = 1/2, 2, 3/2$ o 3 , corresponde a directo permitido, indirecto permitido, directo prohibido e indirecto prohibido transición de electrones, respectivamente. Considerando el papel principal de transición indirecta permitida

5.5.1. Nanohíbrido de TiO₂ fotodopado con nanopartículas de oro (TiO₂@Au)

A continuación se muestra en la Figura 5.6., el desplazamiento del borde de la banda de conducción de TiO₂ se aplica con frecuencia para aumentar la absorción de luz visible pero también disminuye las propiedades reductoras de los electrones fotoexcitados [205]. Como en el caso de la nano-híbrido de TiO₂@Au-100%, se obtuvo un valor de 2.7276 eV, menor al soporte de TiO₂, que se encuentra en 3.2 eV, esto puede deberse a que las nanopartículas de oro que se encuentran decorando la superficie aumentan las cargas fotoexcitadas (Figura 5.7).

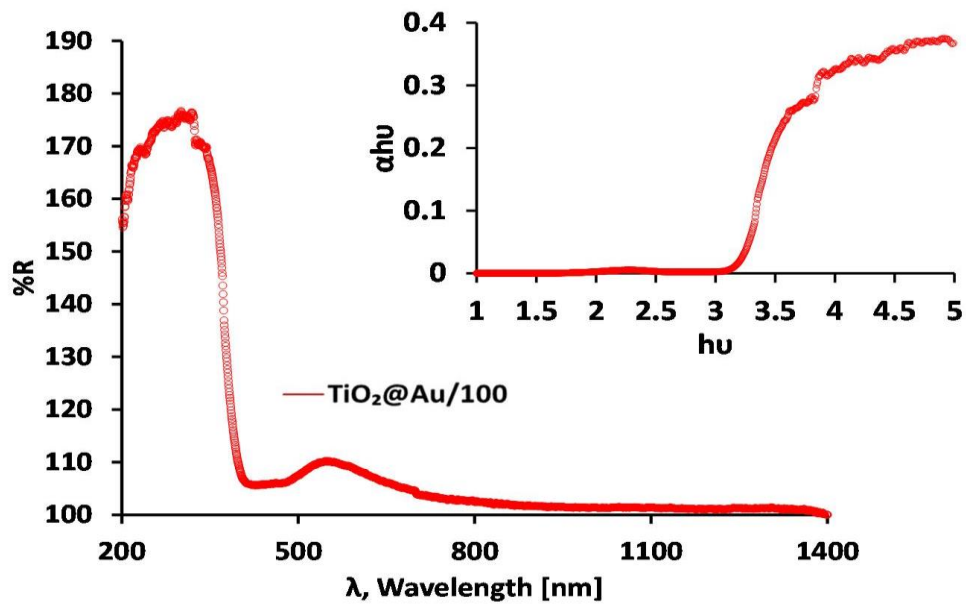


Figura 5.10. Gráficos α vs energía fotónica, $h\nu$, para los nano-híbridos de TiO_2 fotodopados con oro ($\text{TiO}_2@Au-100\%$)

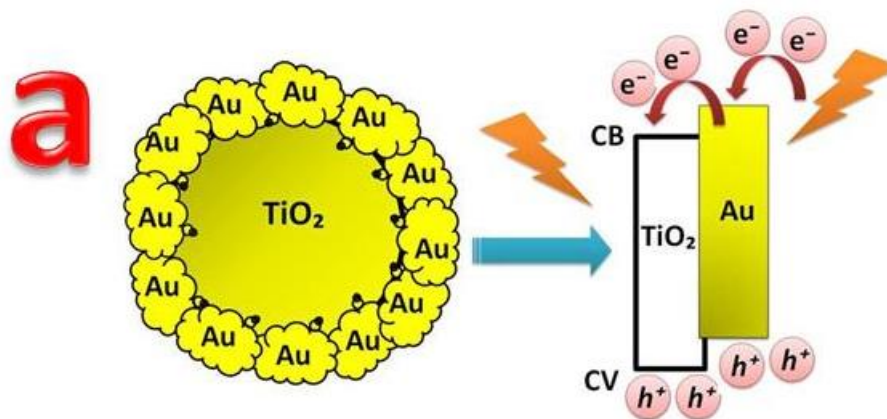


Figura 5.11. Esquema representativo de un nano-híbrido de TiO_2 fotodopados con oro ($\text{TiO}_2@Au-100\%$) obtenido en esta investigación

Las cargas excitadas promueven la generación de especies radicales reactivas, aumentando la degradación fotocatalítica, a través de un proceso de fotodeposición simple y fácil, separación de carga. Las uniones entre el oro y el TiO_2 se han formado de manera efectiva para aumentar la eficiencia fotocatalítica.

5.5.2. Nanohíbrido de TiO₂ fotodopado con nanopartículas de oro y plata (TiO₂@Au-Ag)

Las nanopartículas de metales nobles como el oro y la plata muestran un gran potencial para aplicaciones ópticas y biomédicas, debido a sus propiedades ópticas únicas que surgen de la superficie localizada del plasmón de resonancia o bien, LSPR ^[206]. También el LSPR se ha utilizado ampliamente como un sensor en el índice de refracción, debido a que mejora la capacidad de sensibilidad.

Además, el tamaño y la forma tiene influencia en las propiedades del LSPR como en el caso de los compuestos bimetálicos, Au-Ag ^[207], la sensibilidad del plasmón superficial es dependiente de la temperatura. ^[208]. Esto es importante debido a que en el proceso de obtención de las muestras, fueron sometidas a temperaturas las muestras fueron previamente calcinadas. A continuación se muestra en la Figura 5.8., el desplazamiento del borde de la banda de conducción de TiO₂ se aplica con frecuencia para aumentar la absorción de luz visible pero también disminuye las propiedades reductoras de los electrones fotoexcitados ^[205]. En este caso, los nanohíbridos TiO₂@Au-Ag/25:75% y TiO₂@Au-Ag/75:25%, reportaron un band gap de 3.0003 y 2.6036 eV, respectivamente. La adición de nanopartículas de Au y Ag, ayudaron a disminuir el band gap y así, aumentan las cargas fotoexcitadas y estos band gaps son menores al soporte TiO₂ (3.2 eV).

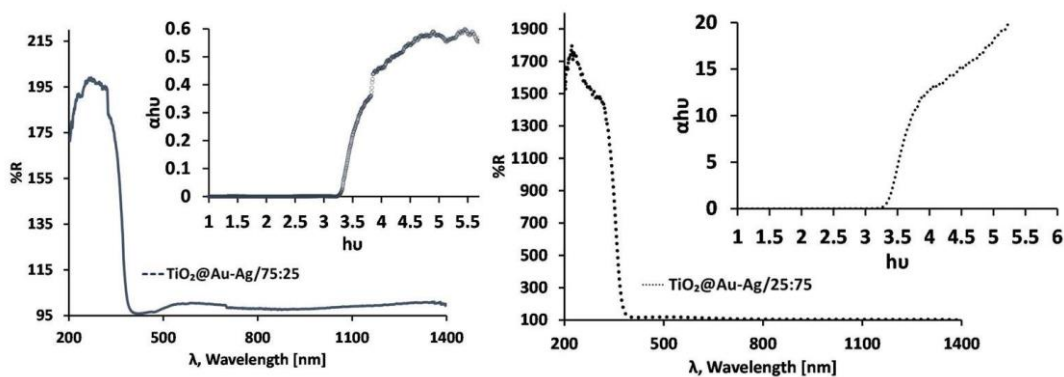


Figura 5.12. Gráficos α vs energía fotónica, $h\nu$, para los nano-híbridos de TiO₂ fotodopados con oro (TiO₂@Au-100%)

En el caso de la muestra de $\text{TiO}_2@Au-Ag/75:25\%$ (Figura 5.9) tiene sentido ya que el oro tienen propiedades ópticas únicas, alta área superficial, actividad catalítica, actividad antibacteriana única y otras propiedades útiles que ayudaría a degradar eficientemente los contaminantes presentes en las aguas residuales [209]. Como en el caso de la nano-híbrido de se obtuvo un valor de 2.7276 eV, menor al soporte de, esto puede deberse a que las nanopartículas de oro que se encuentran decorando la superficie aumentan las cargas fotoexcitadas (Figura 5.7)

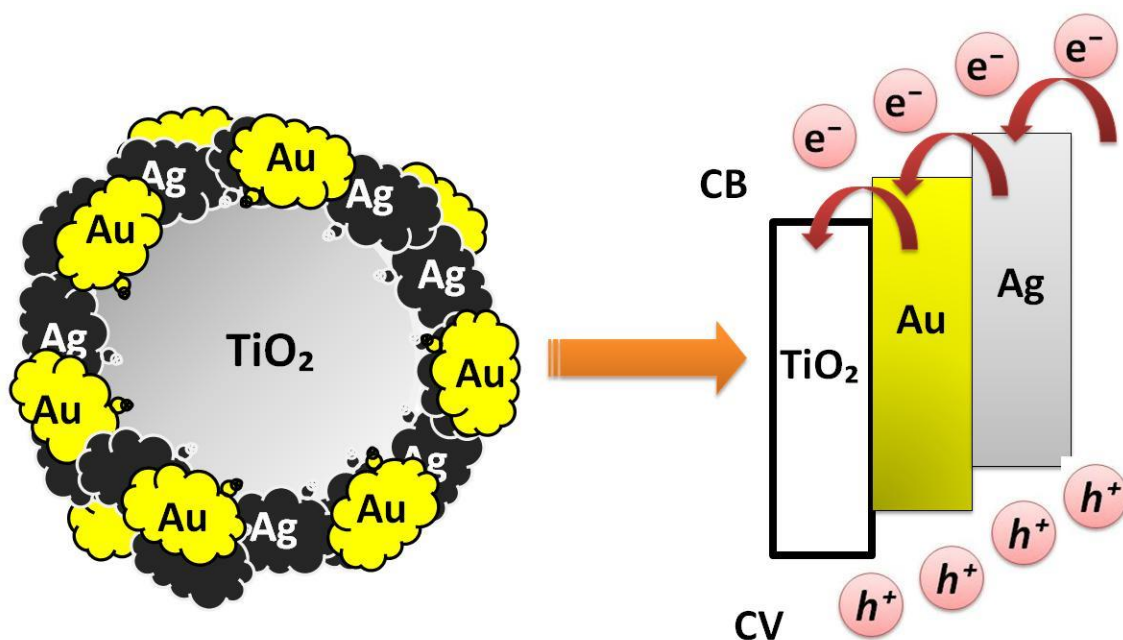


Figura 5.13. Esquema representativo de un nano-híbrido de TiO_2 fotodopados con oro y plata ($\text{TiO}_2@Au-Ag/75:25\%$) obtenido en esta investigación

Tabla 5.2. Valores de energía de band-gap para los nano-híbridos de TiO₂ con fotodepositos de oro y plata (TiO₂@Au y TiO₂@Au, respectivamente) y los nano-híbridos bimetálicos, TiO₂@Au-Ag con diferentes proporciones

Nanohíbridos bimetálicos de TiO ₂	Energía band gap [eV]
TiO ₂ @Au/100	2.72
TiO ₂ @Au-Ag/75:25	2.60
TiO ₂ @Au-Ag/50:50	2.60
TiO ₂ @Au-Ag/25:75	3.00
TiO ₂ @Ag/100	2.23

Las nanopartículas de oro que decoran la superficie aumentan, las cargas fotoexcitadas, Las cargas excitadas promueven la generación de especies radicales reactivas, aumentando la degradación fotocatalítica, a través de un proceso de fotodeposición simple y fácil, separación de carga. Las uniones entre el oro y el TiO₂ se han formado de manera efectiva para aumentar la eficiencia fotocatalítica.

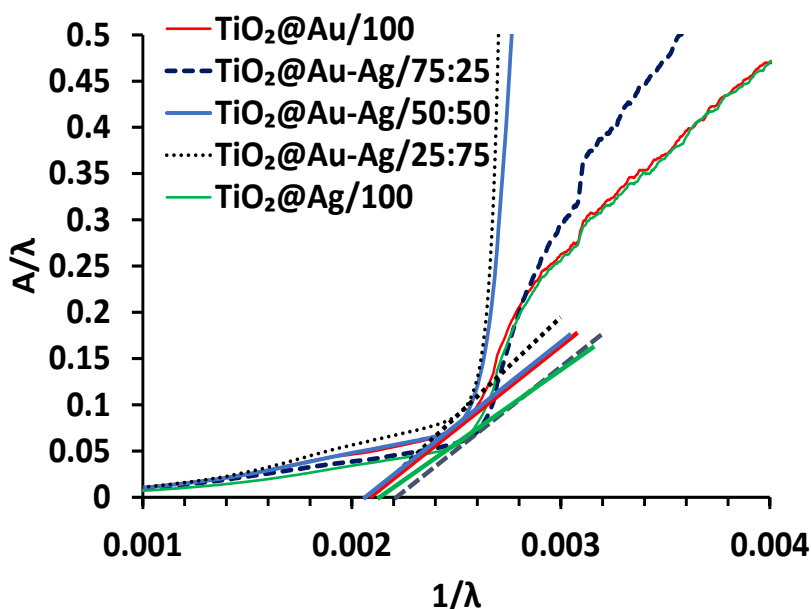


Figura 5.14. Gráficos α vs energía fotónica ($h\nu$) para los nano-híbridos de TiO₂ fotodopados con oro y plata para todas las muestras obtenidas en esta investigación

5.6. Fisisorción de nitrógeno (BET) en nano-híbridos de TiO₂ con Au y Ag

Los análisis del área superficial (BET), así como el tamaño y el volumen del poro para las muestras de TiO₂-Au, TiO₂-Ag y TiO₂-Au-Ag, obtenidas en la presente investigación se enlistan en la Tabla 5.X. De acuerdo al perfil de las isotermas, todas corresponden a un material mesoporoso, es decir, el diámetro de los poros está entre 97.28 y 151.88 Å (9.72 y 15.18 nm).

El tamaño de poro controlado en muestras de TiO₂ proporciona un área de superficie altamente específica para la adsorción de un contaminante, en general, hay dos enfoques para describe la heterogeneidad de muestras de TiO₂ mesoporoso ^[210]. El primer acercamiento se basa en el concepto de distribución de energía de adsorción, mientras que el segundo enfoque se basa en la distribución del tamaño de poro. Con antelación se han hecho suposiciones de que los tamaños del gránulo son constantes y uniformes durante todo el proceso de reducción, los gránulos pueden encogerse o hincharse al final o bien, suponer que los gránulos son porosos. El cuerpo poroso de las muestras de TiO₂ permite que el gas reductor sea transportado. Teóricamente, un cuerpo reactivo poroso no es aceptable debido a la presencia de poros abiertos y cerrados alternativos que dificultan la transporte de gases, esta consideración puede aplicarse a la reducción del área superficial BET (m²/g) para la muestra con depósitos de oro (TiO₂-Au) con área superficial de 108.40 m²/g que muestran una reducción en comparación con la muestra de TiO₂-Ag que fue de 33.84 m²/g. También la disminución del área superficial BET puede deberse al tratamiento sol-gel, previamente se ha reportado que el tratamiento hidrotérmal favorece la gran porosidad de las muestras de TiO₂ ^[211].

La utilización de oro como catalizador se ha incrementado y aplicado rápidamente para una variedad de reacciones catalíticas tales como la oxidación de alcoholes,

aldehídos y organosilanos; la diversa transformación de aminas; oxidaciones bencílicas; y reacciones en cascada de un recipiente, debido a los sitios activos de Au que originan a partir de nanopartículas de Au protegidas por ligandos o de nanopartículas de Au soportadas en diversos materiales. Por lo tanto, los sitios Au o el efecto sinérgico entre los sitios Au y los soportes se pueden considerar como sitios catalíticamente activos, es por ello que este trabajo el oro como fotodeposito tiene la bondad de ser empleada como catalizador para degradar antibióticos (tetraciclina) debido a sus sitios activos.

Las muestras de TiO₂-Ag y TiO₂-Au-Ag/5:5 presentan valores de 33.84 y 39.57 m²/g, respectivamente, puede deberse al fenómeno del estado de adsorción saturado y la capacidad de adsorción puede ser casi la misma, esto es, que la adsorción alcanza un equilibrio ^[212] ^[213].

Tabla 5.3. Área superficial BET de nanohíbridos de TiO₂-Au, TiO₂-Ag y TiO₂-Au-Ag

Muestra	Area superficial BET (m ² /g)	Volumen del poro (cm ³ /g)	Tamaño del poro (Å)
TiO ₂ -Au	108.40	0.23	97.28
TiO ₂ -Ag	33.84	0.12	142.86
TiO ₂ -Au-Ag/5:5	39.57	0.15	151.88

5.7. Microscopia confocal laser de nano-híbridos de TiO₂ con Au y Ag

Después de 24 horas de cultivo, se observaron células de levadura al microscopio (Figura 1). Fue posible observar células ovales regulares que van desde 5.0 a 7.0 μm. Debido al proceso de purificación, fue posible observar uniformidad en las células; Además, en algunos casos se observaron células en gemación típicas de la levadura, lo que confirma la pureza de la muestra.

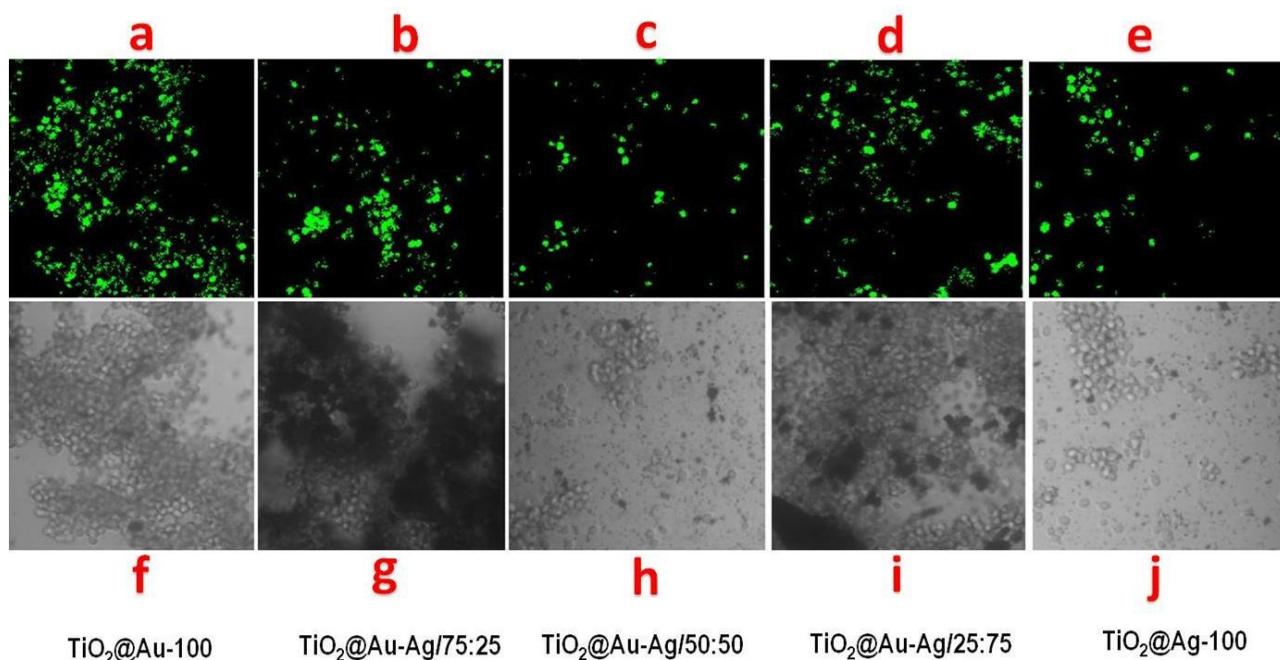


Figura 5.15. Micrografías de levaduras de α vs energía fotónica, $h\nu$, para los nano-híbridos de TiO₂ fotodopados con oro y plata para todas las muestras obtenidas en esta investigación

5.8. Diseño y análisis de quimio-sensores orgánicos para la detección de aniones y cationes en solución acuosa

Se exploraron las propiedades electrónicas de los quimio-sensores orgánicos empleando las propiedades luminiscentes de un quimio-sensor que se diseñó para la detección de aniones reportado previamente en la literatura, para ver si el complejo reconoce alguno de estos aniones (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻, acetato), es decir, observar cualquier característica diferente de emisión de fluorescencia (enfriamiento o mejora), así como la mezcla de solventes, y se monitoreó la emisión de fluorescencia (360-750 nm).

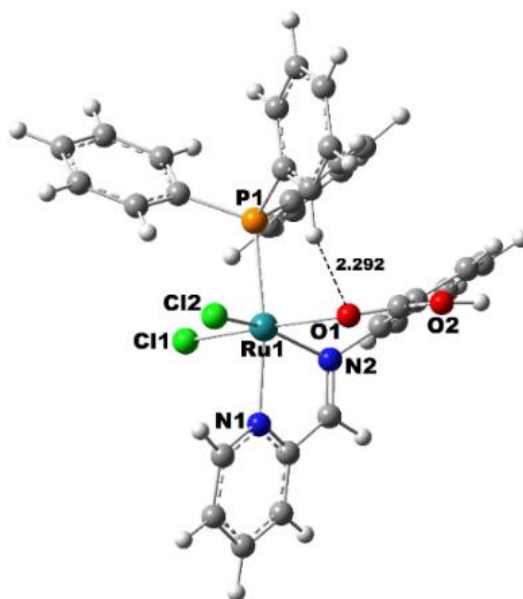


Figura 5.16. Estructura optimizada empleando DFT de ((E)-2-((pyridin-2-ylmethylene)amino) benzoic acid) en estado gaseoso empleando B3LYP/DGDZVP.

Los resultados muestran que solo para la adición de acetato al sensor, se observó un enfriamiento considerable de las luminiscentes, actuando como quimio-sensor orgánico para el reconocimiento del ion acetato.

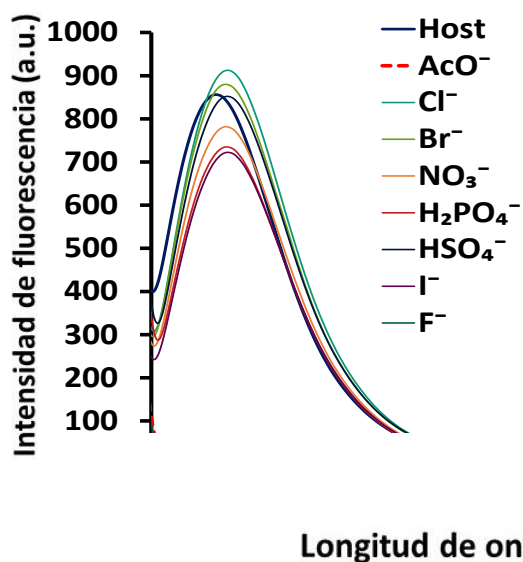


Figura 5.17. Análisis de reconocimiento de aniones acetato y HSO_4^- por ((E)-2-((pyridin-2-ylmethylene)amino) benzoic acid) en $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (2:8, v/v)

El complejo se excitó a 365 nm y se observó la emisión fluorescente correspondiente a 420 nm (véase la **Figura 5.14**). Los siguientes resultados indican que el acetato interactúa adecuadamente con el complejo para apagar su luminiscencia.

La importancia del diseño y uso de estos materiales, como lo son los quimio-sensores orgánicos, brindan información y son una novedosa alternativas para la detección aniones como en este caso, el ion acetato en solución acuosa, la cual puede ayudar en la desnitrificación de aguas residuales reales puede ser una alternativa viable, especialmente para aguas residuales con baja relación DQO/N ^[214]. Por otra parte, la importancia de la detección de acetato proporcionaría información en el tratamiento de aguas residuales domésticas ayudando a disminuir la DQO y otros aniones presentes como nitrógeno y fósforo ^[215].

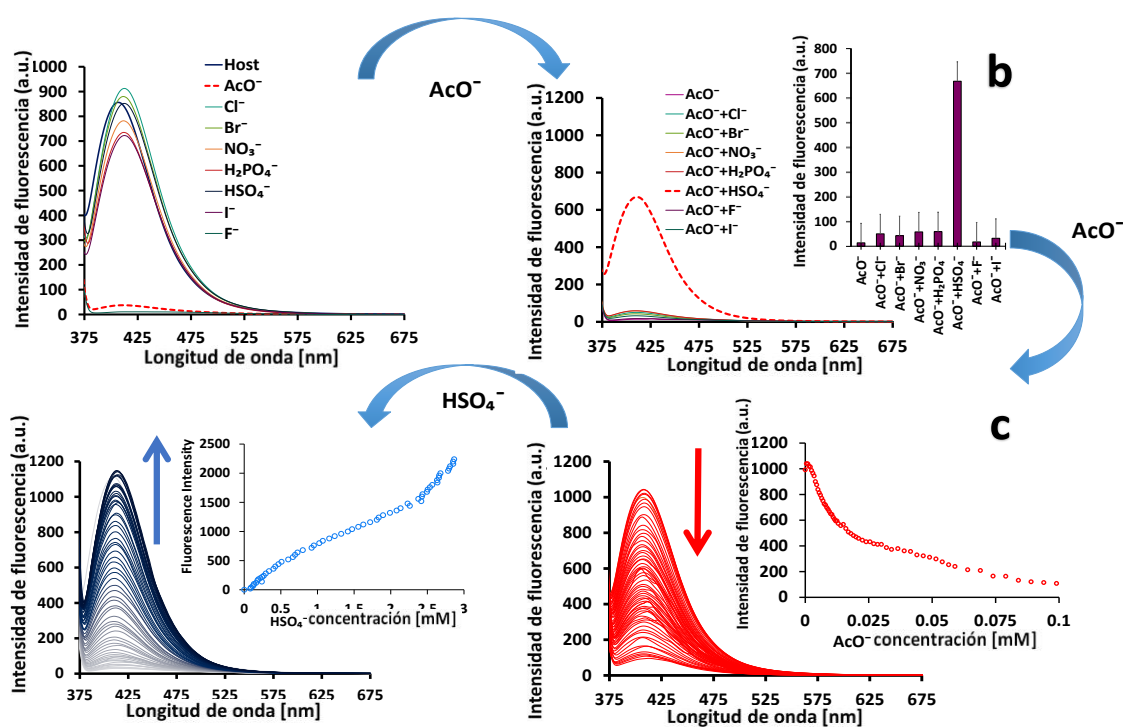


Figura 5.18. Detección de acetato y HSO_4^- empleando el diseño de un quimio-sensor orgánico ((E)-2-((pyridin-2-ylmethylene)amino) benzoic acid) en una mezcla de solventes ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (2:8, v/v). a) análisis de unión de aniones; b) estudio de unión

competitividad, c) titulación de quimio-sensor orgánicos vs acetato, d) quimio-sensor + acetato] vs. HSO_4^-

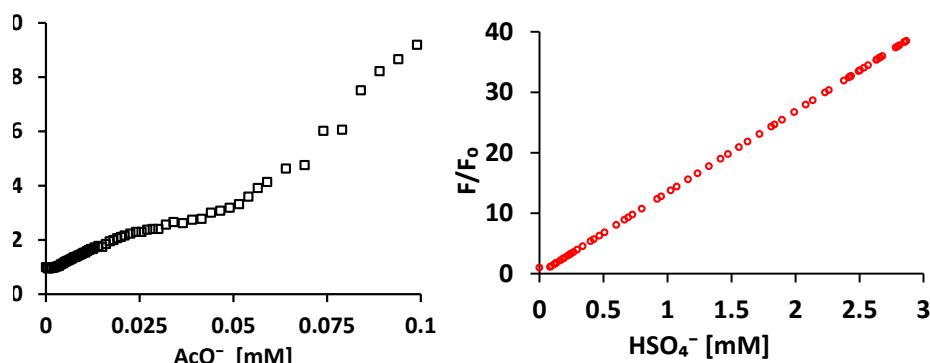


Figura 5.19. Gráfico de Stern–Volmer plot F_0/F Vs. concentración de acetato; b) F/F_0 vs $[\text{HSO}_4^-]$

5.9. Reúso de antibióticos (tetraciclina y oxitetraciclina) para detección de metales tóxicos

5.9.1. Reúso de tetraciclina para detección de metales tóxicos

En general, en los estudios de reconocimiento, la detección de iones metálicos se examinó primero mediante TC, para lo cual se emplearon los siguientes cationes (Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Al^{3+} , Sm^{3+} , Ag^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} and Mn^{2+}) (Fig. 1a). y los resultados muestran que solo para la adición de Al^{3+} , la característica de la fluorescencia cambió considerablemente al aumentar su intensidad; esto indica que TC puede funcionar como un quimio-sensor para la detección de Al^{3+} .

Esto es consistente con el análisis competitivo, donde no hay interferencia de los cationes coexistentes, observando que la intensidad de la fluorescencia se originó de la interacción de Al^{3+} ion con TC no ha sido alterado. Después de analizar los resultados, se observó que la intensidad de la fluorescencia no se vio afectada al agregar otros cationes, ya que no se observaron interferencias de otros cationes, excepto una pequeña extinción causada por Cr^{3+} . En el estudio, estos cationes (Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Al^{3+} , Sm^{3+} , Ag^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} y Mn^{2+}) se consideraron para la

prueba de interferencia y, por lo tanto, cada catión fue añadido a una solución de TC (0,1 mM, 2,0 mL) que tiene Al^{3+} (100,0 μL , 100,0 mM) en $\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_3\text{OH}$ (80:20,% v/v).

Aunque el Fe^{3+} apaga la fluorescencia que interfiere significativamente en la detección de Al^{3+} debido a su alta afinidad con los disolventes polares, actúa como agente oxidante reversible hacia el ligando. Además, el Fe (III) puede formar fácilmente $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [18]. Por lo tanto, generalmente se cree que el proceso de enfriamiento es dinámico y común debido a la transferencia de electrones fotoinducida hacia el estado de excitación del ligando.

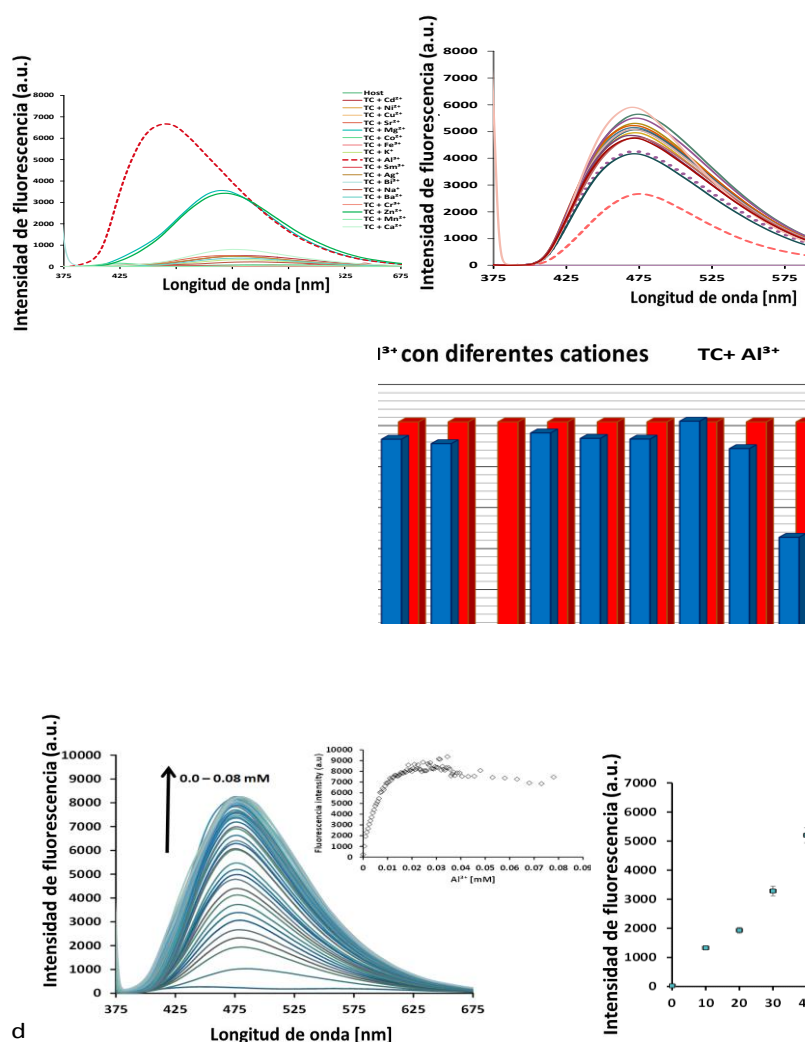


Figura 5.20. Ensayo de unión a metales de fluorescencia para TC (100 μM) con diferentes iones metálicos (100.0 mM) en la mezcla de disolventes $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ (80:20,% v / v); **b)** estudio de interferencia para la mezcla de TC [(2,0 mL, 0,1 mM) con

Al^{3+} (100 μL , 100 mM)] agregando diferentes cationes (100 μL , 100 mM); **c)** Intensidad comparativa para la mezcla de TC [(2.0 mL, 0.1 mM) + Al^{3+} (100 μL , 100 mM)] para la adición de todos los cationes (100 μL , 100 mM). **d)** Titulación espectral de fluorescencia de TC con Al^{3+} : TC (2.0 mL, 0.1 mM) Vs Al^{3+} (10 μL , 0.0 to 0.08 mM): **e)** Gráfica de trabajo para TC (100 μM) con adición de ión Al^{3+} (100.0 mM) en una mezcla de disolventes ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ (80:20, %v/v).

5.9.2. Estudios de titulación empleando el sistema TC vs. Al^{3+}

Se realizó la titulación espectral de TC frente a la adición de Al^{3+} , y se observó el comportamiento de la intensidad de fluorescencia (Fig. 1). Brevemente, para cada adición posterior de iones Al^{3+} (10 μL , 0.0 a 0.08 mM) a la solución TC (2.0 mL, 0.1 mM) en H_2O : MeOH (80:20%), se trazó la intensidad medida (a 480 nm) frente a la concentración de Al^{3+} , al ver que la intensidad se incrementó constantemente hasta 0.02 mM, donde alcanzó su máximo y luego se estabilizó. Significa que la tetraciclina (TC) tiene la capacidad de detectar Al^{3+} en cualquier sistema, incluidas muestras ambientales y biológicas, porque la TC interactúa específicamente con ese ion metálico sin interferencia de otros iones metálicos. Por lo tanto, la relación de estequiometría para la interacción de TC con Al^{3+} determinada por el método de Job (Fig. 1) fue 1: 1.

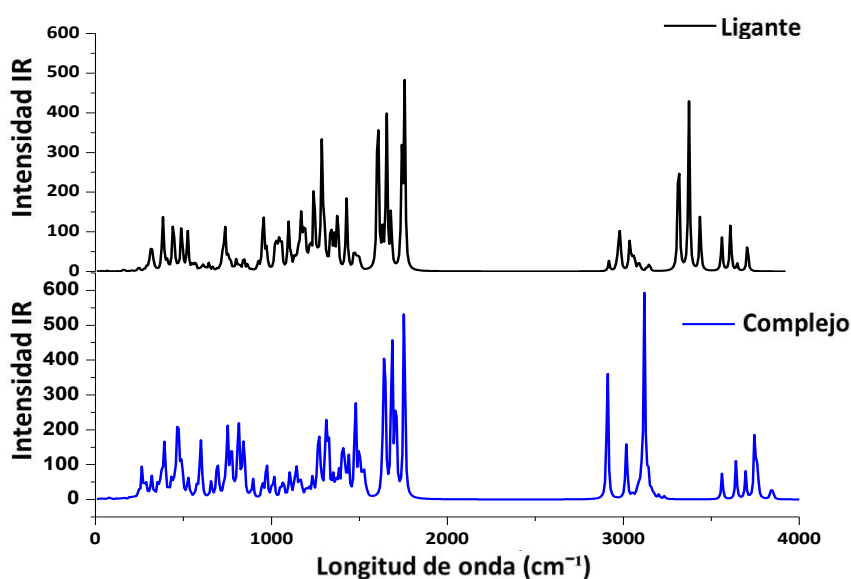


Figura 5.21. FT-IR de ligante (TC) y complejo de TC- Al^{3+}

5.9.3. Reúso de oxitetraciclina para detección de metales tóxicos

Los estudios de reconocimiento para la detección de iones metálicos se examinó empleando OTC, para lo cual se emplearon los siguientes cationes (Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Al^{3+} , Sm^{3+} , Ag^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} and Mn^{2+}) y los resultados muestran que solo para la adición de Al^{3+} , la característica de la fluorescencia cambió considerablemente al aumentar su intensidad; esto indica que TC puede funcionar como un quimio-sensor para la detección de Al^{3+} .

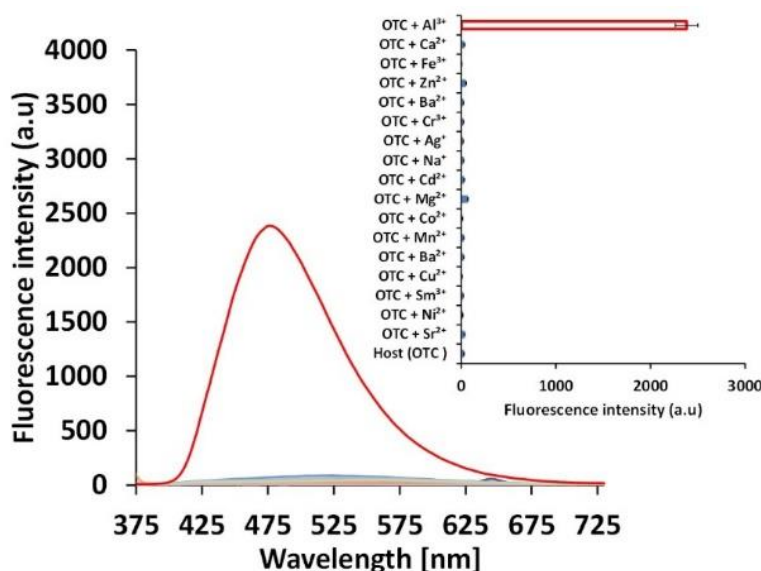


Figura 5.22. Prueba de unión de metal fluorescente para OTC (100 μM) con diferentes iones metálicos (100.0 mM) en la mezcla de solvente $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ (80:20, %v/v)

Esto es consistente con el análisis competitivo, donde no hay interferencia de los cationes coexistentes, observando que la intensidad de la fluorescencia se originó de la interacción de Al^{3+} ion con TC no ha sido alterado. Después de analizar los resultados, se observó que la intensidad de la fluorescencia no se vio afectada al agregar otros cationes, ya que no se observaron interferencias de otros cationes, excepto una pequeña extinción causada por Cr^{3+} . En el estudio, estos cationes (Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Al^{3+} , Sm^{3+} , Ag^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} y Mn^{2+}) se consideraron para la

prueba de interferencia y, por lo tanto, cada catión fue añadido a una solución de TC (0,1 mM, 2,0 mL) que tiene Al^{3+} (100,0 μl , 100,0 mM) en $\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_3\text{OH}$ (80:20,% v / v). Aunque el Fe^{3+} apaga la fluorescencia que interfiere significativamente en la detección de Al^{3+} debido a su alta afinidad con los disolventes polares, actúa como agente oxidante reversible hacia el ligando. Además, el Fe (III) puede formar fácilmente $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Por lo tanto, generalmente se cree que el proceso de enfriamiento es dinámico y común debido a la

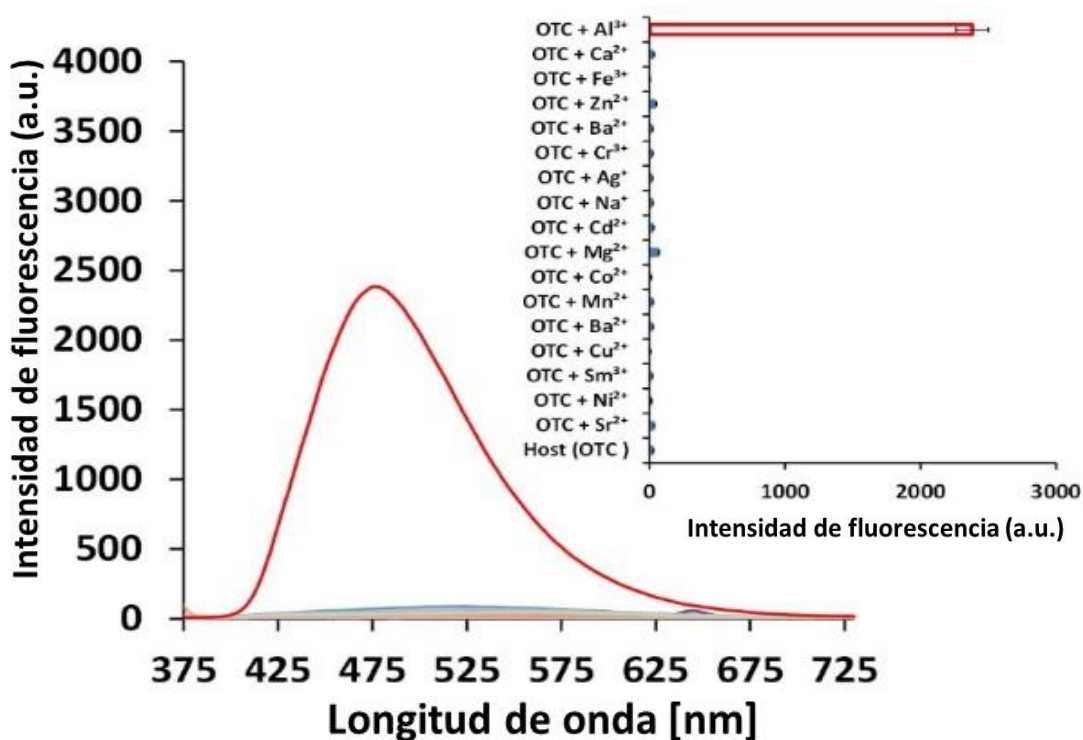


Figura 5.23. Estudio de interferencia para la mezcla de OTC [(2.0 mL, 0.1 mM) con Al^{3+} (100 μL , 100 mM)] mediante la adición de diferentes cationes (100 μL , 100 mM)

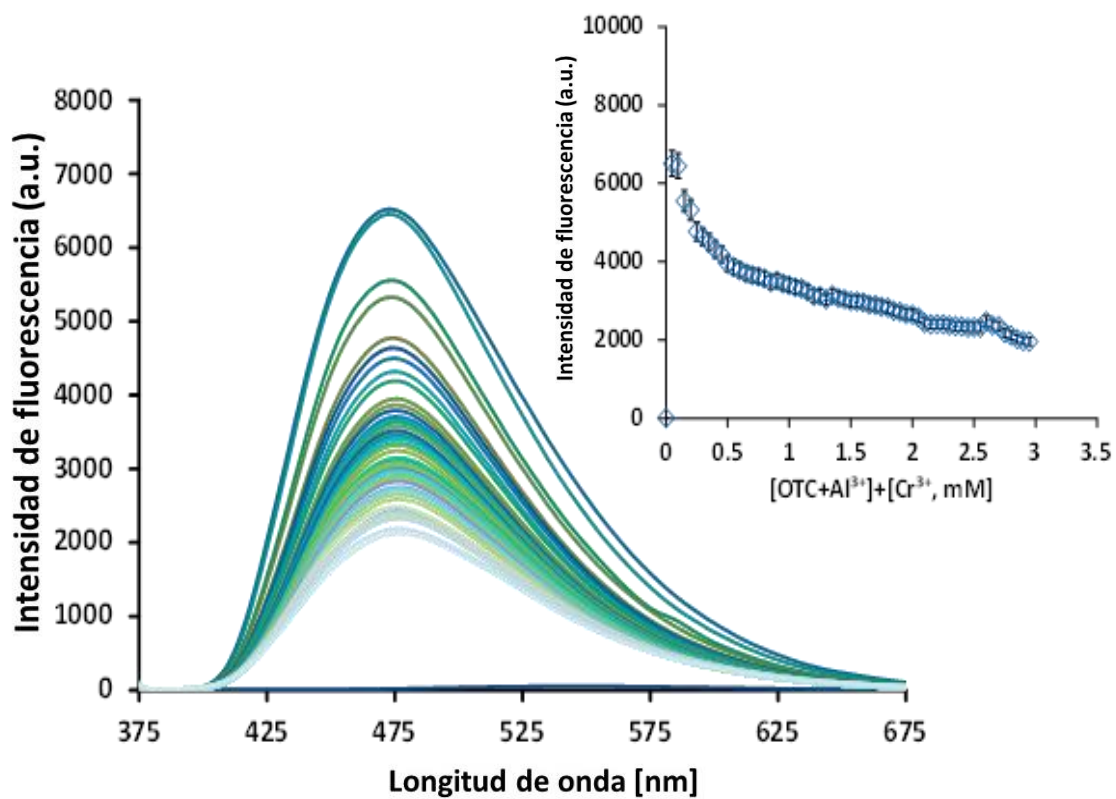


Figura 5.24. Valoración de fluorescencia de OTC con Al^{3+} : TC (2.0 mL, 0.1 mM) con Al^{3+} (10 μL , 100 mM) vs Cr^{3+} (10 μL , 0.0 to 3.0 mM)

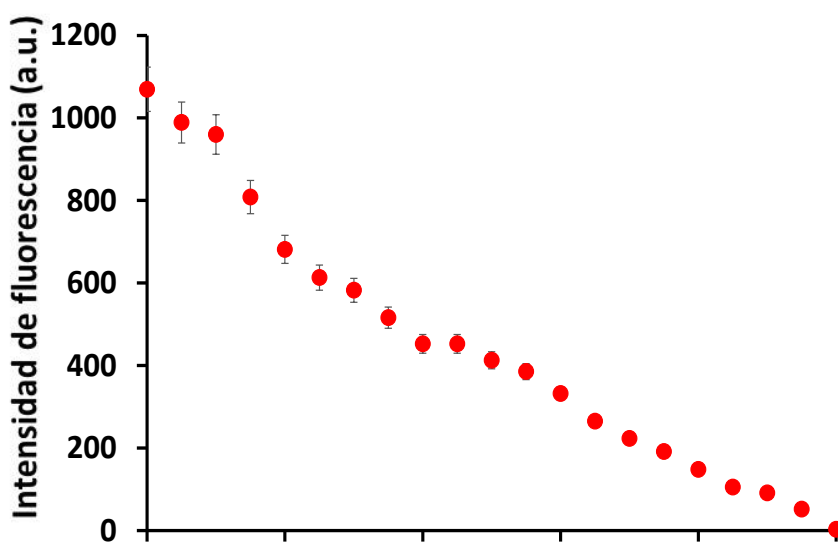


Figura 5.25. Gráfico de Job's para TC (100 μM) con la adición de iones Al^{3+} (100.0 mM) en la mezcla de solvente ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ (80:20, %v/v) vs Cr^{3+} (10 μL , 0.0 to 3.0 mM)

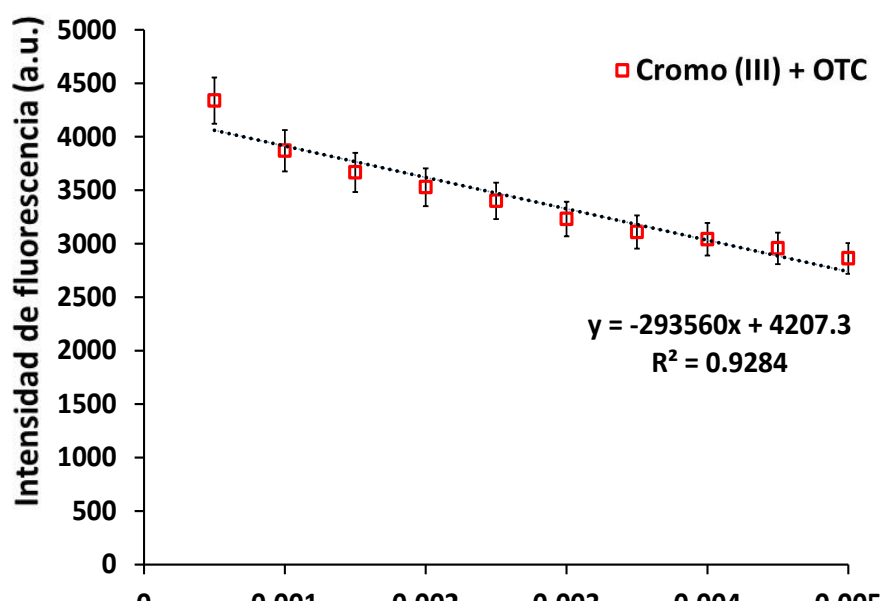


Figura 5.26. Detección de Cr^{3+} ($100\mu\text{L}$, 100mM) usando OTC ($2000\mu\text{L}/100\text{mM}$) como quimiosensor. Todos los experimentos se estudiaron en la mezcla de solvente $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ (80:20, %v/v)

5.10. Carbon dots de tetraciclina para detector Al^{3+}

Los CDsTC también se sintetizaron utilizando TC como fuente de carbono y se caracterizaron por diferentes técnicas espectroscópicas (Fig. 2). Análisis elemental de CD TC (C 60.05%; H, 6.72%; N, 16.43%), y en el análisis de difracción de rayos X (XRD), la aparición de un pico de difracción amplio centrado a 21.8° indica la formación de puntos de carbono. (CD), y el pico a 42.8° (CDs TC) corresponde a la existencia de una pequeña cantidad de grafito y es consistente con los informes de la literatura ^[191] (Fig.2).

La morfología de los puntos se analizó mediante un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (TEM), que muestra que las partículas se dispersan uniformemente en solución y su diámetro era de 10-15 nm (CD). La estabilidad de los CD depende principalmente de la naturaleza del medio ambiente, porque la poca

estabilidad de los CD implica una agregación y deterioro que afecta las propiedades de fluorescencia. Se observó que en ausencia de luz no se observaron cambios / cambios en el pico de fluorescencia en 24 horas; sin embargo, con la presencia de luz se notó una disminución en la intensidad de fluorescencia.

De manera similar, se realizaron las pruebas de unión de reconocimiento de metales para CDsTC utilizando los siguientes cationes (Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Al^{3+} , Sm^{3+} , Ag^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} and Mn^{2+}) (Fig.3a).

La intensidad de la emisión de fluorescencia se midió a 480 nm para cada adición de iones metálicos, y el estudio revela que la característica de fluorescencia cambió significativamente después de la adición de Al^{3+} ; esto indica que CDsTC también puede funcionar como quimio-sensor para la detección de Al^{3+} , de acuerdo con el análisis competitivo (Fig. 3b), que no se observó interferencia de los cationes coexistentes, excepto Ag^+ .

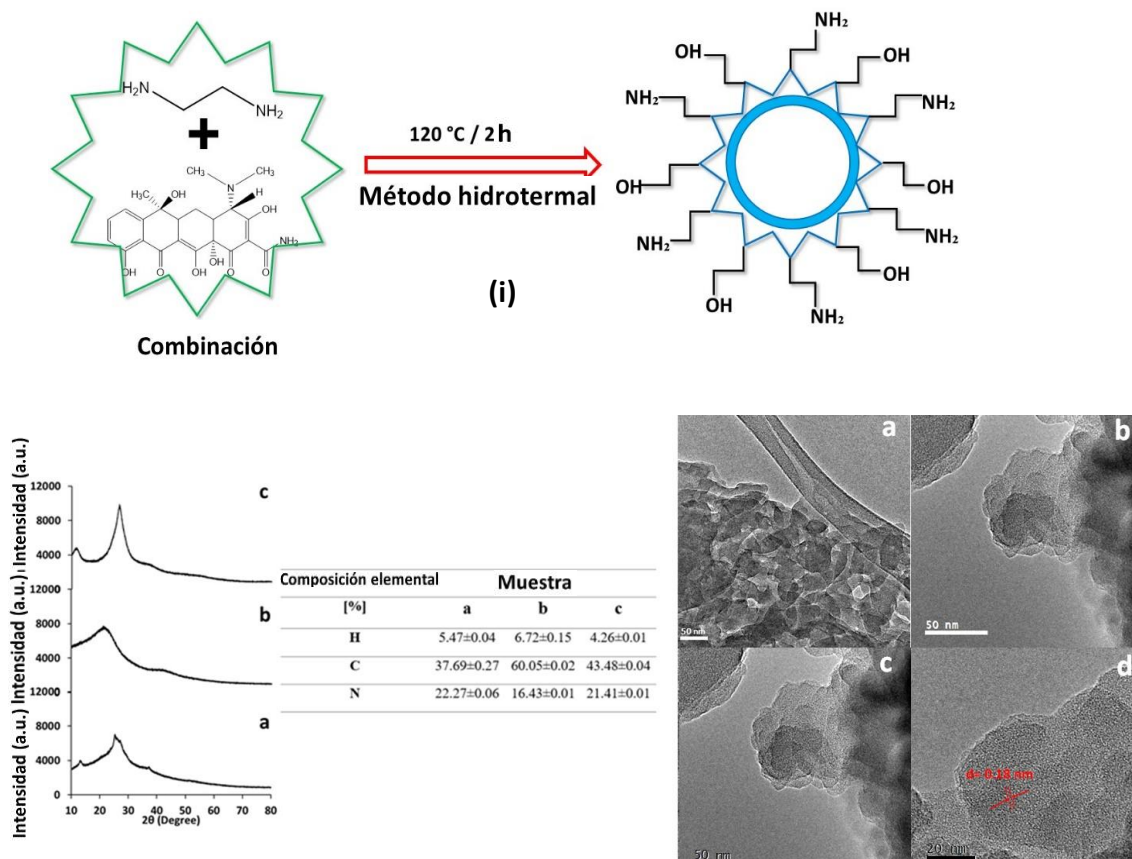


Figura 5.27. (i) Síntesis de puntos de carbono (CD) a partir de tetraciclina y etilendiamina; (ii) XRD de puntos de carbono: puntos de carbono: a) puntos de carbono derivados del ácido cítrico; b) punto de carbono derivado de tetraciclina; c) puntos de carbono tanto del ácido cítrico como de la tetraciclina. Nota: la fuente de nitrógeno era de etilendiamina, (iii) HR-TEM de puntos de carbono (a, c) obtenidos con etilendiamina y puntos de carbono (b y d) de tetraciclina.

Por lo tanto, se estudió la titulación espectral de fluorescencia de CDsTC frente a la adición de Al^{3+} , observando que la intensidad aumentaba (Fig. 3c). Del mismo modo, se utilizó OTC para el reconocimiento de cationes a través de (i) pruebas de unión de iones metálicos, (ii) análisis de interferencia de otros cationes en medio competitivo (prueba de unión competitiva) y (iii) estudio de valoración huésped-huésped OTC se empleó para detectar el ion Al, lo que demuestra que detecta Al^{3+} de manera eficiente como TC (ver Supl. Mat) con una pequeña interferencia del ion Cr^{3+} .

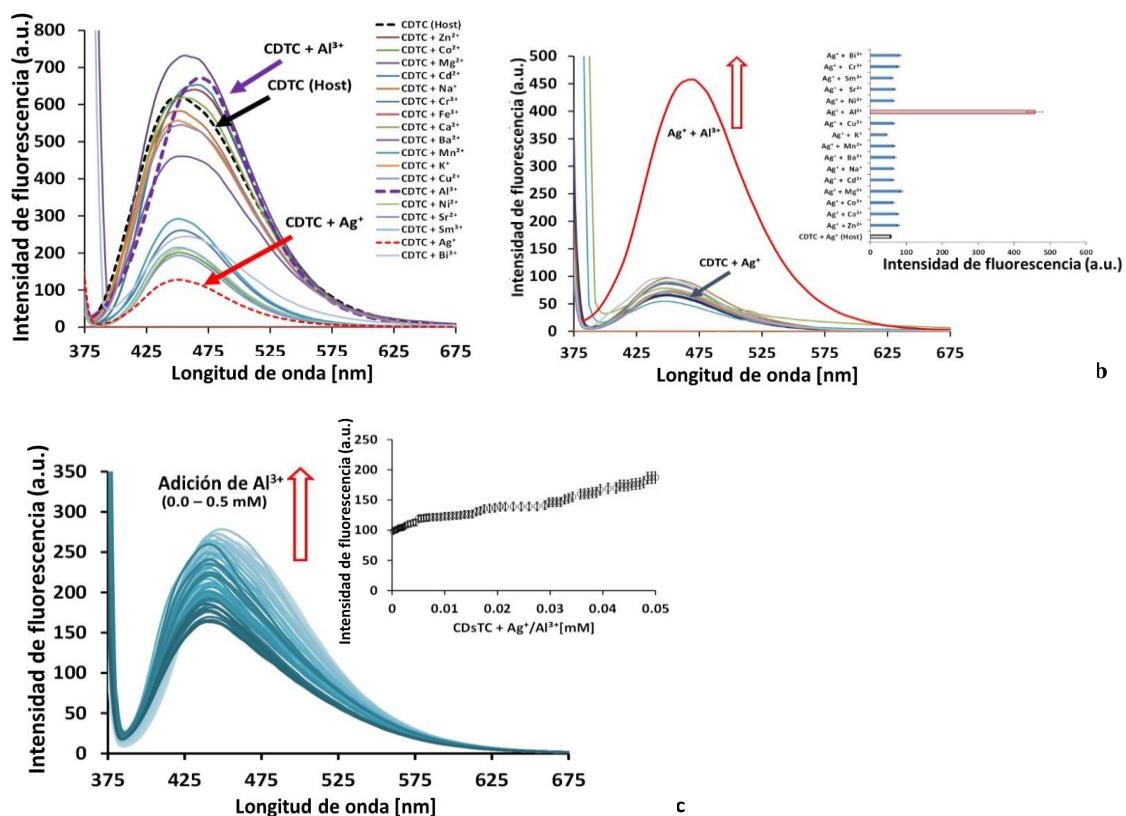


Figura 5.28. a) Puntos de carbono (CDsTC) (10 μg/mL) derivados de tetraciclina empleados como prueba de unión a metales con diferentes iones metálicos (100.0 mM); b) Prueba de unión de interferencia para CDsTC (10 μg/mL) con diferentes iones metálicos (100 μL, 100.0 mM); c) Estudios de titulación de CDsTC (10 μg/mL) con Al³⁺ (10 to 10 μL, 0.5mM) que tiene Ag⁺ (100μL/100mM). Todos los experimentos se estudiaron en la mezcla de solvente H₂O/CH₃OH (80:20, %v/v)

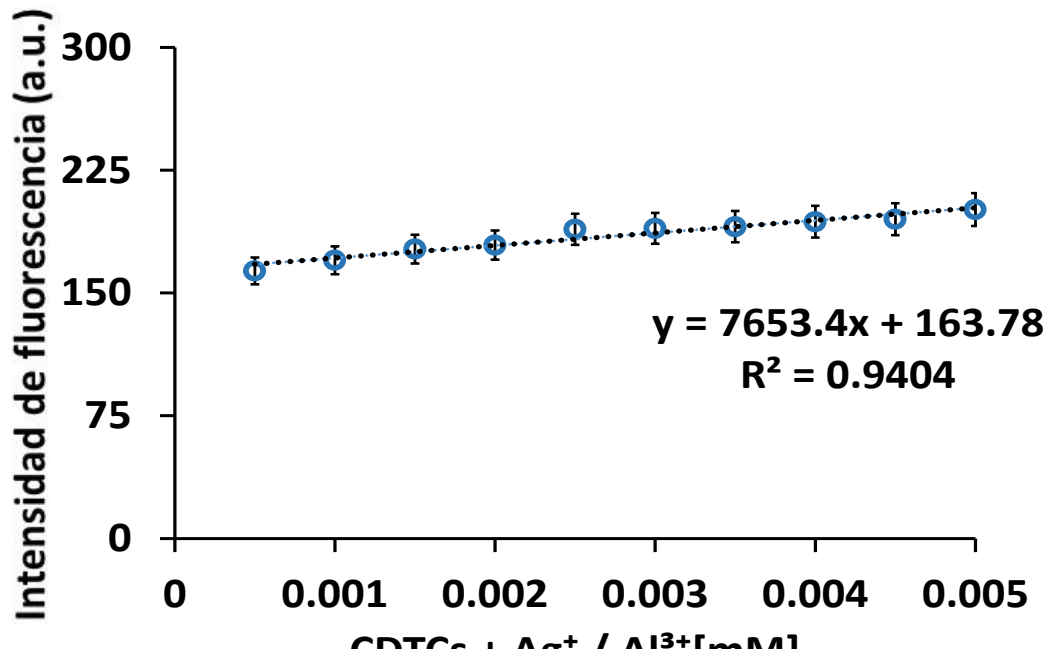


Figura 5.29. Límite de detección de CDsTC (10 µg/mL) con Al³⁺ (10 a 10 µL, 0.005 mM) que tiene Ag⁺ (100µL/100mM). Todos los experimentos se estudiaron en la mezcla de solvente H₂O/CH₃OH (80:20, %v/v).

5.11. Aplicaciones de los quimio-sensores en muestras lácteas

A la solución de leche tratada (25 ml, sobrenadante), se añadió ion Al³⁺ (100 mmol) seguido de TC (100 mmol), de modo que la proporción de aluminio y TC fue 1: 1. Para la mezcla resultante, se midió la intensidad de fluorescencia.

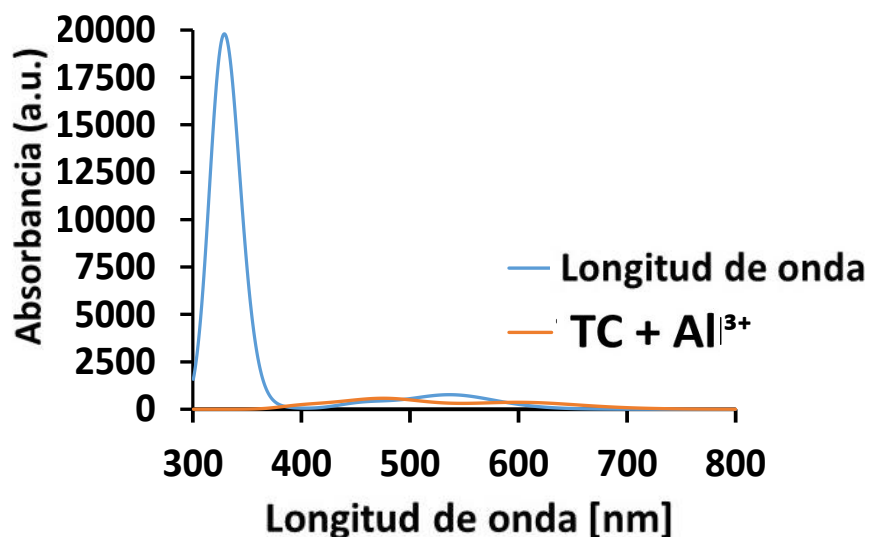


Figura 5.30. Espectros UV-vis del complejo de aluminio (TC+Al³⁺)

De manera similar, para cada adición de TC (10 μ L) a la solución de leche (2.0 mL) que tiene Al³⁺ (100 μ L), la intensidad de la señal se midió hasta alcanzar el máximo. Los resultados muestran que solo si la leche tiene iones Al junto con TC exhiben alta intensidad de fluorescencia. Por lo tanto, este sistema se puede aplicar para medir el ion Al en la leche agregando también TC; de la misma manera pero a la inversa, TC puede estimarse agregando Al ion. Esto es consistente con la titulación TC contra el ion Al en la leche, donde la intensidad máxima aumenta para cada adición de ion Al a la leche (Fig. 5.31).

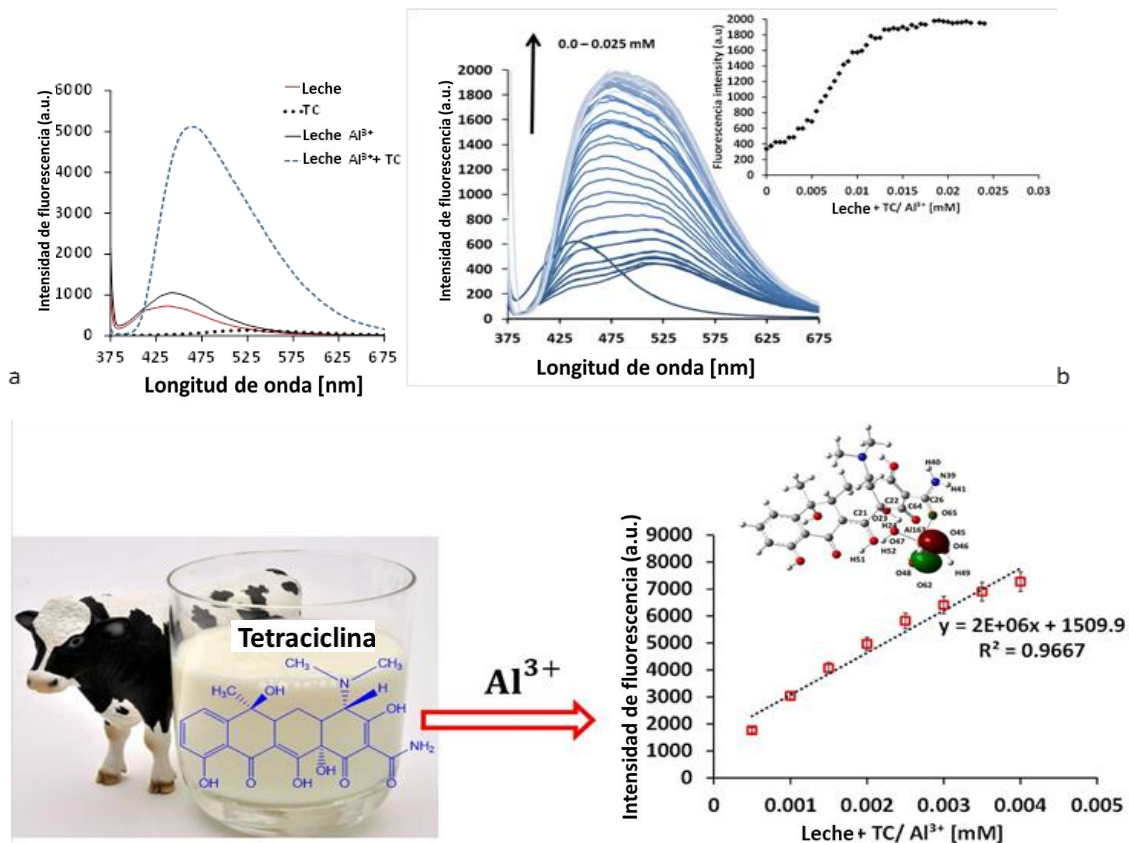


Figura 5.31. Detección de Al^{3+} usando TC en muestra de leche; b) titulación de TC con Al^{3+} en la leche, c) diferente concentración de TC vs intensidad de fluorescencia en la leche

5.12. Límite de detección para quimio-sensores

Con el uso del método 3σ , el límite de detección (LOD) de TC, CDTC para la detección de Al^{3+} se determinó como se describe en otra parte, y los datos de tres experimentos independientes se utilizaron en el estudio:

$$\text{Límite de detección (DL)} = \frac{3\sigma}{m_{cc}} \quad (1)$$

σ = desviación estándar de los experimentos por triplicado; m_{cc} = pendiente de la curva de calibración.

Los resultados de LOD son: 0.00056 mM para Al³⁺ por TC en H₂O: MeOH (80: 20%); 0,00022 mM para Al³⁺ por TC en leche; 0,00050 mM para Al³⁺ por CDsTC en H₂O: MeOH (80: 20%); 0.00065 mM para Al³⁺ por OTC en H₂O: MeOH (80: 20%).

Tabla 5.3. Límite de detección de Al³⁺ con TC, CDsTC y OTC

		Detección	Contenido de Al ³⁺ [mg/L]	Al ³⁺ estimado [mg/L]	LOD [mM]	RSD [%]	R ²
TC	H ₂ O	Al ³⁺	2.69	2.6749	0.00056	4.6598	0.9439
TC	Leche	Al ³⁺	2.69	2.6840	0.00022	5.1334	0.9720
TCCDs	H ₂ O	Al ³⁺ y Ag ⁺	2.69	2.6765	0.00050	1.7013	0.9404
OTC	H ₂ O	Al ³⁺ y Cr ³⁺	2.69	2.6724	0.00065	1.8824	0.9284

5.13. Aplicaciones biológicas de los quimio-sensores derivados de la tetraciclina empleando técnicas de microscopía confocal láser

La microscopía confocal se utilizó para analizar las células de levadura *Saccharomyces cerevisiae* y *Debaryomyces spp* después del cultivo durante 24 horas, observando que *Saccharomyces cerevisiae* presentaba una forma ovalada, por lo que las células aisladas se volvieron a cultivar para obtener células uniformes. Por separado, las células con TC, así como las células con Al³⁺, se cultivaron, y el rendimiento de las células tratadas también se analizó mediante microscopía confocal. Del mismo modo, se observó el crecimiento de células cultivadas con la mezcla de TC y Al³⁺. Los resultados muestran que la tasa de crecimiento en los cultivos se mantuvo sin cambios, lo que implica que hubo un brote de células en el momento adecuado, ya que TC no mostró toxicidad hacia *Saccharomyces cerevisiae*.

Tabla 5.4. Detección de tetraciclina en muestras de leche empleando diferentes métodos

Método	TC en leche [µg/mL]	Límite de detección [µg/mL]	Recuperación [%]	Ref
Novedoso método fluorescente basado en aptámeros que se unen a la tetraciclina (los aptámeros ssDNA 76-mer específicos) y luminiscencia de SYBR Green I (SGI)	Adición de 5 a 25	0.10	98.98–104.67	[216]
Método colorímetro de imagen digital basado en un iPhone	0.5–10	0.5	-	[217]
Nuevo aptasensor colorimétrico con nanopartículas de oro estabilizadas con cisteamina	0.20-2.0	0.039	91.28-00.87.	[218]
Novedoso aptasensor colorimétrico de triple hélice de interruptor molecular (5'-CTCTCTCGGTGGTGTCTCTC-3' termina con dos segmentos de brazo)	0.5–1.0	0.166-0.189	-	[219]
Nuevo aptasensor electroquímico en forma de M (Exonucleasa I, Exo I)	0–5	0.000710-0.000740	-	[220]
Novedoso fluorescente visual radiométrico con nanomaterial de palygorskita funcionalizado con lantánido (Eu ³⁺)	0.0005-0.009	0.007	-	[221]
Nuevos nanomateriales magnéticamente impresos molecularmente (DA + BSA-MMIP)	5.0 -100	-	84.1–95.8	[222]
Novedosa plataforma de detección de aptas basada en un bloqueador de terminales (5'-ACT TCA GTG AGT TGT CCC ACG GTC GGC GAG TCG GTG GTA G-3')	0.01	0.003		[223]

Tabla 5.4. Detección de tetraciclina en muestras de leche empleando diferentes métodos (continuación)

Método	TC en leche [$\mu\text{g}/\text{mL}$]	Límite de detección [$\mu\text{g}/\text{mL}$]	Recuperación [%]	Ref
Apagado de fluorescencia síncrona con puntos cuánticos de carbono recubiertos con sílice impresa molecularmente	0.1-50	0.09	98.4 – 103.1	[224]
Complejo ternario basado en polímeros de coordinación de nucleótidos/lantánidos	0.1-20	0.06		[225]
La β -ciclodextrina funcionalizado con óxido de grafeno magnético recubierto de sílice	50.0 -100.0	1.8–2.9	70.6 - 121.5	[226]
Aptasensor (ADN de cadena sencilla de 13 pb) para espectroscopia de impedancia electroquímica	60	0.0001	90.0 -95.7	[227]
Nanotubos de carbono en una columna de cromatografía líquida de conmutación	500	-	50 -200	[228]
Complejos Europio-TCC	165 and 238	0.2 and 11.6		[229]
Sensores electroquímicos y ópticos basados en aptámeros	-	0.000209	-	[222]

Tabla 5.4. Detección de tetraciclina en muestras de leche empleando diferentes métodos (continuación)

Método	TC en leche [$\mu\text{g}/\text{mL}$]	Límite de detección [$\mu\text{g}/\text{mL}$]	Recuperación [%]	Ref
Aptasensor (5_SH- (CH ₂) ₆ - CGTAC GGAAT TCGCT AGCCC CCCGGCAGGC CACGG CTTGG GTTGG TCCCA CTGCG CGTGG ATCCG AGCTCCACGT G-3) basado en un novedoso nanocompuesto TiO ₂ similar a una flor	-	0.00005	-	[230]
Tubo de grafeno dopado con nitrógeno magnético	5.0	1.29–2.31	91.6 - 109.7	[231]
Aptasensor fotoelectroquímico para la detección de tetraciclina basado en CdS dopado con cerio BiYWO ₆ sensibilizado	-	0.01	-	[232]
Sistema basado en nanoclusters de oro con tetraciclina y complejo Eu ³⁺	0.01- 5.0	0.0004	-	[233]
Síntesis rápida asistida por microondas de polímero impreso molecularmente	0.0020 – 0.014	0.00548	-	[234]
Detección de Al ³⁺ empleando tetraciclina como quimiosensor	-	0.088	92.5-97.0	En esta investigación

Se hicieron crecer células y luego se añadió TC seguido de Al^{3+} antes de observar las imágenes por microscopía confocal; se observó que el fluoróforo (TC+ Al^{3+}) estaba presente dentro de las células, como se ve en las imágenes fluorescentes (Fig. 5). En aquellos microorganismos que crecieron solo con TC, sin Al^{3+} o con Al^{3+} sin TC, no se observó respuesta fluorescente. Las imágenes de fluorescencia se vieron solo para las células que tienen TC y Al^{3+} , lo que demuestra que la interacción de TC con Al^{3+} es esencial para producir las imágenes de fluorescencia.

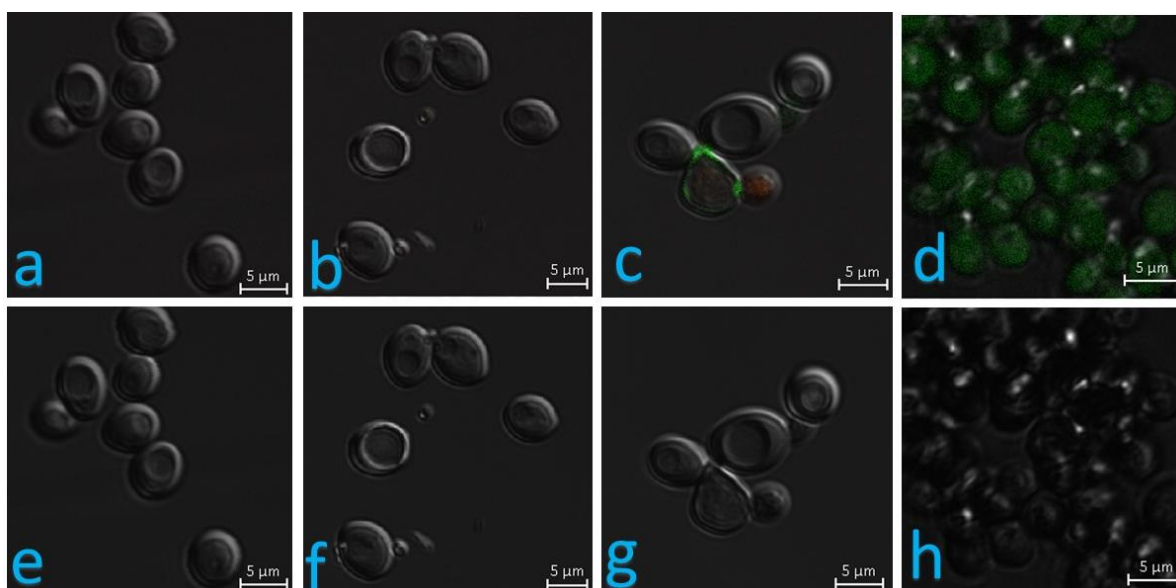


Figura 5.28. Análisis de microscopía confocal de células de *Saccharomyces cerevisiae* en muestra de leche: imágenes confocales tras la excitación: 405 nm; emisión: 450-550 nm (a) control (células); (b) ion Al^{3+} ; (c) TC; (d) ion TC+ Al^{3+} ; Microscopía óptica bajo luz visible (e) control (células); (f) ion Al^{3+} ; (g) TC; (h) TC+ion Al^{3+}

Los mismos experimentos se llevaron a cabo en la leche, es decir, la interacción de *Saccharomyces cerevisiae* o *Debaryomyces spp* con iones de aluminio junto con TC se estudió en la leche, lo que demuestra que solo en las células cultivadas con TC y aluminio (sup. Mat), una fluorescencia de mejora significativa. La imagen se vio debido a la interacción TC con un ion metálico.

Por lo tanto, TC se puede aplicar como un posible quimio-sensor para el reconocimiento de Al^{3+} en sistemas biológicos, así como muestras de leche. El trabajo se compara con los resultados publicados, mostrando una mejor recuperación y un buen límite de detección (Tabla 5.4.).

Tabla 5.5. Reconocimiento selectivo de Al^{3+} en muestras biológicas por TC

Células probadas	Longitud de onda de excitación (nm)	TC	Al^{3+}	Intensidad de fluorescencia (450-550 nm)
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (SCC)	405 nm	-	-	Bajo
		+	-	Bajo
		-	+	No
		+	+	Alto
<i>Debaryomyces spp</i>	405 nm	-	-	Bajo
		+	-	Bajo
		-	+	No
		+	+	Alto

5.14. Procedimiento computacional

La optimización completa de TC se realizó primero mediante cálculos DFT utilizando Gaussian-09 ^[235] en B3LYP con el DGDZVP como base establecida ^[236] para $[Al(TC)(OH)_4]^+$. Los datos obtenidos para TC se utilizaron como entrada para la optimización del complejo aluminio-TC. En el estudio de orbitales moleculares fronterizos (MO), se obtuvieron las energías de los orbitales moleculares más ocupados (HOMO) y los orbitales moleculares desocupados más bajos (LUMO) para TC y también para su complejo Al. Dado que el estudio de MO proporcionaría una comprensión completa de la naturaleza de unión del complejo de aluminio con TC (M-L), se utilizó para analizar el comportamiento de la intensidad de fluorescencia para el complejo. El Análisis de la Población Natural (NPA) se utilizó para analizar la distribución de carga sobre los átomos donantes de TC ^[237].

Con el uso de los índices de Fukui condensado a átomo (CAFI) $f(r)$ [238], se calculó la densidad electrónica $\rho(r)$ con el número de electrones N a un potencial externo constante $v(r)$ para identificar los sitios activos en la tetraciclina como se indica a continuación:

$$f(r) = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]$$

$$f^+(r) \approx \rho_{LUMO}(r); \quad f^-(r) \approx \rho_{HOMO}(r); \quad f^0(r) \approx \frac{1}{2} [\rho_{HOMO}(r) + \rho_{LUMO}(r)]$$

La densidad electrónica de los átomos en TC se determinó teniendo en cuenta la densidad del primer orbital molecular desocupado $\rho_{LUMO}(r)$, así como la densidad del orbital molecular ocupado más alto $\rho_{HOMO}(r)$. Los índices de Fukui condensados (f^{+k} , f^k y f^{-k}) están directamente relacionados con los ataques electrofílicos o nucleofílicos de la siguiente manera:

$$f_x^- = [q_x(N) - q_x(N-1)] \text{ para ataque electrofílico}$$

$$f_x^+ = [q_x(N+1) - q_x(N)] \text{ para ataque nucleofílico}$$

q_x = carga de un átomo X en la molécula

$$f_x^0 = \left[\frac{f_x^+ + f_x^-}{2} \right] \text{ para el ataque de radicales}$$

Los resultados indican que estos sitios reactivos (C47, C28, C29) son vulnerables para el ataque electrofílico f_x^- en el microcontaminante (TC), y para el ataque nucleofílico f_x^+ , estos son los sitios activos O21, N39, O44, O46. De acuerdo con el análisis de Mulliken, donde la densidad de carga se alteró significativamente si TC se coordina con el ion Al, observando que el exceso de densidad electrónica de los heteroátomos se transfiere al átomo de metal para la formación de un enlace entre el TC y el ion de aluminio, y evidencia las densidades de carga en O (-0.213) y O2 (-0.170) en el TC se están cambiando a -0.269 y -0.093 después de la formación del complejo.

La estructura optimizada de [AITC(OH) 4] (Fig. S2) fue optimizada por DFT en el nivel de teoría B3LYP / DGDZVP y los datos indican que los sitios Al (III) en geometría octaédrica altamente distorsionada porque el enlace los ángulos para los átomos *trans* orientados alrededor del ion Al están muy desviados de 180: 164.54 ° para O62-Al63-O46, 150.74 ° para O47-Al63-O65 y 136.58° para O65-Al63-O48. De manera similar, los ángulos de enlace para los átomos orientados en *cis* varían de 62.27 a 105.9°, desviándose significativamente de 90 °.

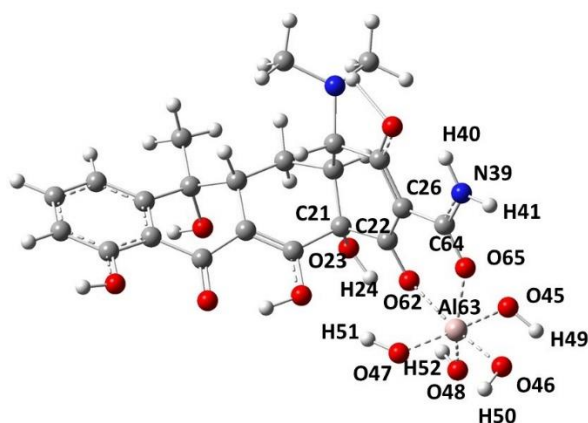


Figura 5.33. Geometría estructural optimizada B3LYP/ DGDZVP de complejos de aluminio con tetraciclina en estado gaseoso

Las distancias de enlace se comparan con varios complejos de aluminio de diferentes ligandos, lo que muestra que la distancia de enlace Al-Nimina es más corta que las observadas para otros enlaces como sigue Al-O < Al-imina < Al-Br.

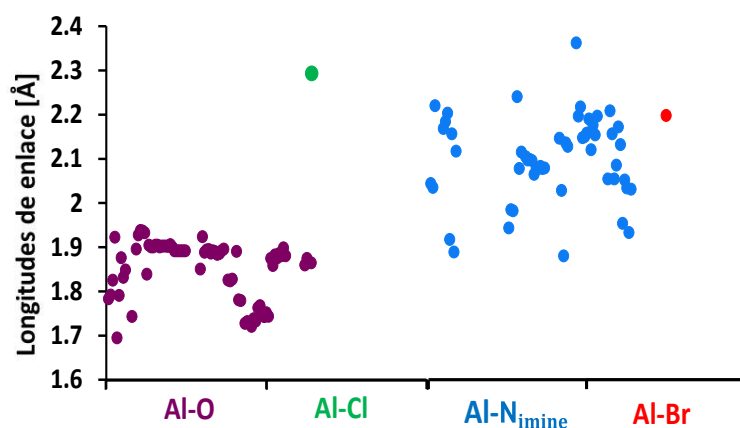


Figura 5.34. Gráfico de variación de las longitudes de enlace [Å] vs diferentes compuestos de Al de la literatura

La densidad de estados (DOS) para los sistemas TC y [TC-Al³⁺] se ha estudiado para mostrar la existencia de un impacto directo con brecha energética entre estados individuales (E HOMO-LUMO). En el estudio, la ΔE obtenida para TC fue de 3.74 eV, mientras que para TC-Al se redujo a 3.49 eV, especialmente, la disminución de la energía HOMO desalienta la transferencia de electrones de HOMO (fluoróforo) a HOMO de estados excitados, y en consecuencia, el proceso de PET inhibe la transferencia de electrones para aumentar la intensidad de fluorescencia. Esto es consistente con los estudios reportados ^[239] de que la transferencia electrónica permitida entre el fluoróforo excitado y las moléculas receptoras generalmente está apagando la intensidad.

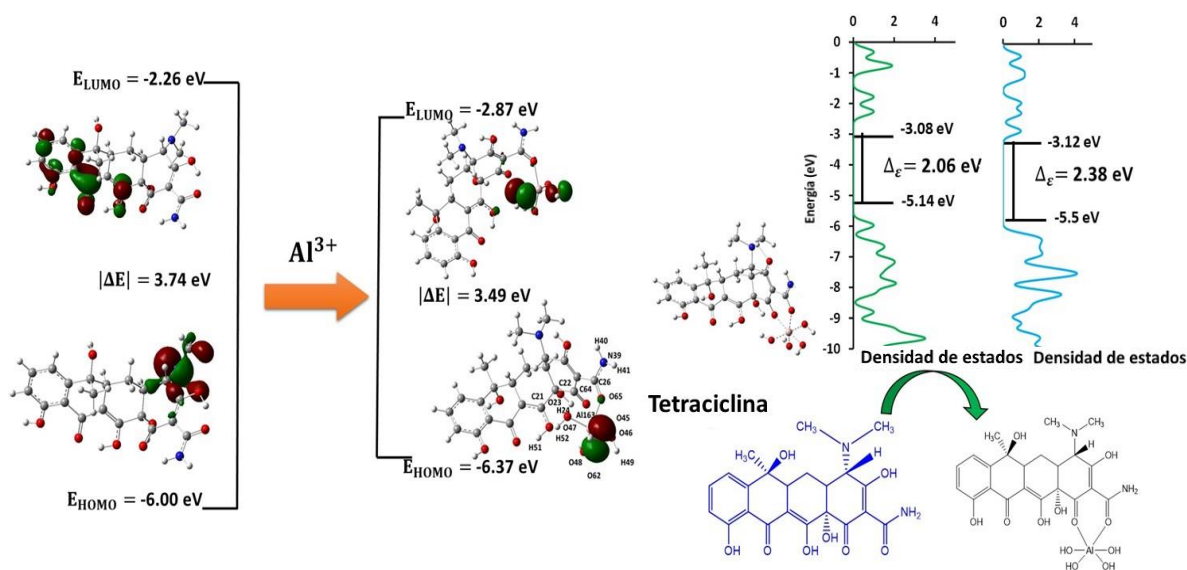


Figura 5.35. Estructura geométrica optimizada B3LYP/DGDZVP de tetraciclina: a) estado gaseoso, b). Geometría optimizada del complejo de aluminio con TC en B3LYP/DGDZVP

El análisis de los orbitales moleculares (MO) confirma la formación de enlaces entre TC y el ion metálico mediante la superposición de los orbitales de TC con los del ion de aluminio. Por ejemplo, los orbitales HOMO se derivan principalmente de [Al (III)] con los orbitales d / p de TC, y obtuvieron los siguientes orbitales HOMO a HOMO- x ; $X = 0-17$) y LUMO a LUMO + y ($Y = 0-6$). Usando datos orbitales moleculares, la dureza (η), relacionada con la distribución de la densidad electrónica también se calculó para TC y sus complejos como, por ejemplo, $\eta = (\text{LUMO}-\text{HOMO})/2$ para TC=-1.871 eV y complejo Al = 1.749. Por ejemplo, los valores de ΔE son = -27.989 eV para [Al-TC (OH)₄], lo que demuestra que la transferencia de carga es energéticamente favorable si $\eta > 0$ and $\Delta E < 0$ [240]. $\Delta E = \frac{\mu^2}{2\eta}$ (μ = potencial químico; η = dureza química del ligando), and $\mu = -\frac{I+A}{2}$ (I = potencial de ionización (IP); A = afinidad electrónica (EA)).

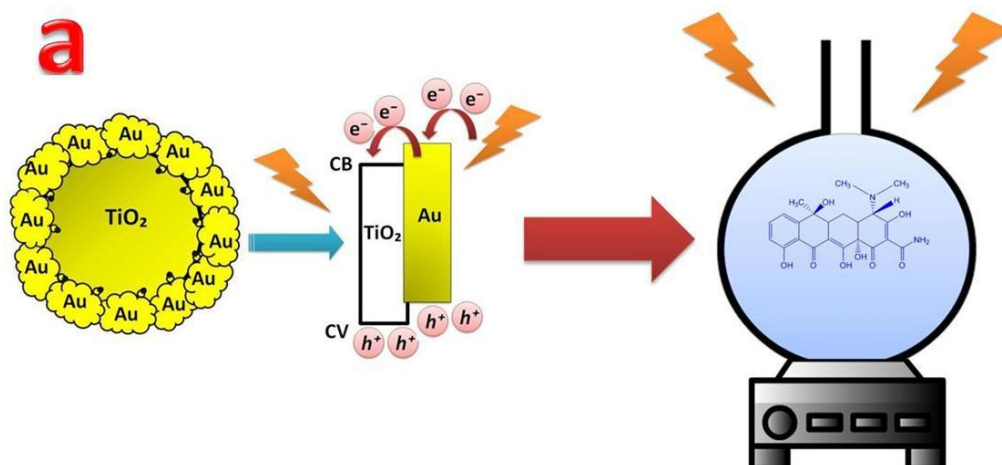
Tabla 5.6. Propiedades electrónicas de ligando (L^1) y complejo de aluminio en estado gaseoso

B3LYP/DGDZVP											
Compu estos	E_{HF}	HO MO (eV)	LU MO (eV)	ΔE (eV)	Dur eza glob al (η , eV)	Blandura Global (σ , eV)	Poten cial quími co (π , eV)	Electronega tividad (χ , eV)	Elect ron afini dad (A, eV)	Energí a de prime ra ioniza ción (I, eV)	Electrofil icidad Global index (ω , eV)
TC	- 1564. 167	- 6.00 4	- 2.2 61	3.7 42	1.87 1	0.534	4.133	-4.133	6.00 1	2.262	4.565
TC + Al ³⁺	- 2110. 170	- 6.37 0	- 2.8 70	3.4 90	1.74 9	0.5719	4.623	-4.623	6.37 3	2.874	6.297

TC = Tetraciclina

5.15. Foto-oxidación de tetraciclina empleando los nano-híbridos foto-depositados con Au y Ag

Como se menciona en la metodología de la presente investigación, la foto-degradación del contaminante emergente (tetraciclina) con fotocatalizadores de TiO₂ dopado con Au, TiO₂- Au, TiO₂-Ag y c) TiO₂@Au-Ag, en concentración 0.5 mg/mL, se muestra mediante la siguiente estrategia:



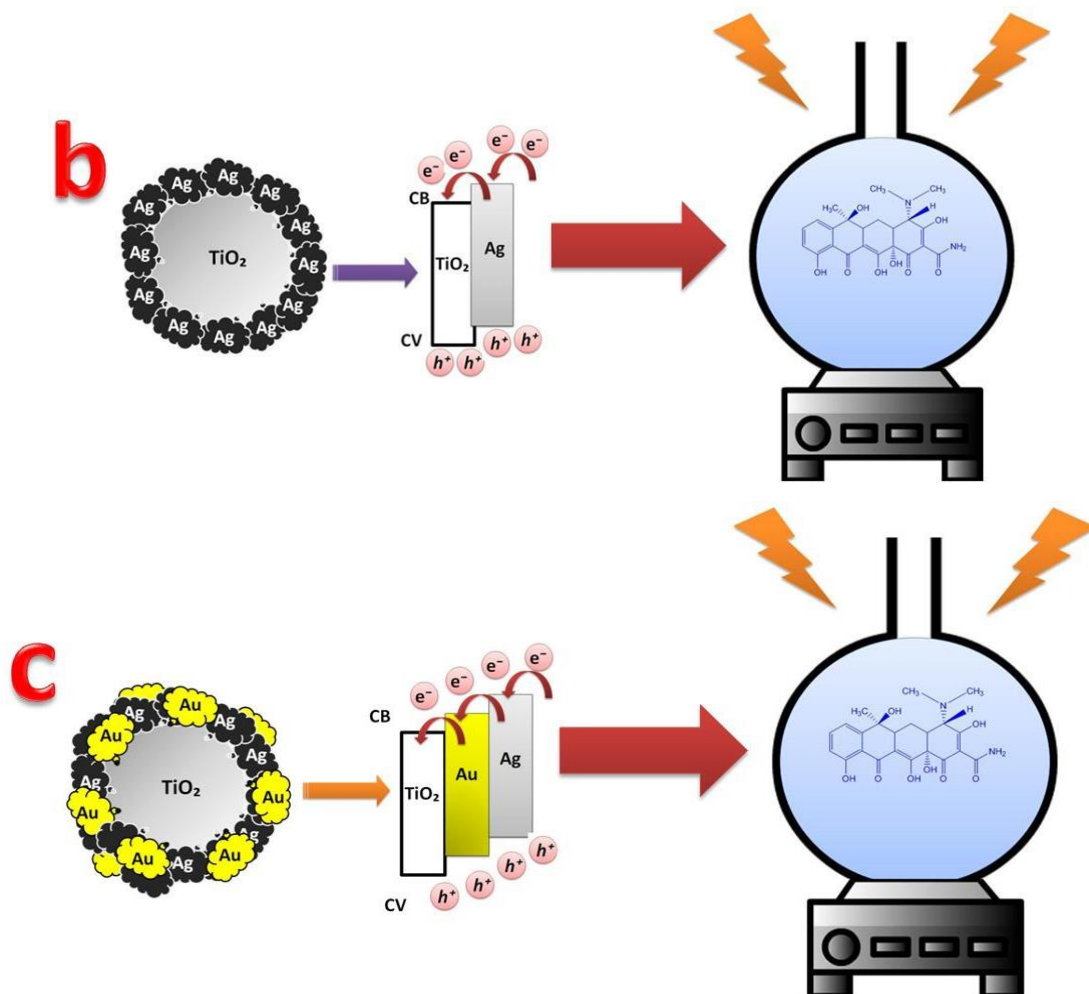


Figura 5.36. Foto-degradación de tetraciclina empleando el nano-híbrido de a) TiO₂-Au, b) TiO₂-Ag y c)TiO₂@Au-Ag

La degradación de la tetraciclina fue estudiada en presencia de los nano-híbridos de dióxido de titanio (TiO₂), TiO₂-Au, TiO₂-Ag y TiO₂@Au-Ag en diferentes proporciones de metales nobles (oro y plata). Como se ha mencionado, la tetraciclina es un compuesto que se encuentra presente en los efluentes y es muy soluble en agua; por lo que también es soluble en otros solventes como los alcoholes, para demostrar el efecto de sus propiedades químicas en un sistema como lo es, el metanol y agua.

Dicho lo anterior, el sistema empleado en el trabajo de investigación fue, un estudio en metanol/agua (20:80) a pH (7.0), en presencia del nano-híbrido de TiO₂, TiO₂-Au, TiO₂-Ag y TiO₂@Au-Ag en diferentes proporciones de metales nobles (oro y plata), se midió

la degradación de la tetraciclina mediante los cambios que se mostraron en la absorbancia, para este caso, corresponde a la tetraciclina (360nm).

De acuerdo al mecanismo de Langmuir-Household (ecuación 5.14.1.), la pendiente representa la constante de velocidad de reacción (k), esta es directamente proporcional a la concentración del contaminante, en este caso, la tetraciclina, por lo que la interacción de los radicales OH, provenientes de la oxidación del contaminante en presencia de los nano-híbridos provenientes del TiO₂- Au, TiO₂-Ag y TiO₂@Au-Ag en diferentes proporciones de metales nobles (oro y plata).

$$-kt = \ln \frac{C}{C_0} \quad \text{Ecuación 5.14.1}$$

Donde la pendiente K , es la constante de reacción, t , es el tiempo (min), \ln , es el logaritmo natural de la concentración de antibiótico (tetraciclina). Además, la concentración del sustrato del contaminante está dada como, C , y C_0 , es la concentración inicial.

5.15.1. Efecto de la foto-oxidación de la tetraciclina empleando los nano-híbridos depositados con Au y Ag

En la Figura 5, se muestra el gráfico de la concentración de la tetraciclina ($\ln C/C_0$) en función del tiempo, obteniendo una línea recta, lo que hace alusión a que la reacción presenta un orden de primer pseudo orden. No hubo completa mineralización del contaminante. por lo que actualmente se está variando la concentración de catalizador o adicionar un scavenger (-OH), que favorezca la degradación del material completamente.

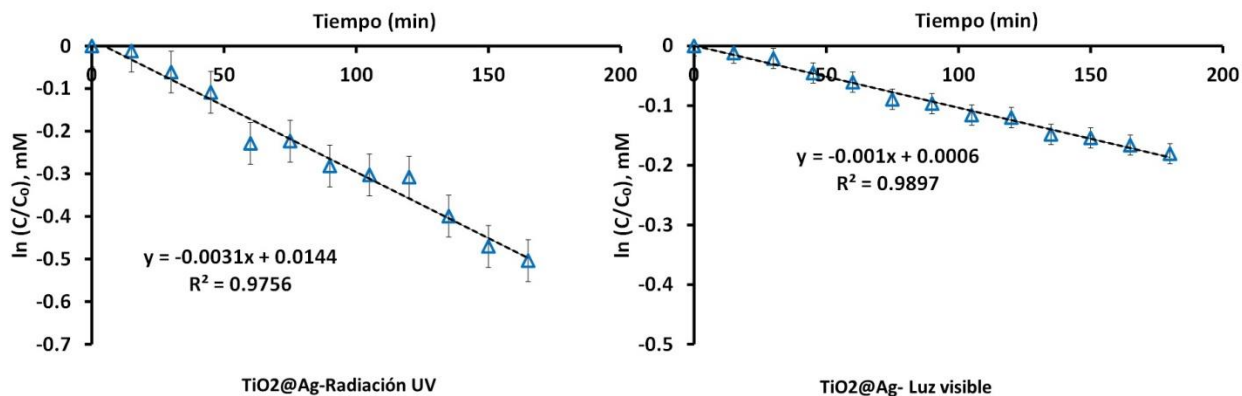
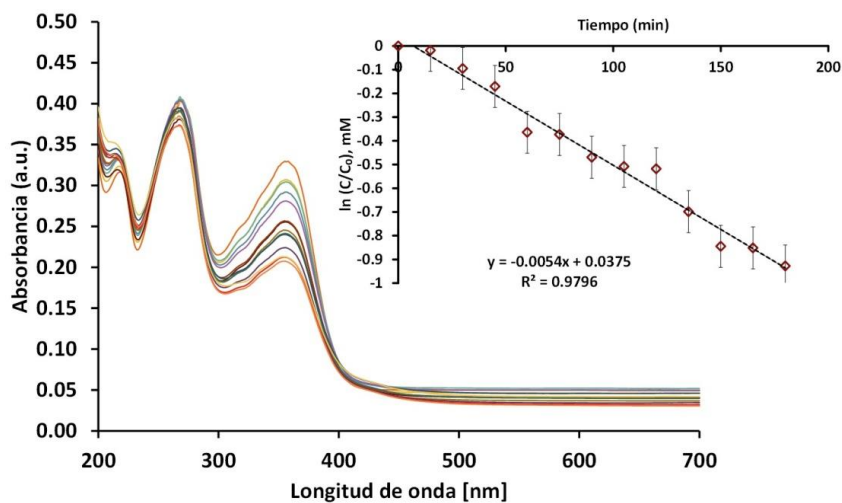


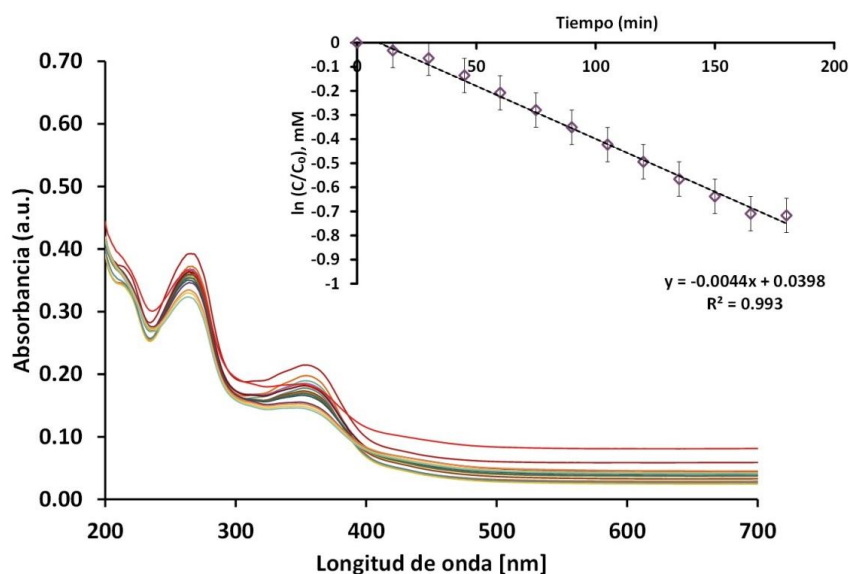
Figura 5.37. Degradación de compuesto aromático (antibiótico, TC) con fotocatalizador TiO₂ dopado con Ag

5.15.2. Efecto de la foto-oxidación de la tetraciclina empleando los nano-híbridos depositados con diferentes proporciones de Au y Ag

En la Figura 5, se muestra el gráfico de la concentración de la tetraciclina (ln C/C₀) en función del tiempo, obteniendo una línea recta, lo que hace alusión a que la reacción presenta un orden de primer pseudo orden.



a)



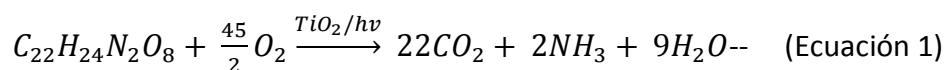
b)

Figura 5.38. Fotodegradación de compuesto de antibiótico, TC con fotocatalizador de TiO_2 dopado con Au

Tabla 5.7. Velocidades de reacción (k) para la foto-oxidación de tetraciclina a diferente a concentración (0.5mM) utilizando diferentes porcentajes de metales nobles (oro y plata) en nano-híbridos

Tipo de irradiación	Catalizador	TiO_2	$\text{TiO}_2\text{-Au}$	$\text{TiO}_2\text{-Ag}$	$\text{TiO}_2\text{@Au-Ag 25:75}$	$\text{TiO}_2\text{@Au-Ag 50:50}$	$\text{TiO}_2\text{@Au-Ag 75:25}$
UV	K ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.0012 ± 0.0056	0.0011 ± 0.0051	0.0031 ± 0.0144	0.0189 ± 0.0639	0.0054 ± 0.0375	0.0218 ± 0.1204
Luz visible	K ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.0011 ± 0.0053	0.0013 ± 0.0096	0.0001 ± 0.0006	0.0013 ± 0.0098	0.0044 ± 0.0398	0.0021 ± 0.0941

La fotocatalisis de TiO_2 se ha utilizado para degradar un antibiótico, la tetraciclina (TC) como compuesto modelo. El efecto de diferentes fuentes luminosas se ha probado, así como el efecto de la carga de TiO_2 para una completa mineralización (Ecuación 1), que se obtiene solo después de 2 h de irradiación [241].



El posible mecanismo para la degradación de TC con los nanohíbridos plasmónicos de oro y plata, Au y Ag, respectivamente sobre el soporte de TiO_2 se propone en la siguiente figura:

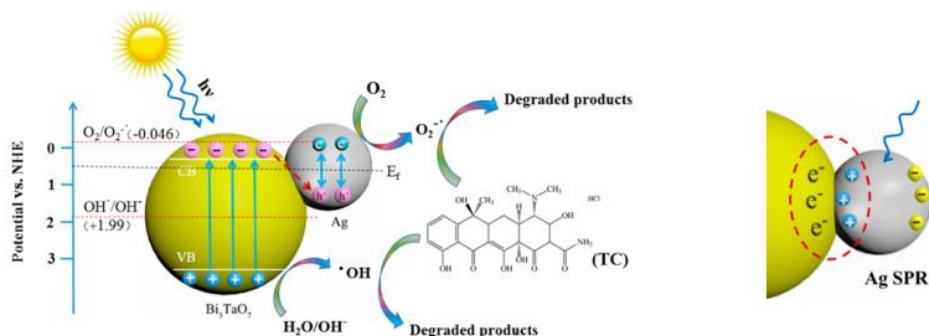
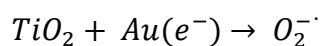
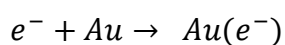
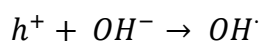
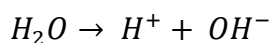
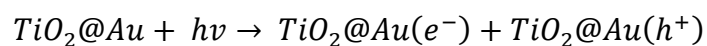
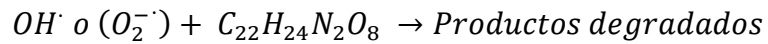


Figura 5.39. Posible mecanismo de degradación del compuesto de antibiótico, TC con nano-híbridos plasmonicos de TiO_2 fotodepositados con metales nobles (Au y Ag)^[242]

Cuando los nanohíbridos plasmónicos de TiO_2 fotodopado con Au y son irradiados por la luz visible, los electrones en el banda de valencia (VB) de TiO_2 pueden excitarse a la banda de conducción (CB) dejando huecos en la VB de TiO_2 ^[242]. Los agujeros fotoexcitados permanecen en la banda de valencia de TiO_2 para oxidar directamente OH^- o una molécula de agua para formar especies activas de OH^\bullet , pero el radical superoxígeno ($O_2^{\bullet-}$) no se puede formar porque la banda de valencia de TiO_2 es más positivo que el potencial de $O_2/O_2^{\bullet-}$ ^[243].

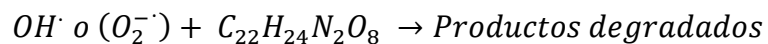
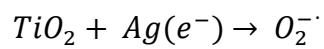
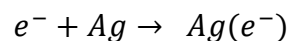
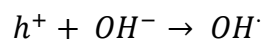
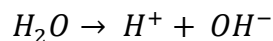
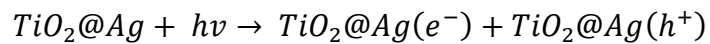
a)





En el caso de los nanohíbridos plasmónicos de TiO₂ con fotodepositos de Ag, las partículas de Ag tienen un nivel de Fermi (E_f=0.4 V), se consideran buenos aceptadores de electrones, debido a que las nanopartículas de Ag en la superficie de TiO₂ pueden actuar como trampas de electrones mejorando la separación entre electrones y huecos. En el caso de la luz ultravioleta, los electrones se transfieren de las nanopartículas de TiO₂ excitadas a las nanopartículas de Ag ^[244].

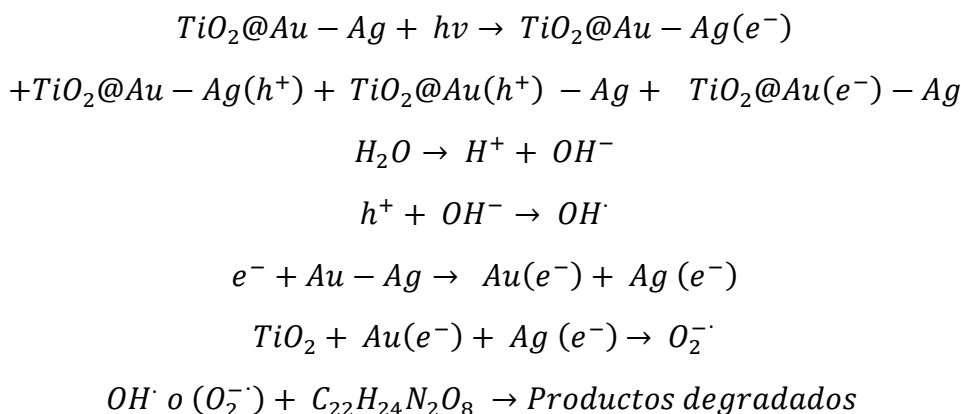
b)



En el caso de nanopartículas de metales nobles pueden absorber la luz visible y dispersar los fotones, ya que es una característica del plasmón de resonancia localizado de superficie, se refiere a las oscilaciones colectivas de electrones de partículas metálicas. por el campo electromagnético inducido por la luz ^[245]

Entre las diferentes nanopartículas metálicas, la plata es la más eficiente para aumentar la actividad fotocatalítica de TiO₂ a través de la absorción de luz visible basada en LSPR. Sin embargo, la exposición de las nanopartículas de plata a la oxidación conduce a la formación de óxido de plata en la interfaz de plata y TiO₂ ^[246] que cambia la longitud de onda LSPR y disminuye la intensidad de la fotoabsorción ^[247].

c)



5.16. Análisis de HPLC-EM para la detección de intermediarios de reacción en la degradación de la tetraciclina

La foto-degradación de la tetraciclina (0.5 mM) empleando los nano-híbridos de $TiO_2@Au-Ag$ 50:50 (0.5 mg/mL) en presencia de una fuente de radiación electromagnética (luz visible). La Figura 5.36, muestra un análisis detallado de la degradación foto-catalítica de la TC llevada a cabo en un HPLC-EM (modo de iones positivos), la cual mostró ser una técnica confiable para identificar los fragmentos orgánicos intermediarios que fueron fotodegradados de TC.

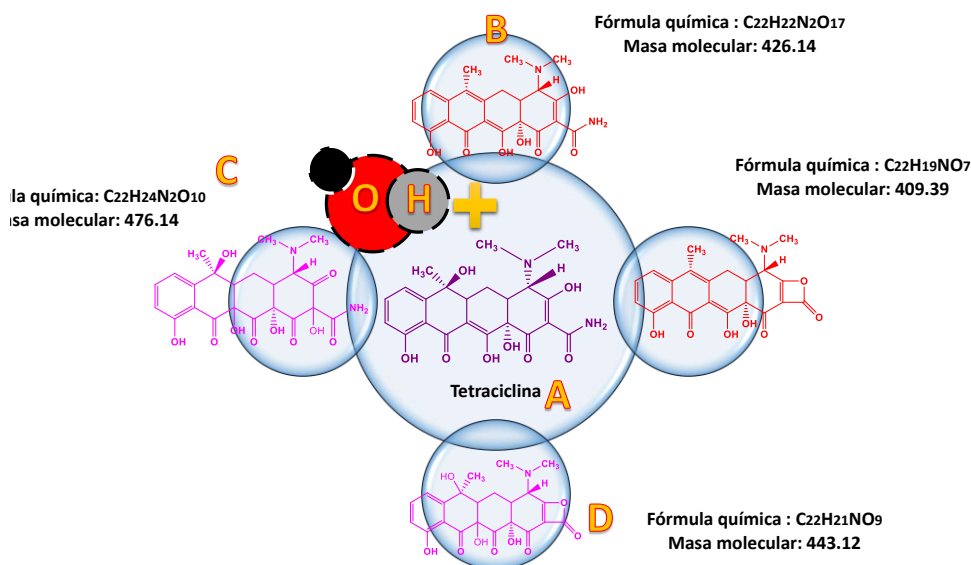


Figura 5.40. Productos obtenidos de la foto-oxidación mediante radicales hidroxilo ($\cdot OH$) de TC con nano-híbridos de TiO_2 con fotodepositos de Au-Ag (50:50)

Los productos identificados en los cromatogramas se observan mediante la presencia de varios picos, después de tomar una muestra a los 180 minutos de irradiación en la TC degradada. El pico principal intenso (Figura 5.37) se encontró en la TC no degradada, presentando un porcentaje de 91.05%, en los tiempos de retención entre 6.54 a 6.65 min, mostró que el primer fragmento corresponde a la fórmula química ($C_{22}H_{24}N_2O_8$), con una masa molecular que corresponde a la tetraciclina es de 444.44 y la fragmentación (m/z , %) en porcentaje, 445.16 (23.8%), 446.16 (2.7%), 446.16 (1.6%) y su análisis elemental fue de C, 59.46; H, 5.44; N, 6.30; O, 28.80.

Los fragmentos orgánicos del micro-contaminante (TC) son moléculas orgánicas que consiste en cuatro anillos de benceno o 2,3-benzantracenos conectados en un sistema con varios grupos funcionales ionizables, así como es rico en electrones, grupo aminos, grupo fenólicos y un conjugado dobles enlaces. Los grupos funcionales aminos, hidroxilo y los dobles enlaces son los responsables de los ataques de los grupos hidroxilo en el proceso de la foto-oxidación de la tetraciclina.

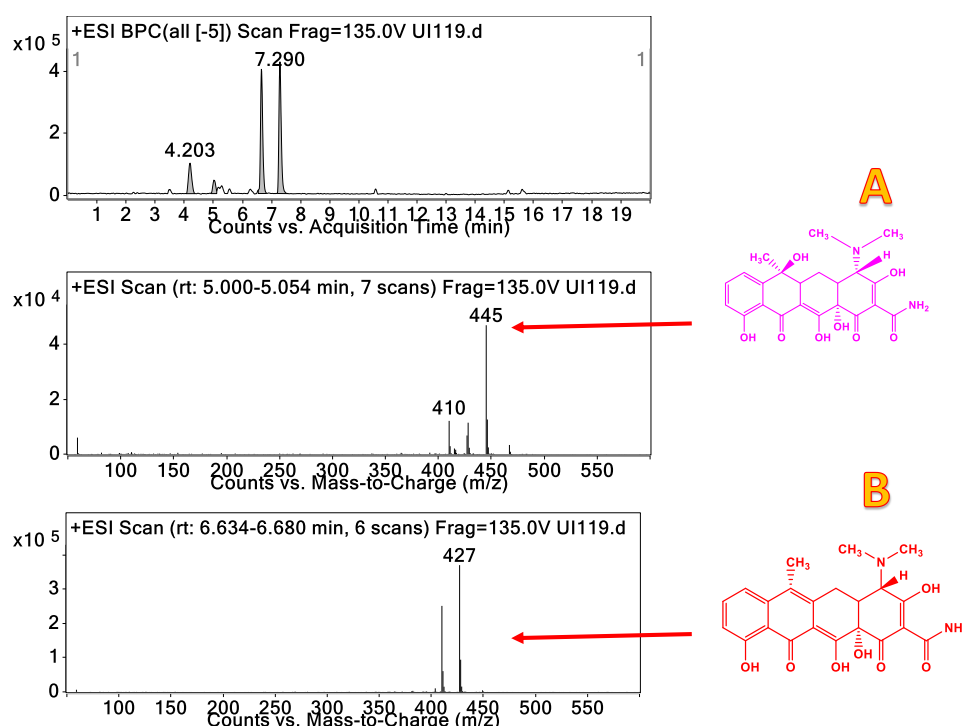


Figura 5.41. Análisis de productos mediante HPLC-EM de la fotodegradación del antibiótico empleando como fotocatalizador de TiO_2 dopado con Au-Ag (50:50)

En la foto-degradación, el segundo fragmento o producto de oxidación encontrado (denotado como B) se ha detectado con un tiempo de retención de 6.63min corresponde a (4S, 12aS) -4- (dimetilamino) -3,10,12,12a-tetrahidroxi-6-metil-1,11-dioxo-1,4,4a, 5,11,12a-hexahidrotetraceno-2-carboxamida derivado de como bien se había mencionado de la familia de los tetracenos, este fragmento fue obtenido después de 90 min de irradiación con los nano-híbridos de TiO₂ con fotodepositos de Au y Ag (50:50) con (m/z) 427.15 (M⁺, C₂₂H₂₂N₂O₇) en un porcentaje de 23.8% y con una masa molecular de 426.43 g/mol.

A los 120 minutos con la Fuente de irradiación electromagnética (luz visible) se pudo observar el siguiente fragmento en la foto-oxidación de la TC, con un tiempo de retención de 4.21 a 4.297 min corresponde a la fragmentación (m/z) 409.12 (M⁺, C₂₂H₁₉NO₇) con nombre químico (3aS, 12S) -12- (dimetilamino) -3a, 4,6-trihidroxi-10-metil-11a, 12-dihidro-2H-tetraceno [2,3-b] oxete-2,3,5 (3aH, 11H)-triona, el fragmento orgánico TC (m / z = 445) se transformó en el fragmento E (m/z, 410). Durante esta transformación, se produce desmetilación (eliminación de dos grupos metilo) en el fragmento TC en amina terciaria que se ubica en el C4, la baja energía los enlaces entre el átomo de carbono y nitrógeno (C-N).

Aunado a ello, el fragmento 1 se obtuvo de TC por hidrólisis de inestable catión iminio, el producto de degradación 1 fue adicionalmente fragmentado en 2 (m / z = 401) mediante la eliminación de -OH de la posición C6 del anillo Según la segunda vía de degradación, el orgánico degradado el fragmento 1 se transformó en el fragmento 3 (m / z = 433) mediante el ataque de OH% en la posición C11a del anillo. Esta posición se considera más sitios reactivos debido a la presencia de grupo donador de electrones [34,35] en TC suena. Además, el fragmento 4 (m / z = 449) se obtuvo de fragmento 3 por reacción de hidroxilación. En este proceso de transformación, El OH% reacciona con la posición C2 del anillo. En la tercera vía de degradación, el fragmento 1 se transformó en 5 (m / z = 416). En esta transformación, el grupo amino (-NH₂) en la posición C4 se oxida en un grupo cetona [1].

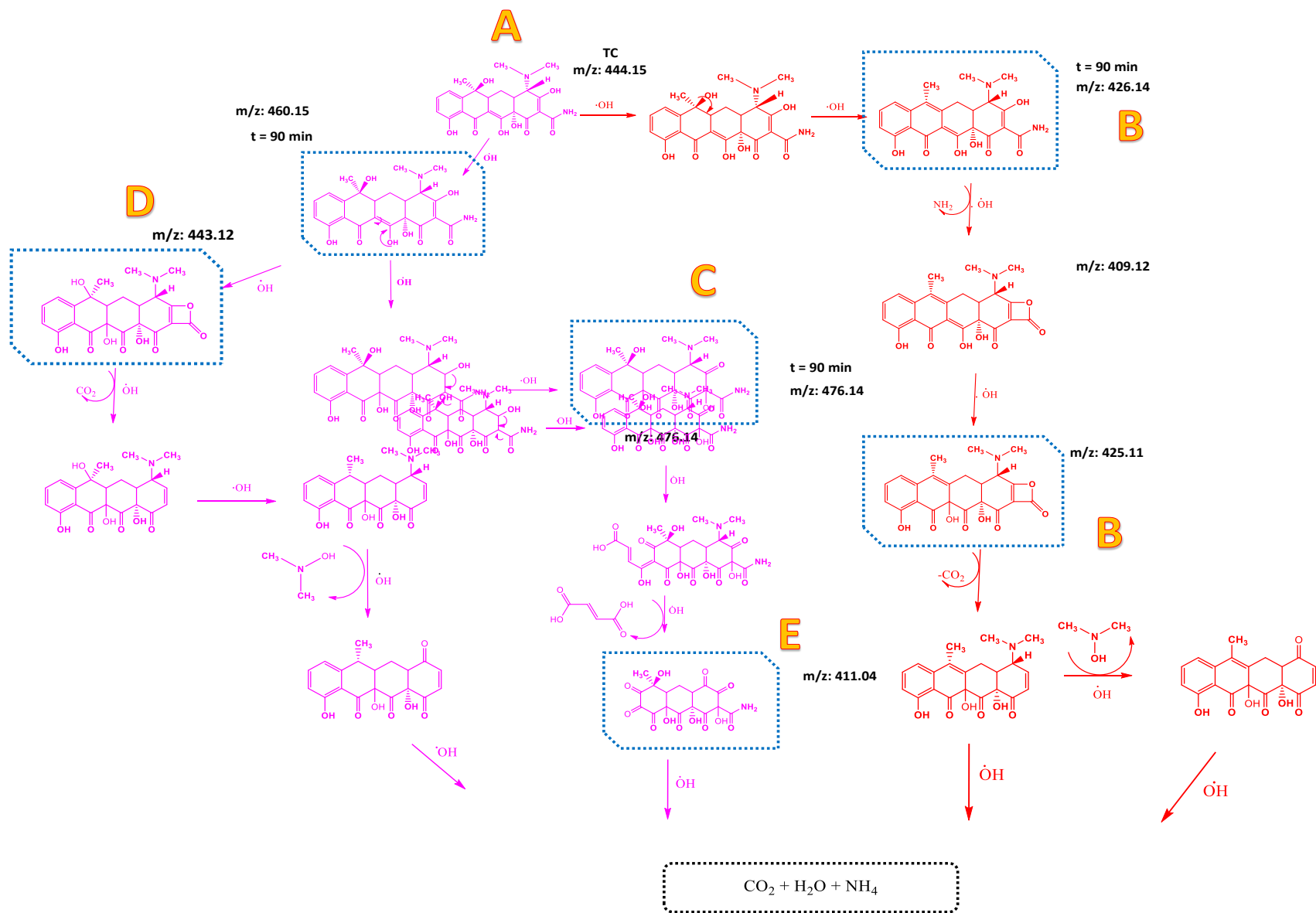


Figura 5.42. Mecanismo de foto-oxidación mediante radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) del antibiótico (TC) y análisis de productos con los nano-híbridos de TiO_2 con fotodepositos de Au-Ag (50:50)

Capítulo 6. Conclusiones

La síntesis propuesta en esta investigación mediante el método sol-gel es adecuada para la obtención y modificación de nano-híbridos de TiO₂ con foto-depósitos de Au-Ag con diferentes concentraciones de los metales. Esto podría permitir la fotodegradación de antibióticos en sistemas acuosos.

Con respecto a la caracterización de los nano-híbridos de TiO₂ con foto-depósitos de Au-Ag se encontró que los métodos instrumentales empleados (XRD, SEM, TEM, HR-TEM, EDS y XPS) mostraron un adecuado análisis morfológico y tamaño de partícula (tamaño entre 15 y 20 nm). Además la caracterización óptica (fluorescencia) de los nano-catalizadores híbridos de Au-Ag dopado en TiO₂ muestran ser aptos para ser empleados en la fotocatalisis y el aprovechamiento de la energía solar.

El estudio de la influencia del oro y la plata sobre la energía del band gap de los nano-híbridos de TiO₂ con foto-depósitos de Au-Ag proporciona información contundente con relación en el aprovechamiento de la energía solar, ya que los soportes de TiO₂ son deficientes en el aprovechamiento de la misma. En el estudio de absorción UV-Vis en polvo (reflectancia difusa) se detectó que la energía de la brecha (band gap) del TiO₂ (3.2 eV) disminuyó a 2.8eV, disminuyendo el tamaño de la partícula, indicando tener una óptima eficiencia en la absorción en la región del visible. Los valores de la banda de energía para los materiales con foto-depósitos, oscilaron entre 2.7 y 3.0 eV.

La medición de la foto-actividad de los nano-híbridos de TiO₂ con foto-depósitos de Au-Ag en presencia y ausencia de luz visible y UV, en distintos sustratos como lo son, solución acuosa y en muestras biológicas (*Saccharomyces cerevisiae* y *Debaryomyces spp.*) muestra su posible aplicación en el campo de la Ingeniería Ambiental.

La determinación de la foto-oxidación empleando la técnica de HPLC-EM (las velocidades de reacción y los productos de oxidación) en la degradación de

antibióticos con nano-híbridos de TiO₂ con foto-depósitos de Au-Ag, proporciona información con relación a la degradación del contaminante en estudio.

Aunado a ello, la exploración a través de la factibilidad de unión y la posible interferencia de iones metálicos (Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Sr²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, K⁺, Sm³⁺, Ag⁺, Na⁺, Ba²⁺, Cr³⁺, Zn²⁺ y Mn²⁺) durante el reconocimiento de Al³⁺ y tetraciclina empleando un estudio computacional, provee una alternativa en la solución de problemas ambientales.

Por último, se examinó el reúso del antibiótico (tetraciclina) como una propuesta o alternativa de sensor óptico (fluorescencia) para diferentes metales tóxicos (test de enlazamiento, titulación y estequiometría) y sus correspondientes estudios biológicos de *Saccharomyces cerevisiae* y *Debaryomyces spp* en donde se formaron los complejos de TC-Al³⁺ sobre la pared celular. Además de una segunda aplicación, en la obtención de puntos de carbono (carbón dots) basados en tetraciclina (CDTC) para detectar el ion Al³⁺ en presencia de Ag⁺ donde se optimiza eficientemente el reúso de este micro-contaminante en beneficio de la Ingeniería Ambiental.

Es posible, llevar a cabo la aplicación de esta novedosa técnica en muestras reales, como lo son productos lácteos para la detección de metales o bien, la contaminación de los mismos por antibióticos.

Referencias

- [1] M. Kumari, A. Kumar, *Chemosphere* **2020**, *240*, 124864.
- [2] Y. Qu, X. Xu, R. Huang, W. Qi, R. Su, Z. He, *Chemical Engineering Journal* **2019**, 123016.
- [3] M. Padget, D. Guillemot, E. Delarocque-Astagneau, *International Journal of Antimicrobial Agents* **2016**, *48*, 27-32.
- [4] H. Chen, C. Tan, Z. Lin, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2019**, *220*, 117153.
- [5] K. Weiss, L. Bergeron, H. Bernatchez, M. Goyette, M. Savoie, D. Thirion, *International Journal of Antimicrobial Agents* **2007**, *30*, 309-314.
- [6] T. P. Van Boeckel, S. Gandra, A. Ashok, Q. Caudron, B. T. Grenfell, S. A. Levin, R. Laxminarayan, *The Lancet Infectious Diseases* **2014**, *14*, 742-750.
- [7] H. Min Jang, S. Choi, J. Shin, E. Kan, Y. Mo Kim, *Bioresource Technology* **2019**, *273*, 259-268.
- [8] J. Ma, J. Gu, X. Wang, H. Peng, Q. Wang, R. Zhang, T. Hu, J. Bao, *Bioresource Technology* **2019**, *289*, 121688.
- [9] D. Zhang, S. Hu, J. Sun, L. Zhang, H. Dong, W. Feng, J. e. Lei, Y. Dong, *Journal of Infection and Public Health* **2019**, *12*, 195-199.
- [10] W. Wang, Q. Sang, M. Yang, J. Du, L. Yang, X. Jiang, X. Han, B. Zhao, *Science of The Total Environment* **2020**, *702*, 134956.
- [11] M. Kumar, K. K. Sodhi, D. K. Singh, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* **2019**, *12*, 100246.
- [12] G. Shama, in *Advances in Applied Microbiology, Vol. 69*, Academic Press, **2009**, pp. 133-158.
- [13] A. Salma, S. Thoroee-Boveleth, T. C. Schmidt, J. Tuerk, *Journal of Hazardous Materials* **2016**, *313*, 49-59.
- [14] R. Abejon, M. P. Belleville, J. Sanchez-Marcano, *Separation and Purification Technology* **2015**, *156*, 183-199.
- [15] D. Cheng, H. H. Ngo, W. Guo, S. W. Chang, D. D. Nguyen, Y. Liu, Q. Wei, D. Wei, *Journal of Hazardous Materials* **2019**, 121682.
- [16] N. Chaukura, W. Gwenzi, N. Tavengwa, M. M. Manyuchi, *Environmental Development*.
- [17] K. H. Hama Aziz, H. Miessner, S. Mueller, D. Kalass, D. Moeller, I. Khorshid, M. A. M. Rashid, *Chemical Engineering Journal* **2017**, *313*, 1033-1041.
- [18] aA. J. Watkinson, E. J. Murby, S. D. Costanzo, *Water Research* **2007**, *41*, 4164-4176; bB. Garza-Campos, E. Brillas, A. Hernández-Ramírez, A. El-Ghenymy, J. L. Guzmán-Mar, E. J. Ruiz-Ruiz, *Journal of Hazardous Materials* **2016**, *319*, 34-42.
- [19] C. Kantar, O. Oral, N. A. Oz, *Chemosphere* **2019**, *237*, 124440.
- [20] aJ. F. Desnottes, N. Diallo, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* **1992**, *30*, 107-115; bA. Pruden, D. G. J. Larsson, A. Amezcua, P. Collignon, K. K. Brandt, D. W. Graham, J. M. Lazorchak, S. Suzuki, P. Silley, J. R. Snape, E. Topp, T. Zhang, Y. G. Zhu, *Environmental Health Perspectives* **2013**, *121*, 878-885; cF. X. Kang, Q. Wang, W. J. Shou, C. D. Collins, Y. Z. Gao, *Environmental Pollution* **2017**, *220*, 112-123.
- [21] X. Wang, J. Jia, Y. Wang, *Chemical Engineering Journal* **2017**, *315*, 274-282.
- [22] Z. Liu, M. Zhu, L. Zhao, C. Deng, J. Ma, Z. Wang, H. Liu, H. Wang, *Chemical Engineering Journal* **2017**, *314*, 59-68.
- [23] A. C. Martins, A. L. Cazetta, O. Pezoti, J. R. B. Souza, T. Zhang, E. J. Pilau, T. Asefa, V. C. Almeida, *Ceramics International* **2017**, *43*, 4411-4418.
- [24] L. Rimoldi, D. Meroni, G. Cappelletti, S. Ardizzone, *Catalysis Today* **2017**, *281*, 38-44.

- [25] aM. Ahmad, E. Ahmed, Y. W. Zhang, N. R. Khalid, J. F. Xu, M. Ullah, Z. L. Hong, *Current Applied Physics* **2013**, *13*, 697-704; bT. Welderfael, O. P. Yadav, A. M. Tadesse, J. Kaushal, *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia* **2013**, *27*, 221-232.
- [26] aS. S. Patil, M. G. Mali, M. S. Tamboli, D. R. Patil, M. V. Kulkarni, H. Yoon, H. Kim, S. S. Al-Deyab, S. S. Yoon, S. S. Kolekar, B. B. Kale, *Catalysis Today* **2016**, *260*, 126-134; bM. Ahmad, Z. L. Hong, E. Ahmed, N. R. Khalid, A. Elhissi, W. Ahmad, *Ceramics International* **2013**, *39*, 3007-3015; cY. Cai, H. Q. Fan, M. M. Xu, Q. Li, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, *436*, 787-795; dL. C. Nehru, V. Swaminathan, C. Sanjeeviraja, *Powder Technology* **2012**, *226*, 29-33.
- [27] aV. Kamat Prashant, in *Pure and Applied Chemistry, Vol. 74*, **2002**, p. 1693; bA. Moores, F. Goettmann, *New Journal of Chemistry* **2006**, *30*, 1121-1132; cL. Brus, *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 1742-1749.
- [28] M. Alvaro, B. Cojocar, A. A. Ismail, N. Petrea, B. Ferrer, F. A. Harraz, V. I. Parvulescu, H. Garcia, *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *99*, 191-197.
- [29] A. Furube, L. Du, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 14852-14853.
- [30] Y. Wu, J. Zhang, L. Xiao, F. Chen, *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *88*, 525-532.
- [31] aS. C. Warren, E. Thimsen, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5133-5146; bZ. W. Seh, S. H. Liu, M. Low, S. Y. Zhang, Z. L. Liu, A. Mlayah, M. Y. Han, *Advanced Materials* **2012**, *24*, 2310-2314; cP. V. Kamat, M. Flumiani, G. V. Hartland, *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 3123-3128; dK. Ozga, M. Oyama, M. Szota, M. Nabialek, I. V. Kityk, A. Slezak, A. A. Umar, K. Nouneh, *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, *509*, S424-S426; eA. L. Linsebigler, G. Q. Lu, J. T. Yates, *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 735-758.
- [32] E. A. Sema-Galvis, J. Silva-Agredo, A. L. Giraldo, O. A. Florez, R. A. Torres-Palma, *Chemical Engineering Journal* **2016**, *284*, 953-962.
- [33] L. Ling, Y. Liu, D. Pan, W. Lyu, X. Xu, X. Xiang, M. Lyu, L. Zhu, *Chemical Engineering Journal* **2020**, *381*, 122607.
- [34] L. Rimoldi, D. Meroni, G. Cappelletti, S. Ardizzone, *Catalysis Today* **2017**, *281, Part 1*, 38-44.
- [35] J. Shen, S. Wang, W. Liu, J. Chu, *Journal of Environmental Management* **2019**, *242*, 142-152.
- [36] J. Yang, H. Guo, B. Liu, R. Shi, B. Zhang, W. Ye, *Journal of Cleaner Production* **2018**, *202*, 993-1000.
- [37] C. T. Albulescu, A. K. Tiwari, S.-M. Yoon, S. H. Kang, *Energy Economics* **2019**, 104504.
- [38] K. Liu, B. Lin, *Journal of Cleaner Production* **2019**, *206*, 356-364.
- [39] Y. Son, Á. R. Osornio-Vargas, M. S. O'Neill, P. Hystad, J. L. Texcalac-Sangrador, P. Ohman-Strickland, Q. Meng, S. Schwander, *Science of The Total Environment* **2018**, *639*, 40-48.
- [40] O. Peralta, A. Ortíz-Alvarez, R. Basaldud, N. Santiago, H. Alvarez-Ospina, K. de la Cruz, V. Barrera, M. de la Luz Espinosa, I. Saavedra, T. Castro, A. Martínez-Arroyo, V. H. Páramo, L. G. Ruíz-Suárez, F. A. Vazquez-Galvez, A. Gavilán, *Atmospheric Research* **2019**, *230*, 104626.
- [41] R. M. Babadjouni, D. M. Hodis, R. Radwanski, R. Durazo, A. Patel, Q. Liu, W. J. Mack, *Journal of Clinical Neuroscience* **2017**, *43*, 16-24.
- [42] M. L. Block, L. Calderón-Garcidueñas, *Trends in Neurosciences* **2009**, *32*, 506-516.
- [43] L. G. Costa, T. B. Cole, J. Coburn, Y.-C. Chang, K. Dao, P. J. Roqué, *NeuroToxicology* **2017**, *59*, 133-139.
- [44] D. E. Flores-Jiménez, N. Carbajal, M. Algara-Siller, N. Aguilar-Rivera, G. Álvarez-Fuentes, A. Ávila-Galarza, A. R. García, *Environmental Pollution* **2019**, *250*, 922-933.
- [45] G. Bel, M. Holst, *Transport Policy* **2018**, *63*, 209-220.
- [46] R. Silva-Quiroz, A. L. Rivera, P. Ordoñez, C. Gay-Garcia, A. Frank, *Heliyon* **2019**, *5*, e02099.

- [47] L. Sager, *Journal of Environmental Economics and Management* **2019**, *98*, 102250.
- [48] U. Ranft, T. Schikowski, D. Sugiri, J. Krutmann, U. Krämer, *Environmental Research* **2009**, *109*, 1004-1011.
- [49] H. Chen, J. C. Kwong, R. Copes, P. Hystad, A. van Donkelaar, K. Tu, J. R. Brook, M. S. Goldberg, R. V. Martin, B. J. Murray, A. S. Wilton, A. Kopp, R. T. Burnett, *Environment International* **2017**, *108*, 271-277.
- [50] E. L. Walton, *Biomedical Journal* **2018**, *41*, 137-140.
- [51] L. A. Tallon, J. Manjourides, V. C. Pun, C. Salhi, H. Suh, *Environment International* **2017**, *104*, 102-109.
- [52] M. A. Buxton, N. Meraz-Cruz, B. N. Sanchez, C. J. Gronlund, B. Foxman, F. Vadillo-Ortega, M. S. O'Neill, *Science of The Total Environment* **2019**, *681*, 235-241.
- [53] L. Noack, D. Höning, A. Rivoldini, C. Heistracher, N. Zimov, B. Journaux, H. Lammer, T. Van Hoolst, J. H. Bredehöft, *Icarus* **2016**, *277*, 215-236.
- [54] M. K. Hasan, A. Shahriar, K. U. Jim, *Heliyon* **2019**, *5*, e02145.
- [55] B. Chen, M. Wang, M. Duan, X. Ma, J. Hong, F. Xie, R. Zhang, X. Li, *Journal of Cleaner Production* **2019**, *228*, 101-111.
- [56] M. T. Amin, A. A. Alazba, U. Manzoor, *Advances in Materials Science and Engineering* **2014**, *2014*, 24.
- [57] W. Xiong, P. Ni, Y. Chen, Y. Gao, S. Li, A. Zhan, *Environmental Pollution* **2019**, *252*, 1483-1490.
- [58] K. Kümmerer, A. Al-Ahmad, V. Mersch-Sundermann, *Chemosphere* **2000**, *40*, 701-710.
- [59] Y. Zhou, L. Zhang, H. Gao, F. Zhu, M. Ge, G. Liang, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, *283*, 415-425.
- [60] G. N. Hlongwane, P. T. Sekoai, M. Meyyappan, K. Moothi, *Science of The Total Environment* **2019**, *656*, 808-833.
- [61] X. Lu, L. Liu, R. Liu, J. Chen, *Desalination* **2010**, *258*, 229-232.
- [62] C. Peña-Guzmán, S. Ulloa-Sánchez, K. Mora, R. Helena-Bustos, E. Lopez-Barrera, J. Alvarez, M. Rodriguez-Pinzón, *Journal of Environmental Management* **2019**, *237*, 408-423.
- [63] A. G. Hernandez-Ramirez, E. Martinez-Tavera, P. F. Rodriguez-Espinosa, J. A. Mendoza-Pérez, J. Tabla-Hernandez, D. C. Escobedo-Urías, M. P. Jonathan, S. B. Sujitha, *Science of The Total Environment* **2019**, *669*, 1019-1032.
- [64] K. Nakagawa, H. Amano, R. Berndtsson, Y. Takao, T. Hosono, *Ecological Indicators* **2019**, *107*, 105534.
- [65] J. B. Thakkar, S. Gupta, C. R. Prabha, *International Journal of Biological Macromolecules* **2019**, *137*, 895-903.
- [66] A. S. Wong, D. G. Crosby, *Photolysis of pentachlorophenol in water, pentachlorophenol chemistry, pharmacology and environmental toxicology*, Plenum Press, New York, **2008**.
- [67] E. R. A. Ferraz, G. A. Umbuzeiro, G. de-Almeida, A. Caloto-Oliveira, F. M. D. Chequer, M. V. B. Zanoni, D. J. Dorta, D. P. Oliveira, *Environmental Toxicology* **2011**, *26*, 489-497.
- [68] aL. Du, W. Liu, S. Hu, Y. Wang, J. Yang, *Journal of the European Ceramic Society* **2014**, *34*, 731-738; bY. Liao, C. Xie, Y. Liu, H. Chen, H. Li, J. Wu, *Ceramics International* **2012**, *38*, 4437-4444; cH. Chen, Y. Liu, C. Xie, J. Wu, D. Zeng, Y. Liao, *Ceramics International* **2012**, *38*, 503-509; dS. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, A. Sukolrat, N. Muensit, *Ceramics International* **2013**, *39*, 2811-2819.
- [69] D. J. Koza, *Organic Letters* **2000**, *2*, 815-817.
- [70] L. P. Jameson, S. V. Dzyuba, *Journal of Natural Products* **2011**, *74*, 310-313.
- [71] C. Gu, K. G. Karthikeyan, *Environmental Science & Technology* **2005**, *39*, 2660-2667.
- [72] A. I. Caço, F. Varanda, M. J. Pratas de Melo, A. M. A. Dias, R. Dohrn, I. M. Marrucho, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47*, 8083-8089.

- [73] O. G. Othersen, F. Beierlein, H. Lanig, T. Clark, *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 13743-13749.
- [74] L. Ziprkowski, I. Glazer, *Journal of Allergy* **1958**, *29*, 336-339.
- [75] I. Kaitila, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects* **1971**, *244*, 584-594.
- [76] K. L. Baker, *Archives of Oral Biology* **1974**, *19*, 717-723.
- [77] J. R. Brown, D. S. Ireland, in *Advances in Pharmacology*, Vol. 15 (Eds.: S. Garattini, A. Goldin, F. Hawking, I. J. Kopin, I. J. Schnitzer), Academic Press, **1978**, pp. 161-202.
- [78] R. E. Primosch, *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology* **1980**, *50*, 301-308.
- [79] K. L. Baker, *Archives of Oral Biology* **1972**, *17*, 525-IN513.
- [80] R. Oldenkamp, *Sustainable Chemistry and Pharmacy* **2019**, *12*, 100128.
- [81] E. Manzano, A. García, S. Cantarero, D. García, A. Morgado, J. L. Vilchez, *Journal of Archaeological Science: Reports* **2019**, *27*, 101929.
- [82] A. Barra Caracciolo, E. Topp, P. Grenni, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2015**, *106*, 25-36.
- [83] C. Gómez-Canela, V. Pueyo, C. Barata, S. Lacorte, R. M. Marcé, *Science of The Total Environment* **2019**, *666*, 57-67.
- [84] T.-H. Fang, C.-W. Lin, C.-H. Kao, *Marine Pollution Bulletin* **2019**, *146*, 509-520.
- [85] I. Vergili, U. Golebatmaz, Y. Kaya, Z. B. Gönder, H. Hasar, G. Yilmaz, *Journal of Environmental Management* **2018**, *212*, 186-197.
- [86] L. Yuan, L. Wang, Z.-H. Li, M.-Q. Zhang, W. Shao, G.-P. Sheng, *Environmental Pollution* **2019**, *255*, 113327.
- [87] aD. G. J. Larsson, C. de Pedro, N. Paxeus, *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *148*, 751-755; bL. Tong, P. Li, Y. X. Wang, K. Z. Zhu, *Chemosphere* **2009**, *74*, 1090-1097; cV. Diwan, A. J. Tamhankar, R. K. Khandal, S. Sen, M. Aggarwal, Y. Marothi, R. V. Iyer, K. Sundblad-Tonderski, C. Stalsby-Lundborg, *Bmc Public Health* **2010**, *10*; dX. Zhu, D. C. W. Tsang, F. Chen, S. Y. Li, X. Yang, *Environmental Technology* **2015**, *36*, 3094-3102.
- [88] aL. Shi, X. F. Zhou, Y. L. Zhang, G. W. Gu, *Water Science and Technology* **2009**, *59*, 805-813; bQ. H. Xia, Y. L. Yang, M. S. Liu, Y. B. Li, C. Z. Yang, *Asian Journal of Chemistry* **2012**, *24*, 4324-4330.
- [89] aJ. H. Zhou, X. F. Xue, F. Chen, J. Z. Zhang, Y. Li, L. M. Wu, L. Z. Chen, J. Zhao, *Journal of Separation Science* **2009**, *32*, 955-964; bM. Seifrtova, J. Aufartova, J. Vytlačilova, A. Pena, P. Solich, L. Novakova, *Journal of Separation Science* **2010**, *33*, 2094-2108; cA. V. Herrera-Herrera, J. Hernandez-Borges, M. A. Rodriguez-Delgado, *Journal of Chromatography A* **2009**, *1216*, 7281-7287.
- [90] Z. F. Fu, Y. Liu, L. Wang, Y. H. Wang, *Chromatographia* **2009**, *69*, 1101-1105.
- [91] P. Gago-Ferrero, V. Borova, M. E. Dasenaki, N. S. Thomaidis, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2015**, *407*, 4287-4297.
- [92] A. J. Adegbola, J. O. Soyinka, B. A. Adeagbo, *Asian Journal of Pharmaceutical Research and Health Care* **2016**, *8*.
- [93] B. B. Mao, F. Qu, S. Y. Zhu, J. M. You, *Sensors and Actuators B-Chemical* **2016**, *234*, 338-344.
- [94] H. E. Jin, I. H. Kang, C. K. Shim, *Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences* **2011**, *14*, 291-305.
- [95] S. Watabe, Y. Yokoyama, K. Nakazawa, K. Shinozaki, R. Hiraoka, K. Takeshita, Y. Suzuki, *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* **2010**, *878*, 1555-1561.
- [96] A. S. Kubasov, P. P. Kochetkov, A. V. Balyshv, P. S. Lobova, S. V. Abramov, V. E. Abramov, *Journal of Analytical Chemistry* **2016**, *71*, 637-640.
- [97] M. Hou, X. Y. Yan, L. Xiong, *Journal of Luminescence* **2015**, *157*, 58-62.
- [98] A. M. El-Didamony, M. O. Abo-Elsoad, *Main Group Chemistry* **2015**, *14*, 59-70.
- [99] aE. S. Zimmermann, B. G. S. Torres, T. Dalla Costa, *Biomedical Chromatography* **2016**, *30*, 330-336; bS. N. Muchohi, N. Thuo, J. Karisa, A. Muturi, G. O. Kokwaro, K. Maitland,

- Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* **2011**, 879, 146-152; cA. J. Xie, Y. Chen, S. P. Luo, Y. W. Tao, Y. S. Jin, W. W. Li, *Materials Technology* **2015**, 30, 362-367; dP. Gayen, B. P. Chaplin, *Acs Applied Materials & Interfaces* **2016**, 8, 1615-1626; eS. S. Aslan, B. Demir, *Journal of Aoac International* **2010**, 93, 510-515.
- [100] X. Zhang, W. Guo, H. H. Ngo, H. Wen, N. Li, W. Wu, *Journal of Environmental Management* **2016**, 172, 193-200.
- [101] D. W. Kolpin, E. T. Furlong, M. T. Meyer, E. M. Thurman, S. D. Zaugg, L. B. Barber, H. T. Buxton, *Environmental Science & Technology* **2002**, 36, 4007-4008.
- [102] R. Piotrowski, M. Lewandowski, A. Paul, *Journal of Process Control* **2019**, 84, 89-100.
- [103] Z. Song, X. Zhang, H. H. Ngo, W. Guo, H. Wen, C. Li, *Science of The Total Environment* **2019**, 674, 316-326.
- [104] J. Lee, J. H. Jeon, J. Shin, H. M. Jang, S. Kim, M. S. Song, Y. M. Kim, *Science of The Total Environment* **2017**, 605-606, 906-914.
- [105] C. X. Hiller, U. Hübner, S. Fajnorova, T. Schwartz, J. E. Drewes, *Science of The Total Environment* **2019**, 685, 596-608.
- [106] R. Changotra, H. Rajput, J. P. Guin, S. A. Khader, A. Dhir, *Journal of Cleaner Production* **2020**, 242, 118544.
- [107] T. M. LaPara, C. H. Nakatsu, L. M. Pantea, J. E. Alleman, *Water Research* **2001**, 35, 4417-4425.
- [108] T. M. LaPara, C. H. Nakatsu, L. M. Pantea, J. E. Alleman, *Water Research* **2002**, 36, 638-646.
- [109] M.-Q. Zhang, L. Yuan, Z.-H. Li, H.-C. Zhang, G.-P. Sheng, *Environment International* **2019**, 130, 104902.
- [110] Z. Tian, R. Liu, H. Zhang, M. Yang, Y. Zhang, *Environment International* **2019**, 131, 105008.
- [111] A. Aziz, F. Basheer, A. Sengar, Irfanullah, S. U. Khan, I. H. Farooqi, *Science of The Total Environment* **2019**, 686, 681-708.
- [112] D. Nagarajan, A. Kusmayadi, H.-W. Yen, C.-D. Dong, D.-J. Lee, J.-S. Chang, *Bioresource Technology* **2019**, 289, 121718.
- [113] X. Chen, Y. Wang, Z. Wang, S. Liu, *Chemosphere* **2019**, 228, 437-443.
- [114] C. Sun, W. Li, Z. Chen, W. Qin, X. Wen, *Environment International* **2019**, 133, 105156.
- [115] D. Cheng, H. H. Ngo, W. Guo, Y. Liu, S. W. Chang, D. D. Nguyen, L. D. Nghiem, J. Zhou, B. Ni, *Bioresource Technology* **2018**, 267, 714-724.
- [116] Z.-H. Li, L. Yuan, S.-X. Gao, L. Wang, G.-P. Sheng, *Water Research* **2019**, 159, 145-152.
- [117] T. Saitoh, K. Shibata, K. Fujimori, Y. Ohtani, *Separation and Purification Technology* **2017**, 187, 76-83.
- [118] N. Li, G.-P. Sheng, Y.-Z. Lu, R. J. Zeng, H.-Q. Yu, *Water Research* **2017**, 111, 204-212.
- [119] X. Du, W. Yang, J. Zhao, W. Zhang, X. Cheng, J. Liu, Z. Wang, G. Li, H. Liang, *Journal of Cleaner Production* **2019**, 235, 779-788.
- [120] Z. Huang, T. Wang, M. Shen, Z. Huang, Y. Chong, L. Cui, *Chemical Engineering Journal* **2019**, 369, 784-792.
- [121] Z.-P. Xing, D.-Z. Sun, *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 168, 1264-1268.
- [122] P. Gao, W. Xu, X. Ruan, Y. Qian, G. Xue, H. Jia, *Chemosphere* **2018**, 205, 308-316.
- [123] J. Cha, K. H. Carlson, *Process Safety and Environmental Protection* **2019**, 127, 306-313.
- [124] S. Wang, X. Ma, Y. Wang, G. Du, J.-H. Tay, J. Li, *Bioresource Technology* **2019**, 273, 350-357.
- [125] A. J. Kang, A. K. Brown, C. S. Wong, Z. Huang, Q. Yuan, *Bioresource Technology* **2018**, 261, 322-328.
- [126] K. Zhang, J. Gu, X. Wang, X. Zhang, T. Hu, W. Zhao, *Bioresource Technology* **2019**, 291, 121803.
- [127] B.-J. Ni, S. Zeng, W. Wei, X. Dai, J. Sun, *Science of The Total Environment* **2019**, 134899.

- [128] C.-H. Wei, C. Sanchez-Huerta, T. Leiknes, G. Amy, H. Zhou, X. Hu, Q. Fang, H. Rong, *Journal of Hazardous Materials* **2019**, 380, 120894.
- [129] R. Xu, Z.-H. Yang, Y. Zheng, Q.-P. Wang, Y. Bai, J.-B. Liu, Y.-R. Zhang, W.-P. Xiong, Y. Lu, C.-Z. Fan, *Bioresource Technology* **2019**, 282, 179-188.
- [130] J. Zhang, Q. W. Chua, F. Mao, L. Zhang, Y. He, Y. W. Tong, K.-C. Loh, *Bioresource Technology Reports* **2019**, 5, 113-120.
- [131] B. Kamarehie, F. Ahmadi, F. Hafezi, A. Abbariki, R. Heydari, M. A. Karami, *Data in Brief* **2018**, 18, 96-101.
- [132] K.-J. Choi, S.-G. Kim, S.-H. Kim, *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 151, 38-43.
- [133] L. Rizzo, G. Lofrano, C. Gago, T. Bredneva, P. Iannece, M. Pazos, N. Krasnogorskaya, M. Carotenuto, *Journal of Cleaner Production* **2018**, 205, 67-75.
- [134] D. Klauson, N. Romero Sarcos, M. Krichevskaya, E. Kattel, N. Dulova, T. Dedova, M. Trapido, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2019**, 7, 103287.
- [135] S. Yahiat, F. Fourcade, S. Brosillon, A. Amrane, *International Biodeterioration & Biodegradation* **2011**, 65, 997-1003.
- [136] R. Anjali, S. Shanthakumar, *Journal of Environmental Management* **2019**, 246, 51-62.
- [137] I. Michael-Kordatou, P. Karaolia, D. Fatta-Kassinou, *Water Research* **2018**, 129, 208-230.
- [138] J. Wang, R. Zhuan, *Science of The Total Environment* **2020**, 701, 135023.
- [139] S. Ham, D. Choi, D.-J. Jang, *Materials Research Bulletin* **2019**, 116, 32-39.
- [140] J. Wu, M. Zhan, Y. Chang, Q. Su, R. Yu, *Water Research* **2018**, 147, 429-439.
- [141] aA. P. Alivisatos, *Science* **1996**, 271, 933-937; bM. Brust, C. J. Kiely, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, 202, 175-186.
- [142] C. T. Chen, Y. C. Chen, *Analytical Chemistry* **2005**, 77, 5912-5919.
- [143] C. O'Rourke, N. Wells, A. Mills, *Catalysis Today* **2019**, 335, 91-100.
- [144] M. D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, J. M. Coronado, *Energy & Environmental Science* **2009**, 2, 1231-1257.
- [145] Y. Qu, X. Duan, *Chemical Society Reviews* **2013**, 42, 2568-2580.
- [146] J. M. Abisharani, S. Devikala, R. D. Kumar, M. Arthanareeswari, P. Kamaraj, *Materials Today: Proceedings* **2019**, 14, 302-307.
- [147] C. O. Robichaud, A. E. Uyar, M. R. Darby, L. G. Zucker, M. R. Wiesner, *Environmental Science & Technology* **2009**, 43, 4227-4233.
- [148] S. Li, H. Jiang, K. Yang, Z. Zhang, S. Li, N. Luo, Q. Liu, R. Wei, *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, 746, 670-676.
- [149] S. T. Kochuveedu, Y. J. Jang, Y. H. Jang, W. J. Lee, M.-A. Cha, H. Shin, S. Yoon, S.-S. Lee, S. O. Kim, K. Shin, M. Steinhart, D. H. Kim, *Green Chemistry* **2011**, 13, 3397-3405.
- [150] X. Gao, C.-p. Kong, R. Jia, W. Jian, J. Wang, F.-q. Bai, H.-x. Zhang, *Solar Energy* **2018**, 176, 545-555.
- [151] R. Bao, C. Chen, J. Xia, H. Chen, H. Li, *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, 7, 4981-4987.
- [152] Z. D. Mahmoudabadi, E. Eslami, *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, 793, 336-342.
- [153] aU. G. Akpan, B. H. Hameed, *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 170, 520-529; bC. C. Chen, W. H. Ma, J. C. Zhao, *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, 4206-4219.
- [154] aZ. W. Wang, S. K. Saxena, V. Pischedda, H. P. Liermann, C. S. Zha, *J. Phys.-Condes. Matter* **2001**, 13, 8317-8323; bK. V. K. Rao, S. V. N. Naidu, L. Iyengar, *J. Am. Ceram. Soc.* **1970**, 53, 124-&; cG. Rothenberger, J. Moser, M. Gratzel, N. Serpone, D. K. Sharma, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, 107, 8054-8059.
- [155] aW. J. Yin, S. Y. Chen, J. H. Yang, X. G. Gong, Y. F. Yan, S. H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96; bJ. Perkowski, S. Bzdon, A. Bulska, W. K. Jozwiak, *Pol. J. Environ. Stud.* **2006**, 15, 457-465.
- [156] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **2003**, 48, 53-229.

- [157] aH. Zhang, H. Zhu, *Applied Surface Science* **2012**, *258*, 10034-10041; bV. D. Binas, K. Sambani, T. Maggos, A. Katsanaki, G. Kiriakidis, *Appl. Catal. B-Environ.* **2012**, *113*, 79-86; cY. H. Tseng, C. H. Kuo, *Catal. Today* **2011**, *174*, 114-120.
- [158] aV. Subramanian, E. E. Wolf, P. V. Kamat, *Langmuir* **2003**, *19*, 469-474; bY. Tian, T. Tatsuma, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 7632-7637.
- [159] aC. Zhang, S. Chen, H. Tian, Y. Huang, Z. Huo, S. Dai, F. Kong, Y. Sui, *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 8653-8657; bE. Carter, A. F. Carley, D. M. Murphy, *Chemphyschem* **2007**, *8*, 113-123.
- [160] aY. Denkwitz, M. Makosch, J. Geserick, U. Hoermann, S. Selve, U. Kaiser, N. Huesing, R. J. Behm, *Applied Catalysis B-Environmental* **2009**, *91*, 470-480; bQ. Li, L. Zong, C. Li, J. Yang, *Applied Surface Science* **2014**, *319*, 16-20.
- [161] M. Morita, J. Yoshinaga, J. S. Edmonds, *Pure and Applied Chemistry* **1998**, *70*, 1585-1615.
- [162] Y. Yang, Z. Huang, M. Nogami, M. Tanemura, K. Yamaguchi, Z.-Y. Li, F. Zhou, Y.-P. Huang, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2011**, *11*, 10930-10934.
- [163] W.-T. Liu, *Journal of Bioscience and Bioengineering* **2006**, *102*, 1-7.
- [164] S. H. Sharif Zein, A. R. Boccaccini, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47*, 6598-6606.
- [165] C.-H. Wu, K.-S. Huang, J.-M. Chern, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 2040-2045.
- [166] T. C. Jagadale, S. P. Takale, R. S. Sonawane, H. M. Joshi, S. I. Patil, B. B. Kale, S. B. Ogale, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 14595-14602.
- [167] G. R. Quadra, P. S. A. Silva, J. R. Paranaíba, I. I. P. Josué, H. Souza, R. Costa, M. Fernandez, J. Vilas-Boas, F. Roland, *Science of The Total Environment* **2019**, *671*, 505-509.
- [168] N. Politakis, A. Belavgeni, I. Efthimiou, N. Charalampous, C. Kourkouta, S. Dailianis, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2018**, *148*, 160-168.
- [169] R. A. Anaee, I. H. R. Tomi, M. H. Abdulmajeed, S. A. Naser, M. M. Kathem, *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *279*, 594-602.
- [170] E. E. Sánchez, C. Migl, M. Suntravat, A. Rodriguez-Acosta, J. A. Galan, E. Salazar, *Toxicol* **2019**, *168*, 32-39.
- [171] K. Y. Tan, S. T. Liew, Q. Y. Tan, F. N. Abdul-Rahman, N. I. Azmi, S. M. Sim, N. H. Tan, S. Khomvilai, V. Sitprija, C. H. Tan, *Toxicol* **2019**, *160*, 55-58.
- [172] aW. Van Rossom, D. J. Asby, A. Tavassoli, P. A. Gale, *Organic and Biomolecular Chemistry* **2016**, *14*, 2645-2650; bA. I. Share, K. Patel, C. Nativi, E. J. Cho, O. Francesconi, N. Busschaert, P. A. Gale, S. Roelens, J. L. Sessler, *Chemical Communications* **2016**, *52*, 7560-7563; cE. N. W. Howe, N. Busschaert, X. Wu, S. N. Berry, J. Ho, M. E. Light, D. D. Czech, H. A. Klein, J. A. Kitchen, P. A. Gale, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 8301-8308; dM. Wenzel, J. R. Hiscock, P. A. Gale, *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 480-520; eP. A. Gale, R. Pérez-Tomás, R. Quesada, *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46*, 2801-2813; fT. Gunnlaugsson, M. Glynn, G. M. Tocci, P. E. Kruger, F. M. Pfeffer, *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, *250*, 3094-3117.
- [173] aV. Amendola, M. Bonizzoni, L. Fabbrizzi, *Ion Translocation within Multisite Receptors*, **2011**; bH. Sharma, H. J. Guadalupe, J. Narayanan, H. Hofeld, T. Pandiyan, N. Singh, *Analytical Methods* **2013**, *5*, 3880-3887; cL. Fabbrizzi, A. Poggi, *Chemical Society Reviews* **1995**, *24*, 197-202; dJ. M. Lloris, R. Martínez-Mañez, M. E. Padilla-Tosta, T. Pardo, J. Soto, P. D. Beer, J. Cadman, D. K. Smith, *Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions* **1999**, 2359-2369; eA. P. De Silva, D. B. Fox, A. J. M. Huxley, T. S. Moody, *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *205*, 41-57; fR. Martínez-Mañez, F. Sancenón, M. Hecht, M. Biyikal, K. Rurack, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2011**, *399*, 55-74.

- [174] aD. Saha, S. Das, C. Bhaumik, S. Dutta, S. Baitalik, *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 2334-2348; bS. S. Sun, A. J. Lees, *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, *230*, 171-192; cS. Suganya, S. Velmathi, P. Venkatesan, S. P. Wu, M. S. Boobalan, *Inorganic Chemistry Frontiers* **2015**, *2*, 649-656; dA. Senthilvelan, I. T. Ho, K. C. Chang, G. H. Lee, Y. H. Liu, W. S. Chung, *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15*, 6152-6160.
- [175] aS. S. Sun, A. J. Lees, P. Y. Zavalij, *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 3445-3453; bK. C. Chang, S. S. Sun, M. O. Odago, A. J. Lees, *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *284*, 111-123.
- [176] aW. Cao, X. J. Zheng, D. C. Fang, L. P. Jin, *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 7298-7303; bB. Chen, L. Wang, Y. Xiao, F. R. Fronczek, M. Xue, Y. Cui, G. Qian, *Angewandte Chemie - International Edition* **2009**, *48*, 500-503; cG. S. Yang, Z. L. Lang, H. Y. Zang, Y. Q. Lan, W. W. He, X. L. Zhao, L. K. Yan, X. L. Wang, Z. M. Su, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 1088-1090.
- [177] aE. Berni, I. Gosse, D. Badocco, P. Pastore, N. Sojic, S. Pinet, *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15*, 5145-5152; bA. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coordination Chemistry Reviews* **1988**, *84*, 85-277; cT. Kundu, A. D. Chowdhury, D. De, S. M. Mobin, V. G. Puranik, A. Datta, G. K. Lahiri, *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 4484-4496; dM. H. V. Huynh, D. M. Dattelbaum, T. J. Meyer, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 457-483; eT. P. Lin, C. Y. Chen, Y. S. Wen, S. S. Sun, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 9201-9212.
- [178] aH. Khanmohammadi, K. Rezaeian, *New Journal of Chemistry* **2014**, *38*, 5536-5543; bD. Maity, C. Bhaumik, D. Mondal, S. Baitalik, *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 1829-1845; cD. Maity, G. Vyas, M. Bhatt, P. Paul, *RSC Advances* **2015**, *5*, 6151-6159; dD. Maity, S. Das, S. Mardanya, S. Baitalik, *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 6820-6838; eZ. B. Zheng, Z. M. Duan, Y. Y. Ma, K. Z. Wang, *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 2306-2316; fY. Liu, Z. Li, H. Y. Zhang, H. Wang, C. J. Li, *Supramolecular Chemistry* **2008**, *20*, 419-426.
- [179] H. Zhu, X. Chen, Z. Zheng, X. Ke, E. Jaatinen, J. Zhao, C. Guo, T. Xie, D. Wang, *Chemical Communications* **2009**, 7524-7526.
- [180] aB. Tian, J. Zhang, T. Tong, F. Chen, *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *79*, 394-401; bS. Oros-Ruiz, R. Gómez, R. López, A. Hernández-Gordillo, J. A. Pedraza-Avella, E. Moctezuma, E. Pérez, *Catal. Commun.* **2012**, *21*, 72-76.
- [181] aA. B. Haugen, I. Kumakiri, C. Simon, M.-A. Einarsrud, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2011**, *31*, 291-298; bQ. H. Zhang, W. W. Yu, H. Z. Wang, *Advanced Materials Research* **2012**, *512*, 2080-2083; cH. Wang, S. Dong, Y. Chang, J. L. Faria, *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *235-236*, 230-236.
- [182] M. Mrowetz, A. Villa, L. Prati, E. Selli, *Gold Bulletin* **2007**, *40*, 154-160.
- [183] R. C. Hsiao, L. S. Roselin, H.-L. Hsu, R. Selvin, R. S. Juang, *International Journal of Materials Engineering Innovation* **2011**, *2*, 96-108.
- [184] aA. Orlov, M. S. Chan, D. A. Jefferson, D. Zhou, R. J. Lynch, R. M. Lambert, *Environ. Technol.* **2006**, *27*, 747-752; bA. Orlov, D. A. Jefferson, M. Tikhov, R. M. Lambert, *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 821-824.
- [185] aM. C. Hidalgo, J. J. Murcia, J. A. Navío, G. Colón, *Applied Catalysis A: General* **2011**, *397*, 112-120; bM. C. Hidalgo, M. Maicu, J. A. Navío, G. Colón, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 12840-12847.
- [186] A. Orlov, D. Jefferson, N. Macleod, R. Lambert, *Catalysis Letters* **2004**, *92*, 41-47.
- [187] Y. Cheneviere, V. Caps, A. Tuel, *Applied Catalysis A: General* **2010**, *387*, 129-134.
- [188] aP. V. Kamat, D. Meisel, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2002**, *7*, 282-287; bP. V. Kamat, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 7729-7744; cE. Kowalska, H. Remita, C. Colbeau-Justin, J. Hupka, J. Belloni, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 1124-1131; dM. El-Kemary, Y. Abdel-Moneam, M. Madkour, I. El-Mehasseb, *Journal of Luminescence* **2011**, *131*, 570-576.

- [189] A. Behzadnia, M. Montazer, A. Rashidi, M. M. Rad, *Ultrasonics Sonochemistry* **2014**, *21*, 1815-1826.
- [190] A. Asadi, R. Akbarzadeh, A. Eslami, T.-C. Jen, P. Ozaveshe Oviroh, *Energy Procedia* **2019**, *158*, 4542-4547.
- [191] J. S. Sidhu, Mayank, T. Pandiyan, N. Kaur, N. Singh, *Chemistryselect* **2017**, *2*, 9277-9283.
- [192] J. A. O. Granados, J. G. Hernandez, C. A. Huerta-Aguilar, P. Thangarasu, *Sensors and Actuators B-Chemical* **2018**, *270*, 570-581.
- [193] P. Job, *Annales De Chimie France* **1928**, *9*, 113-203.
- [194] H. Feng, H. Xu, H. Feng, Y. Gao, X. Jin, *Chemical Physics Letters* **2019**, *733*, 136676.
- [195] M. Epifani, C. Giannini, L. Tapfer, L. Vasanelli, *Journal of the American Ceramic Society* **2000**, *83*, 2385-2393.
- [196] K. Pathakoti, M. Manubolu, H.-M. Hwang, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2019**, *19*, 8172-8179.
- [197] M. Sommariva, M. Gateshki, J.-A. Gertenbach, J. Bolze, U. König, B. Ş. Vasile, V.-A. Surdu, *Powder Diffraction* **2014**, *29*, S47-S53.
- [198] D. J. Kim, S. H. Hahn, S. H. Oh, E. J. Kim, *Materials Letters* **2002**, *57*, 355-360.
- [199] C. Surya, N. A. Arul John, V. Pandiyan, S. Ravikumar, P. Amutha, A. J. F. N. Sobral, B. Krishnakumar, *Journal of Molecular Structure* **2019**, *1195*, 787-795.
- [200] H. Shi, S. Zhang, X. Zhu, Y. Liu, T. Wang, T. Jiang, G. Zhang, H. Duan, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9*, 36907-36916.
- [201] J. Singh, K. Sahu, B. Satpati, J. Shah, R. K. Kotnala, S. Mohapatra, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2019**, *135*, 109100.
- [202] X. Yang, Z. Chen, D. Zhou, W. Zhao, X. Qian, Q. Yang, T. Sun, C. Shen, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2019**, *201*, 110065.
- [203] M. Khalil, E. S. Anggraeni, T. A. Ivandini, E. Budianto, *Applied Surface Science* **2019**, *487*, 1376-1384.
- [204] X. Y. Peng, L. Q. Zhou, X. Li, X. F. Tao, L. L. Ren, W. H. Cao, G. F. Xu, *Micron* **2015**, *79*, 46-52.
- [205] L. Kong, X. Zhang, C. Wang, F. Wan, L. Li, *Chinese Journal of Catalysis* **2017**, *38*, 2120-2131.
- [206] D. Joseph, R. Baskaran, S. G. Yang, Y. S. Huh, Y.-K. Han, *Journal of Colloid and Interface Science* **2019**, *542*, 308-316.
- [207] Z.-W. Wu, Y.-W. Ma, L.-H. Zhang, X.-C. Yin, M.-F. Yi, *Optics Communications* **2019**, *439*, 66-75.
- [208] I. Yaremchuk, V. Fitio, H. Petrovska, Y. Bobitski, *Optik* **2019**, *192*, 162969.
- [209] V. V. Apyari, S. G. Dmitrienko, Y. A. Zolotov, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**, *188*, 1109-1115.
- [210] A. Turki, C. Guillard, F. Dappozze, Z. Ksibi, G. Berhault, H. Kochkar, *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *163*, 404-414.
- [211] M. Triki, H. Tanazefi, H. Kochkar, *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, *493*, 77-84.
- [212] J. Fan, Z. Zhao, W. Liu, Y. Xue, S. Yin, *Journal of Colloid and Interface Science* **2016**, *470*, 229-236.
- [213] M. A. Shaker, A. A. Yakout, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2016**, *154*, 145-156.
- [214] E. Krasnits, M. Beliaevsky, S. Tarre, M. Green, *Bioresource Technology* **2013**, *132*, 28-37.
- [215] J. L. Stager, X. Zhang, B. E. Logan, *Bioelectrochemistry* **2017**, *118*, 154-160.
- [216] Y. Xu, Y. Tang, Y. Zhao, R. Gao, J. Zhang, D. Fu, Z. Li, H. Li, X. Tang, *Journal of Colloid and Interface Science* **2018**, *515*, 18-26.
- [217] P. Masawat, A. Harfield, A. Namwong, *Food Chemistry* **2015**, *184*, 23-29.
- [218] C. Yang, J. Bie, X. Zhang, C. Yan, H. Li, M. Zhang, R. Su, X. Zhang, C. Sun, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2018**, *202*, 382-388.

- [219] G.-F. Pang, in *Analytical Methods for Food Safety by Mass Spectrometry* (Ed.: G.-F. Pang), Academic Press, **2018**, pp. 411-440.
- [220] S. M. Taghdisi, N. M. Danesh, M. Ramezani, K. Abnous, *Biosensors and Bioelectronics* **2016**, *85*, 509-514.
- [221] J. Xu, X. Shen, L. Jia, T. Zhou, T. Ma, Z. Xu, J. Cao, Z. Ge, N. Bi, T. Zhu, S. Guo, X. Li, *Journal of Hazardous Materials* **2018**, *342*, 158-165.
- [222] S. H. Jalalian, N. Karimabadi, M. Ramezani, K. Abnous, S. M. Taghdisi, *Trends in Food Science & Technology* **2018**, *73*, 45-57.
- [223] R.-w. Han, N. Zheng, J.-q. Wang, Y.-p. Zhen, S.-l. Li, Q.-l. Yu, *Journal of Integrative Agriculture* **2013**, *12*, 1300-1305.
- [224] K. Kishida, *Food Chemistry* **2011**, *126*, 687-690.
- [225] H. Tan, C. Ma, Y. Song, F. Xu, S. Chen, L. Wang, *Biosensors and Bioelectronics* **2013**, *50*, 447-452.
- [226] F. Conzuelo, M. Gamella, S. Campuzano, A. J. Reviejo, J. M. Pingarrón, *Analytica Chimica Acta* **2012**, *737*, 29-36.
- [227] N. Phiroonsoontorn, S. Sansuk, Y. Santaladchaiyakit, S. Srijaranai, *Journal of Chromatography A* **2017**, *1519*, 38-44.
- [228] H. D. de Faria, M. A. Rosa, A. T. Silveira, E. C. Figueiredo, *Food Chemistry* **2017**, *225*, 98-106.
- [229] A. S. Sadeghi, M. Mohsenzadeh, K. Abnous, S. M. Taghdisi, M. Ramezani, *Talanta* **2018**, *182*, 193-201.
- [230] Y. Tang, P. Liu, J. Xu, L. Li, L. Yang, X. Liu, S. Liu, Y. Zhou, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2018**, *258*, 906-912.
- [231] J. Zhou, W. Nie, Y. Chen, C. Yang, L. Gong, C. Zhang, Q. Chen, L. He, X. Feng, *Food Chemistry* **2018**, *256*, 304-310.
- [232] J. M. Traviesa-Alvarez, J. M. Costa-Fernández, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Analytica Chimica Acta* **2007**, *589*, 51-58.
- [233] Z. Li, Z. Li, D. Zhao, F. Wen, J. Jiang, D. Xu, *Biosensors and Bioelectronics* **2017**, *87*, 874-880.
- [234] J. Hou, H. Li, L. Wang, P. Zhang, T. Zhou, H. Ding, L. Ding, *Talanta* **2016**, *146*, 34-40.
- [235] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Jr. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, G. N. Rega, A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision D.01*, Gaussian Inc., Wallingford, CT., **2004**.
- [236] P. J. Hay, W. R. Wadt, *Journal of Chemical Physics* **1985**, *82*, 299-310.
- [237] aA. A. Prasad, K. Muthu, V. Meenatchi, M. Rajasekar, R. Agilandeshwari, K. Meena, J. V. Manonmoni, S. P. Meenakshisundaram, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2015**, *140*, 311-327; bK. Sathya, P. Dhamodharan, M. Dhandapani, *Journal of Molecular Structure* **2017**, *1130*, 414-424; cP. K. Devi, K. Venkatachalam, M. Poonkothai, *Journal of Molecular Structure* **2016**, *1119*, 462-471.
- [238] aR. G. Parr, W. T. Yang, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 4049-4050; bW. Yang, W. J. Mortier, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*,

- 5708-5711; cP. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 1793-1873.
- [239] aM. J. Casanueva Marenco, C. Fowley, B. W. Hyland, G. R. C. Hamilton, D. Galindo-Riano, J. F. Callan, *Tetrahedron Letters* **2012**, *53*, 670-673; bJ. F. Callan, R. C. Mulrooney, S. Kamila, B. McCaughan, *Journal of Fluorescence* **2008**, *18*, 527-532.
- [240] R. G. Parr, L. Von Szentpaly, S. B. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1922-1924.
- [241] C. Reyes, J. Fernández, J. Freer, M. A. Mondaca, C. Zaror, S. Malato, H. D. Mansilla, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2006**, *184*, 141-146.
- [242] V. Sharma, S. Kumar, V. Krishnan, *Materials Today: Proceedings* **2016**, *3*, 1939-1948.
- [243] B. Luo, D. Xu, D. Li, G. Wu, M. Wu, W. Shi, M. Chen, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 17061-17069.
- [244] Y. Ao, J. Xu, Y. Gao, P. Wang, C. Wang, J. Hou, J. Qian, *Catalysis Communications* **2014**, *53*, 21-24.
- [245] Z. Liu, Z. Ma, *Materials Research Bulletin* **2019**, *118*, 110492.
- [246] M. Wu, B. Yang, Y. Lv, Z. Fu, J. Xu, T. Guo, Y. Zhao, *Applied Surface Science* **2010**, *256*, 7125-7130.
- [247] S. Daneshvar e Asl, S. K. Sadrnezhad, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2019**, *380*, 111843.
- [248] C. T. Altaf, H. Wang, M. Keram, Y. Yang, H. Ma, *Polyhedron* **2014**, *81*, 11-20.
- [249] I. L. Fedushkin, M. V. Moskalev, E. V. Baranov, G. A. Abakumov, *Journal of Organometallic Chemistry* **2013**, *747*, 235-240.
- [250] T. Tenório, A. Tenório, *Vibrational Spectroscopy* **2015**, *80*, 42-52.
- [251] R. Afzali, M. Vakili, E. Boluri, S. F. Tayyari, A. R. Nekoei, M. Hakimi-Tabar, V. Darugar, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2018**, *190*, 15-22.
- [252] L. N. Grant, B. M. Kriegel, J. Arnold, *Polyhedron* **2016**, *114*, 53-55.
- [253] S. Qiao, W.-A. Ma, Z.-X. Wang, *Journal of Organometallic Chemistry* **2011**, *696*, 2746-2753.
- [254] N. Zhao, Q. Wang, G. Hou, H. Song, G. Zi, *Journal of Organometallic Chemistry* **2014**, *754*, 51-58.
- [255] W. Ziemkowska, E. Jaśkowska, I. D. Madura, J. Zachara, E. Zygadło-Monikowska, *Journal of Organometallic Chemistry* **2012**, *713*, 178-181.
- [256] Y. Chapurina, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, E. Kirillov, *Inorganica Chimica Acta* **2015**, *431*, 161-175.
- [257] Y. Hua, Z. Guo, H. Suo, X. Wei, *Journal of Organometallic Chemistry* **2015**, *794*, 59-64.
- [258] A. Esparza-Ruiz, A. Peña-Hueso, R. Quijano-Quiñones, A. Flores-Parra, *Inorganica Chimica Acta* **2018**, *471*, 1-7.
- [259] M. M. Amini, M. Sharbatdaran, M. Mirzaee, P. Mirzaei, *Polyhedron* **2006**, *25*, 3231-3237.
- [260] B. Jia, J. Hao, X. Wei, H. Tong, M. Zhou, D. Liu, *Journal of Organometallic Chemistry* **2017**, *831*, 11-17.
- [261] A. V. Piskunov, I. V. Ershova, A. S. Bogomyakov, G. K. Fukin, *Inorganic Chemistry Communications* **2016**, *66*, 94-97.

Anexo 1. Distancias, ángulos de enlace, cargas de Mulliken e índices de Fukui

Tabla A.1.1. Distancia de enlace para B3LYP/DGDZVP estructural geométrico optimizado de tetraciclina en a) estado gaseoso b) metanol

DFT (B3LYP/DGDZVP)			
	a		b
	Estado gaseoso		Metanol
	Distancia [Å]		Distancia [Å]
C1-H7	1.085	C1-H7	1.084
C1-C3	1.397	C1-C3	1.395
1-C4	1.398	C1-C4	1.399
C4-H8	1.087	C4-H8	1.087
C3-C6	1.418	C3-C6	1.421
C5-H9	1.089	C5-H9	1.088
C3-C50	1.537	C3-C50	1.537
C6-C2	1.419	C6-C2	1.421
C6-C45	1.486	C6-C45	1.481
C2-C5	1.403	C2-C5	1.402
C2-O10	1.362	C2-O10	1.364
O10-H11	0.972	O10-H11	0.973
C5-C4	1.392	C5-C4	1.392
C6-C45	1.486	C6-C45	1.481
C45-O46	1.256	C45-O46	1.262
C45-C18	1.459	C45-C18	1.459
C18-C51	1.511	C18-C51	1.512
C51-C50	1.551	C51-C50	1,551
C50-O12	1.438	C50-O12	1.437
O12-H13	0.972	O12-H13	0.973
C50-C14	1.537	C50-C14	1.538
C14-H17	1.093	C14-H17	1.093
C14-H15	1.093	C14-H15	1.093
C14-H17	1.093	C14-H17	1.093
C51-H52	1.104	C51-H52	1.102
C18-C19	1.369	C18-C19	1.359
C19-O21	1.334	C19-O21	1.338
O21-H22	1.018	O21-H22	1.018

Tabla A.1.1. Distancia de enlace para B3LYP/DGDZVP estructural geométrico optimizado de tetraciclina en a) estado gaseoso b) metanol (Continuación)

DFT (B3LYP/DGDZVP)			
	a		b
	Estado gaseoso		Metanol
	Distancia [Å]		Distancia [Å]
C51-C47	1.534	C51-C47	1.534
C47-H48	1.096	C47-H48	1.096
C47-H49	1.094	C47-H49	1.093
C47-C53	1.542	C47-C53	1.542
C19-C20	1.524	C19-C20	1.524
C20-C53	1.535	C20-C53	1.535
C53-C47	1.542	C53-C47	1.542
C20-O23	1.434	C20-O23	1.436
O23-H24	0.976	O23-H24	0.975
C53-C55	1.560	C53-C55	1.561
C55-H56	1.097	C55-H56	1.097
C55-C26	1.524	C55-C26	1.523
C55-N25	1.468	C55-N25	1.469
N25-C29	1.465	N25-C29	1.466
C29-H34	1.095	C29-H34	1.095
C29-H35	1.096	C29-H35	1.096
C29-H33	1.101	C29-H33	1.101
N25-C28	1.465	N25-C28	1.465
C28-H32	1.096	C28-H32	1.095
C28-H31	1.103	C28-H31	1.103
C28-H30	1.090	C28-H30	1.091
C55-H56	1.097	C55-H56	1.097
C26-O36	1.319	C26-O36	1.318
O36-H37	1.035	O36-H37	1.033
C26-C27	1.391	C26-C27	1.392
C27-C38	1.485	C27-C38	1.485
C38-O42	1.253	C38-O42	1.268
C38-N39	1.347	C38-N39	1.343
N39-H40	1.018	N39-H40	1.017
N39-H41	1.012	N39-H41	1.013
C27-C43	1.460	C27-C43	1.458
C43-O44	1.236	C43-O44	1.239
C20-C43	1.557	C20-C43	1.556
C53-H54	1.094	C53-H54	1.094
C53-C47	1.542	C53-C47	1.542

Tabla A.1.2. Ángulos geométrico de la estructura optimizada de tetraciclina para B3LYP/DGDZVP de en a) estado gaseoso b) metanol

DFT (B3LYP/DGDZVP)			
	Estado Gaseoso		Metanol
	Ángulo [°]		Ángulo [°]
C4-C1-H7	120.54	C4-C1-H7	120.26
H8-C4-C1	120.03	H8-C4-C1	119.99
C5-C4-C1	120.45	C5-C4-C1	120.56
H8-C4-C5	119.51	H8-C4-C5	119.44
H9-C5-C4	120.28	H9-C5-C4	120.37
H9-C5-C2	119.51	H9-C5-C2	119.56
C5-C2-O10	120.36	C5-C2-O10	120.06
H11-O10-C2	108.47	H11-O10-C2	108.58
O10-C2-C6	119.47	O10-C2-C6	119.65
C2-C6-C45	121.71	C2-C6-C45	121.97
C2-C6-C3	118.65	C2-C6-C3	118.59
H7-C1-C3	119.35	H7-C1-C3	119.54
C3-C6-C45	119.62	C3-C6-C45	119.43
C6-C45-O46	121.50	C6-C45-O46	121.63
C6-C3-C50	120.61	C6-C3-C50	120.46
C3-C50-O12	110.49	C3-C50-O12	110.68
C3-C50-C14	109.61	C3-C50-C14	109.50
C50-C14-H17	109.48	C50-C14-H17	109.43
C50-C14-H16	111.40	C50-C14-H16	111.48
C50-C14-H15	110.40	C50-C14-H15	110.59
H17-C14-H15	107.96	H17-C14-H15	108.14
H15-C14-H16	108.91	H15-C14-H16	108.73
H16-C14-H17	108.59	H16-C14-H17	108.35
O12-C50-C14	104.90	O12-C50-C14	104.88
H13-O12-C50	107.96	H13-O12-C50	108.38
C14-C50-C51	113.93	C14-C50-C51	114.01
C50-C51-H52	105.13	C50-C51-H52	105.30
H52-C51-C18	107.47	H52-C51-C18	107.42
C51-C18-C45	119.42	C51-C18-C45	119.31
O46-C45-C18	121.11	O46-C45-C18	120.70
C18-C51-C47	112.09	C18-C51-C47	112.10
H52-C51-C47	106.83	H52-C51-C47	106.88
C51-C47-H49	108.91	C51-C47-H49	108.88
C51-C47-H48	110.38	C51-C47-H48	110.72
C19-C18-C51	121.64	C19-C18-C51	121.56
C18-C19-O21	123.23	C18-C19-O21	123.12

Tabla A.1.2. Ángulos geométrico de la estructura optimizada de tetraciclina para B3LYP/DGDZVP de en a) estado gaseoso b) metanol (Continuación)

	DFT (B3LYP/DGDZVP)		
	Estado Gaseoso	Estado Gaseoso	Estado Gaseoso
	Ángulo [°]		Ángulo [°]
C19-O21-H22	105.52	C19-O21-H22	105.13
C19-C20-O23	108.60	C19-C20-O23	108.57
C19-C20-C43	110.36	C19-C20-C43	110.58
C20-C43-O44	120.19	C20-C43-O44	120.24
C20-C43-C27	115.74	C20-C43-C27	115.72
C20-O23-H24	106.92	C20-O23-H24	107.42
C20-O23-C43	35.00	C20-O23-C43	106.59
H49-C47-H48	106.51	H49-C47-H48	106.69
H49-C47-C53	109.46	H49-C47-C53	109.09
H48-C47-C53	109.29	H48-C47-C53	109.38
C47-C53-H54	109.16	C47-C53-H54	108.87
C47-C53-C20	108.98	C47-C53-C20	109.25
H54-C53-C20	107.08	H54-C53-C20	106.87
C47-C53-C55	110.74	C47-C53-C55	110.76
C20-C53-C55	114.62	C20-C53-C55	114.63
C53-C55-H56	105.94	C53-C55-H56	105.95
C53-C20-C43	111.07	C53-C20-C43	111.06
C20-C43-O44	120.19	C20-C43-O44	120.24
C43-C20-O23	106.45	C43-C20-O23	106.59
H54-C53-C55	106.03	H54-C53-C55	106.19
C20-C43-C27	115.74	C20-C43-C27	115.72
O44-C43-C27	123.88	O44-C43-C27	123.84
C43-C27-C26	120.18	C43-C27-C26	119.84
C43-C27-C38	122.07	C43-C27-C38	122.13
C27-C38-O42	120.58	C27-C38-O42	120.29
C27-C38-N39	118.92	C27-C38-N39	119.25
C27-C38-O42	120.58	C27-C38-O42	120.29
N39-C38-O42	120.48	N39-C38-O42	120.44
C38-N39-H40	119.61	C38-N39-H40	119.82
C38-N39-H41	117.85	C38-N39-H41	118.69
H40-N39-H41	122.46	H40-N39-H41	121.37
C26-C27-C38	117.74	C26-C27-C38	118.01
C27-C26-O36	121.92	C27-C26-O36	121.73
C26-O36-H37	105.55	C26-O36-H37	105.51
C55-C26-O36	113.37	C55-C26-O36	113.50
H56-C55-C26	46.38	H56-C55-C26	102.05

Tabla A.1.2. Ángulos geométricos de la estructura optimizada de tetraciclina para B3LYP/DGDZVP en a) estado gaseoso b) metanol (Continuación)

DFT (B3LYP/DGDZVP)			
	Estado Gaseoso	Estado Gaseoso	Estado Gaseoso
	Ángulo [°]		Ángulo [°]
C26-C55-H56	115.90	C26-C55-H56	115.90
C55-H56-N25	104.78	C55-H56-N25	104.96
C55-N25-C28	116.31	C55-N25-C28	116.23
C55-N25-C29	115.32	C55-N25-C29	115.43
N25-C28-H30	110.33	N25-C28-H30	110.25
N25-C28-H31	113.10	N25-C28-H31	113.16
N25-C28-H32	108.54	N25-C28-H32	108.68
H30-C28-H31	108.50	H30-C28-H31	108.44
H30-C28-H32	108.38	H30-C28-H32	108.40
H31-C28-H32	107.84	H31-C28-H32	107.76
C28-N25-C29	111.82	C28-N25-C29	111.89
N25-C29-H34	109.95	N25-C29-H34	109.93
N25-C29-H33	114.01	N25-C29-H33	113.91
N25-C29-H35	108.48	N25-C29-H35	108.53
H34-C29-H35	107.59	H34-C29-H35	107.78
H35-C29-H33	108.28	H35-C29-H33	108.09
H34-C29-H33	108.30	H34-C29-H33	108.38

Tabla A.3. Cargas de Mulliken para la estructura optimizada de tetraciclina para B3LYP/DGDZVP en a) estado gaseoso b) metanol

DFT (B3LYP/DGDZVP)		
	Estado Gaseoso	Metanol
C1	-0.384	-0.383
C3	0.159	0.159
C4	-0.206	-0.220
C5	-0.436	-0.442
C2	0.355	0.334
C6	-0.095	-0.092
O10	-0.511	-0.546
C50	0.263	0.258
C14	-0.672	-0.680
O12	-0.617	-0.647
C51	-0.298	-0.304
C18	-0.028	-0.019

Tabla A.1.3. Cargas de Mulliken para la estructura optimizada de tetraciclina para B3LYP/DGDZVP en a) estado gaseoso b) metanol

	DFT (B3LYP/DGDZVP)	
	Estado Gaseoso	Metanol
C45	0.290	0.284
O46	-0.465	-0.506
C47	-0.543	-0.547
C19	0.243	0.227
O21	-0.574	-0.584
C53	-0.269	-0.281
C20	0.160	0.158
O23	-0.638	-0.647
C27	-0.230	-0.223
C38	0.356	0.350
O42	-0.512	-0.544
N39	-0.728	-0.720
C43	0.332	0.338
O44	-0.415	-0.440
C26	0.341	0.348
O36	-0.518	-0.523
C55	-0.132	-0.139
N25	-0.256	-0.268
C28	-0.589	-0.592
C29	-0.540	-0.549

Tabla A.1.4. Índices de Fukui para la estructura optimizada de tetraciclina para B3LYP/DGDZVP en estado gaseoso

Átomo	N	N-1	N+1	f ⁺	f ⁻	f ^o
C1	-0.245	-0.252	-0.204	0.041	0.007	0.017
C2	0.425	0.390	0.448	0.023	0.035	-0.006
C3	-0.023	-0.069	-0.029	-0.006	0.046	-0.026
C4	-0.148	-0.237	-0.123	0.025	0.089	-0.032
C5	-0.290	-0.312	-0.271	0.019	0.022	-0.001
C6	-0.189	-0.186	-0.164	0.025	-0.003	0.014
O10	-0.689	-0.703	-0.651	0.038	0.014	0.012
O12	-0.806	-0.821	-0.794	0.012	0.015	-0.001
C14	-0.624	-0.625	-0.624	0.000	0.001	-0.001
C18	-0.244	-0.235	-0.180	0.064	-0.009	0.036
C19	0.470	0.384	0.479	0.008	0.086	-0.039
C20	0.244	0.247	0.243	-0.001	-0.003	0.001
O21	-0.726	-0.772	-0.685	0.041	0.046	-0.002
O23	-0.795	-0.819	-0.789	0.007	0.024	-0.009
N25	-0.553	-0.556	-0.312	0.241	0.003	0.119
C26	0.535	0.476	0.524	-0.011	0.059	-0.035
C27	-0.372	-0.372	-0.335	0.037	0.000	0.018
C28	-0.381	-0.379	-0.398	-0.017	-0.002	-0.007
C29	-0.363	-0.360	-0.383	-0.020	-0.003	-0.009
O36	-0.699	-0.737	-0.692	0.007	0.038	-0.015
C38	0.749	0.750	0.744	-0.005	0.000	-0.002
N39	-0.817	-0.831	-0.796	0.021	0.014	0.003
O42	-0.735	-0.762	-0.699	0.036	0.027	0.004
C43	0.575	0.536	0.572	-0.004	0.039	-0.021
O44	-0.644	-0.680	-0.604	0.041	0.036	0.002
C45	0.566	0.450	0.557	-0.009	0.116	-0.063
O46	-0.652	-0.742	-0.623	0.029	0.089	-0.030
C47	-0.402	-0.398	-0.403	-0.002	-0.004	0.001
C50	0.392	0.398	0.392	0.000	-0.006	0.003
C51	-0.243	-0.240	-0.251	-0.007	-0.004	-0.002
C53	-0.230	-0.225	-0.227	0.003	-0.005	0.004
C55	-0.050	-0.048	-0.067	-0.016	-0.003	-0.007

Tabla A.1.5. Datos geométricos optimizados de los complejos de aluminio en estado gaseoso

	Distancias de enlace [Å]		Ángulos de enlace [°]
Al63-O46	1.755	O65-Al63-O48	136.58
Al63-O65	1.973	O47-Al63-O65	150.74
Al63-O47	1.794	O62-Al63-O46	164.54
Al63-O45	1.907	O47-Al63-O65	88.03
Al63-O48	1.897	O65-Al63-O46	105.66
Al63-O62	3.211	O46-Al63-O45	97.57
		O45-Al63-O48	69.08
		O48-Al63-O62	76.63
		O62-Al63-O47	78.88

Anexo 2. Distancias de enlace [Å] para compuestos de aluminio

Tabla A.2.1. Datos de longitud de enlace de comparación [Å] por complejos de aluminio recopilados de la literatura

Complejos	Longitud de enlace			Ref
	[Å]			
	Al-O	Al-N _{imina}		
N-(2,6-dichlorolphenyl)ketimate aluminum dimethyl	1.7836	1.9438		[248]
N-(p-isopropylphenyl)ketimate aluminum dimethyl	1.792	1.937		[248]
[(2-(N-4-triflouromethylphenyl)aminopent-2-en-4-one) ₂ Al(μ-O ⁱ Pr) ₂ Al(O ⁱ Pr) ₂]	1.8255	2.080		[248]
	1.923	2.8907		[248]
	1.695			[248]
	1.791			[248]
Al(N-(p-isopropylphenyl)ketimate aluminum dimethyl) ₃	1.8764	2.0403		[248]
	1.8321	2.0524		[248]
	1.8488	2.0671		[248]
[dpp-bian(PhC=CPh)]AlEt		1.8459		[249]
		2.0309		[249]
dpp-bian(CH ₂ eCH)C(Me)eO)]AlEt	1.7436	1.8240		[249]
		2.0005		[249]
[Al(Gly)(H ₂ O) ₅] ³⁺	1.896			[250]
	1.928			[250]
	1.938			[250]
	1.937			[250]
	1.933			[250]
	1.839			[250]

Al(TFAA) ₃ (cis)	1.905				[251]
	1.901				[251]
	1.901				[251]
	1.905				[251]
	1.905				[251]
	1.901				[251]
Al(TFAA) ₃ (trans)	1.903				[251]
	1.903				[251]
	1.903				[251]
	1.902				[251]
	1.906				[251]
	1.900				[251]
Al(AA) ₃	1.892				[251]
	1.892				[251]
	1.892				[251]
	1.892				[251]
	1.892				[251]
	1.892				[251]
(BDI)Al(μ-N ^t Bu)(μ-Br)Nb(N ^t Bu)Br ₂		1.866	2.3329		[252]
		1.898			[252]
		1.896			[252]
L ¹ AlMe ₂		2.262			[253]
		2.096			[253]
		1.970			[253]
[(S)-2-(pyrrol-2-methyleneamino)-2'-hydroxy-1,1'-binaphthyl)] ₂ Al ₂ Me ₂	1.851	1.999			[254]
	1.924				[254]
[(S)-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-2-(pyrrol-2-methyleneamino)-2'-hydroxy-1,1'-binaphthyl)AlMe] ₂	1.889	1.991			[254]
	1.894	1.985			[254]
[(S)-2-(pyrrol-2-methyleneamino)-2'-hydroxy-6,6'-dimethyl-1,1'-biphenyl)AlMe] ₂	1.895	1.986			[254]
	1.887	1.984			[254]

[(S)-2-(pyridine-2-ylmethylamino)-2'-hydroxy-1,1'-binaphthyl] AlMe ₂	1.892	1.960			[254]
	1.890	1.971			[254]
[(S)-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-2-(pyridine-2-ylmethylamino)-2'-hydroxy-1,1'-binaphthyl AlMe ₂	1.884	1.970			[254]
	1.886	1.974			[254]
[(S)-2-(pyridine-2-ylmethylamino)-2'-hydroxy-6,6'-dimethyl-1,1'-biphenyl] AlMe ₂	1.892	1.970			[254]
	1.896	1.971			[254]
Et ₁₂ Al ₆ [CH(COO) ₂] ₂ (THF) ₂	1.905				[255]
	1.826				[255]
	1.824				[255]
	1.828				[255]
	1.901,				[255]
	1.891				[255]
(ONO ^{naphthylMe})AlMe ₂	1.781	2.023			[256]
(ON ^{CHMeN^{Ph/Pr2}})AlMe	1.7794	1.9318			[256]
		1.817			[256]
Me ₂ [AlOC(Me)(C ₆ H ₅)C ₆ H ₄ -N-Me ₂ -2]	1.7277	2.015			[257]
Me ₂ [AlOC(CH ₂) ₅ C ₆ H ₄ -N-Me ₂ -2]	1.7317	2.0089			[257]
[MeAl(OC(Me)(C ₆ H ₅)C ₆ H ₄ -N-Me ₂ -2) ₂]	1.7212,	2.2056			[257]
	1.7212	2.2056			[257]
MeAl(OC(CH ₂) ₅ C ₆ H ₄ -NMe ₂ -2) ₂	1.7385	2.213,			[257]
	1.7332	2.190			[257]
Bis[2-(2H-Benzotriazol-2-yl-kN)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenolato-kO]-methylaluminum (III)	1.763	2.062			[258]
	1.768	2.078			[258]
Bis[2-(2H-Benzotriazol-2-yl-kN)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenolato-kO]-chloroaluminum (III)	1.748	2.024			[258]
	1.743	2.026			[258]
Bis[2-(1H-Benzimidazol-2-yl-kN)phenolato-kO]-methylaluminum (III)	1.752	2.032			[258]
	1.744	2.057			[258]
	1.875	2.003			[259]

$\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	1.859	2.046			[259]
	1.883	2.029			[259]
	1.876	2.062			[259]
	1.886				[259]
	1.881				[259]
	1.899				[259]
	1.881				[259]
[(S)-N-(2-pyrrolylmethylene)-1-phenylethylamine]Al		1.952			[260]
		2.071			[260]
		2.031			[260]
		1.952			[260]
		1.976			[260]
		2.043			[260]
[(S)-N-(2-pyrrolylmethyl)-1-phenylethylamine]AlMe ₂		2.012			[260]
		1.874			[260]
[4,6-di-tert-butyl-N-(2,6-di-iso-propylphenyl)-o-iminobenzoquinone]N ₃	1.860	1.950			[261]
	1.875	1.936			[261]
		1.858			[261]
[(S)-2-(pyridine-2-ylmethylamino)-2'-hydroxy-1,1'-binaphthyl]AlCl ₂	1.865	1.934		2.166	[254]

*dpp-bian= 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene ;
 (PhC=CPh)=diphenylacetylene; Gly=Glycine; TFAA=Trifluoroacetylacetone; AA=Acetylacetone;
 BDI = N,N0-diaryl-b-diketiminate,aryl= 2,6-iPr₂-C₆H₃; N^tBu =tert-butyl; L¹= N-((5-tert-butyl-1H-pyrrol-2-yl)methylene) quinolin-8-amine;