



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

DEGRADACIÓN DE CIPROFLOXACINO EMPLEANDO UNA MENA DE TITANIO
DE BAJA LEY, PERSULFATO Y LUZ SOLAR ARTIFICIAL

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

PRESENTA:
JOSÉ ALBERTO MACÍAS VARGAS

TUTOR O TUTORES PRINCIPALES
DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA
INSTITUTO DE INGENIERÍA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DRA. SILVIA LUCILA GELOVER SANTIAGO,
INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGIA DEL AGUA
DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA,
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

Ciudad Universitaria, CD. MX., SEPTIEMBRE 2020.



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.



Universidad Nacional
Autónoma de México

62 años BIBLIOTECA CENTRAL



UNAM - DGB 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. Pandiyan Thangarasu
- Secretario: Dra. Alma Concepción Chávez Mejía
- Vocal: Dr. Próspero Peña Acevedo
- 1er. Suplente: Dr. Rodolfo Zanella Specia
- 2do. Suplente: Dra. Rosa María Ramírez Zamora

Lugar donde se realizó la tesis: Laboratorio de Ingeniería Ambiental (LIA) del Instituto de Ingeniería de la UNAM, que cuenta con certificado de conformidad otorgado por el organismo acreditado Certificación Mexicana, S.C., por haber implementado y mantener un Sistema de Gestión de la Calidad de conformidad con los requisitos de la norma internacional ISO 9001:2015 No. de Certificado CMX C SGC 155 2017, válido en el período del 09 de noviembre de 2017 al 09 de noviembre de 2020.

TUTORA DE TESIS:

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

FIRMA



Agradecimientos

El autor agradece el apoyo financiero del proyecto PAPIT IV100616 DGAPA-UNAM y de la beca 97840 del CONACYT; por su importante apoyo, al II-UNAM, al Laboratorio de Ingeniería Ambiental (LIA) del Instituto de Ingeniería de la UNAM, a el Dr. Rodolfo Zanella Specia director del ICAT-UNAM por compartir su conocimiento, su dedicación y comentarios, a la M. en C. Leticia García Montes de Oca por el análisis HPLC y a el M. en Ing. Carlos E. Cuando Cerón por su ayuda y discusiones sobre este trabajo.

Los autores agradecen el apoyo del Laboratorio XRD del Instituto de Geología de la UNAM, miembro del Laboratorio Nacional de Mineralogía y Geoquímica de México, en la caracterización de materiales, especialmente a la Dr. T. Pi-Puig.

A la Dra. Rosa María Ramírez Zamora, por compartir su conocimiento, trabajo y guía académica.

Agradezco la amistad y el compañerismo recibido en el II-UNAM, principalmente en el grupo de trabajo de la Dra. Rosa María Ramírez Zamora, así como las muestras de apoyo y confianza, muchas gracias a todos mis compañeros estudiantes.



Dedicatoria

A mi familia, de donde vengo y la que hemos formado, a todos ellos, mis padres, hermano y hermanas, sobrinos y sobrinas queridos.

A mi esposa y a mis hijos, de quien recibí todo el amor, impulso y apoyo necesarios para este importante emprendimiento personal.

Muchas gracias a todos.
Con todo mi amor, Alberto Macías.



Contenido

Agradecimientos	3
Índice de Tablas	8
Índice de Figuras	10
Glosario de abreviaturas	13
Abstract	16
Resumen	18
Introducción	20
Hipótesis	22
Objetivo general.....	22
Objetivos específicos	22
1 Marco teórico	23
1.1 Persulfato activado por hierro (PS/Fe)	23
Definición.....	23
Química del persulfato activado por hierro.....	23
Mecanismo de activación del persulfato.....	25
Parámetros de influencia del persulfato activado por hierro	28
Cuantificación de la concentración de persulfato	29
Aplicación del proceso del persulfato activado por hierro.....	29
1.2 Generalidades de la mena de titanio (MT).....	30
Definición.....	30
Estadística de la minería de la mena de titanio	30
Propiedades físicas y químicas de la mena de titanio	31
Usos de la mena de titanio y la posible valorización de la MT de baja ley.....	32
Legislación para el manejo y disposición de residuos mineros	32
1.3 Problemática de la presencia del ciprofloxacino (CIP) en cuerpos de agua.....	33
Resistencia Antimicrobiana.....	33
Legislación ambiental nacional	34
Procesos de remoción de ciprofloxacino.....	34
Productos de transformación de la degradación	36
1.4 Parámetros de caracterización	36
Carbono orgánico total.....	36
Toxicidad	37
Demanda química de oxígeno (DQO).....	37



Demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5)	37
Cinética química	37
Energía de banda prohibida.....	38
2 Metodología Experimental.....	40
2.1 Obtención y caracterización de la mena de titanio	41
Obtención y acondicionamiento de la fracción magnética (FM)	41
Caracterización fisicoquímica y óptica de la mena de titanio.....	41
2.2 Pruebas de degradación de Ciprofloxacino bajo luz solar simulada (LSS)	42
Diseño de experimentos de las pruebas	42
Configuración experimental del sistema FM-PS-LSS.....	44
Técnicas analíticas	45
2.3 Optimización del sistema experimental FM-PS-LSS.....	49
Cinética de producción del radical sulfato	49
Constante aparente de reacción para el ciprofloxacino y el persulfato.....	50
2.4 Prueba de reúso cíclico de la FM como fuente alternativa de iones Fe^{2+}	51
2.5 Degradación de ciprofloxacino en agua residual real y simulada	51
2.6 Prueba de degradación de CIP bajo luz solar	53
2.7 Prueba de degradación de CIP con una sal de Fe^{2+} y con TiO_2	54
2.8 Proceso de identificación de los productos de transformación del CIP	54
3 Resultados y discusión.....	57
3.1 Caracterización de la fracción magnética de la mena de titanio de baja ley	57
3.2 Pruebas de degradación de CIP	61
3.3 Optimización del sistema experimental FM-PS-LSS.....	63
Especiación de Fe	66
Efecto de la FM, PS y LSS en la degradación de CIP.....	67
Cinética de producción del radical sulfato	69
Cinética de degradación de CIP y de consumo de PS	73
3.4 Reúso cíclico de la FM como fuente alternativa de Fe^{2+}	75
Cinética de mineralización del ciprofloxacino en las pruebas de reúso cíclico	76
Toxicidad final del efluente de las pruebas de degradación	77
Relación DBO_5/DQO de afluentes y efluentes del sistema FM-PS-LSS	78
Caracterización post-tratamiento de la FM.....	80
3.5 Degradación de CIP en agua residual real y simulada	82
3.6 Degradación de CIP bajo luz solar	85
3.7 Degradación de CIP con una sal de Fe^{2+} y con TiO_2	91



3.8	Identificación de los productos de transformación del CIP	93
	Cinética del CIP y de los productos de transformación	101
	Posible ruta de degradación del ciprofloxacino y análisis de la formación de TPS	108
4	Conclusiones.....	115
	Recomendaciones	117
	Productos de investigación	117
	ANEXO A1 Resultados generales del Diseño Central Compuesto.....	119
	ANEXO A2 Producción del radical sulfato.....	123
	ANEXO A3 Determinación de la Toxicidad	126
	ANEXO A4 Determinación de los límites de detección de [CIP] y PSR.....	129
	ANEXO A5 Determinación de la energía de Banda prohibida de la FM	130
	ANEXO A6 Determinación del flujo fotónico en el sistema bajo luz solar simulada.....	133
	ANEXO A7 Productos de investigación.....	134
	Referencias	141



Índice de Tablas

Tabla 1.1. Diversas propiedades fisicoquímicas del persulfato comúnmente utilizado en POAs.	23
Tabla 1.2. Potencial redox de algunos radicales y oxidantes. Adaptado de (Zhang y col. 2015).	24
Tabla 1.3. Propiedades de la mena de titanio, concentrado de (Korbel y NovAK 2001)...	31
Tabla 1.4. Propiedades físico-químicas del ciprofloxacino.	33
Tabla 1.5. Eficiencia de remoción de CIP con diferentes tecnologías.	35
Tabla 2.1. Técnicas analíticas utilizadas en la caracterización de la fracción magnética.	41
Tabla 2.2. Valor de los factores del DCC de las pruebas de degradación de ciprofloxacino.	42
Tabla 2.3. Parámetros de trabajo de las pruebas de degradación del DCC bajo LSS.....	43
Tabla 2.4. Matriz extendida del DCC sin codificar para el sistema FM-PS-LSS.	43
Tabla 2.5. Puntos de la curva de calibración de la concentración de persulfato residual en función de la absorbancia.	46
Tabla 2.6. Valores típicos de la relación (R) entre la DBO _n con el COT, la DQO y el índice de permanganato.....	48
Tabla 2.7. Puntos de muestreo de agua residual real PTAR Cerro de la Estrella.....	52
Tabla 2.8. Técnicas para la determinación de parámetros fisicoquímicos del ARS y del ARR.....	52
Tabla 2.9. Combinaciones del sistema FM-PS-LS utilizadas en las pruebas de degradación del CIP.	53
Tabla 3.1. Composición semicuantitativa por el método Rietveld de la FM de la mena de titanio.....	57
Tabla 3.2. Características texturales de la FM obtenidas por fisisorción de N ₂	59
Tabla 3.3. Porcentaje de degradación de CIP y de persulfato residual de la matriz experimental del DCC.....	61
Tabla 3.4. Combinación de factores del DCC de la condición óptima de la superficie de respuesta y variantes ensayadas.....	64
Tabla 3.5. Valores teóricos esperados en la prueba utilizando la combinación óptima del DCC, fracción magnética reducida y prueba extendida a 90 minutos.	65
Tabla 3.6. Valores experimentales utilizando FM reducida, para un tiempo de reacción de 120 minutos y para CIP:PS 1:4.3 a 30 minutos.....	65
Tabla 3.7. Combinaciones de las pruebas experimentales Sin LSS, Sin PS y Sin FM.	67
Tabla 3.8. Condiciones experimentales y producción del radical sulfato en diferentes pruebas realizadas bajo luz UV y luz solar simulada.....	72
Tabla 3.9. Promedio experimental de COT y DBO ₅ , valor calculado de DQO, DBO ₅ /DQO y BCOT/COT.....	78
Tabla 3.10. Resultados de la caracterización FM de la MT posterior a las pruebas de reúso.	80
Tabla 3.11. Caracterización fisicoquímica del agua residual real y simulada.	82
Tabla 3.12. Pruebas y porcentaje de degradación de CIP (C ₀ = 1 mg/L) bajo LS y LSS como control.	89



Tabla 3.13. Comparativo entre los resultados del reuso cíclico y las pruebas bajo LS y LSS.....	91
Tabla 3.14. Pruebas y porcentaje de degradación de FMr, TiO ₂ y sal de Fe.....	93
Tabla 3.15. Fórmula química de los TPS asociados al proceso de degradación de CIP..	95
Tabla 3.16. TPS exclusivos del proceso bajo LSS o bajo LS.	96
Tabla 3.17. CIP y sus productos de transformación con su valor teórico y experimental m/z.....	96
Tabla 3.18. Estructuras reportadas y propuestas de los TPS tentativamente identificados en el proceso de degradación del CIP.	97
Tabla 3.19. Desviación estándar y error estándar en la detección de TPS bajo luz solar simulada.	103
Tabla 3.20. Desviación estándar y error estándar en la detección de TPS bajo luz solar.	107



Índice de Figuras

Figura 2.1. Metodología experimental para la degradación de CIP con el sistema FM-PS-LSS.....	40
Figura 2.2. Sistema experimental integrado por un simulador solar SUNTEST y un reactor tipo raceway con paletas de agitación con controlador externo.	44
Figura 2.3. Pantalla de trabajo del programa PeakView®.	55
Figura 3.1 Difractograma de las fases cristalinas de la FM obtenido por DRX.	57
Figura 3.2. Isotherma de adsorción-desorción de la FM por fisiorción de N ₂	58
Figura 3.3. Morfología de la FM y un espectro obtenido con EDS, obtenidas con microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de rayos x de energía dispersa, respectivamente.	60
Figura 3.4. Diagrama de Pareto estandarizado para la [CIP] _f de las pruebas del DCC.	62
Figura 3.5. Diagrama de Pareto estandarizado para %PSR de las pruebas del DCC.	63
Figura 3.6. Superficie de respuesta de la optimización de múltiples respuestas del DCC.	64
Figura 3.7 Cinética de especiación de Fe ²⁺ y de Fe ³⁺ de la prueba FMr. Temperatura inicial: Ambiente, Medio: Agua destilada, FM 200 mg/L, PS 128.5 mg/L.....	66
Figura 3.8. Cinética de degradación del CIP utilizando el sistema FM-PS-LSS, Sin LSS, Sin PS y Sin FM. Temperatura inicial: Ambiente, Medio: Agua destilada. El E.E. se muestra en la Tabla 3.7.	68
Figura 3.9. Cinética de degradación del CIP utilizando el sistema FM-PS-LSS, con una relación molar 1:4.3 CIP: PS, con y Sin FM. Temperatura inicial: Ambiente, Medio: Agua destilada. Bajo LSS. El E.E. se presenta en la Tabla 3.7.	68
Figura 3.10 Cinéticas de producción del radical sulfato de las pruebas bajo luz UV y LSS.	70
Figura 3.11 Cinéticas de producción del radical sulfato por diversos sistemas, bajo luz UV y bajo LSS. El E.E., la concentración inicial de FM, PS y CIP se muestran en la Tabla 3.8, Temperatura inicial: Ambiente, Medio: Agua destilada.....	71
Figura 3.12. Cinética de degradación del CIP utilizando el sistema con FMr [200, 128.5, 36.8] y la relación molar CIP:PS 1:4.3. [200, 34.95, 10], mg/L de FM, PS y CIP, respectivamente. Temperatura inicial: Ambiente. Medio: Agua destilada. Las barras indican el E.E. Bajo LSS.	73
Figura 3.13. Ajuste lineal de $\ln[CIP]_0/[CIP]$ vs. el tiempo de reacción de la degradación de CIP utilizando las condiciones experimentales de la FMr.....	74
Figura 3.14. Cinéticas del reúso cíclico de la FM en el sistema FM-PS-LSS. FMr [200, 128.5, 36.8], Temperatura inicial: Ambiente. Medio: Agua destilada y E.E. máximo de 2.36%.	75
Figura 3.15. Cinéticas del COT para dos y tres ciclos de reúso de la FM, su promedio y el COT teórico de una muestra de [FM,PS,CIP]= [200, 128.5, 36.8] en mg/L, Temperatura inicial: Ambiente. Medio: Agua destilada y E.E.=0.5 mg/L COT.	76
Figura 3.16. Toxicidad del afluente (CIP=36.8 mg/L), promedio del efluente de cada ciclo de reúso de las pruebas con [FM,PS,CIP]= [200, 128.5, 36.8] en mg/L y sin FM, donde aplica. Temperatura inicial: Ambiente. Medio: Agua destilada.	77
Figura 3.17. Cinética de la relación DBO ₅ /DQO y BCOT/COT para cinco ciclos de reúso de la FM en el sistema FM-PS-LSS para la degradación de CIP.	79



Figura 3.18. Análisis comparativo con DRX para la FM previo y posterior a cinco ciclos de reúso (FM-PT). Las fases mineralógicas son: (-) Clinocloro, (+) Ilmenita, (x) Magnetita y (x) Hematita.	80
Figura 3.19. Morfología de la FM-PT con MEB y un espectro obtenido con EDS.....	81
Figura 3.20. Cinética de degradación del CIP por el sistema FM-PS-LSS utilizando agua residual simulada (ARS) y agua residual real (ARR_C).	83
Figura 3.21. Cromatograma en negro para la muestra inicial ARR_C y en gris para CIP inicial de 0.164 mg/L en agua destilada.	85
Figura 3.22 Irradiación solar durante la realización de los experimentos bajo LS.	86
Figura 3.23. Hidrólisis del CIP en oscuridad.	86
Figura 3.24. Degradación de 1 mg/L de CIP en agua destilada con diferentes configuraciones del sistema FM-PS-LSS.....	87
Figura 3.25. Temperatura del reactor raceway 2.7 L de las pruebas de degradación de CIP bajo LSS.	87
Figura 3.26. Degradación de 1 mg/L de CIP con diferentes configuraciones del sistema FM-PS-LS.....	88
Figura 3.27. Temperatura del reactor raceway 2.7 L de las pruebas de degradación de CIP bajo LS.	89
Figura 3.28. Comparativo entre la combinación óptima con FMr y su equivalente con una sal de Fe.....	91
Figura 3.29. Cinéticas comparativas de degradación de CIP entre la combinación óptima con FMr, su equivalente con una sal de Fe y con TiO ₂	92
Figura 3.30. Cromatograma MS/MS de 1 mg/L de ciprofloxacino con el equipo TOF.	93
Figura 3.31. Espectro y XIC del ciprofloxacino utilizado en la identificación de los TPS... ..	94
Figura 3.32. Resultado MS detallado para un posible ion del CIP con m/z=314.1313.....	94
Figura 3.33. Espectro de extracción del CIP.	100
Figura 3.34. a) Cinética de degradación de CIP y formación de TPS para las pruebas bajo LSS y b) Acercamiento de la cinética general en la región de mayor incidencia de los TPS, en términos de área detectada.	101
Figura 3.35. a) Cinética de degradación de CIP y formación de TPS para las pruebas PS-LSS y b) Acercamiento a la cinética general, en términos de área detectada.	102
Figura 3.36. a) Perfil de degradación de CIP y formación de TPS para las pruebas FM-PS-LSS y b) Acercamiento al perfil general.	103
Figura 3.37. a) Cinética de degradación de CIP y formación de TPS para las pruebas bajo luz solar y b) Acercamiento de cinética general.	105
Figura 3.38. a) Perfil de degradación de CIP y formación de TPS para las pruebas PS-LS y b) Acercamiento al perfil general.....	105
Figura 3.39. a) Perfil de la cinética de degradación de CIP y formación de TPS para las pruebas FM-PS-LS y b) Acercamiento de la cinética general.	106
Figura 3.40. a) Cinéticas por triplicado independiente del perfil de degradación de CIP y formación de TPS para las pruebas PS-LS y b) Acercamiento al perfil general.	107
Figura 3.41. Posible ruta de degradación del CIP con el sistema FM-PS-LSS.....	109
Figura 3.42. Línea de tiempo de la formación de TPS de la prueba bajo LSS.	110



Figura 3.43. Propuesta de la posible ruta de degradación del CIP con el sistema FM-PS-LS.....	111
Figura 3.44. Línea de tiempo de la formación de TPS de la prueba bajo LS.....	112
Figura 3.45 Intervalos de formación de los productos de transformación asociados a la degradación de CIP con LSS (izquierda) y LS (derecha).....	113
Figura A1.1. Perfil de degradación del CIP contra tiempo en minutos para las pruebas del DCC.....	119
Figura A1.2. Perfil de degradación del CIP contra tiempo en minutos para 7 referencias.	120
Figura A1.3. Porcentaje de PSR contra tiempo en minutos para las 16 pruebas del DCC.	121
Figura A1.4. Comparativo de %PSR entre el DCC y pruebas de referencia.	122
Figura A2 1 Absorbancia vs Ce(IV) en mmol/L y ajuste lineal para la cuantificación del radical sulfato.....	123
Figura A2 2. Barrido espectrofotométrico de dos pruebas de producción del radical sulfato bajo luz UV.	124
Figura A2 3. Barrido espectrofotométrico de dos pruebas de producción del radical sulfato bajo LSS.....	124
Figura A2 4. Barrido espectrofotométrico de la prueba control de producción del radical sulfato sin LSS.....	125
Figura A4. 1. Curva de calibración [CIP] para varias concentraciones teóricas.....	129
Figura A5.1 Representación simplificada de transición de banda: (a) permitida y (b) Prohibida, la absorción directa de un fotón con energía de banda prohibida (E_g), puede ocurrir sin asistencia de un fonón; (c) para la transición indirecta, se requiere asistencia de un fonón. B_v : Banda de valencia; B_c : Banda de conducción; E : Energía y, E_g : Energía de banda prohibida. Tomado de (López y Gómez 2012).	130
Figura A5.2 Representación gráfica del espectro de $F(R)$ vs. longitud de onda en nm para una muestra de la fracción magnética.	131
Figura A5.3 Representación gráfica del espectro de $F(R)$ vs. $h\nu$ para una muestra de la fracción magnética sin considerar ninguna transición electrónica.	131
Figura A5.4 Representación gráfica de la función Kubelka-Munk modificada con $n=1/2$ vs. $h\nu$ (K-M directa) de la FM y línea tangente que determina la energía de banda prohibida.	132



Glosario de abreviaturas

Abs	Absorbancia
ARR	Agua residual real
ARR_C	Agua residual real del clarificador de la PTAR
ARS	Agua residual simulada
a_s	Área superficial específica
C	Clarificador
Ce(III)	Sulfato de Cerio (III)
Ce(IV)	Sulfato de Cerio (IV)
CE ₅₀	Concentración efectiva al 50%
CI	Carbono inorgánico
CIEMAT	Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas del Ministerio de Economía y Competitividad de España
CIESOL	Centro de Investigación de Energía solar
CIP	Ciprofloxacino
cm	Centímetro
COT	Carbono orgánico total
cps	Cuentas por segundo
CT	Carbono total
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxígeno a 5 días
DBO ₅ /DQO	Índice de biodegradabilidad
DCC	Diseño Central Compuesto
DDD	Dosis Diaria Definida
DDT	Diclorofeniltricloroetano
DOF	Diario oficial de la Federación
DQO	Demanda química de oxígeno
DRS UV-Vis	Espectrofotometría de Reflectancia Difusa
DRX	Difracción de rayos X
E	Efluente
E°	Potencial de oxidación
EDS	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X
eV	Electrón Volt
F(R)	Función de Kubelka-Munk
Fe	Hierro elemental
Fe ²⁺	Ion ferroso
Fe ₂ O ₃	Hematita
Fe ³⁺	Ion férrico
Fe ₃ O ₄	Magnetita
FeTiO ₃	Óxido mixto de hierro y titanio
FM	Fracción magnética
FM-PS-LSS	Sistema Fracción Magnética-Persulfato-Luz solar simulada



FM-PS-LS	Sistema Fracción Magnética-Persulfato-Luz solar
g	Gramo
HPLC	Cromatografía líquida de alto rendimiento
h ν	Longitud de onda en eV
k	Constante cinética
kg	Kilogramo
L	Litro
LD	Límite de detección
L-H	Langmuir–Hinshelwood
LIA	Laboratorio de Ingeniería Ambiental
ln	Logaritmo natural
LS	Luz solar
LSS	Luz solar simulada
LUV	Luz ultravioleta
M	Molaridad
m	Metro
<i>m/z</i>	Relación masa-carga
MEB	Microscopía electrónica de barrido
min	minutos
mm	Milímetro
MNX	Norma mexicana
MON	Materia orgánica natural
MT	Mena de titanio
n	Nano
nm	Nanómetro
NOM	Norma Oficial mexicana
O ₂	Oxígeno molecular
O-F	1,10-Fenantrolina
pH	Potencial de hidrógeno
POAs	Procesos de oxidación avanzados
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
PS	Persulfato de potasio
PS/Fe	Persulfato activado por Hierro
PSR	Persulfato residual
PT	Post-Tratamiento
PTAR	Planta de tratamiento de aguas residuales
q	Flujo fotónico
QTOF	Espectrómetro híbrido de masas cuadrupolo tiempo de vuelo
R	Reactor
RA	Resistencia antimicrobiana
RIR	Relación de intensidad de referencia
rpm	Revoluciones por minuto



s	segundo
S/N	Relación Señal-Ruido
Ti	Titanio elemental
TiO ₂	Dióxido de titanio
TPS	Productos de transformación
UAL	Universidad de Almería
UTN	Unidades de turbiedad
UV	Ultravioleta
V _p	Volumen de poro
W/m ²	Unidad de irradiancia
WHO	World Health Organization: Organización Mundial de la Salud por sus siglas en inglés
XIC	Cromatograma de ion extraído (por sus siglas en inglés, Extracted Ion Chromatogram)
ZPC	Punto de carga cero (por sus siglas en inglés, Zero Point Charge)
%PSR	Porcentaje de persulfato residual
(Mg,Fe) ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	Clorita
FMr	Fracción magnética reducida
μs	Micro segundo
SO ₄ ^{•-}	Radical sulfato
Cr ₂ O ₇ ²⁻	Ion de dicromato
HO [•]	Radical hidroxilo
[CIP] ₀	Concentración inicial de CIP
[CIP] _f	Concentración final de CIP
[M+H] ⁺	Ion positivo abducto
μ	Micro
μS/cm	Micro siemens por centímetro
4.3:1 PS:CIP	Relación molar 4.3:1 persulfato-ciprofloxacino



Abstract

Ciprofloxacin (CIP) presence of in surface water generates worldwide environmental and public health concern, owing to this contaminant is a genotoxic agent and causes antimicrobial resistance (AR), which increases the cost of health care and it has negatively impacts food production and the environment, consequently, the development of new technologies for removal and degradation, as a priority measure, of this type of emerging pollutant is a major problem that must be solved with science and technology. In addition to the above, only in few cases have been determined the catalyst reuse cycles and the toxicity associated with the effluent from the treatments applied.

This work evaluated the potential of the magnetic fraction (MF) of a low-grade titanium ore, as an alternative source of Fe^{2+} , along with persulfate (PS) under simulated sunlight (SSL) for the production of the sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) in a new MF-PS-SSL system optimized for degradation of CIP in aqueous solution.

Results indicate that the MF is composed in weight of 48% magnetite (Fe_3O_4), 16% mixed oxide of Fe and Ti (FeTiO_3) and 36% clinocllore ($(\text{Mg,Fe})_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$). The main changes occurred, after five reuse cycles of MF, where the presence of hematite (Fe_2O_3) was 10%wt, as an MF oxidation product; as well as the possible disappearance of the clinocllore phase, according to the XRD analysis. The mixed oxide of Fe and Ti, and the magnetite remained with 46%wt and 35%wt, respectively.

The optimal experimental conditions, to degrade 100% of CIP in 90 minutes with 95% reliability and a high desirability of 0.91, were determined based on the Response Surface methodology; the initial dose of MF was 200 mg/L, PS 128.5 mg/L and CIP 36.8 mg/L. Experimentation established that the 4.3:1 PS:CIP molar ratio works with any initial CIP concentration of the experimental design. The CIP degradation kinetic was fitted to a first order model; in contrast, that of the PS to a pseudo first order model.

Fe^{2+} availability from the MF, on average, was 0.041 mmol/L with a maximum of 0.051 mmol/L; this favors the production of the radical sulfate. Under simulated sunlight, the system SLL-PS-MF produced 81% more sulfate radical than under UV light.

In five reuse cycles, the system achieved 100% degradation of the CIP, between 90 and 100 minutes, without presenting residual PS, with 6% mineralization, a marginal increase in the biodegradability of the effluent, a loss of 7.5% of the MF and a twofold increase of the toxicity.

CIP degradation was evaluated in simulated wastewater (ARS) and real wastewater from the clarifier (ARR_C) of the "Cerro de la Estrella" wastewater treatment plant (WWTP). The CIP degradation percentage was 100% in 15 minutes with ARS and 100% in 60 minutes with ARR_C. These results could indicate that the synergy between LSS and Fe^{2+} for the production of sulfate radicals, in combination with the oxidizing power of PS, are effective enough to avoid the potential negative effects on CIP degradation due to the



presence of Cl^- , NO_3^- , SO_4^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} y HCO_3^- ions and turbidity, at the level presented in the ARS and ARR.

Under both ultraviolet light and sunlight tests, the identification of the CIP transformation products (TPs) was carried out using the PeakView® program; consequently, 22 out of 108 possible reported TPs were tentatively identified, as well as three new TPs not yet reported. Criteria identification were: the exact m/z value, the experimental m/z value with an error 5 ppm and to at least the presence of four characteristic MS/MS fragments reported for each TPs. Some TPs was identified exclusively under ultraviolet light or sunlight, suggesting that the type of irradiation guides the degradation path by a different route; two TPs presented the highest concentration at the end of the treatment, although always lower than that of the residual CIP.

Finally, the FM-PS-LSS system was, on average, 12% more efficient in the degradation of CIP in the aqueous phase than TiO_2 or Fe from an iron salt; In contrast to the adsorption of the contaminant in the TiO_2 and the dispersion of this material, the MF used does not adsorb the antibiotic or it is dispersed; while the commercial iron salt had an immediate dissolution causing an excess of Fe^{2+} , which inhibit the production of the sulfate radical.

Low-grade titanium ore is a rejection material in some processes, consequently, its use into a wastewater treatment system represents an economic advantage against the use of commercial iron salts; additionally, it has sufficient characteristics to act as a photocatalyst in other environmental processes. Because the magnetic fraction can act as an alternative source of Fe^{2+} , which, along with simulated sunlight can activate persulfate for the production of the sulfate radical, a species which can degrade organic pollutants, this work proposes a new system called Magnetic-Persulfate-Simulated Sunlight (MF-PS-SSL) for the degradation of ciprofloxacin in the aqueous phase.



Resumen

La presencia de ciprofloxacino (CIP) en cuerpos de agua superficiales genera a nivel mundial preocupación ambiental y de salud pública, debido a que este contaminante es un agente genotóxico y provoca resistencia antimicrobiana, la cual incrementa el costo de atención a la salud e impacta negativamente la producción alimentaria y al ambiente, por lo que el desarrollo de nuevas tecnologías para la remoción y la degradación, como mejor medida, de este tipo de contaminante emergente es una importante problemática que debe ser resuelta con ciencia y tecnología. Aunado a lo anterior, solo en pocos casos se ha determinado los ciclos de reuso del catalizador y se ha evaluado la toxicidad asociada al efluente de los tratamientos.

Este trabajo evaluó el potencial de la fracción magnética (FM) de una mena de titanio (MT) de baja ley, como fuente alternativa de Fe^{2+} , en conjunto con persulfato (PS) bajo luz solar simulada (LSS) en la producción del radical sulfato en un nuevo sistema FM-PS-LSS optimizado para la degradación de ciprofloxacino (CIP) en solución acuosa.

Los resultados indican que la FM está compuesta por 48% magnetita (Fe_3O_4), 16% óxido mixto de Fe y Ti (FeTiO_3) y 36% filosilicato del tipo clorita ($(\text{Mg,Fe})_5\text{A}_{12}\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$). Los principales cambios ocurridos, posterior a cinco ciclos de reuso de la FM, fueron la formación de 10% de hematita (Fe_2O_3), como un producto de oxidación; así como la posible desaparición del filosilicato, de acuerdo con el análisis DRX. El óxido mixto de Fe y Ti, y la magnetita permanecieron con 46% y 35%, respectivamente.

Las condiciones experimentales óptimas, para alcanzar el 100% de degradación de CIP en 90 minutos con un 95% de confiabilidad y una alta deseabilidad de 0.91, fueron determinadas con base en la metodología de Superficie de Respuesta; la dosis inicial de FM fue de 200 mg/L, de PS 128.5 mg/L y de CIP 36.8 mg/L. La experimentación permitió establecer que la relación molar 4.3:1 PS:CIP funciona con cualquier concentración inicial de CIP del DCC. La cinética de degradación de CIP fue ajustada a un modelo de primer orden; en contraste, la del PS a un modelo de pseudo primer orden.

La disponibilidad de Fe^{2+} proveniente de la FM, en promedio fue de 0.041 mmol/L con un máximo de 0.051 mmol/L, lo cual favorece la producción del radical sulfato $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Bajo luz solar simulada, el sistema produjo 81% más $\text{SO}_4^{\bullet-}$ que bajo luz UV.

En cinco ciclos de reuso, el sistema logró 100% de degradación del CIP, entre los 90 y 100 minutos, sin presentar persulfato residual, con 6% de mineralización, un incremento marginal en la biodegradabilidad del efluente, una pérdida de 7.5% de la FM y un incremento del doble en la toxicidad.

La degradación de CIP fue evaluada en agua residual simulada (ARS) y agua residual real del clarificador (ARR_C) de la planta de tratamiento de agua residual (PTAR) "Cerro de la Estrella". El porcentaje de degradación de CIP fue de 100% en 15 minutos con ARS y de 100% en 60 minutos con ARR_C. Estos resultados podrían indicar que, la sinergia



entre la LSS y el Fe^{2+} para la producción de radicales sulfato, en combinación con el poder oxidante del PS, son lo suficientemente efectivos para evitar los potenciales efectos negativos en la degradación de CIP por la presencia de los iones Cl^- , NO_3^- , SO_4^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} y HCO_3^- y la turbidez, en el nivel presentado en el ARS y ARR.

En las pruebas con luz ultravioleta (LUV) y luz solar (LS), la identificación de los productos de transformación (TPS) del CIP fue realizada mediante el programa PeakView®; con lo que fueron tentativamente identificados 22 de 108 posibles TPS reportados, más tres TPS aún no reportados, utilizando como criterios de identificación: el valor m/z exacto, el valor m/z experimental con un error <5 ppm y la presencia de al menos cuatro fragmentos característicos MS/MS reportado para cada TPS. Algunos TPS fueron identificados exclusivamente bajo LUV o LS, lo que sugiere que el tipo de irradiación orienta la ruta de degradación por diferente vía; dos TPS presentaron la mayor concentración al final del tratamiento, aunque siempre menor a la del CIP residual.

Finalmente, el sistema FM-PS-LSS fue en promedio 12% más eficiente en la degradación de CIP en fase acuosa que el TiO_2 o el Fe proveniente de una sal de hierro; en contraste con la adsorción del contaminante en el TiO_2 y la dispersión de este material, la FM utilizada no adsorbe al antibiótico o se dispersa; mientras que, la sal de hierro comercial, tuvo una inmediata disolución provocando un exceso de Fe^{2+} inhibiendo la producción del radical sulfato.

La mena de titanio de baja ley es un material de rechazo en algunos procesos, por lo que su empleo en un sistema de tratamiento de aguas residuales significa una ventaja económica contra el uso de sales de hierro comerciales; asimismo, presenta características suficientes y necesarias para actuar como fotocatalizador en otros procesos ambientales. Debido a que la fracción magnética, puede actuar como una fuente alternativa de Fe^{2+} , que en conjunto con la luz solar simulada (LSS) activan al persulfato para la producción del radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), especie oxidante que puede degradar contaminantes orgánicos, en este trabajo se propone en un nuevo sistema denominado Fracción Magnética-Persulfato-Luz solar simulada (FM-PS-LSS) para la degradación de ciprofloxacino en fase acuosa.



Introducción

Los antibióticos son utilizados para prevenir y tratar infecciones bacterianas en humanos y animales, así como en la acuicultura y para promover un más rápido crecimiento del ganado (Kümmerer 2004; Martin-Laurent y col. 2019). La emisión de CIP al ambiente proviene de excretas humanas y animales (Costanzo y col. 2005), de efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR), hospitales, instalaciones industriales, fabricación de aplicaciones farmacéuticas, agrícolas y acuicultura (Larsson y col. 2007; Sahlin y col. 2018). Entre otros contaminantes, la presencia de algunos contaminantes emergentes, no se había detectado debido a la falta de la tecnología analítica adecuada (Richardson y Kimura, 2017).

Particularmente, el ciprofloxacino (CIP) fue seleccionado como molécula de estudio para este trabajo, debido a que es un agente genotóxico y genera resistencia antimicrobiana (RA) (Li y col. 2017; Kümmerer 2004). La RA es la capacidad que tienen los microorganismos, como bacterias, virus y algunos parásitos, de impedir que los antimicrobianos (antibióticos, antivíricos y antipalúdicos) actúen contra ellos; en consecuencia, la RA incrementa el costo de atención a la salud, merma la producción alimentaria y modifica el ambiente (Neill, 2014); debido principalmente a que la RA causa que los pacientes con infecciones transmitidas por este tipo de bacterias tengan un mayor riesgo de peores resultados clínicos y muerte, y, en consecuencia, consuman una mayor cantidad de recursos sanitarios que los pacientes infectados por bacterias no resistentes (WHO, 2018); asimismo, los antibióticos y sus productos de transformación pueden afectar la evolución de comunidades bacterianas, que desempeñan funciones importantes en el ecosistema (Felis y col. 2020).

La RA tiene presencia mundial; por ejemplo, la resistencia en *E. coli* a antibióticos está muy extendida y en algunos países estos antibióticos son inefectivos en más de la mitad de los pacientes (WHO, 2018); en México, aislamientos de *E. coli* presentaron 62% de RA al ciprofloxacino (PUI UNAM, 2018). Con una Dosis Diaria Definida (DDD) de CIP de 1g/1000 habitantes-día, en México se tiene una ingesta superior a 46 mil kg CIP/año y una excreta promedio entre 13 y 41 mil kg CIP/año (Wirtz y col. 2010). Por otra parte, algunos autores reportaron el uso veterinario del CIP en varios tipos de ganado, la avicultura, la piscicultura, en perros y gatos; la dosis varía entre 2.5 y 40.0 mg/kg con un máximo de 1500 mg/día para animales de mayor tamaño (Nez y col. 2001; Javed y col. 2009; Yamarik y col. 2010; Weese y col. 2011); en conjunto, el CIP se ha detectado entre 3 ng/L y 31,000 µg/L en diferentes cuerpos de agua (García Bustamante y Masera Cerutti, 2016; Hughes y col. 2012; Larsson y col., 2007).

La remoción y/o degradación de CIP ha sido estudiada con diversas tecnologías no convencionales de tratamiento de agua, las cuales es posible clasificar de forma genérica por el tipo de proceso que realizan en: tecnologías de cambio de fase (CF), tratamientos biológicos (TB) y procesos de oxidación avanzada (POAs). De manera general, los procesos de CF presentan eficiencias entre 25% y 91%; la combinación entre TB y CF con eficiencias alrededor del 80%; mientras que, algunos POAs, como el proceso Fenton, foto Fenton, sistemas bi y metálicos del tipo Au-Ag/TiO₂ y el persulfato (PS) activado por



Fe presentan un rango de eficiencia entre 37% y 100% (Klamerth y col. 2013; Durán-Álvarez y col. 2016; Rodríguez-Narvaez y col. 2017). En el primer capítulo de esta tesis, se comparan estos procesos, así como algunas de las particularidades de cada uno; en este sentido, el proceso del persulfato activado por hierro, aún ofrece un área de oportunidad tanto en mejorar su eficiencia como en la búsqueda de una fuente alternativa de Fe^{2+} que pueda sustituir el uso de reactivos analíticos para la degradación de CIP. Aunado a lo anterior, solo en pocos casos se ha determinado los ciclos de reúso del catalizador y se ha evaluado la toxicidad asociada al efluente de los tratamientos.

Por otra parte, el reúso de la mena de titanio (MT) de baja ley ha sido poco estudiado; sin embargo el uso de MT regular, es decir con un contenido de titanio mayor al 12% en peso, ha sido reportado como una opción económica de un fotocatalizador heterogéneo, acarreador de oxígeno en el ciclo químico, semiconductor y activador de persulfato (García-Muñoz y col. 2016; Kisch 2013; Lee y col. 2018; Matzek y Carter 2016; Matzen y col. 2017); adicionalmente, algunas fases mineralógicas de la MT presentan un comportamiento magnético (Gehring y col. 2007); consecuentemente, la fracción magnética (FM) de la MT puede ser recuperada por medios magnéticos posterior a su empleo como fuente alternativa de Fe^{2+} .

Los procesos Fenton y tipo Fenton utilizan H_2O_2 como precursor del radical hidroxilo (HO^\bullet) mientras que en un pH ácido el persulfato activado, es el precursor del radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) y, puede producir ambos radicales en ambientes básicos (Sun y Wang 2015). La activación del PS puede ser provocada por un catalizador, ion metálico o por algún tipo de energía, como la luz solar (LS) o la luz solar simulada (LSS); el $\text{SO}_4^{\bullet-}$ es uno de los oxidantes de mayor potencial redox ($E^0(\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2.43 \text{ eV}$), así como uno de los más rápidos y estables en ambientes acuáticos, por lo que es utilizado en procesos de oxidación avanzada para la degradación y remoción de diversos contaminantes (Zhang y col. 2015; Xu y col. 2018). Por lo que, considerando las diversas áreas de oportunidad detectadas en la revisión de la literatura, este trabajo evalúa el potencial de la FM de una MT de baja ley como proveedor de Fe^{2+} y de su reúso cíclico en la producción del radical sulfato para la degradación de ciprofloxacino presente en agua.



Hipótesis

Los óxidos de Fe presentes en una mena de titanio de baja ley actúan como una fuente alternativa de Fe^{2+} que, en combinación con la luz solar simulada, activan el persulfato produciendo el radical sulfato en concentración suficiente para la degradación de ciprofloxacino en fase acuosa. Al aplicar este sistema, se genera un efluente con menor concentración residual de ciprofloxacino que el obtenido utilizando TiO_2 o el Fe proveniente de un reactivo analítico.

Objetivo general

Evaluar y optimizar la aplicación de una mena de titanio de baja ley como una fuente alternativa de Fe^{2+} para la activación de persulfato bajo luz solar artificial en el proceso de oxidación avanzada para la degradación de ciprofloxacino en fase acuosa.

Objetivos específicos

- Identificar los óxidos de Fe presentes en la fracción magnética de la mena de titanio de baja ley y su posible cambio derivado del uso como fuente de Fe^{2+} en el proceso de activación del persulfato.
- Determinar el valor óptimo de la dosis de fracción magnética de la mena de titanio y de la concentración inicial de persulfato para la degradación máxima de ciprofloxacino en agua destilada bajo luz solar simulada.
- Determinar la eficiencia de producción del radical sulfato del sistema evaluado, y su correlación con la disponibilidad de Fe^{2+} proveniente de la fracción magnética, en la condición experimental óptima.
- Evaluar la influencia de las características de la matriz acuosa sobre la degradación de ciprofloxacino en la condición experimental óptima del sistema, utilizando agua residual simulada y agua residual real.
- Establecer la influencia del tipo de luz aplicado en la eficiencia y en la ruta de degradación del ciprofloxacino en agua destilada, utilizando la condición experimental óptima del sistema.
- Determinar la factibilidad técnica del sistema evaluado, con base en una comparación de su eficiencia de degradación de CIP respecto a los valores obtenidos con TiO_2 y una sal de hierro comercial.
- Estimar la eficiencia efectiva del sistema evaluado, utilizando la condición experimental óptima, en términos del número de ciclos de reúso de la fracción magnética que permita alcanzar el 98% de degradación, así como de la toxicidad y de la biodegradabilidad asociadas a la presencia de los productos de transformación del CIP.



1 Marco teórico

1.1 Persulfato activado por hierro (PS/Fe)

Definición

Algunos procesos de oxidación avanzados (POAs) utilizan, H_2O_2 o persulfato (PS) como precursores del radical hidroxilo (HO^*) y del radical sulfato ($SO_4^{\bullet-}$). Ambos oxidantes pueden activarse por un catalizador o fuente de energía, incluyendo el radical sulfato foto-inducido o activado por un ion metálico, el cual puede degradar o mineralizar diferentes tipos de contaminantes (Zhang y col. 2015; Xu y col. 2018), como el ciprofloxacino (CIP). Aunque, es necesario tener en cuenta la sugerencia de Vasconcelos (2009), que los foto-productos del CIP no son biodegradables y podrían significar un riesgo para el medio ambiente (Vasconcelos y col. 2009); sin embargo, esto debe comprobarse experimentalmente para cada proceso.

Química del persulfato activado por hierro

El peróxidisulfato o persulfato ha sido estudiado por su capacidad para degradar diversos tipos de compuestos orgánicos recalcitrantes; aunque el mecanismo de reacción asociado a cada uno puede variar significativamente, debido a la naturaleza tanto del radical libre como del contaminante (Matzek y Carter 2016; Devi y col. 2016). La Tabla 1.1 muestra algunas propiedades del PS (Eur y Kгаа 2007).

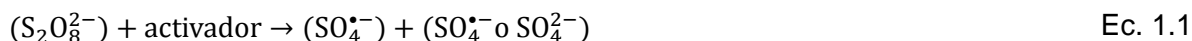
Tabla 1.1. Diversas propiedades fisicoquímicas del persulfato comúnmente utilizado en POAs.

Persulfato	Fórmula química	Masa Molar g/mol	Forma	Color	Olor	pH a 20°C	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/cm ³) a 20°C	Solubilidad (g/L) en agua a 20°C
Persulfato de potasio	$K_2S_2O_8$	270.32	Sólido	Blanco	inodoro	3.2 a 50 g/L	100	2.48	50
Persulfato de Sodio	$Na_2S_2O_8$	238.03	Sólido	Blanco	inodoro	3.5-3.8 a 100 g/L	ND ¹	1.20	545
Persulfato de amonio	$(NH_4)_2S_2O_8$	228.18	Sólido	Blanco	inodoro	3.2 a 100 g/L	100	1.98	620

¹ ND: No hay información disponible.



Los tres tipos de PS son estables a temperatura ambiente, y por medio de su disociación pueden aportar el anión persulfato ($S_2O_8^{2-}$), el cual participa en la reacción de activación por medio de calor, con metales de transición, luz ultravioleta (UV), y otros medios, formando el altamente reactivo radical sulfato ($SO_4^{\bullet-}$). La reacción global se ilustra en la Ec. 1.1.



El radical sulfato tiene un alto potencial de oxidación ($E^\circ=2.6 \text{ eV}$) (Tsitonaki y col. 2010), pero no es selectivo, el $SO_4^{\bullet-}$ usualmente involucra reacciones de transferencia de electrones. El uso del radical hidroxilo también puede involucrar reacciones de transferencia además de las de abstracción de hidrógeno (Devi y col. 2016). En remediaciones in situ con persulfato activado, es preferible su utilización sobre los procesos basados en el radical hidroxilo, ya que el anión persulfato es más estable y puede transportarse más lejos dentro del sitio contaminado, en este caso bajo la superficie antes de ser activado para degradar los contaminantes (Waldemer y col. 2007).

El $SO_4^{\bullet-}$ posee un tiempo de vida alto (30-40 μs), comparado con el HO^\bullet (0.02 μs), por lo que existe una mayor probabilidad de degradar los contaminantes orgánicos por el primero de estos radicales (Song y col. 2018). Considerando que las tecnologías de descontaminación se basan en el poder oxidante de algunos químicos específicos, la Tabla 1.2 presenta el potencial redox de algunos radicales y oxidantes comúnmente utilizados (Zhang y col. 2015).

Tabla 1.2. Potencial redox de algunos radicales y oxidantes. Adaptado de (Zhang y col. 2015).

Oxidante/condición	Semi-reacción	Potencial redox (eV)
F_2		
Condiciones ácidas	$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HF$	3.06
$SO_4^{\bullet-}$		
Condiciones ácidas o neutras	$SO_4^{\bullet-} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2.5-3.1
HO^\bullet		
Condiciones ácidas	$HO^\bullet + H^+ + e^- \rightarrow 2H_2O$	2.70
Condiciones alcalinas	$HO^\bullet + e^- \rightarrow OH^-$	1.80
$S_2O_8^{2-}$		



Oxidante/condición	Semi-reacción	Potencial redox (eV)
Condiciones ácidas	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2.01
O_3		
Condiciones ácidas	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2.07
Condiciones alcalinas	$O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$	1.24
	H_2O_2	
Condiciones ácidas	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.78
Condiciones alcalinas	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	0.85

Los radicales sulfato e hidroxilo exhiben un potencial redox similar en condición ácida, mientras que el radical sulfato posee un potencial redox mayor que el hidroxilo a pH neutro (Tabla 1.2). Adicionalmente, el primero es más eficiente para mineralizar algunos compuestos orgánicos, ya que es más selectivo en la oxidación por reacciones de transferencia de electrones y exhibe alta eficiencia de oxidación tanto en soluciones tampón de carbonato como de fosfato (Zhang y col. 2015).

Mecanismo de activación del persulfato

Diversos estudios han reportado diferentes métodos para activar al persulfato y generar el radical sulfato, el cual ha sido estudiado debido al potencial de oxidación que presenta (Tabla 1.2); particularmente, en este trabajo fue utilizada la formación del radical sulfato por irradiación de luz solar simulada o fotoactivación y por interacción con un ion metálico, específicamente la activación por hierro (Fe^{2+}) proveniente de la fracción magnética (FM) de una mena de titanio (MT) de baja ley.

La selección de la fotoactivación, responde a la necesidad de analizar el uso y efecto de LSS en la degradación de contaminantes emergentes, como el CIP, con el objetivo de generar una referencia para el posible uso y estudio de la luz solar en este tipo de sistemas. Mientras que, la activación con Fe^{2+} de la FM de una MT de baja ley, evalúa la valorización de un material crudo, que es rechazado de los procesos convencionales de aprovechamiento de titanio, debido a un contenido de Ti menor al 12% en peso (Habashi y col. 2014).

1.1.1.1 Fotoactivación

La formación del radical sulfato por radiación con luz ultravioleta (UV), resulta del aporte de energía al anión persulfato, en el cual se rompe el enlace peróxido y forma dos radicales sulfato, como se muestra en la Ec. 1.2. Alternativamente, el anión persulfato puede realizar una reacción de óxido-reducción con un electrón donante de un metal de transición o de la fotólisis del agua, lo que genera sólo un radical sulfato (Ec. 1.3); en la



activación del PS por luz UV, la longitud de onda y la densidad de energía tienen un papel muy importante, siendo 254 nm la longitud de onda más utilizada debido a la reducción del tiempo de reacción comparado con otras longitudes de onda (Matzek y Carter 2017; Song y col. 2018), aunque se ha reportado que el espectro de absorción muestra un máximo en 455 nm (Sun y Wang 2015).

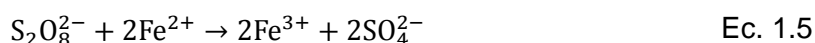


1.1.1.2 Activación con hierro (Fe)

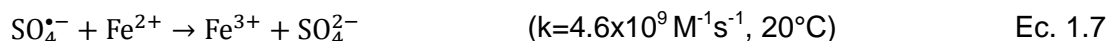
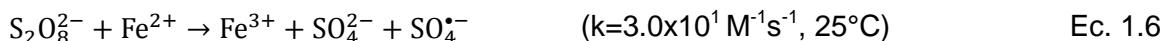
La formación del radical sulfato por la activación con hierro, resulta de la transferencia de un electrón proveniente de un metal (M), lo cual se muestra de forma general en la Ec. 1.4 (Matzek y Carter 2016).



El hierro ha sido estudiado como un eficiente activador, ambientalmente amigable y con un mayor costo-beneficio que otros metales de transición (Matzek y Carter 2016); particularmente, como una alternativa a la activación por calor o luz UV, los iones de los metales de transición, tal como los iones ferrosos (o como Mn, Cu, Co, V, Ag, Ru, Ce, etc.), son efectivos para la activación del PS en fase homogénea para la producción del radical sulfato (Song y col. 2018). La reacción estequiométrica entre el ion ferroso y el persulfato fue reportada en 1951 (Sun y Wang 2015), como se muestra en la Ec. 1.5.



Posteriormente, el radical sulfato es producido como se muestra en Ec. 1.6 y Ec. 1.7 (Ji y col. 2014).



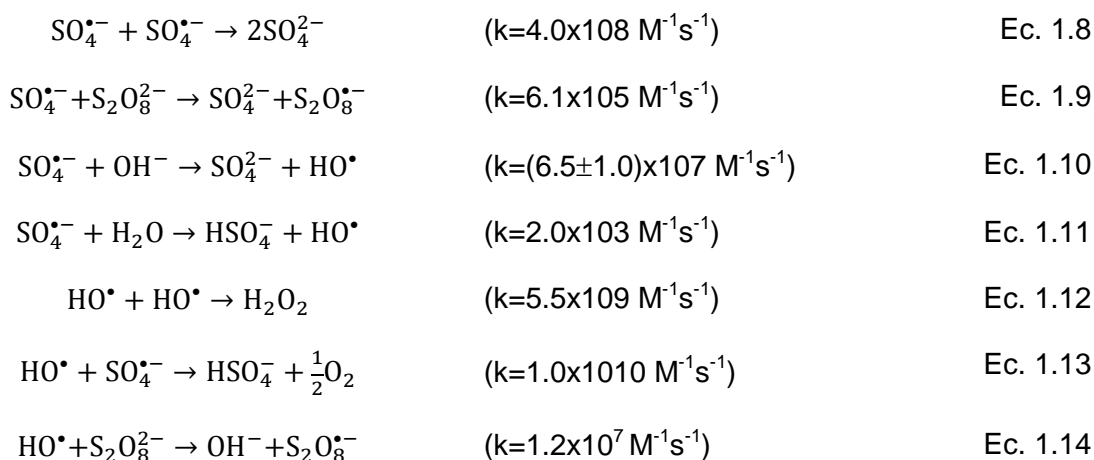
Otros metales, como el cobre, plata, cerio y cobalto, siguen rutas similares y se ha comprobado su efectividad para la descomposición del PS (Sun y Wang 2015).

El radical sulfato ($SO_4^{\bullet-}$) es uno de los oxidantes de mayor potencial redox ($E^0(SO_4^{\bullet-}/SO_4^{2-}) = 2.43 \text{ V}$), así como uno de los más rápidos y estables en ambientes acuáticos, por lo que se utiliza en la degradación y remoción de diversos contaminantes mediante procesos de oxidación avanzados (AOPs, por sus siglas en inglés); por esto, la

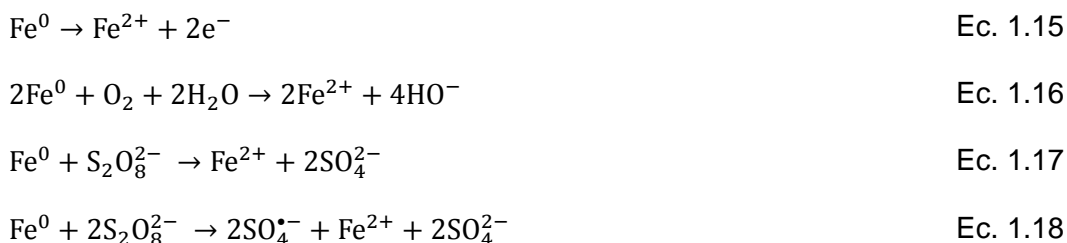


cuantificación de la producción de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ es de suma importancia para buscar incrementar la eficiencia o la optimización de los AOPs.

Una vez generado el $\text{SO}_4^{\bullet-}$, éste puede propagar una serie de reacciones que involucran la formación de otras especies activas, particularmente al HO^{\bullet} , como muestran las ecuaciones recuperadas de (Ji y col. 2014), (Ec. 1.8 a Ec. 1.14).



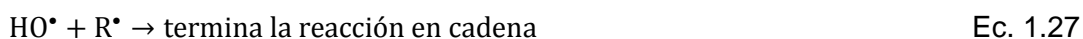
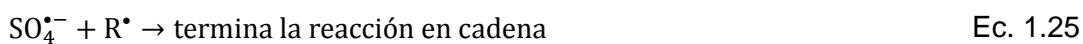
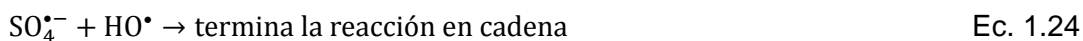
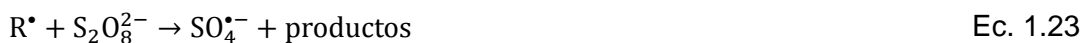
Una concentración insuficiente de hierro para activar el anión persulfato (Ec. 1.6) provoca el ineficiente aprovechamiento del PS, mientras que demasiado Fe^{2+} resulta en el secuestro del radical sulfato (Ec. 1.7), lo que reduce la efectividad en la degradación del contaminante (Matzek y Carter 2016). La activación de PS con Fe^{2+} , requiere una alta concentración de este ion, debido a la lenta regeneración del Fe^{2+} después de su conversión a Fe^{3+} , lo que también provoca el secuestro de radical sulfato (Ji y col. 2014; Devi y col. 2016). Como una alternativa, las nanopartículas de hierro con valencia cero (Fe^0) pueden utilizarse como una fuente de Fe^{2+} , mediante la oxidación del Fe^0 tanto en condiciones aerobias como anaerobias, particularmente en condición ácida, como se presenta en las ecuaciones recuperadas de (Zhu y col. 2016), Ec. 1.15 a Ec. 1.18.



El $\text{SO}_4^{\bullet-}$ es capaz de iniciar una serie de reacciones en cadena que facilitan la degradación de compuestos orgánicos. De forma general e ilustrativa, estas reacciones se presentan



en las Ec. 1.19 a Ec. 1.29 (Sun y Wang 2015); donde R representa un compuesto orgánico.



El efecto sinérgico del hierro y la luz UV en la activación del PS fue probado en la degradación de carbamazepina, donde se alcanzó una mayor remoción conjuntando estos elementos (Matzek y Carter, 2016); lo anterior, debido a la posible producción del radical hidroxilo (HO^{\bullet}), y de la producción del radical sulfato ($SO_4^{\bullet-}$) derivado de la interacción con el ion metálico como de la fotoactivación del persulfato por la fuente de luz.

En este trabajo se utilizó tanto la activación del PS con luz solar simulada, así como la activación con Fe^{2+} , proveniente de la fracción magnética (FM) de una mena de titanio (MT) como fuente alternativa de este ion ferroso, ya que la FM libera paulatinamente Fe^{2+} a la fase acuosa donde activa al PS. Considerando que, derivado de la activación del PS ocurre la conversión de Fe^{2+} a Fe^{3+} y que la regeneración del primero es lenta, es posible proponer que el propio desplazamiento del equilibrio entre el Fe^{2+} en la fase acuosa y el de la superficie de la FM, suplementa Fe^{2+} para proseguir con la activación del PS remanente en la solución.

Parámetros de influencia del persulfato activado por hierro

Los parámetros de influencia en la producción de radicales incluyen el pH de la solución, la concentración de reactivos y la interacción con otros iones y sustancias coexistentes en la matriz de trabajo, entre otros como la temperatura y la irradiación; sin embargo, en este trabajo, la irradiación bajo LSS tuvo un valor constante.



1.1.1.3 pH

El pH de la reacción del persulfato activado tiene un gran efecto sobre la remoción del contaminante; frecuentemente, las reacciones de degradación en pH básico mejoran la degradación de contaminantes ya que también se genera el radical hidroxilo (Matzek y Carter, 2016). En general, aunque el potencial de oxidación varía con el valor del pH, los sistemas basados en PS presentan un amplio rango de pH para su aplicación. Por ejemplo, los sistemas que utilizan metales de transición, como el Fe, generalmente requieren una condición ácida para lograr un mejor efecto en la activación, ya que la precipitación ocurre en condición neutra o básica (Song y col. 2018).

1.1.1.4 Concentración inicial de persulfato

La concentración inicial de persulfato influye directamente en la reacción de degradación de compuestos orgánicos; diversos autores reconocen que la tasa de degradación del contaminante aumenta conforme se incrementa la cantidad de PS; esta concentración debe controlarse respecto del método de activación, en la que la relación entre el contaminante y el PS varía entre 1:20 a 1:250, por lo que la concentración óptima para cada sistema debe provenir de un excelente diseño experimental que compense la insuficiente activación o el secuestro de las especies reactivas (Matzek y Carter 2016; Song y col. 2018).

1.1.1.5 Sustancias coexistentes

Diversos iones naturalmente encontrados en las aguas superficiales afectan la degradación de contaminantes orgánicos con persulfato activado. Por ejemplo, los iones del bicarbonato y del cloro fueron estudiados en la degradación de p-nitrosodimetilanilina utilizando diversos tipos de activación en el PS: ninguna especie afectó la activación con hierro a pH neutro; la activación con calor fue favorecida por el ion del cloro, mientras que la activación en condición básica fue favorecida por ambos iones, de cloro y bicarbonato (Matzek y Carter, 2016). Respecto de la materia orgánica natural (MON), ésta actúa como un secuestrador de las especies reactivas e inhibe la reacción del persulfato activado con el contaminante (Matzek y Carter 2016; Song y col. 2018).

Cuantificación de la concentración de persulfato

La cuantificación de la concentración de persulfato, se basa en la reacción que ocurre entre el ion yoduro y el ion peroxodisulfato (Jette y King 1929; Elias y Zipp 1988). En el micro procedimiento presentado por los Laboratorios Etre, se indica que la adición de una solución 6M de KI a una solución que contenga una concentración conocida de PS, con una solución $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ a pH 6.85, libera I^{3-} de forma estequiométrica; el I^{3-} liberado puede detectarse por espectrofotometría a 355 nm (Frigerio, 1963). En el Capítulo 2 Metodología Experimental se presenta las adecuaciones e implementación de este método.

Aplicación del proceso del persulfato activado por hierro

El proceso del persulfato activado, en sus diversas modalidades, se utiliza principalmente para la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa (Zhang y col. 2015; Oh y col. 2016); en la remediación in situ de suelo y agua (Tsitonaki y col. 2010; Devi y col. 2016; Haeckel y col. 2016); en la degradación de diclorofeniltricloroetano (DDT), benceno



y farmacéuticos (Zhu y col. 2016; H. Liu y col. 2016; W. Liu y col. 2016); en la inactivación fotocatalítica de bacterias (Xia y col. 2018) y, específicamente se ha utilizado en la degradación de ciprofloxacino y sulfametaxona (Ji y col. 2014). Cabe destacar que, en este último estudio, es utilizado el sulfato de hierro como fuente de Fe^{2+} , mientras que en este trabajo se utilizó la fracción magnética de la mena de titanio como fuente alternativa de este ion.

1.2 Generalidades de la mena de titanio (MT)

Definición

La mena de titanio, debe su nombre a Adolph Theodor Kupffer, quien identificó este material en 1827 y hace referencia a los Montes Il'men de Rusia (Kastner, 1827).

La mena de titanio (MT) y el rutilo, son los dos principales minerales de titanio (Ti). La mena de titanio es el más abundante mineral de titanio con un contenido de dióxido de titanio (TiO_2) entre 35% y 65% y entre 34% y 49% de óxido de hierro, es de suma importancia económica junto con el rutilo, rutilo sintético, leucoxeno y las escorias titaníferas (Candal y col. 2004; Bedinger y col. 2018). En algunos casos, el alto contenido de hierro combinado con el bajo contenido de TiO_2 (10%-12%), condición conocida como bajo grado o mena de titanio de baja ley, hacen inadecuada esta materia prima para los procesos convencionales de aprovechamiento del titanio (Habashi y col. 2014). La mena de titanio es un mineral accesorio común en rocas ígneas, sedimentos y rocas sedimentarias; su origen y ocurrencia es magmático, metamórfico y en placeres; está asociada con otros minerales como la pirotita, rutilo, magnetita y otros, y existen reportes de cristales de hasta 30 kg provenientes de la mina Faraday en Ontario, Canadá (Korbelt y NovAK 2001). La extracción de la mena de titanio es realizada en dos formas principales, como arena mineral o roca dura, y se encuentra en casi todas partes del mundo con la mayor producción en Australia, Sudáfrica, China y Canadá (Matzen y col. 2017). La balanza comercial² de la mena de titanio en México indica que entre 2003 y el primer trimestre de 2019, de manera acumulada, la importación constó de 70,714 toneladas con un valor de 10.3 millones de dólares americanos, mientras que la exportación ascendió a 2.9 millones de toneladas y 498.6 millones de dólares americanos.

Estadística de la minería de la mena de titanio

La producción mundial de mena de titanio fue de 5,540 miles de toneladas métricas para ambos años 2017 y 2018, mientras que las reservas mundiales fueron estimadas en 880,000 miles de toneladas métricas en 2018; Canadá, China, Australia, Mozambique y Sudáfrica, en orden decreciente, fueron responsables del 71% de la producción de mena de titanio en 2018; en cambio Australia y China poseen el 64% de las reservas mundiales de mena de titanio calculadas para el mismo año (U.S. Geological Survey, 2019). Aproximadamente el 98% de la producción mundial de la mena de titanio es utilizada para

² Fuente: Secretaría de Economía, Sistema de Información Arancelaria Vía Internet (SIAVI), consultado en <http://187.191.71.239/> en abril de 2019.



la fabricación de TiO_2 y sólo el 2% para la producción de titanio metálico, revestimientos de soldadura, fundentes y otros productos (Carp y col. 2004).

Por otra parte, existen minerales de titanio, entre éstos la mena de titanio de baja ley, de los cuales el TiO_2 no puede recuperarse de forma económicamente rentable, debido a que el grado de titanio es demasiado bajo (<10%-12%) o a la presencia de contaminantes, que los procesos comerciales actuales no pueden manejar (vas Vuuren y col. 2006; Habashi, y col. 2014).

Propiedades físicas y químicas de la mena de titanio

Las propiedades físicas y químicas de la mena de titanio pueden variar en función del lugar de procedencia, por lo que las propiedades determinadas para un material en particular deben considerarse pertinentes sólo para tal material (Mehdilo y col. 2015). La Tabla 1.3 presenta algunas de las propiedades más relevantes de la mena de titanio, desde el punto de vista de la mineralogía.

Tabla 1.3. Propiedades de la mena de titanio, concentrado de (Korbel y NovAK 2001).

Propiedad	Valor
Color	Negro
Lustre	Metálico
Diafanidad	Opaca
Densidad (g/cm^3)	4.5 - 5.0
Morfología	Cristal
Fractura	Concoidea (Cristal)
Dureza	5 - 6 (Au 3)
Banda prohibida (Banda Gap)	2.8 eV
Electronegatividad	5.69 eV
Flat Banda en pH_{ZPC}	-4.56 eV
Punto isoeléctrico	pH 6.30
Origen	Magmático y yacimientos

La alta densidad, paramagnetismo y conductividad eléctrica de la mena de titanio hacen posible su separación electroestática, por gravedad o magnetismo (Mehdilo y col. 2015); por lo que es posible separar la fracción magnética (FM) de la mena de titanio con el objetivo de concentrar los óxidos de hierro presentes, como la magnetita (Fe_3O_4) y el titanato de hierro (II) o FeTiO_3 (Sigma Aldrich, 1993).

La prolongada exposición a oxidantes y/o ambientes ácidos puede cambiar la química de los granos de mena de titanio ya que elementos como el Fe o Mn, si estuvieran presentes, son lixiviados de manera significativa. Aunque estas impurezas puedan tener efectos negativos en la producción de TiO_2 (Mehdilo y col. 2015), la lixiviación de Fe representa una potencial ventaja para su aplicación en sistemas activados por hierro que requieren



de la dosificación de este elemento. Aunado a que la mena de titanio absorbe luz solar debido al valor de la energía de la banda prohibida (Banda Gap, en inglés) de 2.8 eV (Kanhere y Chen 2014), es posible pensar en el efecto sinérgico de un sistema activado por hierro y luz solar.

Usos de la mena de titanio y la posible valorización de la MT de baja ley

1.2.1.1 Usos de la mena de titanio

El principal uso de la mena de titanio es la fabricación de TiO_2 (Bedinger y col. 2018); sin embargo, la comunidad científica internacional ha buscado otras aplicaciones de este material; por ejemplo, en La Historia del Azufre de Mellor (1930), P. Farup recomienda el uso de la mena de titanio como catalizador, ya que ofrece mejores resultados que las mezclas artificiales de los óxidos de hierro y titanio que la componen (Mellor, 1930).

Entre otras aplicaciones, ha sido estudiado el uso de la MT como catalizador en procesos heterogéneos de oxidación Fenton (Munoz y col. 2015); en la remoción de colorantes (Kalantari y Emtiazi 2016; Ma y col. 2014; Lee y col. 2018); en el tratamiento de aguas contaminadas y de aguas residuales de hospitales (Casas De Pedro y col. 2016; García-Muñoz y col. 2017); en la degradación de 2-propenol y fenol (Kanhere y Chen 2014; Lee y col. 2018; Moctezuma y col. 2011); como acarreador de oxígeno en ciclos químicos de combustión (Matzen y col. 2017) y, en la descomposición fotocatalítica del agua (Kudo y Miseki 2009).

1.2.1.2 Valorización de la MT de baja ley

La valorización de la MT de baja ley; es decir, con un grado de TiO_2 entre 10% y 12% o menor, parece un tema poco explorado en relación con el bajo número de trabajos publicados, y/o a los cuales fue posible tener acceso durante esta investigación. Por lo que, considerando que no fueron encontrados reportes sobre el reciclaje de la mena de titanio en alguna forma (Bedinger y col. 2018), el uso de la mena de titanio de baja ley en procesos alternativos a la producción de TiO_2 representa una favorable oportunidad para la valorización de este mineral sin aprovechamiento económico.

El valor agregado de la valorización de la MT de baja ley tiene pocos ejemplos, como la utilización en la descomposición de amoníaco, en este caso el contenido de titanio fue de 6.2% (Othman y col. 2016); en la síntesis de H_2TiO_3 como absorbente de litio a partir de escoria de titanio de baja ley (Tang y col. 2015) y, quizá en el proceso más común, la concentración de MT de baja ley para producir escoria de titanio (Wang y col. 2018).

Legislación para el manejo y disposición de residuos mineros

México no cuenta con alguna legislación particular para el manejo y disposición de la MT; sin embargo, de manera general la norma oficial mexicana NOM-157-SEMARNAT-2009 (SEMARNAT, 2011) define los residuos mineros como aquellos provenientes de las actividades de la explotación y beneficio de minerales o sustancias, e indica que con objeto de lograr el manejo integral de los residuos mineros, debe considerarse su alto volumen, su capacidad de valorización y recuperación energética, y como última opción, su disposición final.



En este sentido, la perspectiva de valorizar la MT de baja ley mediante su posible aplicación en procesos de remediación ambiental y control de contaminantes concuerda con la regulación nacional.

1.3 Problemática de la presencia del ciprofloxacino (CIP) en cuerpos de agua

Los contaminantes ambientales tradicionales, como los pesticidas o metales pesados, así como otros contaminantes industriales, aún tienen impactos negativos significativos; sin embargo, existe otro tipo de contaminantes, que aparecen con el desarrollo de nuevos químicos y fármacos, los denominados contaminantes emergentes, que si bien han estado presentes en el ambiente desde hace tiempo, algunos de éstos no se habían detectado debido a la falta de la tecnología adecuada (Richardson y Kimura 2017).

En el grupo de los contaminantes emergentes, se encuentran algunos productos farmacéuticos, pesticidas y algunos productos de higiene, particularmente en este trabajo, fue seleccionado el ciprofloxacino (CIP) como molécula modelo de estudio; debido a que es un agente genotóxico y genera resistencia a los antimicrobianos (Kümmerer, 2004). La Tabla 1.4 contiene información específica de las propiedades fisicoquímicas y la estructura del ciprofloxacino, en la cual puede notarse que el CIP es una quinolona de segunda generación, caracterizada por la adición de F en C₆ y el sustituyente piperazina en C₇.

Tabla 1.4. Propiedades físico-químicas del ciprofloxacino.

Estructura Química	Fórmula Química	Masa Molecular (g/mol)	Solubilidad en agua (g/mL, 20°C)
	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	331.347	30
Nombre IUPAC	Ácido 1-ciclopropil-6-fluoro-4-oxo-7-(piperazin-1-il)-quinolin-3-carboxílico		

Particularmente, altas dosis de CIP pueden causar la muerte de microorganismos utilizados en la remediación de aguas residuales; incluso en baja concentración, puede ocasionar variaciones transitorias en la actividad microbiana, lo que podría afectar su productividad; finalmente, también se ha informado del efecto toxicológico del CIP sobre la alteración de la estructura y la difusión de las comunidades de algas (Shehu Imam y col. 2018).

Resistencia Antimicrobiana

La resistencia a los antimicrobianos (RA) es la capacidad que tienen los microorganismos, como bacterias, virus y algunos parásitos, de impedir que los antimicrobianos



(antibióticos, antivíricos y antipalúdicos) actúen contra ellos; la RA se presenta cuando algunos microorganismos cambian al ser expuestos a fármacos antimicrobiales y, como resultado, los medicamentos se vuelven inefectivos, por lo que las infecciones persisten y se incrementa el riesgo de contagio (WHO, 2018). En México, a partir de aislamientos de hemocultivos, la resistencia a los antimicrobianos, particularmente de ciprofloxacino fue de 62%, en aislamientos de *E. coli* (PUIS UNAM, 2018). Por lo que la RA representa un grave problema debido a que incrementa el costo de atención a la salud, merma la producción de alimentos y modifica el ambiente.

Por otra parte, Rang estableció en 1999 que entre el 30% y 90% de la mayoría de los tratamientos antibióticos es excretado como la misma sustancia activa, como se cita en (Costanzo y col. 2005). En este país, la Dosis Diaria Definida (DDD) para el CIP es de 1 g /1000 habitantes x día, lo que representa una ingesta de más de 46 mil kg CIP/año y una excreta de la misma sustancia entre 13 y 41 mil kg CIP/año (Wirtz y col. 2010). Aunado al uso veterinario del antibiótico, del cual no se encontró información estadística. Es importante señalar que los antibióticos son el producto farmacéutico más importante que se produce nacionalmente, significando el 16.1% del valor de producción total y 22.9% del volumen total en 2015 (EMIM-INEGI, 2018³).

Respecto de la forma por la cual accede el CIP a los cuerpos de agua superficiales, como se indicó en la introducción, la emisión de CIP al ambiente proviene de excretas humanas y animales (Costanzo y col. 2005), de efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR), hospitales, instalaciones industriales, fabricación de aplicaciones farmacéuticas, agrícolas y acuicultura (Larsson y col. 2007; Sahlin y col. 2018); por lo que ha sido detectado entre 3 ng/L y 31,000 µg/L (Vieno y col. 2007; Hughes y col. 2012; García Bustamante y Maserá Cerutti 2016; Salma y col. 2016).

Legislación ambiental nacional

La regulación actual para la industria farmacéutica mexicana es referente a las buenas prácticas, etiquetado, estabilidad, etc.; sin embargo, no se cuenta con regulación específica para la descarga de antibióticos, aun cuando la Ley General de Salud en los artículos 118 y 122, indica que se deberá establecer criterios sanitarios para la fijación de las condiciones particulares de descarga y, prohíbe la descarga de aguas residuales sin tratamiento, así como de residuos peligrosos que conlleven riesgos para la salud pública (Secretaría de Salud, 1984). Por lo que la presencia de CIP en cuerpos de agua es una problemática que debe continuar en estudio y análisis hasta su favorable resolución ambiental.

Procesos de remoción de ciprofloxacino

La remoción y/o degradación de CIP se ha estudiado con diversas tecnologías no convencionales de tratamiento de agua. La Tabla 1.5 contiene un comparativo de la eficiencia de remoción de CIP así como una breve mención del proceso principal de cada

³ DDI-MEX-INEGI-EMIM-2018-V09 consultado en <http://www3.inegi.org.mx/rnm/> el 12 de abril de 2019.



tecnología (Durán-Álvarez y col. 2016; Klamerth y col. 2013; Rodríguez-Narvaez y col. 2017; Ji y col. 2014).

Tabla 1.5. Eficiencia de remoción de CIP con diferentes tecnologías.

Tecnología	Proceso	Sistema	% Remoción	Condiciones experimentales
Cambio de fase	Carbón Activado	Lignina-C. Activado	79.5	N.D. ⁴
	Nanotubos Carbón (CNTs)	MWNT	67.5	Temperatura= 25 °C pH= 5 MWNT: multi-walled nanotubes, en Inglés.
	Arcillas minerales	Bentonita	91.0	Temperatura= 22 °C
	Otros adsorbentes	Zeolita	51.0	Temperatura= 22 °C
		Piedra pómez	25.0	---
Tratamientos Biológicos /Cambio de fase	Procesos combinados	Lodos activados y Filtración con membrana	80.0	Desarrollo reciente
POAs	Foto-Fenton solar	Fe-H ₂ O ₂	95.0 - 97.5	[CIP] ₀ = 1.045 µg/L; [Fe]= 5 mg/L; [H ₂ O ₂]= 50 mg/L; pH= 3.7; 144 min; 30Wm ² ; 10mg/L ácido húmico.
	Au-Ag/TiO ₂	M-TiO ₂	100.0	Carga 0.5-1 %peso Au-Ag t= 90 min Productos de degradación pH 6.0
	Persulfato activado por Fe	Fe-PS	37.0-100.0	Sulfato ferroso (≥ 99.0%) Barras de hierro (99.98%)

Varios de los procesos de las diferentes tecnologías de la Tabla 1.5 alcanzan entre el 90% y 100% de eficiencia, algunos de los cuales utilizan reactivos de grado analítico y metales preciosos; aunado a que, debido al pequeño tamaño de partícula de algunos semiconductores catalíticos como el TiO₂, es difícil reciclar y reutilizar, lo que podría generar contaminación secundaria (Xing y col. 2018).

⁴ N.D.: No disponible.



Las tecnologías no convencionales de tratamiento de agua de la Tabla 1.5 pueden clasificarse de forma general por el tipo de proceso que realizan en: tecnologías de cambio de fase (CF), tratamientos biológicos (TB) y procesos de oxidación avanzada (POAs). Los procesos de CF incluyen el uso de carbón activado, nanotubos de carbón, arcillas y otros adsorbentes con eficiencias entre 25% y 91%; la combinación de reciente desarrollo entre TB y CF, emplea lodos activados y membrabas de filtración con una eficiencia alrededor del 80%; algunos POAs, como el proceso Fenton, foto Fenton, sistemas bi y metalicos del tipo Au-Ag/TiO₂ y el persulfato (PS) activado por Fe presentan un rango de eficiencia entre 37 y 100% (Klamerth y col. 2013; Durán-Álvarez y col. 2016; Rodríguez-Narvaez y col. 2017).

Particularmente en los POAs, el dióxido de titanio (TiO₂) es ampliamente utilizado debido a su bajo costo y alta estabilidad química. El TiO₂ opera en la región UV ($\lambda < 400$ nm), y aun cuando se han realizado diversos esfuerzos para mejorar sus propiedades fotocatalíticas, todavía existen algunas desventajas relacionadas con el alto costo de los precursores, como sales de metales inorgánicos o alcóxidos de metales (Noman y col. 2019). En contraste, como se indicó, la mena de titanio, ha sido estudiada como una opción económica de un fotocatalizador heterogéneo, acarreador de oxígeno en el ciclo químico, como semiconductor y activador de persulfato (Kisch 2013; García-Muñoz y col. 2016; Matzek y Carter 2016; Matzen y col. 2017; Lee y col. 2018).

Productos de transformación de la degradación

La mayoría de los procesos de remoción con Fe o Mn, pueden presentar una mineralización incompleta; por lo que la presencia y acumulación de productos de transformación (TPS) de la degradación puede ser una desventaja para el posible post-tratamiento de algunos efluentes; por otra parte, los sistemas Fe-H₂O₂ generan compuestos de oxidación parcial que mejoran la biodegradabilidad de algunos productos farmacéuticos en aguas residuales. De manera general, la remoción de estos productos con Fe o Mn es segura para el ser humano y el ambiente (Liu y col. 2016).

1.4 Parámetros de caracterización

Esta sección describe los fundamentos teóricos de algunos de los parámetros de caracterización de los afluentes, efluentes y del comportamiento de varios de los procesos analizados en este trabajo.

Carbono orgánico total

El agua superficial contiene materia orgánica natural (MON) que proviene de diversas fuentes como el suelo y los residuos de la actividad metabólica en general. La MON puede expresarse como el contenido o concentración de carbono orgánico. Sin embargo, el aporte de carbono total (CT) proviene de sustancias orgánicas e inorgánicas, por lo que es importante distinguir entre el carbono orgánico total (COT) y el carbono inorgánico (CI). El CI está compuesto de carbonatos y del CO₂ disuelto en el agua; mientras que el COT tanto de carbono orgánico volátil o purgable (COP) como de carbono orgánico no volátil o no purgable (CONP). Si la porción orgánica volátil es despreciable, es posible asumir que el CONP equivale al COT (Bolaños y col. 2010). El COT es utilizado frecuentemente como



indicador de la calidad del agua; sin embargo, en este trabajo también fue utilizado para analizar la posible mineralización del ciprofloxacino.

Toxicidad

La bioluminiscencia es la capacidad de ciertos organismos de producir luz, entre éstos, los más abundantes son las bacterias de origen marino; siendo la más estudiada la bacteria *Vibrio fischeri*, la cual es bioluminiscente no patógena con forma bacilar, vive de forma libre en las aguas marinas o como simbiote en las estructuras productoras de luz de algunos peces y calamares. Desde hace algunos años, las bacterias bioluminiscentes han sido empleadas en el desarrollo de bioensayos para la detección de compuestos tóxicos en el ambiente (Sáenz Marta y Nevárez Moorillón 2010; Secretaría de Economía 2017).

El fundamento de este método es la exposición de la bacteria *Vibrio fischeri* ante una específica concentración del contaminante, CIP en este caso, determinando el porcentaje de inhibición de la luminiscencia en el tiempo, con $t = 5, 15$ y 30 min. Con el resultado se calcula CE_{50} o, en su caso, el porcentaje de inhibición correspondiente, si la toxicidad no alcanza la concentración efectiva 50. Este análisis tiene el objetivo de evaluar el cambio en la toxicidad entre el afluente y el efluente del tratamiento propuesto.

Demanda química de oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO) del agua puede ser considerada como una medida aproximada de la demanda teórica de oxígeno, para realizar la oxidación química total de constituyentes orgánicos a productos inorgánicos finales (DOF y NMX-AA-030/1-SCFI, 2012).

Demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅)

La demanda bioquímica de oxígeno a cinco días (DBO₅) del agua puede ser considerada como una estimación de la cantidad de oxígeno que requiere una población microbiana heterogénea, para oxidar la materia orgánica de una muestra de agua en un periodo de 5 días (NMX-AA-028-SCFI, 2001).

Dado que los procesos de oxidación pueden variar entre la transformación parcial y la completa mineralización de los contaminantes; en la remediación parcial se persigue la remoción selectiva de las fracciones más bio-resistentes del contaminante para su conversión a intermediarios biodegradables que, subsecuentemente, puedan ser tratados biológicamente o por otro método (Mantzavinos y Psillakis 2004).

Cinética química

De acuerdo con (Navarro-Laboulais y col. 2017), la cinética química estudia la velocidad de las reacciones químicas, y se expresa mediante una ecuación matemática que relaciona la velocidad de reacción con las variables como número de moles, concentración o, en gases, con la presión parcial. El método integral es uno de los métodos utilizados para determinar esta ecuación; y de acuerdo con la forma de la gráfica, en este caso de la concentración de CIP vs. el tiempo, fue utilizada la Ec. 1.30 de orden uno:



$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{Ec. 1.30}$$

Resolviendo la Ec. 1.30, para la concentración inicial de ciprofloxacino, es decir $[CIP]_0$, se obtiene la constante aparente de reacción k_{CIP} (Ec. 1.31); mientras que, con la Ec. 1.32 se tiene el tiempo de vida media en minutos.

$$\ln\left(\frac{[CIP]_0}{[CIP]}\right) = k_{CIP}t \quad \text{Ec. 1.31}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad \text{Ec. 1.32}$$

La interpretación de la Ec. 1.31, con la ecuación del ajuste lineal de la gráfica de $\ln([CIP]/[CIP]_0)$ vs. tiempo, permite determinar el valor de la constante de la velocidad de reacción para la degradación de CIP. Mientras que, el tiempo de vida media (Ec. 1.32), es el tiempo necesario para que haya reaccionado la mitad de la concentración inicial de un reactivo.

Por otra parte, la ecuación general para un orden de reacción $n \neq 1$ (Ec. 1.33), puede ser utilizada con los datos experimentales correspondientes y resolverla, por ejemplo con el complemento Solver de Excel, para determinar el orden de reacción “n”, tomando en cuenta el máximo valor del coeficiente de ajuste “r” de la Ec. 1.34; donde $[PS]_{\text{tiempo}}$ es la concentración de persulfato y “t” es el tiempo de reacción en minutos.

$$\frac{1}{[PS]^{n-1}} - \frac{1}{[PS]_0^{n-1}} = (n-1)k_{ps}t \quad \text{Ec. 1.33}$$

$$r = \frac{\sum(t - \bar{t}) \left(\frac{1}{[PS]} - \frac{1}{[PS]_0} \right)}{\sqrt{\sum(t - \bar{t})^2} \sqrt{\sum \left(\frac{1}{[PS]} - \frac{1}{[PS]_0} \right)^2}} \quad \text{Ec. 1.34}$$

La interpretación de la Ec. 1.33, con la ecuación del coeficiente “r” del ajuste (Ec. 1.34), permite determinar el valor de la constante de la velocidad de reacción para el consumo de PS en la degradación de CIP.

Energía de banda prohibida

La determinación de la energía de banda prohibida, puede realizarse mediante la gráfica $Tauc$, por extrapolación de la función Kubelka-Munk identificada como $F(R)$. Ésta permite calcular el valor de la energía de banda graficando $(F(R)hv)^{1/n}$ en función de la longitud de onda ($h\nu$) (Yong y Schoonen 2000; López y Gómez 2012; Bharathkumar y col. 2015). En



el gráfico obtenido, se traza una línea tangente al punto de inflexión de la curva, así, el punto intersección de la línea tangente y el eje horizontal determina la energía de banda prohibida.

El análisis e interpretación de los antecedentes presentados, indica que, la remoción y/o degradación de CIP ha sido estudiada desde diferentes enfoques tecnológicos (Tabla 1.5), mediante los diversos trabajos de investigación indicados en las secciones previas. Sin embargo, en algunos de los estudios desarrollados no se han evaluado parámetros como la toxicidad y la biodegradabilidad, que son importantes para determinar la eficiencia integral de los procesos evaluados. Adicionalmente, la mayoría de los materiales empleados en estos procesos requieren sustancias químicas de alta pureza y, algunas veces, condiciones especiales y procesos complejos para su síntesis, incluso algunos utilizan metales preciosos (Au y Ag) y en pocos casos se ha determinado los ciclos de reúso.

Con base en lo anterior, puede notarse que el proceso del persulfato activado por hierro, aún ofrece un área de oportunidad tanto en mejorar su eficiencia como en la búsqueda de una fuente alternativa de Fe que pueda sustituir el uso de reactivos analíticos para la degradación de CIP. Adicionalmente, algunas fases mineralógicas de la MT presentan un comportamiento magnético (Gehring y col. 2007); consecuentemente, la fracción magnética (FM) de la mena de titanio puede ser empleada y recuperada posteriormente por medios magnéticos. Por lo que, este trabajo evalúa el potencial de la FM como proveedor de Fe^{2+} y de su reúso cíclico en la producción del radical sulfato en un nuevo sistema FM-PS-LSS, optimizado para el control de ciprofloxacino presente en agua.



2 Metodología Experimental

La metodología experimental utilizada en la degradación de ciprofloxacino (CIP) mediante persulfato (PS) activado por luz solar simulada (LSS) y Fe^{2+} proveniente de la fracción magnética (FM) de una mena de titanio (MT) de baja ley, fue cuidadosamente planificada para ofrecer resultados confiables y reproducibles, considerando las variables de mayor interés en estudiar bajo la óptica de los procesos de oxidación avanzada.

La metodología experimental se realizó en siete etapas generales: 1) Obtención, acondicionamiento y caracterización fisicoquímica y óptica de la mena de titanio, 2) Pruebas de degradación de Ciprofloxacino (técnicas analíticas, diseño y técnicas experimentales), 3) Optimización del sistema experimental FM-PS-LSS, incluyendo las pruebas de producción del radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), 4) Pruebas de reúso cíclico de la FM como fuente alternativa de Fe^{2+} , 5) Degradación de CIP en agua residual real y simulada, 6) Degradación de CIP bajo luz solar y 7) Pruebas comparativas con TiO_2 y una sal de hierro comercial. La Figura 2.1 muestra un resumen de la metodología experimental de este trabajo.

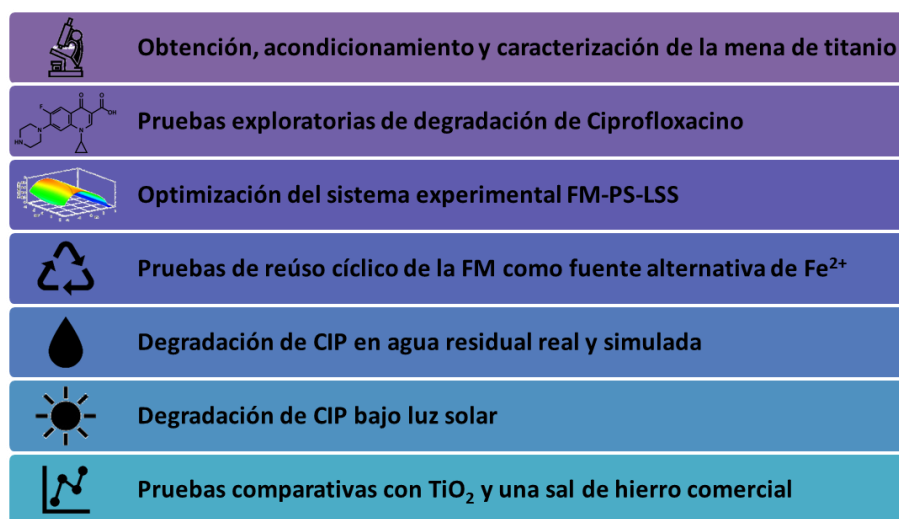


Figura 2.1. Metodología experimental para la degradación de CIP con el sistema FM-PS-LSS.

En resumen, la metodología experimental incluye: la caracterización de la FM de la MT; las pruebas de degradación de CIP; la optimización teórica del sistema FM-PS-LSS, su comprobación experimental en la condición óptima, el análisis de la cinética de degradación de CIP, de la producción del radical sulfato y del consumo de PS; el estudio del reúso cíclico de la FM como fuente alternativa de Fe^{2+} y la especiación de Fe^{2+} y Fe^{3+} ; las pruebas comparativas de degradación de CIP con TiO_2 y una sal de Fe; las pruebas de degradación de CIP con agua residual real y simulada bajo LSS, incluyendo la determinación de la toxicidad y la relación DBO_5/DQO para estas pruebas; así como, las



pruebas de degradación de CIP en agua MilliQ bajo luz solar; finalmente, a partir de la identificación tentativa de los productos de transformación de CIP, se propuso una posible ruta de degradación del CIP.

2.1 Obtención y caracterización de la mena de titanio

Obtención y acondicionamiento de la fracción magnética (FM)

La muestra de mena de titanio (MT) fue proporcionada por el Instituto de Geología de la UNAM. Esta muestra se recolectó en un yacimiento natural de mena de titanio localizado en el municipio de Pluma Hidalgo, estado de Oaxaca, México. Este yacimiento hasta el año 1993 formaba parte de los comprendidos en la zona de reservas mineras nacionales (DOF, 1993); sin aprovechamiento comercial registrado al momento de esta investigación.

El acondicionamiento de la MT consistió en la molienda y tamizado de la muestra a un tamaño de partícula aproximado de 149 micrómetros (malla 100). Posteriormente, la muestra de MT fue sometida a una separación magnética en el tubo Davis, con un equipo Eriez Magnetics a 100 V y 20 A. El tubo Davis consiste en un electroimán que genera un campo magnético en un tubo de separación de vidrio colocado entre los polos de un imán. Mientras la muestra del producto se deposita y se lava con agua destilada al interior del tubo, eventualmente, la fracción no magnética cae desde el tubo y el concentrado o fracción magnética (FM) queda al interior de este. Finalmente, el secado de la fracción magnética se realizó a 100°C durante 5 horas en una estufa.

Caracterización fisicoquímica y óptica de la mena de titanio

El propósito de esta etapa es proveer información que permita determinar el potencial de la mena de titanio como fuente alternativa de Fe^{2+} y/o fotocatalizador en los procesos de oxidación avanzados. Para lograrlo, la caracterización de la mena de titanio comprendió el análisis de la morfología, composición y principales fases cristalográficas de la FM de la mena de titanio, para lo cual se aplicaron diversas técnicas analíticas. La Tabla 2.1 muestra la colección de técnicas utilizadas en esta etapa del trabajo.

Tabla 2.1. Técnicas analíticas utilizadas en la caracterización de la fracción magnética.

Técnica	Parámetro	Objetivo	Características del equipo
Difracción de rayos X (DRX)	Identificación de las principales fases mineralógicas	Determinar la presencia de fases mineralógicas de Fe^{2+} , para la activación del PS; así como determinar el contenido en peso de Ti, para catalogar la MT como de baja ley	Difractómetro Empryean Filtro: Ni Foco fino: Cu Detector PIXcel3D
Adsorción física de nitrógeno	Área superficial y distribución de tamaño de	Determinar si el valor del área superficial podría indicar la presencia de procesos de adsorción	BelSorp Mini II LD= 0.001 m ² /g (AS) LD= 0.025 μL



Técnica	Parámetro	Objetivo	Características del equipo
	poro		(Vp)
Microscopía electrónica de barrido microanálisis dispersión rayos (MEB/EDS)	de Morfología y análisis elemental X	Analizar la presencia de posibles cambios superficiales debido al uso de la FM y complementar el análisis DRX con el análisis EDS	Microscopio de emisión de campo JEOL JSM-7600F
Espectrofotometría de Reflectancia Difusa (DRS) UV-visible	Energía de banda prohibida o band gap	Determinar las propiedades ópticas de la FM para establecer su potencial uso como fotocatalizador y/o fuente de Fe ²⁺ en POAs	Espectrofotómetro Agilent Cary 5000 P= 0.1 nm (UV-Vis) P= 0.4 nm (NIR)

LD: Límite de detección, AS: Área superficial, Vp: Volumen de poro y P: Precisión.

2.2 Pruebas de degradación de Ciprofloxacino bajo luz solar simulada (LSS)

Las pruebas de degradación de ciprofloxacino (CIP) siguieron un diseño de experimentos de tipo central compuesto, el cual permite evaluar simultáneamente el efecto de tres factores y dos variables respuesta (Rodrigues y lemma 2014); con base en este tipo de diseño experimental se analizó la interacción de la FM, como una fuente alternativa de Fe²⁺, y la luz solar simulada (LSS), las cuales activan al persulfato para la producción del radical sulfato (SO₄^{•-}). Esta especie oxidante puede degradar al CIP en un nuevo sistema denominado Fracción Magnética-Persulfato-Luz solar simulada (FM-PS-LSS), propuesto en este trabajo.

Diseño de experimentos de las pruebas

El Diseño Central Compuesto (DCC) ofrece información de buena calidad, dado el número de factores independientes (tres) y respuestas involucradas (dos) en este trabajo (Rodrigues y lemma 2014; Sadhukhan y col. 2016). La Tabla 2.2 muestra los valores de los factores utilizados en el DCC; las pruebas de degradación se realizaron por duplicado y los valores medios se utilizaron en el análisis estadístico.

Tabla 2.2. Valor de los factores del DCC de las pruebas de degradación de ciprofloxacino.

Factores mg/L	Código	-α	-1	0	1	+α	Referencias
FM	A	63.6	200	400	600	736.4	(Casas De Pedro y col. 2016)
PS	B	15.4	70	150	230	284.5	Pruebas exploratorias, estequiometría y, (Wang y col. 2016b)
CIP	C	3.2	10	20	30	36.8	(Larsson y col. 2007; Hughes y col. 2012; Xiong y col. 2017)



Los factores o variables independientes fueron, por lo tanto, la concentración inicial de la fracción magnética (FM) de la mena de titanio, la concentración inicial del persulfato (PS) y la concentración inicial de CIP; mientras que las variables respuesta fueron la concentración final de CIP ($[CIP]_f$) y de PS ($[PS]_f$), asociadas directamente al porcentaje de degradación de CIP y al porcentaje de persulfato residual (%DegCIP y %PSR, respectivamente) en el sistema FM-PS-LSS. Los parámetros de trabajo para las pruebas de degradación de CIP se muestran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Parámetros de trabajo de las pruebas de degradación del DCC bajo LSS.

Parámetro	Unidad
Tiempo de reacción	60-120 minutos
Reactor tipo raceway	1000 mL de capacidad
Luz solar simulada	400 W/m ²
Agitación	200 rpm

La determinación de los intervalos de estudio de los factores, variables respuesta y de los parámetros de trabajo es resultado de una revisión bibliográfica realizada. Se utilizaron publicaciones en las cuales reportan, ya sea la utilización de la MT, del PS o la degradación de CIP con sistemas similares, ya que al momento de la realización de este trabajo no se encontró la utilización de un sistema similar al propuesto como FM-PS-LSS.

La matriz asociada al DCC indica la configuración de cada prueba experimental de degradación de CIP bajo los parámetros de trabajo establecidos, la Tabla 2.4 representa la matriz extendida del diseño experimental, el cual consta de 16 experimentos (8, 6 y 2 puntos experimentales, axiales y centrales, respectivamente). Los experimentos fueron realizados de manera aleatoria por duplicado y los valores medios utilizados en el análisis estadístico.

Tabla 2.4. Matriz extendida del DCC sin codificar para el sistema FM-PS-LSS.

#	FM (mg/L)	PS (mg/L)	CIP (mg/L)
1	200.0	70.0	10.0
2	600.0	70.0	10.0
3	200.0	230.0	10.0
4	600.0	230.0	10.0
5	200.0	70.0	30.0
6	600.0	70.0	30.0
7	200.0	230.0	30.0
8	600.0	230.0	30.0
9	63.6	150.0	20.0



#	FM (mg/L)	PS (mg/L)	CIP (mg/L)
10	736.4	150.0	20.0
11	400.0	15.5	20.0
12	400.0	284.5	20.0
13	400.0	150.0	3.2
14	400.0	150.0	36.8
15	400.0	150.0	20.0
16	400.0	150.0	20.0

El análisis estadístico de los resultados experimentales fue realizado con el software Statgraphics Centurion (versión XVI); con éste se obtuvo la tabla ANOVA o de análisis de varianza que prueba la significancia estadística de cada factor y sus interacciones. La optimización simultánea de las variables respuesta se obtuvo mediante la metodología de superficie de respuesta, con la cual se calculó la condición óptima del sistema Fracción Magnética-Persulfato-Luz solar simulada (FM-PS-LSS), es decir, los valores óptimos de la dosis inicial de FM y de PS, para una concentración inicial de CIP, que minimizan tanto la $[CIP]_f$ como el %PSR con el uso de este sistema.

Configuración experimental del sistema FM-PS-LSS

El sistema Fracción Magnética-Persulfato-Luz solar simulada (FM-PS-LSS), propuesto en este estudio, fue utilizado para realizar las pruebas experimentales de degradación de CIP. Los experimentos se realizaron en un reactor de canal abierto tipo raceway de 1000 mL, con una rueda eléctrica de paletas accionada a 200 rpm, dentro de un simulador solar (SUNTEST CPS+, Atlas) equipado con una lámpara de xenón (400 W/m^2), con filtro óptico para simular la radiación promedio de la luz solar en la Ciudad de México (Becerra López y col. 2010; Instituto de Geofísica UNAM 2012). La Figura 2.2 representa el sistema experimental utilizado para las pruebas de degradación de ciprofloxacino (CIP).

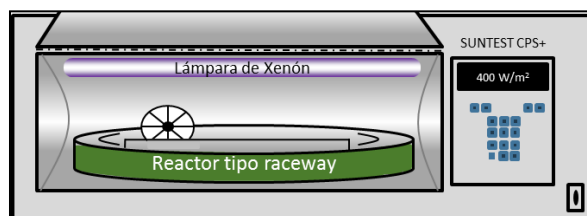


Figura 2.2. Sistema experimental integrado por un simulador solar SUNTEST y un reactor tipo raceway con paletas de agitación con controlador externo.

En intervalos determinados de 0 y hasta 120 minutos (0, 2, 4, 6, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 100, 110 y 120 min), se extrajo una muestra de 1.0 mL del reactor que se agregó a 0.5 mL de tiosulfato de sodio 0.1 N, para detener el proceso de oxidación causado por la posible



presencia de persulfato residual (Fu y col. 2011; Wang y col. 2016a). La muestra fue filtrada con una membrana MF-Millipore™, con un tamaño de poro de 0.45 μm , el filtrado se utilizó para la cuantificación de la [CIP] y de la [PS].

Técnicas analíticas

Las técnicas analíticas utilizadas para la determinación de la [CIP] y de la [PS], variables respuesta del DCC; así como del comportamiento de la especiación (Fe^{2+} y Fe^{3+}) y lixiviación de Fe, del Carbono orgánico Total (COT) y de la toxicidad del efluente final de las pruebas de degradación de CIP, se seleccionaron con base en una revisión bibliográfica realizada. Esta revisión consideró técnicas que además de ofrecer los resultados más precisos posible, también permitieran minimizar el consumo de reactivos químicos y la producción de residuos.

2.2.1.1 Cuantificación de la concentración de CIP

La concentración de CIP ([CIP]) se cuantificó utilizando la metodología de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC, por sus siglas en inglés), en un equipo Agilent Technologies 1200 Series, EE. UU. Se utilizó una columna ACE-Ar 4 μm (150 x 4.6 mm), con una mezcla de elución: metanol (5%), agua destilada (25%) y acetonitrilo (70%), a la longitud de onda de absorción de 278.4 nm. Primero, se obtuvo el cromatograma del CIP al 100% de la concentración máxima del DCC, para registrar el tiempo de retención del antibiótico; posteriormente, como control, en cada prueba de degradación una muestra de la solución inicial de CIP fue analizada.

2.2.1.2 Cuantificación de la concentración de persulfato

En este trabajo, para determinar la concentración de persulfato (PS), se emplea una adaptación del método presentado por los Laboratorios Ettre (Frigerio, 1963). La adaptación consistió en minimizar la cantidad de reactivos necesarios, cambiando la concentración de la solución de KI de 6 M a 0.5 M, garantizando la relación en exceso de KI con el PS con una relación molar de 135 a 1 KI:PS, y ajustando la longitud de onda a 450 nm para registrar valores de absorbancia entre 0 y 1, con un espectrofotómetro Genesys 10S UV-Vis. La curva de calibración de la concentración de persulfato residual (PSR) contra la absorbancia medida a la longitud de onda de 550 nm, se llevó a cabo con el siguiente procedimiento:

- Preparar 50 mL de una solución de KI 0.5 M.
- Pesar 4.1501 g de KI y disolver en matraz aforado a 50 mL.
- Preparar 25 mL de una solución buffer $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ a pH 6.85.
- Pesar 0.236 g de KH_2PO_4 .
- Pesar 0.134 g de K_2HPO_4 .
- Agregar 15 mL de agua MilliQ y disolver, después aforar a 25 mL.
- Preparar 25 mL de una solución de PS 1.0 g/L (Solución madre).



Para medir 11 puntos en la curva de calibración tomar las alícuotas indicadas en la Tabla 2.5 y aforar con agua MilliQ el volumen para tener 2 mL de muestra que contenga entre 0.0 y 1.0 g/L de PS con un incremento de 0.1 g/L; a los cuales agregar 1.0 mL de buffer y 2.0 mL de KI 0.5 M.

Tabla 2.5. Puntos de la curva de calibración de la concentración de persulfato residual en función de la absorbancia.

#	PS (g/L)	Alícuota de la Solución madre (mL)	Alícuota de agua MilliQ (mL)	Buffer pH 6.85 (mL)	KI 0.5 M (mL)
1	0.0	0.0	2.0	1.0	2.0
2	0.1	0.2	1.8	1.0	2.0
3	0.2	0.4	1.6	1.0	2.0
4	0.3	0.6	1.4	1.0	2.0
5	0.4	0.8	1.2	1.0	2.0
6	0.5	1.0	1.0	1.0	2.0
7	0.6	1.2	0.8	1.0	2.0
8	0.7	1.4	0.6	1.0	2.0
9	0.8	1.6	0.4	1.0	2.0
10	0.9	1.8	0.2	1.0	2.0
11	1.0	2.0	0.0	1.0	2.0

El procedimiento se realizó por duplicado y los valores medios fueron utilizados en el análisis estadístico.

2.2.1.3 Cuantificación del Fe lixiviado

La cantidad total de Fe lixiviado en el efluente final de las pruebas de degradación de CIP se cuantificó con un Kit Merck Spectroquant. El principio general de este método es la formación de complejos entre el anión tioglicolato y los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} , ya que éste último es reducido a Fe^{2+} por una transferencia intramolecular. El anión tioglicolato es un fuerte agente complejante de los iones de Fe, este complejo presenta una coloración violeta que permite determinar la concentración final de Fe por espectrofotometría (Baumgartner y col. 1982). Las mediciones de absorbancia se realizaron en un espectrofotómetro (Merck Spectroquant, Nova 60) con un intervalo de medición de Fe entre 0.05 y 5 mg/L; el límite de detección y la sensibilidad del equipo es de 0.05 y 0.02 mg/L, respectivamente.

2.2.1.4 Determinación de la especiación de Fe^{2+} y Fe^{3+}

La determinación espectrofotométrica simultánea de Fe^{2+} y hierro total con 1,10-Fenantrolina (O-F) se realizó mediante el método presentado por Harvey en 1955 (Harvey y col. 1955). Este método establece que al agregar O-F a una solución que contenga Fe^{2+} o Fe^{3+} , un complejo de Fe^{2+} rojizo anaranjado y otro amarillo de Fe^{3+} son formados. El primero presenta una absorbancia (Abs) máxima en 512 nm, en cuya longitud de onda el



Capítulo 2. Metodología

complejo de Fe^{3+} presenta una pequeña absorbancia; mientras que ambos complejos presentan idéntica absorbancia en 396 nm.

Primero, fue determinada la concentración de hierro total [Fe_T] y la concentración aproximada de Fe^{2+} , a partir de las curvas de concentración estándar a 396 nm y 512 nm, respectivamente. Después, se calculó la concentración aproximada de Fe^{3+} por diferencia matemática.

2.2.1.5 Cuantificación del Carbono Orgánico Total

El COT es utilizado frecuentemente como indicador de la calidad del agua; sin embargo, en este trabajo también fue utilizado para analizar la posible mineralización del CIP en el sistema FM-PS-LSS. Para realizar esto, la cinética del COT fue analizada en las pruebas experimentales de degradación del contaminante con un equipo Total Organic Carbon Analyzer, TOC-L CPH Shimadzu; en un intervalo de 0 a 30 mg/L de carbono, ya que la concentración inicial teórica máxima de carbono fue de 23 mg C/L para la prueba con 36.8 mg CIP/L.

2.2.1.6 Toxicidad del efluente de las pruebas de degradación de CIP

Los resultados de toxicidad se expresan a través de la concentración efectiva 50 (CE_{50}), es decir la concentración de contaminante que causa el 50% de inhibición de la bacteria; las unidades pueden estar en porcentaje, mL/L, mg/L, o cualquier otra unidad acorde con el tipo y manejo de muestra. Los cálculos para la determinación de la CE_{50} , así como la elaboración de la curva asociada, se obtuvieron con el software LUMISoft 300. Mientras que las pruebas experimentales con el método LUMIStox™; el equipo utilizado cuenta con una función de fotómetro, un medidor automático y una rutina de evaluación, la cual permite reconocer los efectos de color en la luminiscencia de la bacteria y considerarlos en el resultado de la prueba. Este fotómetro también permite evaluar la inhibición del crecimiento de las bacterias luminiscentes para determinar la toxicidad crónica.

2.2.1.7 Relación DBO_5/DQO

La relación DBO_5/DQO es utilizada generalmente para evaluar, si es factible y en qué nivel, biodegradar una sustancia; los resultados de esta relación, superiores a 0.4, han sido reportados para indicar un alto nivel de biodegradación (Amat y col. 2009), por el contrario, si la relación DBO_5/DQO es menor a 0.4, los tratamientos biológicos, aerobios o anaerobios, serían poco eficientes (Méndez y col. 2009).

2.2.1.7.1 DQO

Para conocer la cantidad teórica de oxígeno (O_2) necesaria para la completa oxidación del ciprofloxacino (CIP), fue calculada la DQO de una muestra de CIP de concentración 30 mg/L, determinada a través del método de digestión de reactor. En el mismo, la muestra se calienta durante dos horas con un agente oxidante potente, dicromato de potasio. Los compuestos orgánicos oxidables reaccionan, reduciendo el ion de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) a un ion crómico verde (Cr^{3+}); con un método colorimétrico se determina la cantidad de Cr^{6+} remanente (HACH, 2000). El experimento se realizó por duplicado para una solución inicial de 30 mg/L de CIP, que representa el límite superior del DCC para este factor. De la misma manera, se determinó la DQO de los efluentes asociados a la condición óptima



Capítulo 2. Metodología

del sistema FM-PS-LSS con $[CIP]_0$ ~0.164, 10.0 y 36.8 mg/L, respectivamente son los valores reportados como: la concentración de CIP media mundial en agua superficial (Xiong y col. 2017), y de los límites inferior y superior del DCC de este trabajo. Mientras que la concentración media de CIP en el efluente de una planta de tratamiento de agua residual es de 0.24 $\mu\text{g/L}$ con una media máxima reportado de 0.6 $\mu\text{g/L}$ en España (N. Vieno, 2007).

2.2.1.7.2 DBO₅

Las pruebas de la DBO₅ fueron realizadas con un sistema de medición respirométrico OxiTop® para la medición de autodiagnóstico de DBO para las diferentes muestras de solución de CIP, por ejemplo, para una solución de 30 mg/L de CIP, que representa el límite superior del DCC para este factor.

Considerando que, en general, las descargas industriales contienen una mayor fracción de compuestos solubles no biodegradables (Choi y col. 2017); es importante tomar en cuenta que la determinación de la DBO₅ podría ser inadecuada debido a la presencia de metales pesados o, como en este caso, sustancias tóxicas que inhiban la oxidación biológica y producir errores en la determinación de la DBO (Lai y col. 2011); aun así, es posible obtener una aproximación de la relación DBO₅/DQO mediante la determinación del carbono orgánico total (COT) previo y del valor del carbono orgánico posterior (BCOT) a un periodo de incubación como se indica en (Lai y col. 2011), por lo que en este trabajo también se determinó la relación BCOT/COT, como una referencia, considerando BCOT como el contenido de carbono orgánico total posterior al tratamiento en sustitución del periodo de incubación indicado.

En esta etapa, a partir de la relación DBO₅/DQO, utilizada generalmente como un indicador del proceso de biodegradación de una sustancia, se consideró otras relaciones con la DBO₅ que son utilizadas para la descripción general del agua residual no tratada o tratada biológicamente. La Tabla 2.6 contiene algunos valores típicos de la relación (R) entre la DBO_n con el COT, la DQO y el índice de permanganato; un valor adecuado de R es utilizado para calcular la DBO_n con la Ec. 2.1 (Secretaría de Economía, 2008).

Tabla 2.6. Valores típicos de la relación (R) entre la DBO_n con el COT, la DQO y el índice de permanganato.

Agua	DBO/COT	Índice de permanganato	DBO/DQO
Agua residual no tratada	1.2 a 2.8	1.2 a 1.5	0.35 a 0.65
Agua residual tratada biológicamente	0.3 a 1.0	0.5 a 1.2	0.20 a 0.35

$$DBO_n = R(X)$$

Ec. 2.1



Capítulo 2. Metodología

Donde “X” es la demanda química de oxígeno, índice de permanganato o el valor de COT. Considerando el valor experimental obtenido para el COT y la DQO, es factible escribir la Ec. 2.2 como una igualdad entre la relación de la DBO_5 tanto con el COT como con la DQO experimental en este caso (Ec. 2.2):

$$DBO_5 = R_{COT}(COT) = R_{DQO}(DQO) \quad \text{Ec. 2.2}$$

En consecuencia, la Ec. 2.3 representa la dependencia de R_{DQO} con R_{COT} :

$$R_{DQO} = \frac{R_{COT}(COT)}{DQO} \quad \text{Ec. 2.3}$$

La solución a la Ec. 2.3 se obtiene mediante el uso de la aproximación experimental del valor de la DBO_5 determinada con un espectrofotómetro UV-Visible PASTEL UVILINE, diseñado para la medición de seis parámetros simultáneamente sin reactivos químicos, incluida la DBO_5 .

Primero se calcula el valor R_{COT} con una iteración numérica para satisfacer la relación entre los valores experimentales para el COT y la DQO determinados con métodos tradicionales; es decir, existe un valor $R_{COT}=1.2$ que cumple con la relación DBO/COT de la Tabla 2.6, que a su vez determina $R_{DQO} \approx 0.62$ y reproduce con 100% de precisión el valor experimental de $DQO=44.0 \text{ mg O}_2/\text{L}$. El propósito de este desarrollo es el cálculo de la relación de DBO_5/DQO y $BCOT/COT$ para las pruebas de degradación de CIP propuestas en esta etapa del trabajo.

2.3 Optimización del sistema experimental FM-PS-LSS

El tratamiento de los resultados del DCC para calcular las condiciones óptimas del sistema FM-PS-LSS para la degradación de CIP se realizó por separado para las variables respuesta $[CIP]_f$ y $[PS]_f$, asociadas directamente al porcentaje de degradación de CIP (%DegCIP) y al porcentaje de persulfato residual (%PSR). Es decir, primero se realizó el análisis estadístico por separado de $[CIP]_f$ y $[PS]_f$ con el Software Statgraphics Centurion XVI; con estos resultados se realizó la optimización de múltiples respuestas, con el objetivo simultáneo de minimizar el %PSR y de alcanzar una $[CIP]_f=0$. Así, el objetivo de la superficie de respuesta fue la optimización del sistema FM-PS-LSS, es decir, calcular la condición óptima de cada factor alcanzando tanto la máxima degradación de CIP como el mínimo porcentaje de persulfato residual simultáneamente.

Una vez obtenidos los valores óptimos de los factores con la superficie de respuesta, es decir la concentración inicial de PS y la dosis inicial de la FM para una concentración inicial de CIP, se determinó el valor teórico de las variables respuesta $[CIP]_f$ y %PSR. Los valores de estas variables de respuesta se comprobaron experimentalmente bajo la metodología descrita en la sección 2.2, y se compararon con los resultados teóricos del diseño experimental para determinar la eficiencia real del sistema FM-PS-LSS.

Cinética de producción del radical sulfato

En este trabajo, la concentración del radical sulfato se evaluó mediante la determinación cuantitativa de $Ce(IV)$, producto de la reacción de oxidación de $Ce(III)$ con persulfato, ya



Capítulo 2. Metodología

que se produce una mol del primero a partir de una mol de $\text{SO}_4^{\bullet-}$, a través de la transferencia de electrones (Wang y col. 2018).

En una primera etapa, el procedimiento de Wang (2018) fue adaptado a la condición experimental óptima obtenida con la superficie de respuesta asociada al DCC, la curva estándar espectrofotométrica para Ce(III) se obtuvo en una longitud de onda de 297 nm y se construyó a partir de los resultados experimentales de producción del radical sulfato aplicando irradiación ultravioleta sobre el persulfato.

Los experimentos se realizaron en vasos de precipitado de 100 mL con una lámpara UV de mercurio de 8W de baja presión (Modelo 11SC-1, Pen-Ray) a 254 nm. Entonces, 25 mL de muestra con una solución 0.4754 mmol/L de PS (equivalente a 128.5 mg/L de PS) se colocaron bajo la lámpara de luz UV-C (~10 cm de distancia y temperatura ambiente). De manera inmediata, se agregaron 25 mL de una solución de sulfato de Ce(III) 5 mmol/L a pH 1, con un tiempo de reacción de 120 minutos. Durante la reacción, se midió la absorbancia a 297 nm cada 10 minutos. El mismo experimento se realizó bajo luz solar simulada, para determinar la producción del radical sulfato en tal condición; de forma complementaria, este experimento fue realizado en la oscuridad con y sin FM como control.

En resumen, el monitoreo de la producción del radical sulfato se realizó bajo luz UV a 254 nm y bajo luz solar simulada a 400 W/m²; primero, adaptando la metodología en vasos de precipitado in situ publicada por (Wang y col. 2018) y posteriormente, ex situ, con fines comparativos, realizando varios ensayos de degradación de CIP con el sistema FM-PS-LSS en un reactor tipo raceway de 1000 mL, con la combinación óptima del sistema y bajo las mismas condiciones experimentales que los ensayos in situ, es decir, se utilizó el reactor tipo raceway en sustitución de los vasos de precipitado, en presencia del contaminante.

Constante aparente de reacción para el ciprofloxacino y el persulfato

La constante cinética de reacción de la degradación de CIP fue obtenida al resolver la Ec. 1.31, en este caso se construyó la gráfica del $\ln ([\text{CIP}]_0/[\text{CIP}])$ en función del tiempo en minutos; para posteriormente realizar un ajuste lineal de los datos representados en la gráfica indicada, el valor de la pendiente de la expresión de la recta de ajuste se toma como el valor de la constante de velocidad de reacción.

En cuanto a la constante cinética del consumo del PS, fue resuelta la ecuación Ec. 1.33, con el complemento Solver de Excel, en este caso se construyó la gráfica de $(1/[\text{PS}]^{n-1}) - (1/[\text{PS}]_0^{n-1})$ en función del tiempo en minutos; para posteriormente realizar un ajuste lineal, el valor de la constante de velocidad de reacción se obtiene al igualar y resolver el valor de la pendiente de la expresión de la recta de ajuste con el término $(n - 1)k_{ps}$ de la Ec. 1.34. Particularmente, debe considerarse en los cálculos el máximo valor posible del coeficiente “r” (Ec. 1.34) del ajuste lineal. En ambos casos, tanto para el CIP como para el PS, el tiempo de vida medio fue calculado mediante la Ec. 1.32.



2.4 Prueba de reúso cíclico de la FM como fuente alternativa de iones Fe^{2+}

Las pruebas de reúso cíclico de la FM para la degradación de CIP se llevaron a cabo en la condición óptima del sistema FM-PS-LSS; para tal efecto, cinco ciclos de reúso se realizaron utilizando la metodología descrita en la sección 2.2; de manera general, las soluciones de CIP y PS se agregaron al reactor tipo raceway donde la FM fue colocada previamente. Después del tiempo de reacción determinado, se estableció un periodo de reposo de 20 minutos, para permitir la completa precipitación de la FM dispersa en el reactor. Al finalizar este periodo, la fase líquida del sistema fue drenada cuidadosamente, para evitar sustraer FM. Después de cinco ciclos de reúso sin tratamiento o adición de FM, ésta fue recuperada para su posterior caracterización.

Es importante considerar el costo-beneficio de recuperar y reutilizar la FM con base en la conveniencia de utilizar un nuevo lote de FM para cada tratamiento, ya que siendo parte de un mineral que presenta ocurrencia en riveras de algunos ríos, su disposición en el mismo efluente podría significar el retorno de parte de este material a un receptor natural de la FM de la mena de titanio.

2.5 Degradación de ciprofloxacino en agua residual real y simulada

En esta etapa del trabajo, la eficiencia de degradación de CIP de la relación molar CIP:PS 1:4.3 se evaluó utilizando agua residual simulada (ARS) y agua residual real (ARR), con el fin de determinar el efecto de la complejidad de la matriz acuosa sobre la degradación de CIP e identificar posibles ajustes a las condiciones de operación de laboratorio del proceso de persulfato activado. En particular, se buscó identificar la posible interferencia de la turbidez o la presencia de los iones Cl^- , NO_3^- , SO_4^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} y HCO_3^- presentes tanto en el ARS como en el ARR.

Los ensayos con agua residual real y simulada fueron realizados en la condición óptima del sistema bajo la metodología descrita en la sección 2.2. La concentración inicial de CIP fue de 0.164 mg/L para ambos ensayos y los respectivos duplicados.

El agua residual simulada se preparó emulando un efluente de una planta de tratamiento de agua residual municipal que contiene 50 mg/L de demanda química de oxígeno (DQO) y 16.6 mg/L de carbono orgánico total (COT) siguiendo la composición: NaHCO_3 (96 mg/L), NaCl (7 mg/L), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (60 mg/L), urea (6 mg/L), MgSO_4 (60 mg/L), KCl (4 mg/L), K_2HPO_4 (0.28 mg/L), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4 mg/L), peptona (32 mg/L), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2 mg/L) y extracto de carne (22 mg/L), presentada en (Polo-López y col. 2012).

El agua residual real se colectó de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) "Cerro de la Estrella" ubicada en Avenida San Lorenzo #312, Colonia San Juan Xalpa, Alcaldía Iztapalapa, Ciudad de México.

Las muestras de ARR fueron obtenidas directamente de los diversos procesos de tratamiento de la planta como se indica en la Tabla 2.7. El tratamiento secundario consta de un reactor biológico y clarificador.



Tabla 2.7. Puntos de muestreo de agua residual real PTAR Cerro de la Estrella.

Tratamiento	Punto de muestreo	Código	Volumen (L)
Secundario	Reactor biológico	R	20
Secundario	Clarificador	C	20
Terciario	Efluente	E	30

El tratamiento terciario se basa en la desinfección del agua residual a través de la inyección de gas cloro, utilizando una dosis aproximada de 10 mg/L; el uso principal del efluente de agua tratada es para riego de áreas verdes y de la zona industrial de Iztapalapa; para la zona agrícola y chinampera de Tláhuac y Xochimilco y, para riego agrícola en la sierra de Santa Catarina (Riveros Olivares, 2013).

La caracterización básica del ARS y del ARR se realizó en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental (LIA) del Instituto de Ingeniería, UNAM, determinando para todas las muestras los parámetros mostrados en la Tabla 2.8.

Tabla 2.8. Técnicas para la determinación de parámetros fisicoquímicos del ARS y del ARR.

Parámetro	Método / equipo
pH y conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Multiparámetro (Orion VersStar, Thermo Scientific)
Color verdadero y aparente	Método 8025 (APHA, AWWA, y WEF 2017)
Turbiedad (UTN)	Método 2130 (APHA, AWWA, y WEF 2017)
Sólidos totales, suspendidos y filtrables (mg/L)	NMX-AA-034-SCFI-2015 (SECOFI-DOF, 2015)
Sólidos sedimentables (ml/L)	NMX-AA-004-SCFI-2013 (DOF, 2013)
DQO (mg/L)	Cuantificación de Cr^{6+} por espectrofotometría (C3/25, WTW)
DBO ₅ (mg/L)	DBO ₅ (Oxitop-C, Oxitop®)
COT (mg/L)	Analizador de carbono orgánico total® (TOC-L CPH, Shimadzu)
Fluoruro, Cloruro, Nitrate y Sulfato (mg/L)	Cromatografía de intercambio de iones (ICS-2000 RFIC/1000 1C, Dionex)
Toxicidad aguda (EC ₅₀)	Cuantificación de la inhibición de la bioluminiscencia de la bacteria <i>Vibrio fischeri</i> (LUMISTOX 300 LPV321, Hach-Lange)

Con los resultados de la caracterización de las muestras de ARR y de ARS, fue seleccionada la muestra de ARR a utilizar en las pruebas de degradación de CIP, siguiendo el criterio de utilizar la matriz de ARR que permita evaluar de manera eficaz el efecto del POA que realiza el persulfato activado.



2.6 Prueba de degradación de CIP bajo luz solar

Las pruebas de degradación de CIP bajo luz solar (LS) se realizaron en las instalaciones del Centro de Investigación de Energía solar (CIESOL⁵), de la Universidad de Almería (UAL), España.

La radiación solar fue registrada con un piranómetro (Delta OHM, modelo LP UVA 02), el cual registra la irradiancia como la suma de la radiación solar directa y difusa en W/m^2 , para longitudes de onda entre 290 y 400 nm.

En estas pruebas, la concentración inicial de CIP fue de 1 mg/L, ya que simultáneamente se analizó, por una parte, la eficiencia en la degradación de CIP, así como la formación de los productos transformación (PTS) del ciprofloxacino. Los ensayos se realizaron por triplicado en un reactor tipo raceway de 2.7 L mezclado con una paleta accionada a 20 rpm; la dosis inicial de FM fue de 200 mg/L cuando fue utilizada. La Tabla 2.9 resume las diferentes combinaciones del sistema fracción magnética-Persulfato-luz solar (FM-PS-LS) ensayadas bajo luz solar.

Tabla 2.9. Combinaciones del sistema FM-PS-LS utilizadas en las pruebas de degradación del CIP.

Combinación del sistema	Descripción
LS	CIP (1 mg/L) + luz solar
LS-PS	CIP (1 mg/L) + luz solar + PS (3.5 mg/L)
LS-PS-FM	CIP (1 mg/L) + luz solar + PS (3.5 mg/L) + FM (200 mg/L)

En esta etapa se incluyó una prueba de hidrólisis del CIP en oscuridad como control, la misma se realizó en un contenedor protegido de la luz solar por papel aluminio, bajo las mismas condiciones experimentales de la prueba bajo LS, con seguimiento de la concentración de CIP por HPLC.

La temperatura dentro del reactor se midió en el mismo intervalo que la toma de muestra para el análisis HPLC y el de la identificación de los TPS por análisis TOF (Time of Flight por sus siglas en inglés) con $t=0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90$ minutos.

La variabilidad natural de la irradiancia asociada al clima es un factor de suma importancia, ya que tal variabilidad afecta los resultados de las pruebas de degradación de CIP, por lo que una serie de pruebas control fue realizada bajo las mismas condiciones experimentales de las pruebas bajo LS, pero utilizando luz solar simulada (LSS) con un simulador solar (Suntest CPS, ATLAS) con lámpara de xenón a $385 W/m^2$.

⁵ El CIESOL es un centro de investigación creado y gestionado con base en un convenio de colaboración firmado en abril de 2005 entre la Universidad de Almería y de la Plataforma Solar de Almería del Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) del Ministerio de Economía y Competitividad de España.



2.7 Prueba de degradación de CIP con una sal de Fe²⁺ y con TiO₂

El rol del ion Fe²⁺ en la degradación de CIP fue determinado mediante una prueba experimental en la que la FM fue remplazada con sulfato de amonio ferroso hexahidrato ((NH₄)₂Fe(SO₄)₂•6H₂O) como fuente de Fe²⁺; tanto la especiación de Fe como la concentración total inicial y final de Fe se determinaron para compararlas con las del comportamiento de la FM. Con estos resultados fue posible complementar el análisis sobre el papel de la FM como una fuente alternativa de Fe²⁺, que toda vez que libera este ion al sistema, el Fe²⁺ fungirá como un catalizador en fase homogénea en la degradación de CIP. El experimento consistió en cuantificar el contenido de Fe en la FM y remplazar el equivalente con la sal de hierro, para comparar la eficiencia en la degradación de CIP en la condición óptima del sistema FM-PS-LSS.

Finalmente, se realizó una prueba de degradación de CIP con TiO₂, con la finalidad de comparar la eficiencia del sistema contra la del dióxido de titanio; en este experimento se utilizó una carga de 0.5 g/L de TiO₂ con una concentración inicial de CIP de 10, 20 y 30 mg/L, en las condiciones experimentales descritas en la sección 2.2; así mismo, durante estas pruebas se cuantificó la adsorción del contaminante en el TiO₂, dejando en contacto durante 60 minutos, en ausencia de luz, la solución de CIP con el TiO₂, y determinando la [CIP] cada 30 minutos hasta el inicio de la prueba bajo LSS.

2.8 Proceso de identificación de los productos de transformación del CIP

La identificación de los productos de transformación (TPS) de CIP fue realizada en las instalaciones del Centro de Investigación en Energía Solar (CIESOL), en Almería, España; siguiendo la metodología publicada en (Campos-Mañas y col. 2019) y con el apoyo de la Dra. Marina Celia Campos Mañas del CIESOL.

Las muestras de agua analizadas en esta etapa corresponden a las pruebas de degradación de CIP bajo luz solar y las respectivas bajo luz solar simulada utilizadas como control.

La separación cromatográfica se realizó en un sistema Agilent 1260 Infinity equipado con una columna ZORBAX XDB-C18 (4.6 x 150 mm; tamaño de partícula de 5 µm, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). Como eluyentes se utilizaron: agua, ácido fórmico al 0.1% (fase A) y Acetonitrilo (fase B). El gradiente de elución, con un flujo de 0.6 mL/min, fue el siguiente: 10% de B (por 5 min) al 100% en 25 min y se mantuvo constante durante 1 min antes de volver a las condiciones iniciales. El tiempo total de ejecución fue de 38.5 min. El volumen de inyección fue de 10 µL. El sistema de cromatografía líquida estuvo acoplado un espectrómetro híbrido de masas (Tripletof 5600+, SCIEX) cuadrupolo tiempo de vuelo (QTOF, por sus siglas en inglés) equipado con una fuente de iones Duospray operada en modo positivo.

El equipo trabaja a través de un sondeo TOF-MS seguido de la adquisición de información dependiente (IDA por sus siglas en inglés). El rango del análisis de masas fue de *m/z* 50 a 1000, tanto para el análisis MS como el análisis MS/MS. Los experimentos IDA se realizaron con iones que excedían el umbral de intensidad máxima de 1000 cps con la sustracción de fondo dinámico activada. Para cada exploración se utilizó un tiempo de



acumulación de 100 ms. La energía de colisión de 45 eV con una dispersión de ± 15 eV fue utilizada para la fragmentación de MS/MS. Los datos MS se procesaron usando el software MasterView™ versión 1.1, Peakview™ y Analyst™ TF 1.5 (AB Sciex).

La identificación de los productos de transformación (TPS) del ciprofloxacino derivados de la degradación con persulfato activado bajo luz solar (LS) y luz solar simulada (LSS) como control, se realizó mediante el programa PeakView® Quantitative Processing, Review, y Comparison Software Version 2.2, el cual es una aplicación para explorar e interpretar datos cualitativos y proveer herramientas para el análisis preciso y nominal de la masa y estructura química de múltiples muestras. La Figura 2.3 muestra la pantalla de trabajo para la identificación de los TPS del ciprofloxacino.

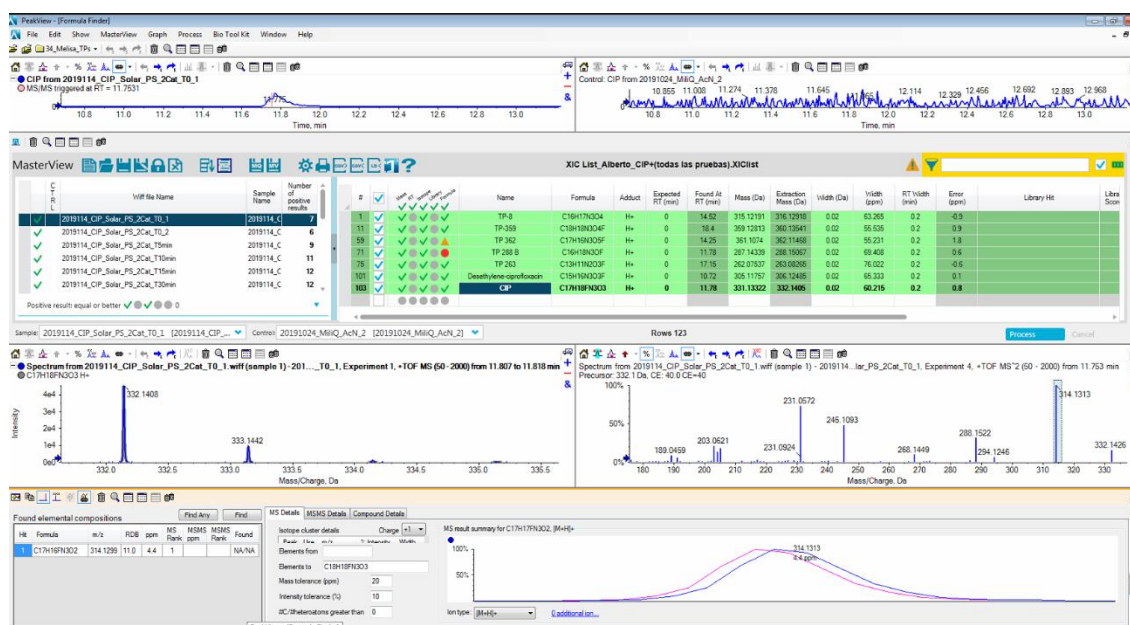


Figura 2.3. Pantalla de trabajo del programa PeakView®.

En este software se analizaron el “Total Ion Chromatogram (TIC)”, por sus siglas en inglés, los espectros y el “Extracted Ion Chromatogram (XIC)”, por sus siglas en inglés, de cada muestra.

El TIC corresponde con el cromatograma generado de la suma de la intensidad de todos los iones de cada espectro y representados en función del tiempo de retención. Es decir, representa la corriente iónica total medida como la suma de todas las corrientes iónicas separadas por los diferentes iones del mismo signo que contribuyen al espectro de masas (Murray y col. 2013).

El “Extracted Ion Chromatogram (XIC)” es el cromatograma creado al trazar la intensidad de la señal observada en un valor m/z elegido o conjunto de valores en una serie de



Capítulo 2. Metodología

espectros de masas registrados en función del tiempo de retención (Murray y col. 2013). La relación m/z representa la cantidad adimensional formada al dividir la masa de un ion por la unidad de masa atómica unificada, por su número de carga.

El análisis de las muestras de agua se realizó utilizando dos listas de posibles productos de transformación (TPS) que contienen la masa monoisotópica de los analitos seleccionados. La primera lista estuvo compuesta de 83 TPS de CIP reportados en la literatura (Guo y col. 2013; Durán-Álvarez y col. 2016; Jiang y col. 2016, 2020; Borba y col. 2018; Chen y col. 2018; Xing y col. 2018, 2019; Zheng y col. 2018; Li y Hu 2018; Salari y col. 2018; Tegze y col. 2019; Wachter y col. 2019; Li y col. 2019; Hu y col. 2020); mientras que la segunda lista incluía 25 TPS de CIP obtenidos mediante la herramienta de predicción computacional (in silico) del EAWAG-BBD, Pathway Prediction System⁶.

Los requisitos para la extracción máxima fueron un umbral de intensidad superior a 1000 cps y una relación Señal-Ruido (S/N) mayor a 10. Fue utilizado un blanco de procedimiento como muestra de control. La identificación tentativa de los TPS fue realizada utilizando los criterios: error de precisión de masa medida <5 ppm para el ion molecular $[M+H]^+$ y una diferencia de razón isotópica medida (IRD) por debajo del 10%, en conjunto con el software de asignación de fórmula (Fórmula Finder™) para el procesamiento de muestras con el software MarsterView™. Para una identificación positiva de cada TPS, se utilizó como criterio, la presencia de al menos cuatro fragmentos característicos de MS/MS con un error de masa medido menor a 5 ppm (Campos-Mañas y col. 2019).

En el siguiente capítulo se presenta los resultados de la aplicación de la metodología descrita, así como la discusión de los datos y comportamientos observados.

⁶ EAWAG-BBD Pathway Prediction System (© 2020 Regents of the EAWAG). Recuperado de <http://eawag-bbd.ethz.ch/predict/>



3 Resultados y discusión

3.1 Caracterización de la fracción magnética de la mena de titanio de baja ley

La Tabla 3.1 presenta el análisis semicuantitativo por el método Rietveld de la fracción magnética (FM) de la mena de titanio (MT). Los resultados muestran que este material se compone en peso relativo de 48% de magnetita (Fe_3O_4), 16% de ilmenita (FeTiO_3), y 36% de filosilicato del tipo clorita ($(\text{Mg,Fe})_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), de acuerdo con los números de archivo PDF ICSD 98, ICSD 98 016 4814, y ICSD 01 080 1119, respectivamente. Se ha reportado que estas fases cristalinas muestran propiedades fotocatalíticas (Kisch 2013; García-Muñoz y col. 2016; Matzek y Carter 2016; Matzen y col. 2017; Lee y col. 2018).

Tabla 3.1. Composición semicuantitativa por el método Rietveld de la FM de la mena de titanio.

Muestra	Clave	Fases identificadas	Ficha PDF ICSD	Semicuantitativo (RIR) (% peso)
Fracción magnética	FM	Óxido mixto de Fe y Ti: $\text{Fe}^{(2+)}\text{TiO}_3$	98 016 4814	16
		Magnetita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$)	98	48
		Filosilicatos: 14Å pbb del tipo clorita	01 080 1119	36

La magnetita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) y el óxido mixto de hierro y titanio ($\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$) son fases cristalinas de óxidos de hierro (Korbel y NovAK 2001), también identificadas en la FM con difracción de rayos X (DRX); la Figura 3.1 presenta el difractograma del análisis DRX de la FM. Cabe destacar que no quedaron picos sin identificar en este análisis.

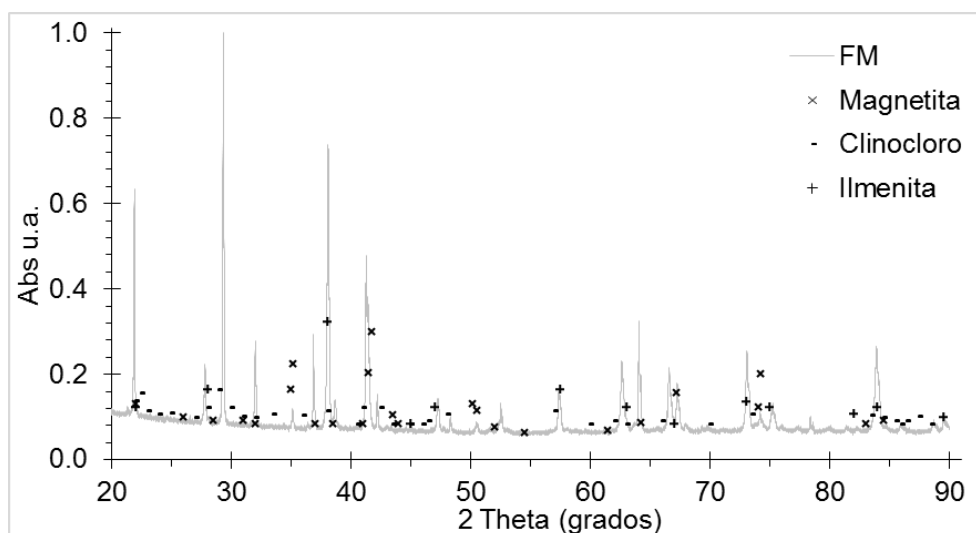


Figura 3.1 Difractograma de las fases cristalinas de la FM obtenido por DRX.

Capítulo 3. Resultados y discusión

El filossilicato del tipo clorita es un mineral clasificado como básico metamórfico del grupo de los silicatos de sistema cristalino monoclinico; su estructura es cristalina, suele ser translúcido, y su composición química se basa principalmente en Mg, Fe y Al. Está formado de minerales homogéneos de baja dureza de textura cristalina color verde; es utilizado para fabricar cubiertas de relojes y cristales.⁷

En cuanto al análisis textural de la FM, los resultados de fisisorción de N₂ indican que las partículas de la FM tienen una baja área superficial (a_s), indicada como área BET en la Tabla 3.2. El valor de $a_s = 0.1479 \text{ m}^2/\text{g}$ es bajo comparado con otro tipo de materiales utilizados en la degradación de antibióticos, por ejemplo, el TiO₂ comercial tiene $a_s \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ y con algunos métodos de síntesis de nanopartículas como el sol-gel, este material alcanza hasta $\sim 140 \text{ m}^2/\text{g}$. Sin embargo, la FM mostró un desempeño eficiente como una fuente alternativa de Fe²⁺ para la activación del persulfato en la degradación de CIP, por lo que el área superficial de este material tiene un impacto menor en su comportamiento dentro del sistema FM-PS-LSS. Respecto al análisis de la isoterma de adsorción-desorción de la FM, la Figura 3.2 muestra una isoterma tipo II con histéresis tipo H₄, características de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos; lo cual sugiere que, en su caso, la FM no presentará propiedades de adsorbente, que son necesarias para que pueda posteriormente desarrollarse un proceso fotocatalítico para la activación del persulfato.

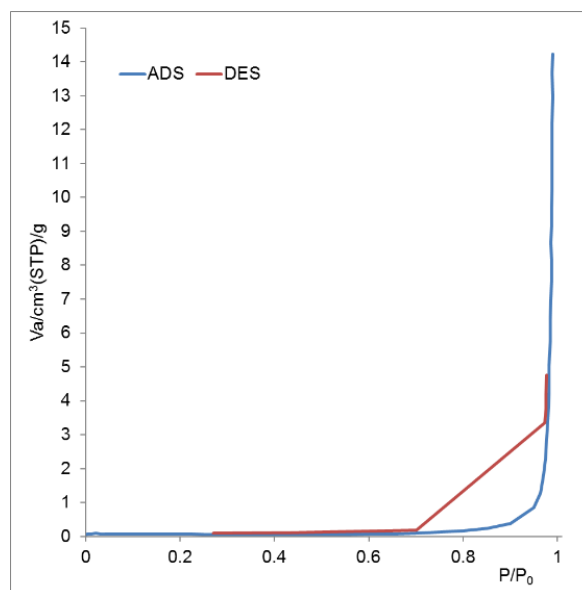


Figura 3.2. Isoterma de adsorción-desorción de la FM por fisisorción de N₂.

⁷ Tomado de:

http://red.ilce.edu.mx/20aniversario/componentes/redescolar/publicaciones/publi_rocas/clorita.htm, consultado el 8 de mayo de 2019.



Tabla 3.2. Características texturales de la FM obtenidas por fisisorción de N₂.

Parámetro	Valor
Área BET (m ² /g)	0.1479
Volumen total de poro a P/P ₀ =0.99 (cm ³ /g)	0.0216
Diámetro de poro (nm)	585.08

Aun cuando el resultado para el diámetro de poro de la FM indica que se trata de un material mesoporoso de acuerdo con la IUPAC, el tipo del lazo de histéresis en la isoterma de adsorción-desorción, indica la condición necesaria y suficiente para clasificar a la FM como un material no-poroso; lo que también concuerda con el bajo valor de Área BET (m²/g) de la FM (Tabla 3.2).

Las partículas de la FM presentaron una distribución de tamaño entre 0.250 mm y 0.149 mm, debido al tamizado entre malla 60 y malla 100, realizado en el acondicionamiento de la mena de titanio previo a la separación magnética.

La Figura 3.3 presenta las micrografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido (MEB), las marcas de fracturas mecánicas en la superficie del material son notables en estas imágenes, la ausencia de poros en la FM coincide con el bajo valor de a_s encontrado por fisisorción de N₂. De forma complementaria, al igual que el análisis DRX indica las fases mineralógicas identificadas y por tanto, los elementos que conforman estas fases, el análisis EDS muestra al Fe, Ti, y O como los principales componentes de la fracción magnética de la mena de titanio, así como al Mg y Si, asociados al filosilicato presente en esta muestra de FM.

En este caso, es importante indicar que el bajo contenido en peso de Ti (entre 5%-12%) asociado al contenido de FeTiO₃ del análisis DRX y al 12% de Ti, en promedio, del análisis elemental (EDS), clasifica a esta muestra de FM como una mena de titanio de baja ley, la cual es rechazada de los procesos convencionales de aprovechamiento para la obtención de titanio (Habashi y col. 2014).

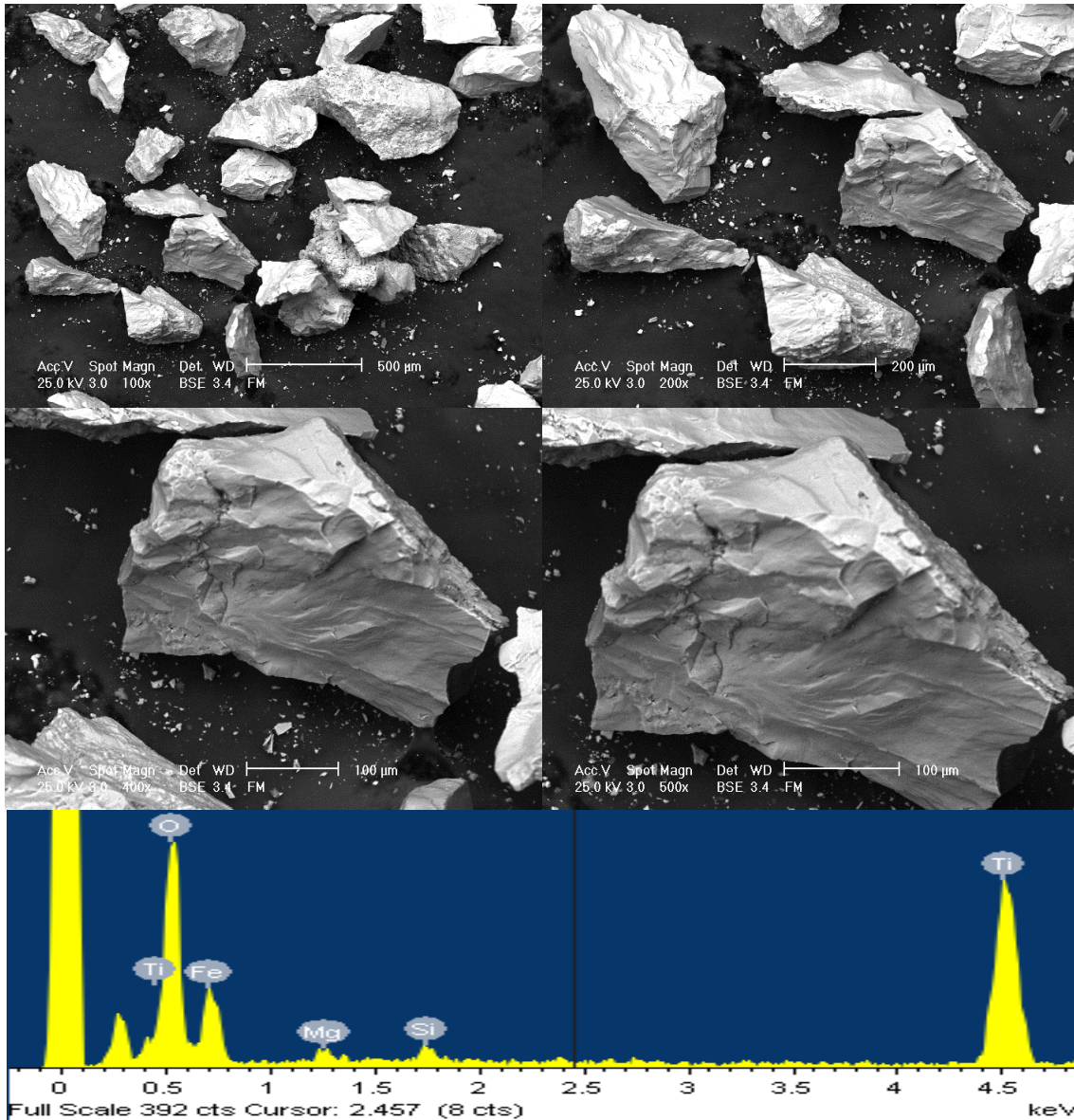


Figura 3.3. Morfología de la FM y un espectro obtenido con EDS, obtenidas con microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de rayos x de energía dispersa, respectivamente.

La determinación de la energía de banda prohibida de la FM, se presenta en el ANEXO 5. En resumen, la Figura A5.4 presenta la gráfica T_{auc} utilizada para este cálculo, en la gráfica indicada se representa los datos experimentales de la función Kubelka-Munk modificada con $n=1/2$, en función de la longitud de onda, es decir $(F(R)hv)^{1/(1/2)}$ vs. $h\nu$. En este caso, se utilizó $n=1/2$, que indica una transición electrónica permitida (Figura A5.1), en la cual, un fotón es absorbido por un electrón en la banda de valencia atravesando la banda prohibida hacia la banda de conducción (López y Gómez 2012).



El valor del band gap de la FM calculado a partir de los datos experimentales fue de ~1.4 eV, mientras que el reportado en literatura para el FeTiO₃ es de 2.8 eV (Li y col. 2015; Mehdilo y col. 2015); por lo que comparado con éste y el del TiO₂ (Band gap 3.2 eV, $\lambda \leq 387$ nm), es factible indicar que la FM tiene menor capacidad para funcionar como fotocatalizador. Sin embargo, el espectro de F(R) de la FM (Figura A5.2) presentó un valor máximo en el rango de 450 nm a 500 nm del espectro visible, lo cual indica que la mayor actividad del material puede presentarse dentro del espectro de la luz visible, como la luz solar.

3.2 Pruebas de degradación de CIP

La Tabla 3.3 contiene la matriz del diseño de experimentos central compuesto (DCC), que resume las condiciones experimentales, y los resultados del porcentaje de degradación de CIP y del porcentaje de persulfato residual (%PSR). Estos porcentajes se calcularon mediante los resultados de la concentración residual de CIP y de PS, obtenidos por cromatografía líquida de alta resolución y espectrofotometría, respectivamente.

Tabla 3.3. Porcentaje de degradación de CIP y de persulfato residual de la matriz experimental del DCC.

#	Factores independientes			Respuestas					
	FM	PS	CIP	Degradación CIP			PSR		
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	%	E.E.	σ	%	E.E.	σ
1	200.0	70.0	10.0	100.0	0.0	0.0	50.9	6.0	8.4
2	600.0	70.0	10.0	100.0	0.0	0.0	58.0	2.5	3.5
3	200.0	230.0	10.0	100.0	0.0	0.0	82.5	0.9	1.2
4	600.0	230.0	10.0	100.0	0.0	0.0	50.9	3.5	8.4
5	200.0	70.0	30.0	100.0	2.8	0.0	58.0	0.0	3.5
6	600.0	70.0	30.0	100.0	2.9	0.0	82.5	0.0	1.2
7	200.0	230.0	30.0	100.0	0.0	0.0	86.1	0.7	5.0
8	600.0	230.0	30.0	93.0	0.0	3.9	8.4	1.3	0.0
9	63.6	150.0	20.0	91.8	0.0	4.1	0.0	0.5	0.0
10	736.4	150.0	20.0	100.0	0.0	0.0	67.7	2.5	1.1
11	400.0	15.5	20.0	100.0	4.9	0.0	67.8	0.0	1.8
12	400.0	284.5	20.0	100.0	0.0	0.0	65.7	1.9	0.7
13	400.0	150.0	3.2	100.0	0.0	0.0	62.8	0.2	3.5
14	400.0	150.0	36.8	50.8	0.8	6.9	0.0	1.6	0.0
15	400.0	150.0	20.0	100.0	0.0	0.0	79.9	0.7	2.7
16	400.0	150.0	20.0	100.0	0.0	0.0	76.6	2.8	0.2

σ : Desviación estándar

Límite de detección del PS ($LD_{PS}=0.85$ mg/L)

Límite de detección del CIP ($LD_{CIP}=3.06$ mg/L)

E.E.: Error estándar

Temperatura inicial: Ambiente

Tiempo de reacción: 60 minutos.

Capítulo 3. Resultados y discusión

En general, los ensayos realizados tuvieron un resultado eficiente en cuanto al porcentaje de degradación de CIP; cabe destacar que, la configuración del experimento 11, en el punto medio de la FM y de CIP, y en el valor $-\alpha$ de PS, es decir [400,15.5,20] mg/L de FM, PS y CIP, respectivamente, indica que el exceso de Fe^{2+} proveniente de la FM en relación con la cantidad de PS, inhibe la degradación de CIP y aumenta la cantidad de PS sin participar en la reacción de producción del radical sulfato. El Anexo 1 contiene una descripción gráfica de los resultados del DCC. Mientras que, en el Anexo 4 se muestra la determinación de los límites de detección de los métodos utilizados para determinar la concentración de CIP y PS.

El análisis estadístico de los resultados experimentales de la Tabla 3.3, se realizó con un intervalo de confianza de 95%; el gráfico de Pareto (Figura 3.4) asociado al porcentaje de degradación de CIP, indica el factor independiente que es estadísticamente significativo; en este caso, el único factor significativo fue el PS para el sistema FM-PS-LSS.

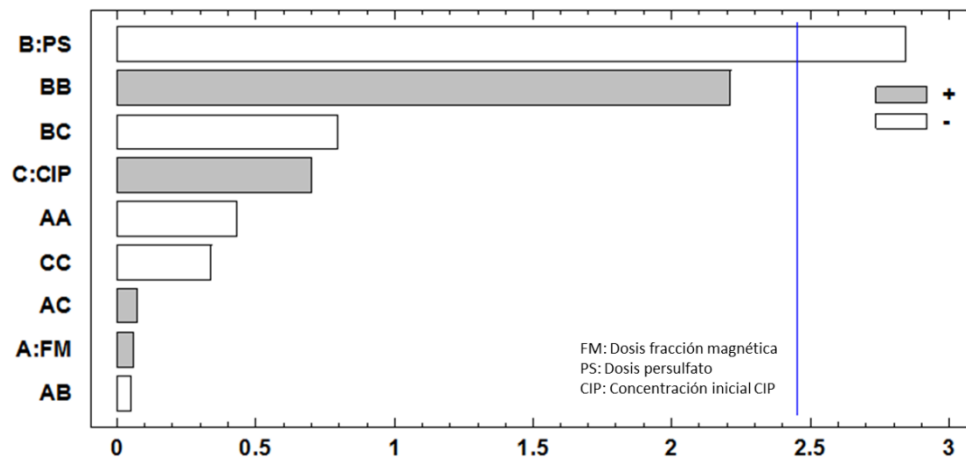


Figura 3.4. Diagrama de Pareto estandarizado para la $[\text{CIP}]_f$ de las pruebas del DCC.

La Figura 3.4 indica que a medida que aumenta la dosis inicial de PS incrementa la degradación de CIP y que ésta sólo depende del factor PS; sin embargo, debido a que el DCC tiene dos respuestas, es indispensable realizar el análisis estadístico de la segunda respuesta, es decir, el %PSR.

El gráfico de Pareto (Figura 3.5) asociado al porcentaje de persulfato residual, indica los factores independientes estadísticamente significativos del sistema FM-PS-LSS; en este caso, tanto la dosis de PS como la concentración inicial de CIP ($[\text{CIP}]_0$) fueron significativos para minimizar el %PSR. La Figura 3.5 indica que a medida que aumenta la dosis inicial de PS incrementará el %PSR, resultado lógico de tal respuesta; conjuntamente, la disminución de la $[\text{CIP}]_0$ también resulta en el incremento de %PSR, ya que el PS estará en exceso y no participará en la reacción.

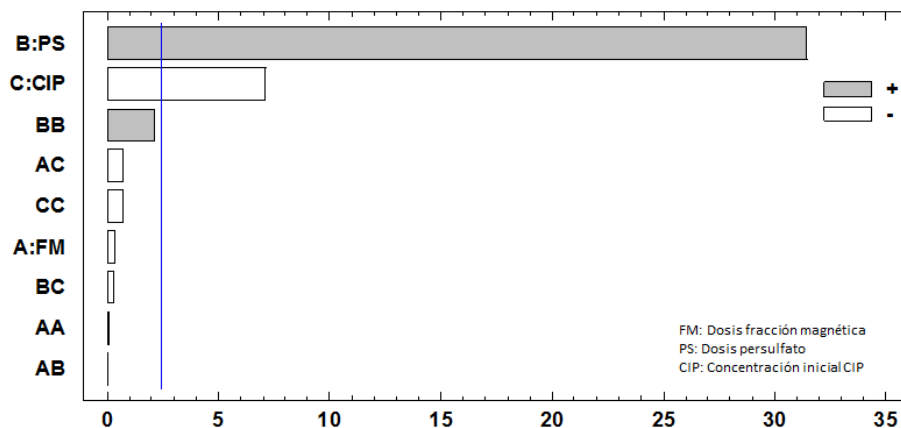


Figura 3.5. Diagrama de Pareto estandarizado para %PSR de las pruebas del DCC.

Toda vez realizado por separado el análisis estadístico de cada respuesta del DCC, se analizaron simultáneamente la $[CIP]_f$ y el %PRS mediante la metodología de superficie de respuesta asociada a la optimización de múltiples respuestas.

3.3 Optimización del sistema experimental FM-PS-LSS

La optimización de múltiples respuestas del DCC se realizó fijando como objetivos simultáneos tanto $[CIP]_f=0$ como $\%PSR=0$, es decir, el máximo porcentaje de degradación de CIP y el mínimo %PSR simultáneamente; la función deseabilidad tuvo un valor de ~ 0.91 de un máximo de 1.00, lo cual corresponde a un resultado de optimización altamente deseable para el sistema FM-PS-LSS.

En esta etapa, se encontró la mejor respuesta de las variables para obtener los valores mínimos de $[CIP]_f$ y %PSR. Usando el software Statgraphics Centurion XVI, para lo cual se estimaron los modelos de segundo orden de las dos variables respuesta, Ec 3.1 y Ec. 3.2.

$$[CIP]_f = 0.1181 + 0.0314 MF - 1.5403 PS + 0.3808 CIP - 0.2850 MF^2 - 0.0372 MF * PS + 0.0535 MF * CIP + 1.4545PS^2 - 0.5605PS * CIP - 0.2238CIP^2 \quad \text{Ec. 3.1}$$

$$PSR = 92.5573 - 0.7285 MF + 71.9293 PS - 16.2642 CIP - 0.1098 MF^2 - 0.0615 MF * PS - 2.0289 MF * CIP + 5.8897 PS^2 - 0.7993 PS * CIP - 1.8488 CIP^2 \quad \text{Ec. 3.2}$$

Las ecuaciones anteriores las utiliza el software indicado en la construcción de la superficie de respuesta. La Figura 3.6 muestra la combinación de niveles de factores que maximiza la función de deseabilidad en la región indicada; es importante destacar que, debido al valle en la región de alta deseabilidad (0.8-0.9) de la superficie de respuesta, es posible utilizar la mayor parte de los valores comprendidos en el intervalo del factor



independiente FM. Por consecuencia, adicionalmente a la combinación óptima teórica de valores de ambos factores, otras pruebas experimentales con algunas variaciones en la dosis inicial de FM fueron ensayadas, encontrando mayor porcentaje de degradación de CIP utilizando una menor dosis inicial de FM; esta nueva combinación fue utilizada para proponer una relación molar ciprofloxacino-persulfato (CIP:PS) que permite aplicar el sistema FM-PS-LSS con cualquier concentración inicial de CIP, dentro del intervalo de trabajo del DCC; otras concentraciones requerirán establecer la condición óptima adecuada.

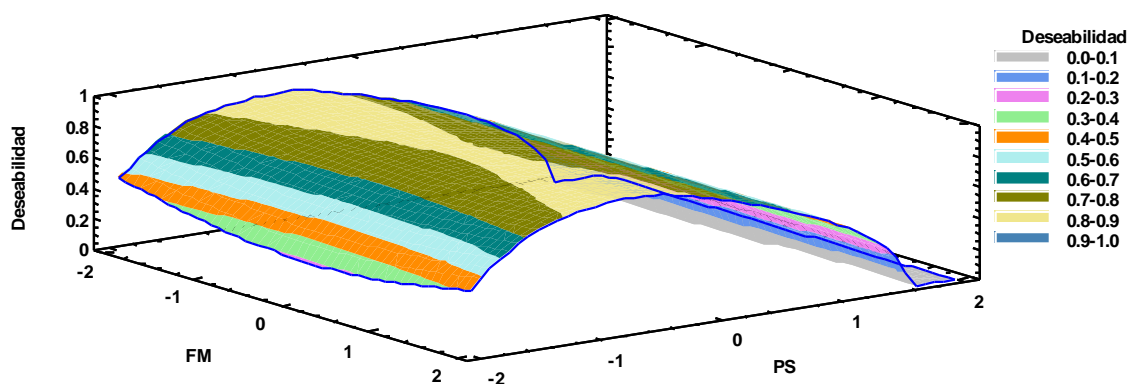


Figura 3.6. Superficie de respuesta de la optimización de múltiples respuestas del DCC.

La Tabla 3.4 presenta la combinación teórica de factores, con la cual se alcanza el óptimo de la superficie de respuesta; adicionalmente, dos combinaciones más se ensayaron en este estudio: 1) la combinación con la dosis de FM reducida (FMr) de 736.4 a 200 mg/L, lo cual significa una reducción de ~72% en la dosis inicial teórica de la FM y, 2) La relación molar CIP:PS 1:4.3.

Tabla 3.4. Combinación de factores del DCC de la condición óptima de la superficie de respuesta y variantes ensayadas.

Factor	Condición óptima codificada	Condición óptima (mg/L)	Condición óptima FM reducida (mg/L)	Relación Molar CIP:PS 1:4.3 (mg/L)	Tiempo de reacción (min)
FM	1.69	736.4	200.0	200.0	60
PS	-0.27	128.52	128.5	34.9	60
CIP	1.68	36.77	36.8	10.0	60

La Tabla 3.5 indica los valores teóricos esperados para la $[CIP]_f$ y el %PSR con la combinación de factores en la cual teóricamente se alcanza el óptimo, los resultados



experimentales de esta prueba y la prueba con la FM reducida (FMr), todas en 60 min, así como la prueba extendida a 90 minutos con la FMr.

Tabla 3.5. Valores teóricos esperados en la prueba utilizando la combinación óptima del DCC, fracción magnética reducida y prueba extendida a 90 minutos.

Variable respuesta	Óptimo teórico [736.4,128.5,36.8]	Óptimo experimental [736.4,128.5,36.8]	Óptimo FMr [200,128.5,36.8]	Óptimo experimental FMr a 90 min [200,128.5,36.8]
[CIP] _f (mg/L)	0.310	0.736	0.184	0.0
(%)	(0.9%)	(2.0 ± 0.03%)	(0.50 ± 0.18%)	0.0%
% PSR	27.0%	21.0 ± 1.35%	22.0 ± 0.20%	0.0%

Temperatura inicial: Ambiente

Medio: Agua destilada

Los valores muestran el error estándar.

[FM-PS-CIP]: Concentración inicial de FM, PS y CIP en mg/L.

La Tabla 3.6 indica los valores experimentales obtenidos para los ensayos con la propuesta de la fracción magnética reducida, su prueba extendida a 120 minutos y para la relación molar 1:4.3 (CIP:PS) en 30 minutos de tiempo de reacción para una [CIP]₀=10 mg/L.

Tabla 3.6. Valores experimentales utilizando FM reducida, para un tiempo de reacción de 120 minutos y para CIP:PS 1:4.3 a 30 minutos.

Variable respuesta	Óptimo Teórico a 60 min [736.4,128.5,36.8]	Óptimo FMr a 120 min [200,128.5,36.8]	CIP:PS 1:4.3 a 30 min [200,34.9,10]
[CIP] _f mg/L	0.31		
(%)	(0.9%)	0.0%	0.0%
%PSR	27.0%	0.0%	21.00 ± 8.08%

Temperatura inicial: Ambiente

Medio: Agua destilada

[FM-PS-CIP]: Concentración inicial de FM, PS y CIP en mg/L.

Los valores reportados muestran el error estándar.

Los resultados obtenidos para las diferentes pruebas realizadas indican que el modelo asociado a la superficie de respuesta del DCC, predice con un 95% de confiabilidad el resultado para las dos variables respuesta; con mayor precisión en cuanto al %PSR residual que para la [CIP]_f; de igual forma, es posible señalar que el comportamiento del



modelo es más eficiente con la reducción propuesta de la dosis inicial de FM, es decir cuando se utilizó una dosis inicial de FM de 200 mg/L, en lugar de una de 736.4 mg/L.

Con el objetivo de ampliar el alcance experimental y discusión de este trabajo las combinaciones, [FM,PS,CIP₀] en mg/L, tanto para la fracción magnética reducida [200,128.5,36.8], como para la relación molar 1:4.3 ciprofloxacino-persulfato [200,34.9,10.0] se ensayaron experimentalmente en pruebas extendidas (120 minutos), de las cuales se muestra los resultados en la Tabla 3.6; la combinación con la FMr degradó 100% de CIP en 90-100 minutos, mientras que para la relación 1:4.3 CIP:PS se alcanzó este porcentaje después de 30 minutos de reacción con el sistema FM-PS-LSS.

De manera independiente, se evaluó el efecto de la reducción progresiva de la dosis inicial de FM utilizando el 50% y 75% de la dosis óptima de 200 mg/L de FM, en ambos casos la degradación de CIP fue incompleta (~98%) en 120 minutos.

Especiación de Fe

La especiación de hierro fue calculada en la condición óptima del sistema para la combinación de la FMr en la prueba extendida a 90 minutos. La Figura 3.7 representa la especiación de Fe²⁺ proveniente de la FM, así como la presencia de Fe³⁺, resultado de la oxidación del ion Fe²⁺ en su interacción con el anión sulfato para la producción del radical sulfato; la suma de las curvas está identificada como Fe total. En t=90 minutos se cuantificó el hierro lixiviado del sistema con un Kit Merck Spectroquant, con el cual existe una variación promedio de 2% con el valor de hierro total calculado con el método de Harvey (Harvey y col. 1955).

La disponibilidad de Fe²⁺ fue en promedio 0.041 mmol/L, con un máximo de 0.051 mmol/L, la Figura 3.7 muestra estos resultados en mg/L, el E.E. de cada curva fue 0.24, 0.15 y 0.33 para Fe²⁺, Fe³⁺ y Fe total, respectivamente. La constante disponibilidad del ion ferroso en el sistema FM-PS-LSS demuestra el potencial de la FM como una fuente alternativa de Fe²⁺ en la activación del PS para la producción del radical sulfato, ya que el suministro de este ion permanece durante el periodo de reacción.

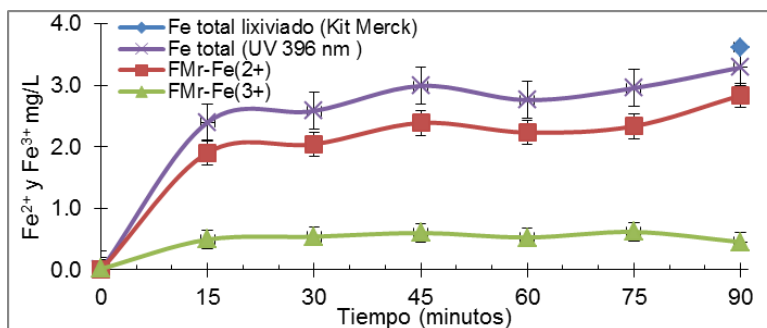


Figura 3.7 Cinética de especiación de Fe²⁺ y de Fe³⁺ de la prueba FMr. Temperatura inicial: Ambiente, Medio: Agua destilada, FM 200 mg/L, PS 128.5 mg/L.



Efecto de la FM, PS y LSS en la degradación de CIP

La evaluación del efecto de cada uno de los componentes del sistema FM-PS-LSS para la degradación de CIP se realizó utilizando la combinación de condiciones experimentales de la FMr, omitiendo la presencia alternadamente de cada uno de los componentes del sistema; en este sentido, tres pruebas experimentales se realizaron por duplicado: 1) Sin luz solar simulada (Sin LSS), 2) Sin persulfato (Sin PS) y, 3) Sin fracción magnética (Sin FM). La Tabla 3.7 resume el resultado de la prueba con la fracción magnética reducida del DCC, las condiciones experimentales de las tres pruebas indicadas, el porcentaje de degradación de CIP y el %PSR correspondientes. En los cuatro experimentos se utilizó la concentración inicial máxima de CIP de 36.8 mg/L.

Tabla 3.7. Combinaciones de las pruebas experimentales Sin LSS, Sin PS y Sin FM.

Combinación	FM (mg/L)	PS (mg/L)	LSS W/m ²	Degradación CIP (%)	PSR (%)
Sin LSS (FM-PS)	200	128.5	---	8.0 ± 0.62	48.5 ± 1.02
Sin PS (FM-LSS)	200	---	400	43.0 ± 1.72	0.0
Sin FM (PS-LSS)	---	128.5	400	98.9 ± 0.14	0.0
FMr (FM-PS-LSS)	200	128.5	400	99.5 ± 0.18	0.0

Tiempo de reacción: 60 minutos
 Temperatura inicial: Ambiente
 Medio: Agua destilada
 Los valores reportados muestran el error estándar
 Concentración inicial de CIP de 36.8 mg/L en las cuatro pruebas

La Figura 3.8 muestra la respuesta experimental del sistema FM-PS-LSS para tres pruebas en las que un componente del sistema no se incorporó alternadamente, Sin LSS, Sin PS y Sin FM, como se indicó. La prueba Sin LSS presentó un porcentaje de degradación de CIP de 7.0% y 48.5% PSR, por lo que la ausencia de luz solar simulada en esta prueba provocó una drástica reducción de la eficiencia de degradación del sistema. La prueba Sin PS degradó 42.7% de CIP, mejor que Sin LSS, pero no suficiente para competir con la combinación de la FMr. La prueba Sin FM alcanzó el 98.9% de degradación en t=60 minutos y 100% en t=100 minutos para la prueba extendida, con 0% PSR en ambos casos.

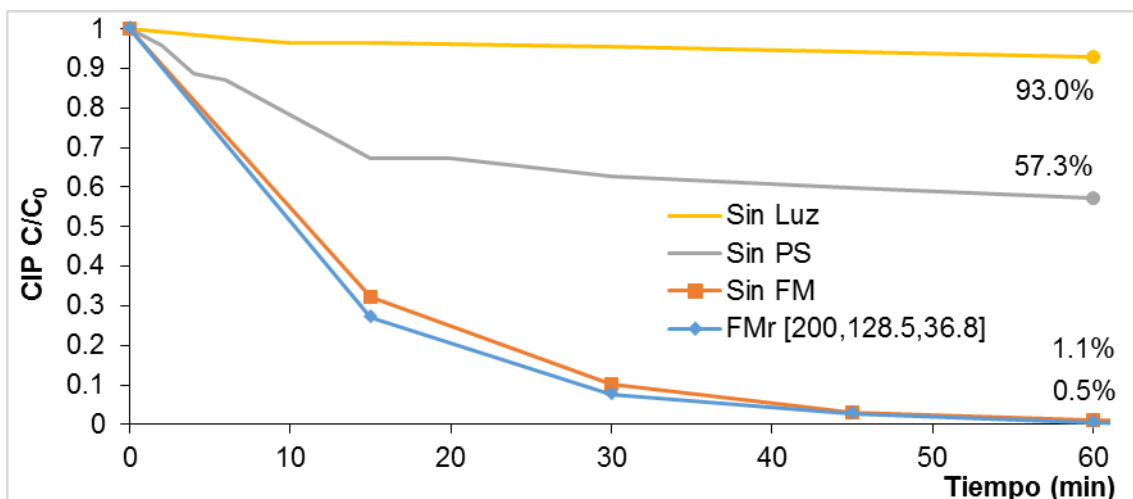


Figura 3.8. Cinética de degradación del CIP utilizando el sistema FM-PS-LSS, Sin LSS, Sin PS y Sin FM. Temperatura inicial: Ambiente, Medio: Agua destilada. El E.E. se muestra en la Tabla 3.7.

Por otra parte, la Figura 3.9 muestra la respuesta experimental obtenida para las pruebas con y sin FM en el sistema utilizando la relación molar 1:4.3 (CIP:PS), con una concentración inicial de 10 mg/L de CIP; la prueba sin FM alcanzó 99.6% de degradación de CIP en 120 minutos, cuando en presencia de la FM, sólo fueron necesarios 30 minutos de reacción para degradar el 100% de CIP.

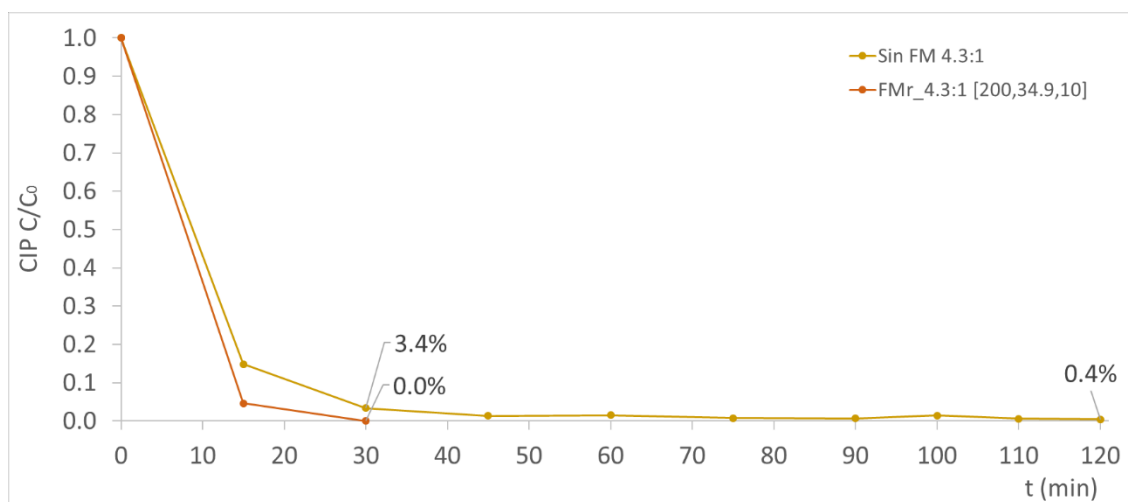


Figura 3.9. Cinética de degradación del CIP utilizando el sistema FM-PS-LSS, con una relación molar 1:4.3 CIP: PS, con y Sin FM. Temperatura inicial: Ambiente, Medio: Agua destilada. Bajo LSS. El E.E. se presenta en la Tabla 3.7.



Capítulo 3. Resultados y discusión

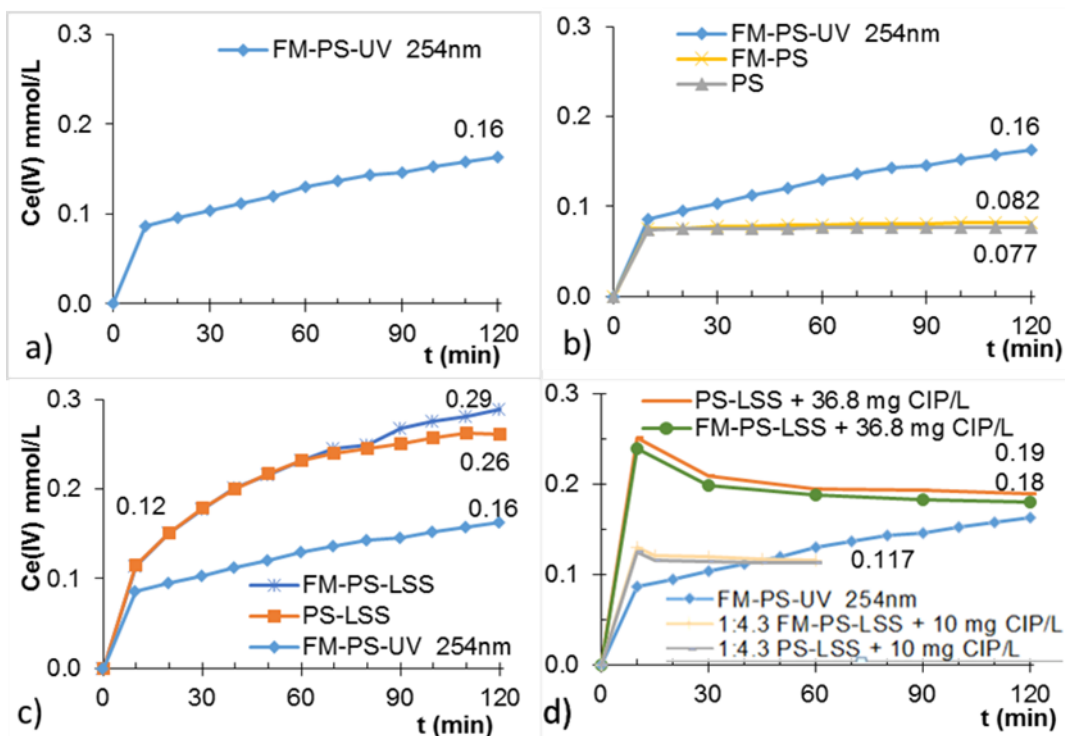
Finalmente, la combinación correspondiente a la fracción magnética reducida FMr [200,128.5,36.8], es decir 200 mg/L de FM, 128.5 mg/L de PS y 36.8 mg/L de CIP, se utilizó para realizar las pruebas experimentales para determinar la cinética de degradación de CIP, de la producción del radical sulfato y del consumo de PS; de igual forma, esta combinación se utilizó experimentalmente para estudiar el reúso de la FM en cinco ciclos continuos de degradación de CIP, así como en el análisis de la toxicidad y en el comportamiento de la mineralización del CIP a través de la medición del Carbono Orgánico Total, asociados a las pruebas de reúso cíclico de la FM. Posteriormente, la combinación de la FMr fue probada experimentalmente sustituyendo esta fuente de Fe^{2+} por la de una sal comercial, sulfato de amonio ferroso hexahidrato $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, para comparar la eficiencia en la degradación de CIP y el %PSR obtenido en cada caso. Los resultados de estos análisis se presentan en las siguientes secciones.

Cinética de producción del radical sulfato

La cinética de producción del radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) se determinó con la expresión matemática del ajuste lineal (Ec. A2.1,) entre la Absorbancia y la concentración de Ce(IV) en mmol/L. En el Anexo 2, también se muestran las gráficas del barrido espectrofotométrico de las dos pruebas de producción del radical sulfato bajo luz UV y bajo LSS (Figura A2 2 y Figura A2 3), respectivamente. Estas figuras sirvieron como base para establecer la longitud de onda (297 nm) en la cual determinar la absorbancia del Ce(IV); la determinación a esta longitud de onda, es la adaptación realizada respecto del método de referencia, que indicaba determinar la absorbancia en 320 nm. La diferencia puede estar relacionada con el tipo de equipo utilizado, así como la calidad y tiempo de vida del espectrofotómetro.

La Figura 3.10 presenta el comportamiento de las diferentes pruebas de cuantificación del radical sulfato mediante el registro de Ce(IV): a) Control o blanco FM-PS-UV 254nm, incluido en todos los gráficos; b) Control y pruebas en oscuridad: PS y FM-PS; c) Control y pruebas bajo LSS: FM-LSS y PS-LSS y, d) Control y pruebas bajo LSS en un reactor raceway 1000 mL: PS-LSS+36.8 mg CIP/L, FM-PS-LSS+36.8 mg CIP/L, 1:4.3 PS-LSS+10 mg CIP/L, 1:4.3 FM-PS-LSS+10 mg CIP/L. El E.E., la concentración inicial de FM, PS y CIP de estas pruebas se muestran en la Tabla 3.8.

Por otra parte, en el Anexo 6 se presenta una aproximación del flujo fotónico (q) que recibe el sistema, tanto para la lámpara de Xenón con $q_x=2.01 \times 10^{19}$ fotones por segundo, como para la lámpara UV con $q_{uv}=1.02 \times 10^{19}$ fotones por segundo. El flujo fotónico es una aproximación de la energía que recibe el sistema, por lo que un mayor flujo fotónico puede asociarse con la mayor producción de radical sulfato bajo la LSS Figura 3.10. Adicionalmente, con el análisis conjunto de los resultados de especiación de Fe (Figura 3.7) y la producción del radical sulfato en los intervalos de tiempo correspondientes, fue posible determinar que existe una correlación lineal de 0.99 entre la producción del radical sulfato y la disponibilidad de Fe^{2+} en el sistema.



Prueba	Inserto			Irradiación
FM-PS-LSS	--	--	c	Xenón
PS-LSS	--	--	c	Xenón
PS-LSS + 36.8 mg CIP/L	--	--	--	d
FM-PS-LSS + 36.8 mg CIP/L	--	--	--	d
FM-PS-UV 254nm	a	b	c	UV
1:4.3 FM-PS-LSS + 10 mg CIP/L	--	--	--	d
1:4.3 PS-LSS + 10 mg CIP/L	--	--	--	d
FM-PS	--	b	--	---
PS	--	b	--	---

Figura 3.10 Cinéticas de producción del radical sulfato de las pruebas bajo luz UV y LSS.

La Figura 3.11 muestra un compilado de las diferentes pruebas de determinación del radical sulfato, en la cual es claro que las pruebas bajo LSS superan la producción de esta especie química a la de las pruebas bajo luz UV y en la oscuridad; este resultado probablemente sería atribuible al tipo de fotones que participan en la activación del PS, ya que la luz UV contiene fotones exclusivamente de longitud de onda corta; en contraste, la luz solar contiene tanto los fotones de longitud de onda corta correspondientes al rango ultravioleta y visible del espectro, así como los fotones de longitud de onda larga correspondientes al infrarrojo y la región visible del espectro (Fang y col. 2019). La Tabla 3.8 presenta un resumen de estos resultados.

En la Figura 3.11, también se observa que en las pruebas con presencia del contaminante, la cinética de producción del radical sulfato es congruente con las otras pruebas sin el antibiótico, ya que es durante los primeros 10 minutos de reacción, cuando



se presenta la mayor producción del radical sulfato; sin embargo, al estar presente el contaminante, el consumo del radical por el mismo antibiótico provoca la disminución del radical, en contraste con el resto de las pruebas, donde aumenta la concentración del radical sulfato debido a que éste no es consumido en alguna reacción como la degradación del CIP.

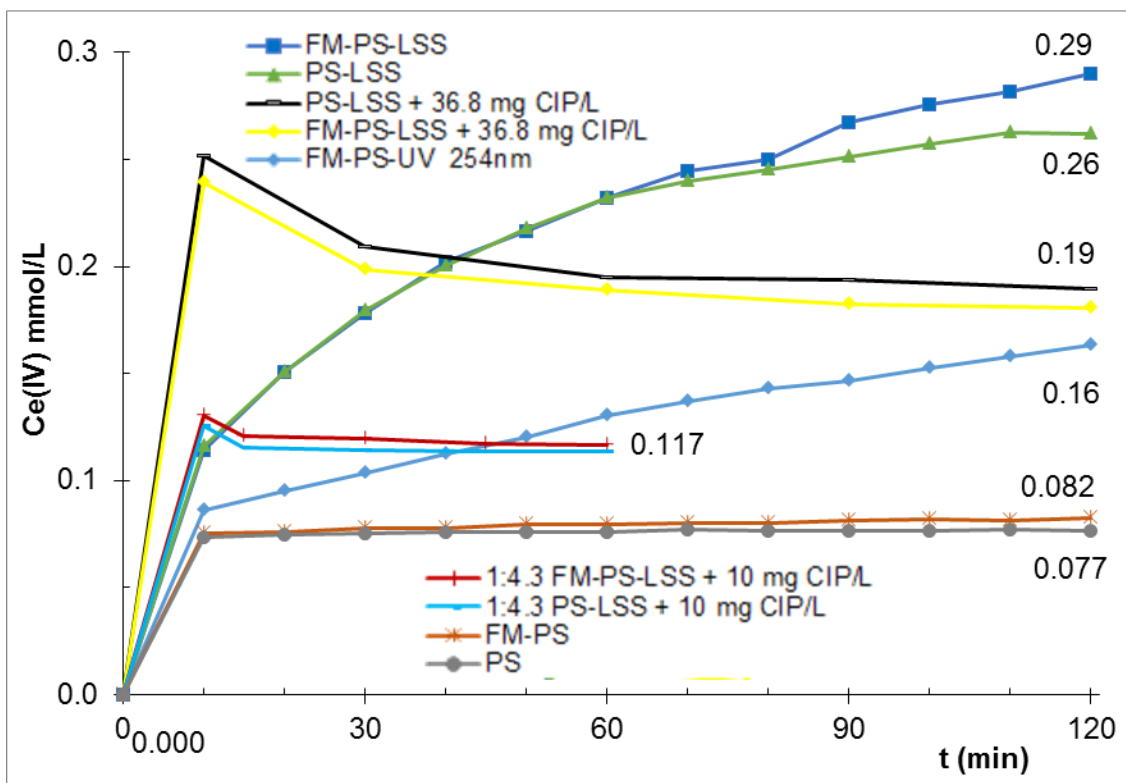


Figura 3.11 Cinéticas de producción del radical sulfato por diversos sistemas, bajo luz UV y bajo LSS. El E.E., la concentración inicial de FM, PS y CIP se muestran en la Tabla 3.8, Temperatura inicial: Ambiente, Medio: Agua destilada.

La Tabla 3.8 contiene el resumen de los resultados y las condiciones experimentales utilizadas en las pruebas de determinación de la producción del radical sulfato bajo luz UV a 254 nm como control, y bajo luz solar simulada con una lámpara de xenón a 400 W/m² en la condición óptima del DCC, así como las combinaciones ensayadas del sistema FM-PS-LSS y del control de referencia FM-PS-UV. Las pruebas que contienen CIP en la etiqueta fueron realizadas en un reactor tipo raceway, las restantes en vaso de precipitado como se indica en la metodología (Capítulo 2); en todas las pruebas se utilizaron soluciones de Ce(III) 5 mmol/L y PS 3 mmol/L, en los casos que aplicó se utilizó una dosis inicial de FM 200 mg/L y la concentración indicada de CIP en la Tabla 3.8.



Capítulo 3. Resultados y discusión

Tabla 3.8. Condiciones experimentales y producción del radical sulfato en diferentes pruebas realizadas bajo luz UV y luz solar simulada.

#	Prueba	Fuente de irradiación	SO ₄ ^{•-} (mmol/L)
1	FM-PS-LSS	Xenón	0.290 ± 0.007
2	PS-LSS	Xenón	0.260 ± 0.001
3	PS-LSS + 36.8 mg CIP/L	Xenón	0.250 ± 0.007
4	FM-PS-LSS + 36.8 mg CIP/L	Xenón	0.240 ± 0.090
5	FM-PS-UV 254nm	UV	0.160 ± 0.003
6	1:4.3 FM-PS-LSS + 10 mg CIP/L	Xenón	0.131 ± 0.001
7	1:4.3 PS-LSS + 10 mg CIP/L	Xenón	0.126 ± 0.004
8	FM-PS	---	0.090 ± 0.001
9	PS	---	0.070 ± 0.0003

El tiempo de reacción fue de 120 minutos, excepto las pruebas 6 y 7 que fueron realizadas en 60 minutos.

Temperatura inicial: Ambiente

Medio: Agua destilada

[FM-PS-CIP]= [200, 128.5, 36.8] en mg/L, concentración inicial de FM, PS y CIP en mg/L, donde aplica.

Los valores reportados muestran el error estándar.

Luz UV a 254 nm

Luz solar simulada con lámpara de Xenón a 400 W/m²

Los resultados experimentales de la producción del radical sulfato bajo luz UV y bajo LSS en la condición óptima del DCC coinciden con lo reportado por Wang y col. (2018) para el ensayo bajo luz ultravioleta (prueba 5 de la Tabla 3.8), así como para los controles realizados en oscuridad (pruebas 8 y 9 de la Tabla 3.8); sin embargo, para las pruebas bajo LSS (prueba 1 a 4 de la Tabla 3.8) los resultados superan lo obtenido bajo luz UV, contrario a lo reportado por Wang y col. (2018); esto debido, posiblemente, a que en el experimento de referencia no estuvo presente el ion Fe²⁺, por lo que puede tratarse de la sinergia entre el efecto de la fuente de luz y ion Fe²⁺ en la activación del PS para la producción del radical sulfato.

La relación molar CIP:PS 1:4.3, redujo aproximadamente cinco veces la proporción entre el CIP y PS reportada entre 1:20 y 1:250 por diversos autores (Matzek y Carter 2016; Song y col. 2018). La producción de SO₄^{•-}, en la relación CIP:PS 1:4.3 en el experimento con FM superó a la correspondiente sin FM, mientras que para las pruebas 6 y 7 de la Tabla 3.8 fue inverso el comportamiento, es decir, para el experimento con CIP=36.8 mg/L la prueba sin FM produjo menor cantidad de radical sulfato que el experimento con FM, el cual produjo la mayor cantidad de este radical.

Considerando como referencia la producción del radical SO₄^{•-} de la prueba 5 de la Tabla 3.8, es decir bajo luz UV, entonces 0.16 mmol/L de SO₄^{•-} representa el 100% para el sistema FM-PS-UV, así, los resultados de las otras pruebas fueron comparados con este valor; por lo que, la producción del radical sulfato de la prueba 1 bajo LSS representa 1.81 veces más la producción de referencia, mientras que en el extremo inferior, la prueba en oscuridad sólo con PS produjo el 44% respecto del valor base. Por otra parte, las pruebas



ensayadas en el reactor tipo raceway con el sistema FM-PS-LSS y el contaminante presente (CIP) produjeron en promedio un 1.53 veces más de lo obtenido bajo luz UV. El análisis de estos resultados permite indicar que existe un efecto sinérgico entre la FM y la LSS en la activación del PS para la producción del radical sulfato en una mayor cantidad, que la obtenida de manera individual por estos componentes del sistema; asimismo, permitió identificar que existe un mayor efecto de la LSS en la producción del radical sulfato, respecto de la FM.

Cinética de degradación de CIP y de consumo de PS

La cinética experimental del sistema FM-PS-LSS para la degradación de CIP se muestra en la Figura 3.12. La curva FMr representa las condiciones óptimas del DCC con la FM reducida a 200 mg/L; mientras que la relación molar CIP:PS 1:4.3, propuesta en este trabajo, fue evaluada con una $[CIP]_0=10$ mg/L y funciona para cualquier concentración dentro del intervalo definido en el DCC.

La curva FMr de la Figura 3.12, es decir FM=200, PS=128.5 y $[CIP]_0=36.8$ en mg/L, representa el comportamiento característico de una reacción de primer orden, la cual puede aproximarse por la expresión cinética de Langmuir–Hinshelwood (L-H) (Kumar y col. 2008). Por lo que la constante (k) de la velocidad de reacción fue calculada mediante la integración de la ecuación tipo L-H.

Para los datos experimentales de la prueba FMr se utilizó la forma lineal de la ecuación L-H para obtener el valor de la constante aparente de reacción (k), mediante un ajuste lineal; la Figura 3.13 contiene ambas representaciones.

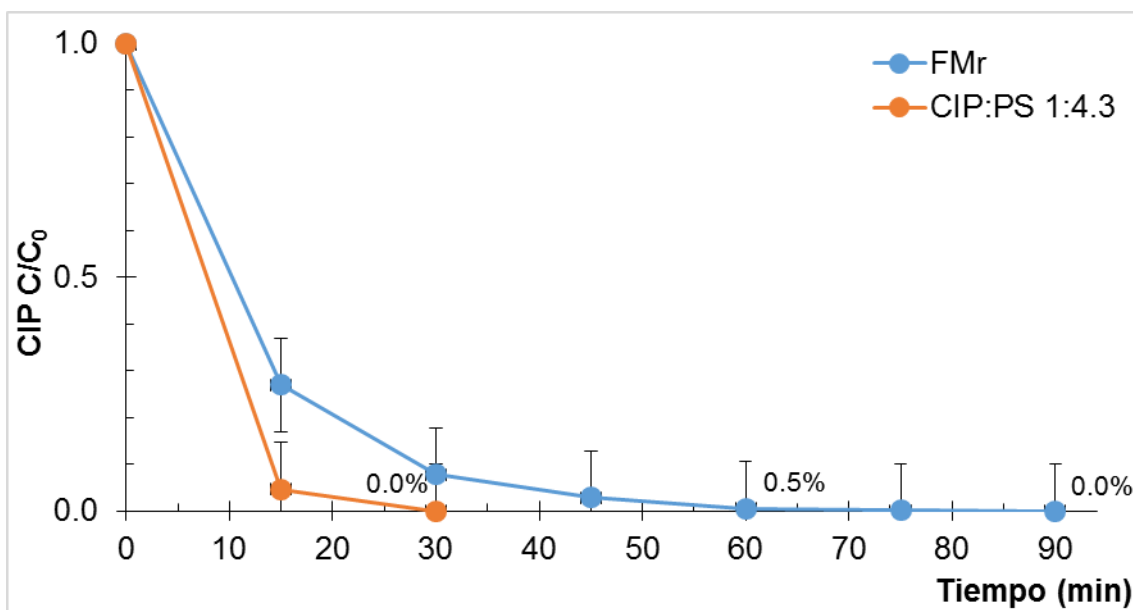


Figura 3.12. Cinética de degradación del CIP utilizando el sistema con FMr [200, 128.5, 36.8] y la relación molar CIP:PS 1:4.3. [200, 34.95, 10], mg/L de FM, PS y CIP, respectivamente. Temperatura inicial: Ambiente. Medio: Agua destilada. Las barras indican el E.E. Bajo LSS.

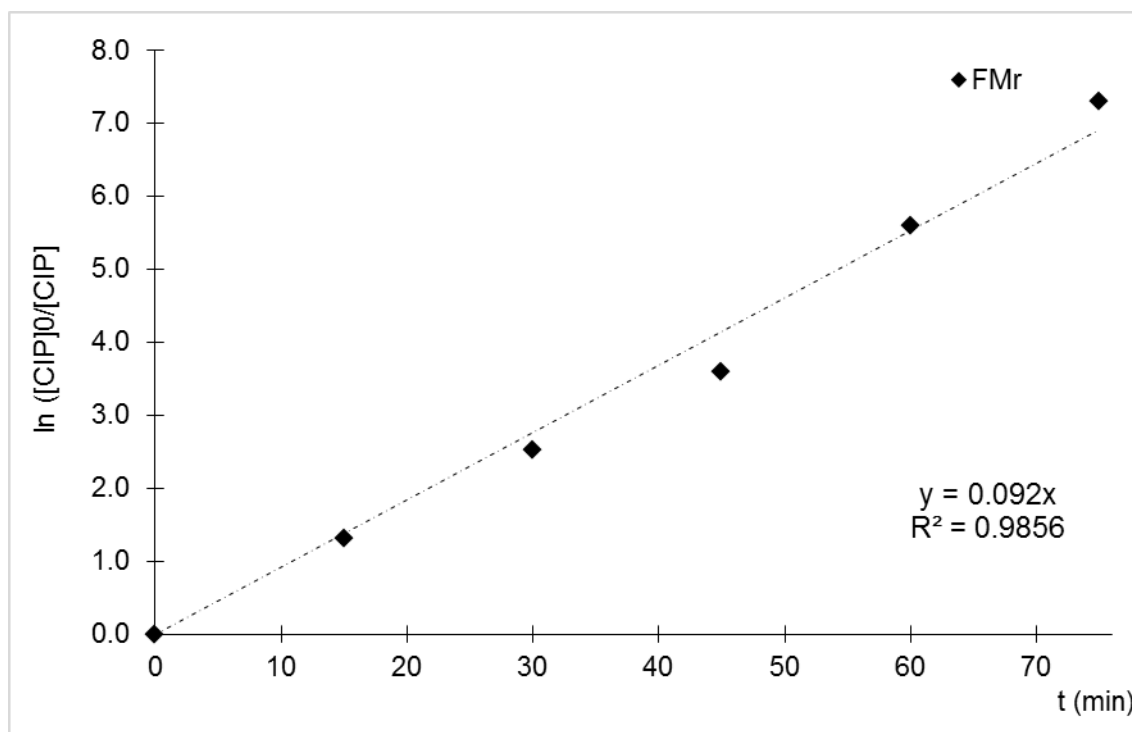


Figura 3.13. Ajuste lineal de $\ln([CIP]_0/[CIP])$ vs. el tiempo de reacción de la degradación de CIP utilizando las condiciones experimentales de la FMr.

El ajuste lineal, con coeficiente $R^2=0.9856$, tiene la forma de la Ec. 1.31 y el tiempo de vida media la de la Ec. 1.32 (Sección 1.4.5); la interpretación de la Ec. 1.33 mediante los valores de la ecuación de ajuste lineal (Figura 3.13), indica que la constante de la velocidad de reacción $k_{CIP}=0.092 \text{ min}^{-1}$ ($R^2= 0.9856$) para FMr, y para la relación molar CIP:PS 1:4.3 fue $k_{CIP2}=0.206 \text{ min}^{-1}$ ($R^2= 0.9707$), con un tiempo de vida media de 7.5 y 3.3 minutos (Ec. 1.32), respectivamente; valores mayores a otras constantes de reacción k_{CIP} en el intervalo 0.004 a 0.068 min^{-1} para concentraciones entre 1 y 25 mg/L de CIP tratado con diversas fuentes de hierro como ferrioxalato, citrato y nitrato de hierro con H_2O_2 (De Lima Perini y col. 2013); un mayor valor de la constante cinética de la degradación de CIP puede interpretarse como una ventaja del sistema FM-PS-LSS sobre otros procesos con constantes de menor valor.

3.3.1.1 Cinética de consumo de PS

Los datos de la cinética de consumo de persulfato se ajustaron a una reacción de pseudo primer orden; este resultado se obtuvo mediante un ajuste lineal de la ecuación general para un orden de reacción $n \neq 1$ (Ec. 1.33).

La Ec. 1.34 se utilizó para maximizar el coeficiente “r” asociado al error del método de ajuste, utilizando la herramienta Solver, del paquete computacional Excel, para calcular el



orden de reacción considerando el mejor resultado como el máximo valor de “r”, esto significa que, la herramienta Solver calcula la solución numérica del modelo indicado (Ec. 1.33) sujeto a maximizar el valor del coeficiente “r” del método numérico (Ec. 1.34), es decir, busca el mejor ajuste posible. Con lo que se obtuvo el valor de $k_{PS}=0.006 \text{ min}^{-1}$ con $R^2= 0.98$ de acuerdo con el tratamiento estadístico de los datos experimentales. Este resultado de consumo de oxidantes es consistente con los datos obtenidos para la producción del radical sulfato en los primeros 10 minutos de reacción, ya que durante este periodo fueron detectados los valores más altos y rápidos de la producción del radical sulfato asociada al consumo del PS.

3.4 Reúso cíclico de la FM como fuente alternativa de Fe^{2+}

El reúso cíclico de la FM en el sistema FM-PS-LSS para la degradación de CIP fue analizado a través de cinco ciclos de 120 minutos de reutilización continua. La FM no fue regenerada en forma alguna entre cada ciclo. La Figura 3.14 representa la cinética de los cinco ciclos de reúso de la FM, donde es posible observar que, en general, el comportamiento fue similar para los cinco ciclos; el 100% de la degradación de CIP se alcanzó entre los 90 y 110 minutos en los cinco ciclos de reúso. Este resultado indica que la capacidad de la FM para proveer de Fe^{2+} al sistema permaneció activa y en el mismo nivel de eficacia, lo que permitió alcanzar el 100% de degradación de CIP en los cinco ciclos.

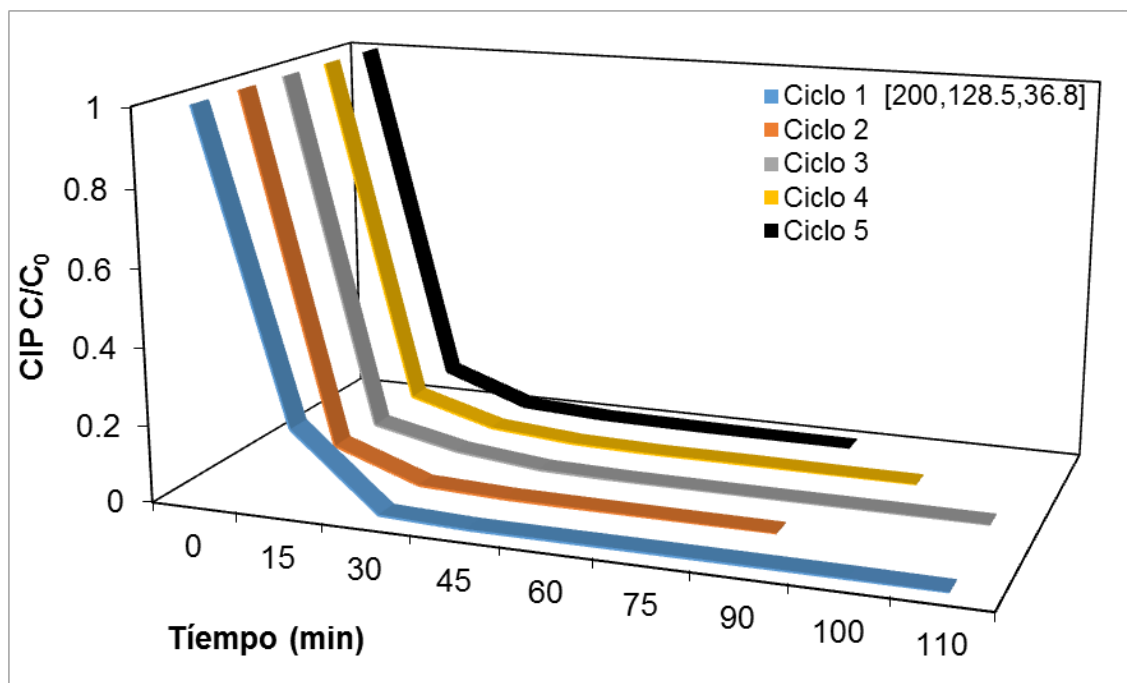


Figura 3.14. Cinéticas del reúso cíclico de la FM en el sistema FM-PS-LSS. FMr [200, 128.5, 36.8], Temperatura inicial: Ambiente. Medio: Agua destilada y E.E. máximo de 2.36%.



La recuperación de la FM al término de los cinco ciclos de reúso fue de 92.5%, es decir, 185 mg de FM fueron recuperados de los 200 mg situados al principio del primer ciclo; lo cual significa otra ventaja importante que ofrece este material como fuente alternativa de Fe^{2+} . Lo anterior debido a que, considerando en conjunto esta reducción y el porcentaje de FM pérdida cada cinco ciclos de reúso, en teoría, sería posible reutilizar 16 ciclos la FM y lograr hasta un 98% de eficiencia en la degradación del antibiótico. En este sentido, sería importante ampliar el estudio del reúso cíclico de la FM para su máximo aprovechamiento.

Cinética de mineralización del ciprofloxacino en las pruebas de reúso cíclico

La determinación del Carbono Orgánico Total (COT) fue evaluada entre el segundo y tercer ciclo de reúso de la FM en el proceso de degradación de CIP y su promedio comparado con el COT teórico de una muestra de CIP de 36.8 mg/L; la Figura 3.15 representa el cambio promedio en el COT evaluado entre 0 y 120 minutos de reacción.

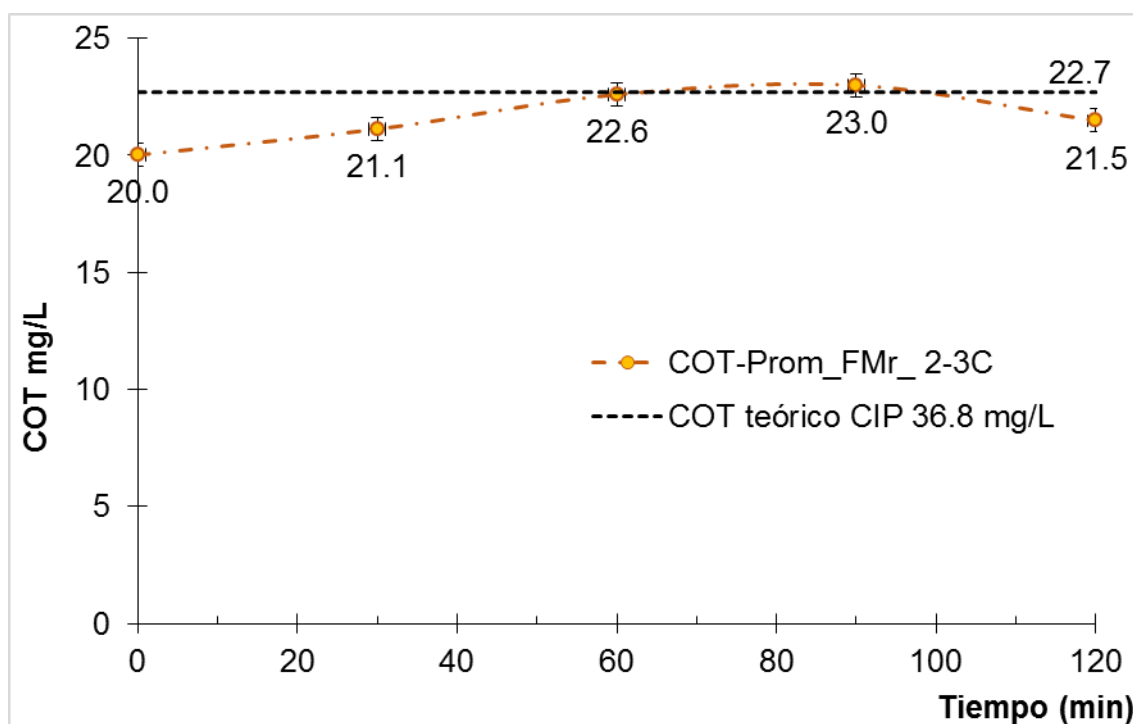


Figura 3.15. Cinéticas del COT para dos y tres ciclos de reúso de la FM, su promedio y el COT teórico de una muestra de [FM,PS,CIP]= [200, 128.5, 36.8] en mg/L, Temperatura inicial: Ambiente. Medio: Agua destilada y E.E.=0.5 mg/L COT.

La variación en los valores obtenidos de COT puede asociarse a la preparación y conservación de cada muestra, así como a la respuesta del equipo de laboratorio.



De acuerdo con los resultados experimentales en la determinación del COT, el sistema FM-PS-LSS no consigue mineralizar el CIP, ya que el COT prácticamente fue constante durante el tiempo de reacción, lo que podría significar la necesidad de un tratamiento posterior para mineralizar los productos de degradación de CIP derivados de este sistema o el estudio del comportamiento de tales productos en el medio acuoso.

Toxicidad final del efluente de las pruebas de degradación

La toxicidad, asociada tanto a la concentración inicial de CIP (36.8 mg/L) como a los diversos efluentes de cada ciclo de reúso de la FM en el proceso de degradación de CIP, fue evaluada para analizar el cambio del valor de este parámetro entre el afluente y el efluente del sistema FM-PS-LSS. La Figura 3.16 muestra la toxicidad del afluente (CIP=36.8 mg/L) con un error estándar de 1.3%, el promedio del efluente de cada ciclo de reúso de la FM (E.E. 2.56%), así como del efluente de las pruebas sin FM (E.E. 4.0%). En el Anexo 3, se presenta el protocolo utilizado en la determinación de la toxicidad.

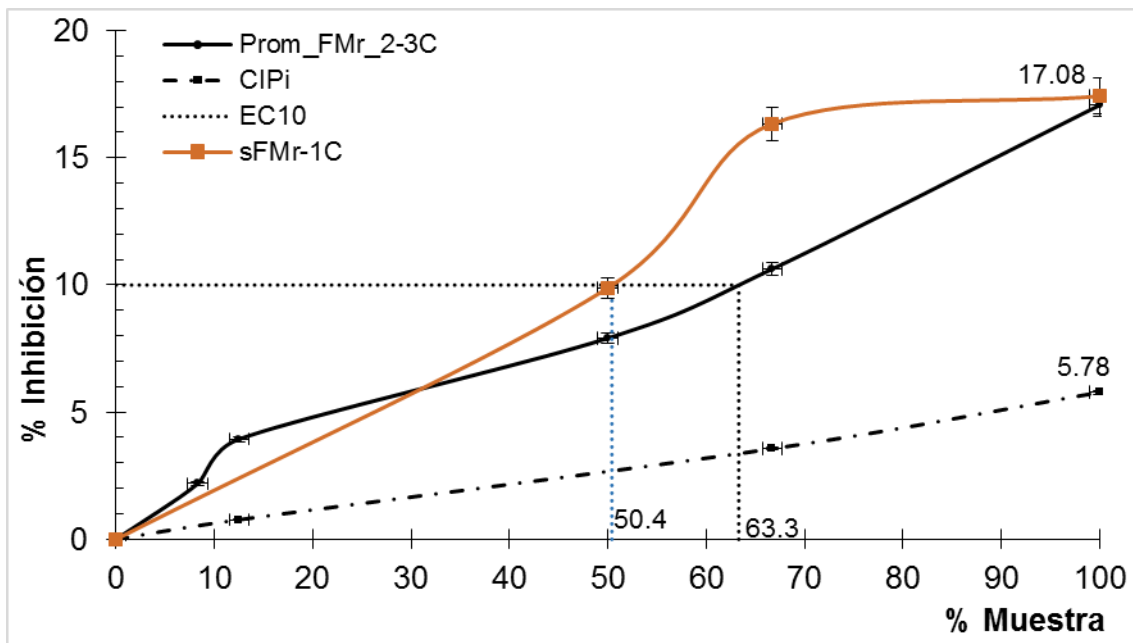


Figura 3.16. Toxicidad del afluente (CIP=36.8 mg/L), promedio del efluente de cada ciclo de reúso de las pruebas con [FM,PS,CIP]= [200, 128.5, 36.8] en mg/L y sin FM, donde aplica. Temperatura inicial: Ambiente. Medio: Agua destilada.

El efluente del sistema presentó una toxicidad dos veces mayor que el afluente de concentración inicial de 36.8 mg/L de CIP; en promedio, la mayor toxicidad alcanzada para todos los efluentes fue de 17.08%; en contraste, el efluente sin FM alcanzó una EC₁₀ con el 50.4% de concentración de la muestra, es decir, logró inhibir el 10% de la bacteria *Vibrio fischeri* con una concentración del contaminante ~13% menor que la prueba que se utiliza al fracción magnética. Esto indica que los productos de degradación asociados a



Capítulo 3. Resultados y discusión

los efluentes de las pruebas sin FM presentaron una toxicidad 13% mayor que la toxicidad correspondiente a los de las pruebas con FM.

Ninguna de las pruebas rebasó el nivel de toxicidad EC_{20} ; es decir, que tanto el afluente contaminado con CIP como el efluente de cada tratamiento inhibieron menos del 20% de la población de la bacteria utilizada.

Relación DBO_5/DQO de afluentes y efluentes del sistema FM-PS-LSS

La demanda química de oxígeno (DQO) fue de 44 mg O_2/L para la solución inicial de CIP del límite superior del DCC, mientras que el valor del COT experimental y teórico fue de 22.6 mg C/L para ambos casos; el resultado experimental de la prueba tradicional de DBO_5 no fue concluyente, ya que no presentó cambios en los cinco días de experimentación. Lo anterior es posible explicar debido a la toxicidad asociada a la muestra del afluente con el antibiótico y a la de los efluentes del sistema FM-PS-LSS con los productos de degradación de CIP o incluso, a las condiciones del equipo utilizado; el cual presentó una desviación del 30% en la calibración con un estándar de esta prueba; sin embargo fue posible aproximar la relación DBO_5/DQO y otras relaciones de interés, con base en la determinación espectrofotométrica de la DBO_5 realizada en este trabajo.

Primero se calculó el valor R_{COT} con una iteración numérica, con la función Solver de Excel, de la aproximación experimental del valor de la DBO_5 , para satisfacer la relación entre los valores experimentales para el COT y la DQO determinados con métodos tradicionales; es decir, existe un valor $R_{COT}=1.2$ que cumple con la relación DBO/COT de la Tabla 3.9, que a su vez determina $R_{DQO}\approx 0.62$ y reproduce con el 100% de precisión el valor experimental de $DQO=44.0$ mg O_2/L .

La Tabla 3.9 resume los valores promedio experimentales para el COT y DBO_5 de cinco ciclos de reúso continuo de la FM en el sistema FM-PS-LSS, así como los valores calculados numéricamente para la DQO y, los correspondientes a las relaciones DBO_5/DQO y $BCOT/COT$ propuestas en la metodología de este trabajo (Capítulo 2).

Tabla 3.9. Promedio experimental de COT y DBO_5 , valor calculado de DQO, DBO_5/DQO y $BCOT/COT$.

t (min)	DBO_5 mg O_2/L	COT mg C/L	DQO mg O_2/L	DBO_5/DQO	$BCOT/COT$
0	24.02	20.02	38.97	0.6	0.87
30	25.35	21.12	41.12	0.6	0.92
60	27.12	22.60	44.00	0.6	0.98
90	27.60	23.00	44.77	0.6	1.00
120	25.78	21.49	41.83	0.6	0.93
E.E.	0.64	0.53	1.04	0.00	0.02

Temperatura inicial: Ambiente
Medio: Agua destilada
[FM-PS-CIP]= [200, 128.5, 36.8] concentración inicial en mg/L.
E.E.: Error estándar.

Capítulo 3. Resultados y discusión

En este caso, los valores de COT son similares al valor teórico de 22.7 mg C/L obtenido para la muestra inicial de CIP utilizada en estas pruebas; de igual forma, la variación puede asociarse a la preparación y conservación de cada muestra.

La Figura 3.17 muestra la cinética de las relaciones DBO_5/DQO y $BCOT/COT$, la primera fue constante en 0.6 mientras la segunda varió entre 0.87 y 1.0, lo cual indica la presencia de compuestos altamente biodegradables (Amat y col. 2009). Por ejemplo, la relación DBO_5/DQO para un agua hospitalaria real reportada fue de 0.15 (Penagos y col. 2012), así como para otros casos con valores entre 0.23 y 0.76 (Ramos Alvariño, 2008), a su vez, las aguas residuales de la industria farmacéutica pueden presentar gran variabilidad en cuanto a caudal y composición del efluente; lo cual indica, que existe un amplio espectro del tipo de agua residual a tratar y que cada caso deberá tratarse de manera específica.

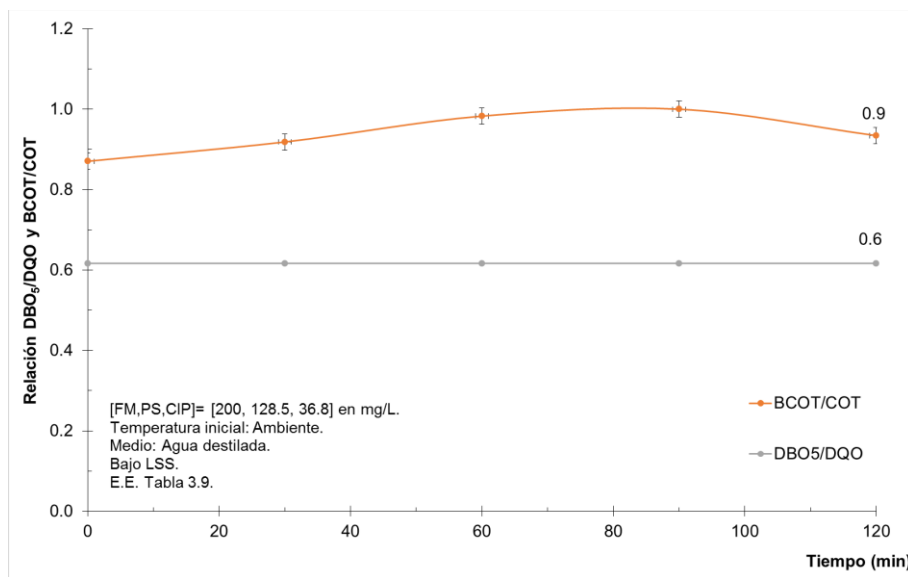


Figura 3.17. Cinética de la relación DBO_5/DQO y $BCOT/COT$ para cinco ciclos de reúso de la FM en el sistema FM-PS-LSS para la degradación de CIP.

Si bien ambas relaciones, DBO_5/DQO y $BCOT/COT$, indican un alto nivel de biodegradación, la diferencia entre éstas es una señal sobre los supuestos técnicos (equipo PASTEL UVILINE) y los numéricos (cálculo de R_{COT} y R_{DQO}) utilizados para calcular tales relaciones. Por esta razón es necesario profundizar más en la determinación de la relación DBO_5/DQO para este tipo de procesos, donde la toxicidad del afluente, así como la asociada a los productos de transformación y al comportamiento de los mismos en la fase acuosa pueden modificar las respuestas estudiadas.



Caracterización post-tratamiento de la FM

La identificación de las fases cristalinas de la FM, posterior a su reúso en cinco ciclos de 120 minutos cada uno en el sistema, se realizó para identificar los cambios ocurridos después de aplicar este material en el sistema de tratamiento. La Figura 3.18 muestra el difractograma del análisis comparativo previo y posterior al tratamiento (FM-PT) de oxidación avanzada para la degradación de CIP.

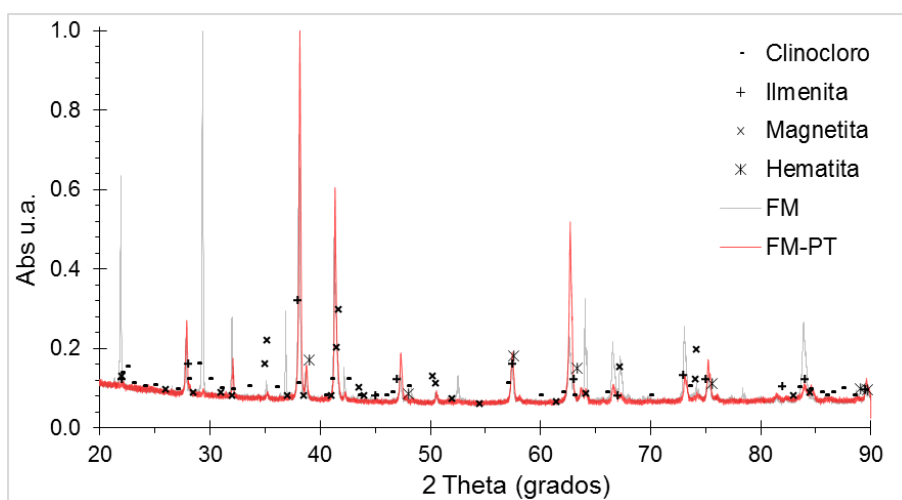


Figura 3.18. Análisis comparativo con DRX para la FM previo y posterior a cinco ciclos de reúso (FM-PT). Las fases mineralógicas son: (-) Clinocloro, (+) Ilmenita, (x) Magnetita y (*) Hematita.

La comparación del análisis DRX para la muestra post-tratamiento (FM-PT), respecto al material inicial, indica una reducción significativa del filosilicato, incluso su posible destrucción. En efecto, en el difractograma sólo se observan algunos de los picos representativos de las fases identificadas antes del tratamiento y, a la hematita (Fe_2O_3) que aparece como un producto de oxidación de la FM, posterior a su exposición al ambiente, en este caso en el sistema FM-PS-LSS. (Tabla 3.10).

Tabla 3.10. Resultados de la caracterización FM de la MT posterior a las pruebas de reúso.

Muestra	Clave	Fase	PDF ICSD	Semicuantitativo (% peso)
Fracción magnética	FM	Óxido de Fe y Ti: $Fe^{(+2)}TiO_3$	98 016 4814	46
		Magnetita ($Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$)	98	35
		Hematita ($Fe^{3+}_2O_3$)	98 004 3465	9
		Posible presencia de Clorita	01 080 1119	10

El resultado del análisis MEB de la FM-PT se presenta en la Figura 3.19, con este análisis se buscaba observar posibles cambios en la FM derivado de su aplicación, y en su caso, evaluar si existe una correlación con el comportamiento de la FM en el sistema. Sin embargo, este no fue el caso. Sin embargo, fue posible observar en estas imágenes las marcas de fracturas mecánicas en la superficie material, así como las ocasionadas por la erosión de material debido a su exposición a un ambiente ácido (pH=3); el EDS, al igual que DRX, muestra que el Fe, Ti, y O fueron los principales componentes de la fracción magnética de la mena de titanio posterior a su uso en el sistema FM-PSS-LSS.

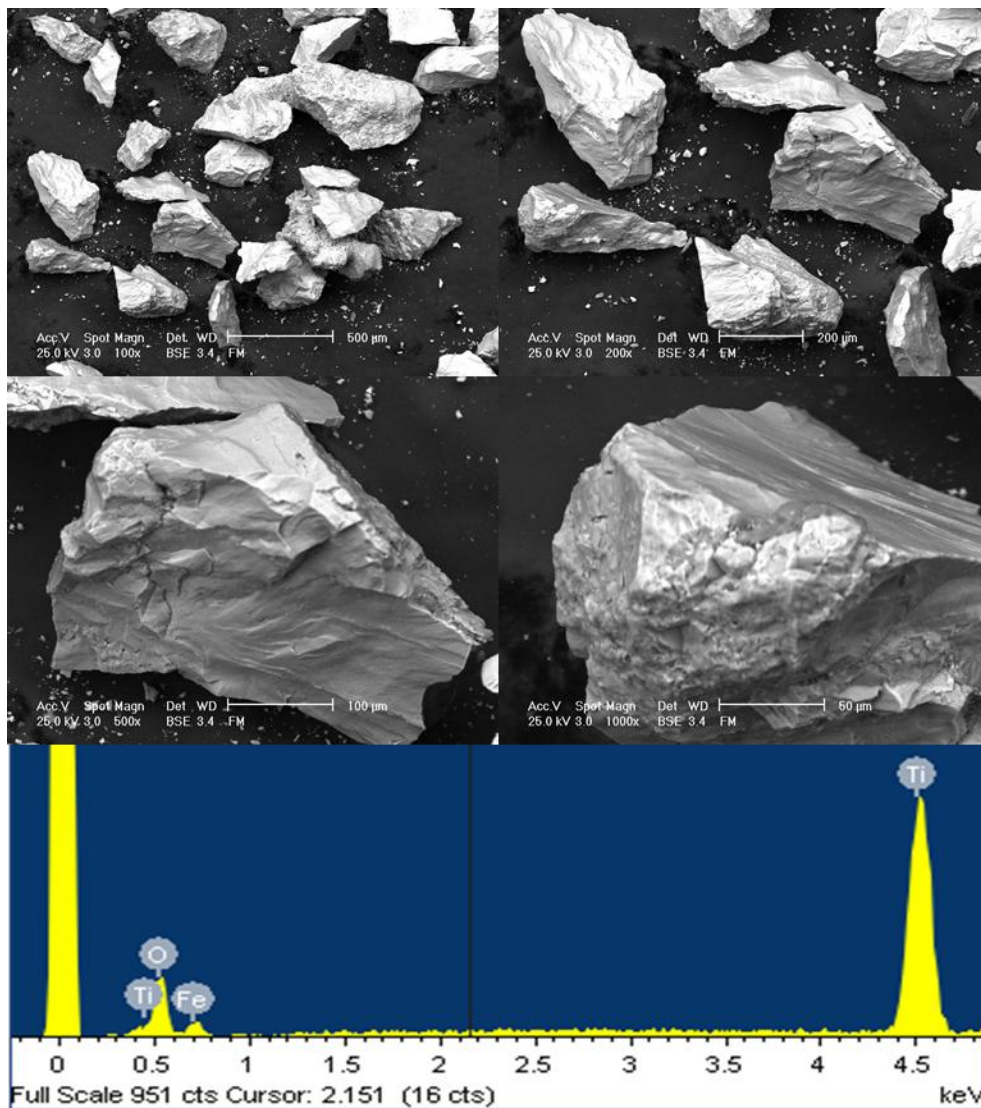


Figura 3.19. Morfología de la FM-PT con MEB y un espectro obtenido con EDS.



3.5 Degradación de CIP en agua residual real y simulada

La Tabla 3.11 muestra los valores promedio de la caracterización del agua residual simulada (ARS) y del agua residual real (ARR) utilizada en las pruebas de degradación de CIP en la condición óptima del sistema FM-PS-LSS.

Tabla 3.11. Caracterización fisicoquímica del agua residual real y simulada.

Parámetro	ARR			ARS	Notas
	Reactor (R)	Clarificador (C)	Efluente (E)		
pH	6.9	7.3	7.1	7.9	Filtrado
	N. C. ^a	7.4	7.0	7.9	S/Filtrar
Conductividad (µS/cm)	934	798	764	297	Filtrado
	N. C.	846	786	298	S/Filtrar
Color verdadero	70	50	50	0.0	Filtrado
Color aparente	500	60	60	20	S/Filtrar
Turbiedad (UTN)	22	0.0 ^b	0.0 ^b	0.0 ^b	Filtrado
	385	0.8	1.7	1.7	S/Filtrar
Sólidos totales (mg/L)	1809	550	564	N. C.	---
Sólidos suspendidos (mg/L)	532	523	547	N. C.	---
Sólidos disueltos (mg/L)	1277	27	17.0	N. C.	---
Sólidos sedimentables (ml/L)	200	0.0	0.0	0.0	---
DQO	301	22	18.0	50	---
DBO ₅	550	0.0	3.0	25.0	---
COT mg/L	4.9	2.5	21.2	16.6	---
Fluoruro mg/L	0.2	0.2	0.2	0.1	---
Cloruro mg/L	50	56	52	7.6	---
Nitrato mg/L	111	265	350	53	---
Sulfato mg/L	2.6	2.6	2.6	2.6	---

^a N. C.: No cuantificado.

^b El equipo utilizado no detectó valor para la turbiedad de estas muestras.

Temperatura inicial: Ambiente

Medio: Agua residual real (ARR) y agua destilada para la muestra ARS.

Filtrado con membrana 0.45 µm MF-Millipore™

El ARS y el ARR presentaron algunas características que permiten inferir similitudes entre las mismas; los valores de pH, turbiedad sin filtrar, COT entre la muestra del Efluente y la de ARS, así como la misma cantidad de sulfatos en las cuatro muestras. La concentración de sólidos en la muestra de ARS no fue posible cuantificarla con la técnica utilizada, debido a la baja concentración de los mismos.

De acuerdo con estos resultados se seleccionó la muestra de agua residual real tratada, del efluente del clarificador (ARR_C) del tratamiento secundario de la PTAR, para realizar las pruebas de degradación de CIP; lo anterior, debido al bajo contenido de sólidos



sedimentables (Tabla 3.11) y al interés por evaluar el sistema FM-PS-LSS previo al proceso terciario de desinfección con cloro, ya que éste supone un proceso de oxidación, lo que podría interferir con el proceso de oxidación avanzada que ofrece el persulfato activado.

La Figura 3.20 representa el comportamiento del sistema FM-PS-LSS para la degradación de CIP utilizando las muestras de ARS y ARR_C caracterizadas (Tabla 3.11); la Figura 3.20 representa la cinética del CIP en función del tiempo en minutos para las pruebas de degradación en ARS, ARR_C y en agua destilada como un blanco de control. La relación molar CIP:PS 1:4.3 se utilizó, para una concentración inicial de CIP y PS de 0.164 y 0.575 mg/L respectivamente, con una dosis inicial de FM de 200 mg/L en los tres casos, las pruebas se realizaron por duplicado.

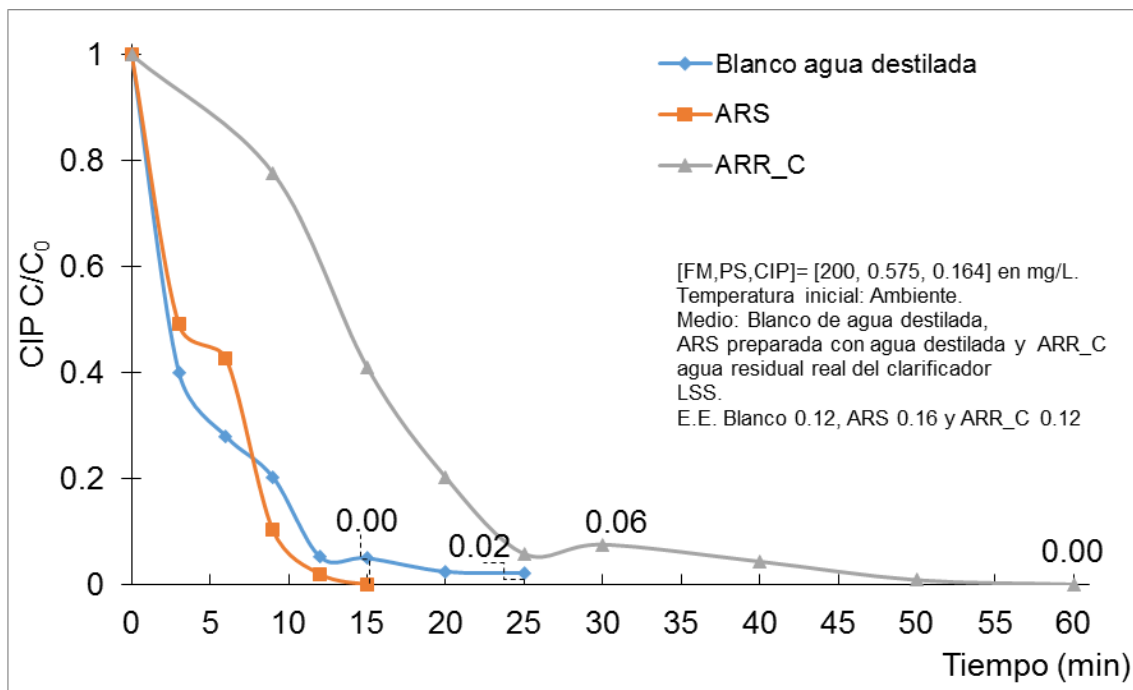


Figura 3.20. Cinética de degradación del CIP por el sistema FM-PS-LSS utilizando agua residual simulada (ARS) y agua residual real (ARR_C).

En la prueba control o blanco con agua destilada sólo fue posible obtener resultados confiables hasta los 25 minutos del experimento, ya que después de este periodo los cromatogramas presentaron una señal de ruido superior a la señal del analito, por lo que no fueron considerados en este análisis. El porcentaje de degradación de CIP fue de 98% en 25 minutos con agua destilada, 100% en 15 minutos con ARS y de 100% en 60 minutos con ARR del clarificador de la PTAR.



Capítulo 3. Resultados y discusión

Cabe indicar que, el contenido de sólidos totales de la muestra ARR_C puede provocar la adsorción del CIP en tales sólidos, ya que este antibiótico puede adsorberse al suelo y al sedimento (Dodd-Butera y Broderick 2014), lo cual depende de cada caso en particular; por otra parte, se ha reportado la capacidad de adsorción de ciprofloxacino de 1.86, 1.67 y 1.15 mg/g en carbón activado, montmorillonita modificada y alumina respectivamente (Avci y col. 2019), así como en nano tubos de TiO_2 y dióxido de titanio P25 de 26.38 y 5.32 mg/g respectivamente (Zheng y col. 2016); más Adelante, en la sección 3.7, se presenta los resultados experimentales de adsorción de CIP en 500 mg/L de TiO_2 (P25) para este trabajo, por lo que, considerando que la muestra ARR_C presentó una concentración de sólidos totales de 550 mg/L similar a la concentración utilizada de TiO_2 , es factible suponer que el CIP pudo adsorberse en los sólidos de la muestra hasta en un 10%, sin embargo, esta suposición deberá verificarse experimentalmente en conjunto con la determinación de la capacidad de adsorción de los sólidos en el agua residual real.

Estos resultados podrían indicar que los iones Cl^- , NO_3^- , SO_4^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} y HCO_3^- presentes en el ARS y ARR, así como la turbidez, en el nivel presentado, no tienen efectos negativos en la eficiencia de la degradación de CIP. En contraste, redujeron el tiempo necesario para remover al 100% el CIP, comparado con las pruebas en agua destilada. Sin embargo, algunos aniones, que secuestran al radical sulfato, como el cloruro y el nitrato tuvieron una influencia significativa en el tiempo requerido para alcanzar la eficiencia de degradación CIP con la muestra de agua real (Fang y col. 2012; Guo y col. 2013), de igual forma, quedaría pendiente analizar más a fondo el efecto de los aniones fosfato y bicarbonato en la degradación de CIP (Ebrahiem y col. 2017), respecto de la concentración que presenten estos aniones en diferentes muestras de agua residual real, así como de otros iones que presentan carácter inhibitorio de la actividad del radical sulfato. Incluso la materia orgánica natural y un exceso de Fe^{2+} , pueden participar en el secuestro de radicales.

El valor final de pH en las pruebas control, ARS y ARR_C fue de 6.0, 8.5 y 8.7 respectivamente, lo cual puede indicar la presencia del radical hidroxilo (HO^\bullet) y del radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) debido a que el persulfato activado puede generar ambos radicales en un ambiente básico (Sun y Wang 2015); por lo que la posible presencia de los dos radicales en las pruebas con pH más alcalino puede explicar el incremento en la eficiencia de degradación respecto de la prueba control.

En cuanto al análisis de la toxicidad del efluente del sistema, en las tres pruebas se observó un incremento porcentual respecto de cada afluente de 4.8 a 11.0, 4.8 a 15.8 y 13.1 a 13.9 respectivamente para el blanco, ARS y ARR_C. Este incremento puede estar asociado a la presencia de los productos de transformación (TPS) del CIP en el efluente; mientras que el mayor valor inicial de la toxicidad de la muestra ARR_C puede indicar la presencia de otros compuestos tóxicos en la muestra de agua del clarificador de la PTAR Cerro de la Estrella, además del CIP que fue adicionado para la prueba de degradación.

La presencia de otros contaminantes en la muestra ARR_C del clarificador de la PTAR pudo determinarse con el análisis de los cromatogramas de un blanco de agua destilada con CIP (muestra CIP-inicial) y el de la muestra ARR_C inicial (Figura 3.21); en estos



existe un pico similar al estándar de CIP inicial en color gris y el de algún compuesto con un tiempo de retención similar en color negro, ya sea el mismo CIP, productos de transformación (TPS) del CIP y de otros contaminantes o PTS que aportan un incremento en la toxicidad inicial de ~8% respecto del blanco con agua destilada y CIP.

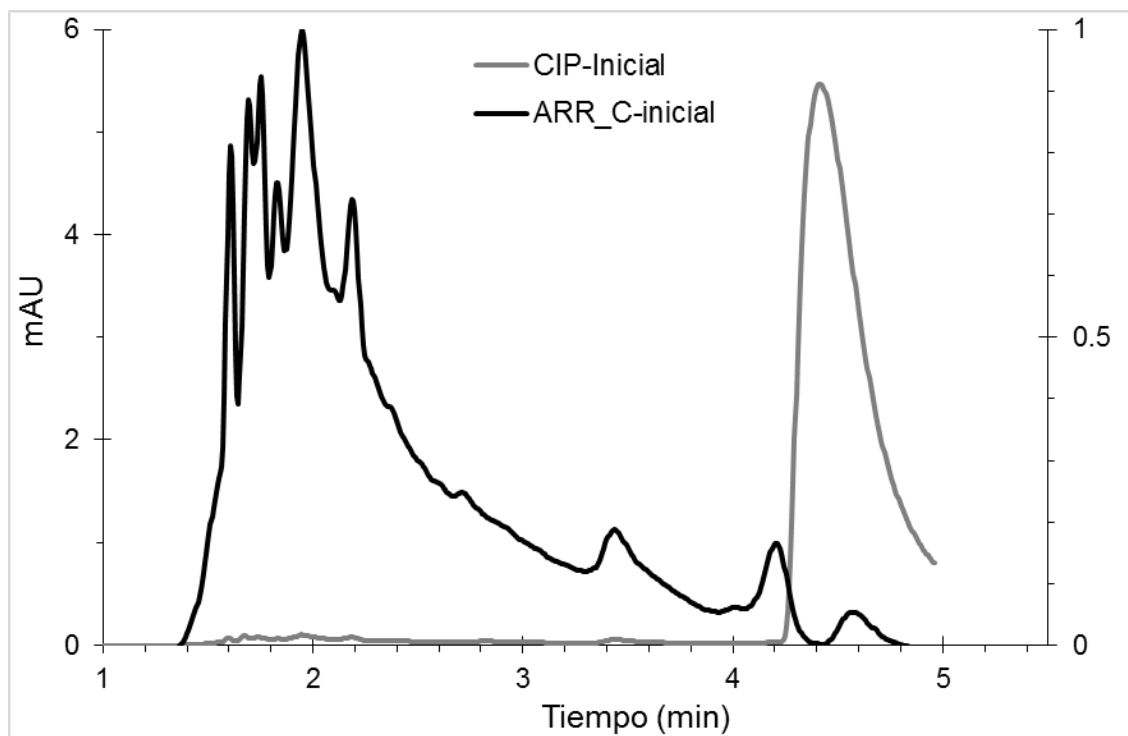


Figura 3.21. Cromatograma en negro para la muestra inicial ARR_C y en gris para CIP inicial de 0.164 mg/L en agua destilada.

Respecto del nivel de biodegradación que presentó el efluente de las pruebas con ARS y ARR-C, como en las pruebas anteriores, la relación DBO_5/DQO fue aproximada con el cálculo de la relación $BCOT/COT$, la cual presentó un valor promedio de 1.0 y 0.5 para la prueba con ARS y ARR_C respectivamente, lo que indica la presencia de compuestos altamente biodegradables en estos efluentes (Amat y col. 2009).

3.6 Degradación de CIP bajo luz solar

Las pruebas de degradación de 1 mg/L de CIP bajo luz solar (LS) fueron realizadas entre el 30 de octubre y el 7 de noviembre de 2019 entre las 10:00 y las 15:00 horas, para aprovechar la mayor exposición del reactor raceway 2.7 L a la luz solar. En promedio las condiciones climáticas registradas fueron 80% de humedad; 1020 hPa de presión atmosférica; viento cambiante entre 8 y 10 km/h; índice de radiación UV de tres e irradiancia promedio de 19.25 W/m^2 . Los valores de la irradiancia solar fueron obtenidos



en las instalaciones del CIESOL para las pruebas realizadas. La Figura 3.22 representa la irradiación solar registrada durante la realización de los experimentos bajo LS.

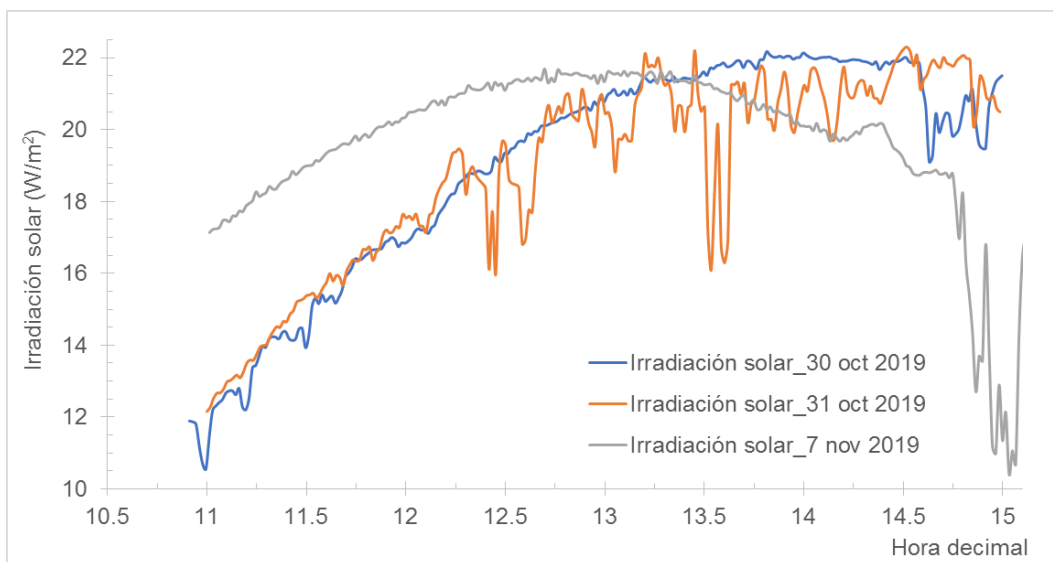


Figura 3.22 Irradiación solar durante la realización de los experimentos bajo LS.

El ciprofloxacino puede degradarse mediante la fotólisis con tiempos medios reportados de minutos a semanas, dependiendo de la intensidad y espectro de luz utilizado (Sahlin y col. 2018); en este sentido, una prueba de hidrólisis del CIP en oscuridad como control (Figura 3.23) indica que este contaminante emergente no se hidrolizó significativamente (menos del 5%), hasta en 90 minutos, lo cual coincide con lo reportado en la literatura.

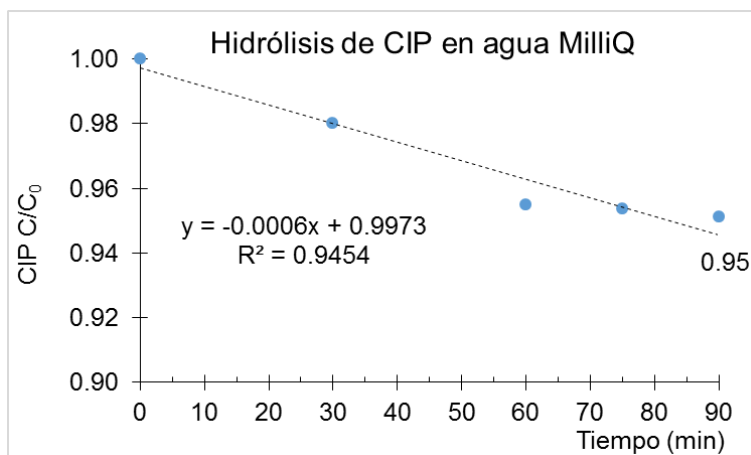


Figura 3.23. Hidrólisis del CIP en oscuridad.



Debido a la variabilidad asociada al clima, una serie de pruebas control se realizaron bajo las mismas condiciones experimentales que las pruebas bajo luz solar simulada (LSS) en agua destilada con un tiempo de reacción de 90 minutos. La Figura 3.24 muestra el comportamiento del CIP en el tiempo, de la serie control de pruebas de degradación de CIP bajo LSS; la máxima degradación (98%) se alcanzó sólo con LSS, seguida de las configuraciones LSS-PS-FM 200 mg/L con 96.0%, LSS-PS-FM 15 mg/L con 94% de degradación. En este caso, la presencia de la FM o del PS en el sistema presentó un impacto menor en la degradación de CIP para una concentración inicial de CIP de 1 mg/L bajo LSS. En la serie control bajo LSS, la temperatura del reactor raceway 2.7 L incrementó de 25.1°C hasta un máximo de 38.3°C, con un gradiente promedio de ~12°C en las diferentes pruebas (Figura 3.25).

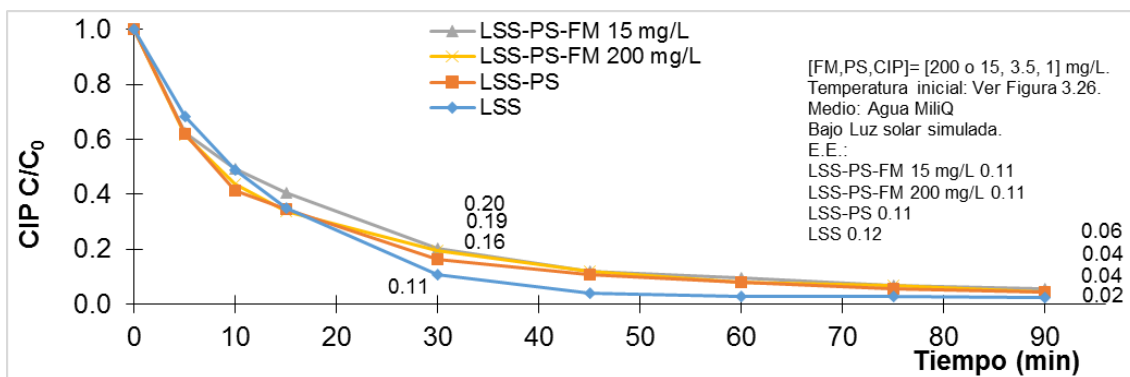


Figura 3.24. Degradación de 1 mg/L de CIP en agua destilada con diferentes configuraciones del sistema FM-PS-LSS

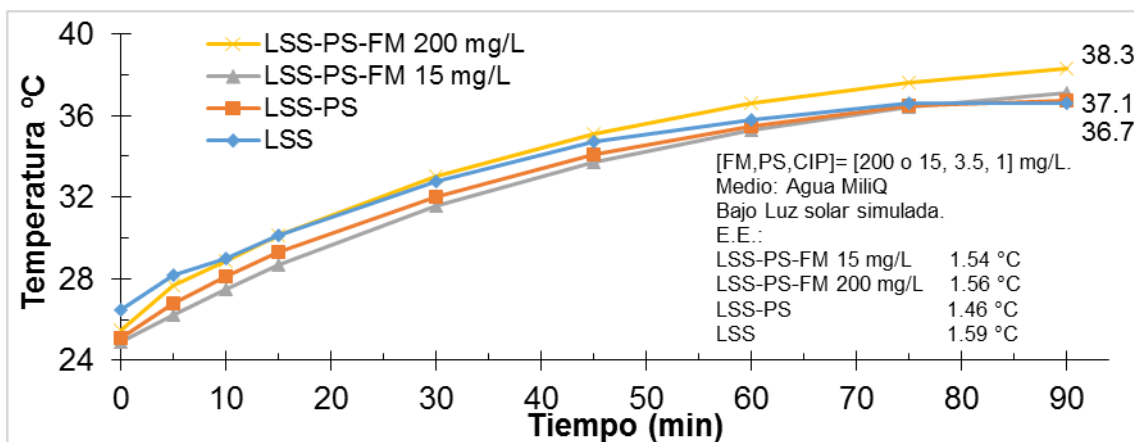


Figura 3.25. Temperatura del reactor raceway 2.7 L de las pruebas de degradación de CIP bajo LSS.



La Figura 3.26 muestra el comportamiento de la cinética de degradación de CIP en el tiempo bajo luz solar (LS); la máxima degradación (91%) se alcanzó con el sistema completo FM-PS-LS aplicando 200 mg/L de FM, seguida, con 90% de degradación, de la configuración completa del sistema FM-PS-LS con 15 mg/L de FM, la prueba sólo con LS logró degradar 86% del contaminante. En este caso, la presencia de la FM y del PS en el sistema tiene un impacto positivo en la degradación de CIP para una concentración de 1 mg/L bajo LS, ya que incrementó ~5% el porcentaje de degradación y presentó una cinética más rápida durante los primeros 30 minutos del experimento, lo cual podría significar una ventaja en cuanto al diseño de un reactor escala piloto o mayor, ya que un tiempo de residencia menor equivale a un menor volumen del reactor.

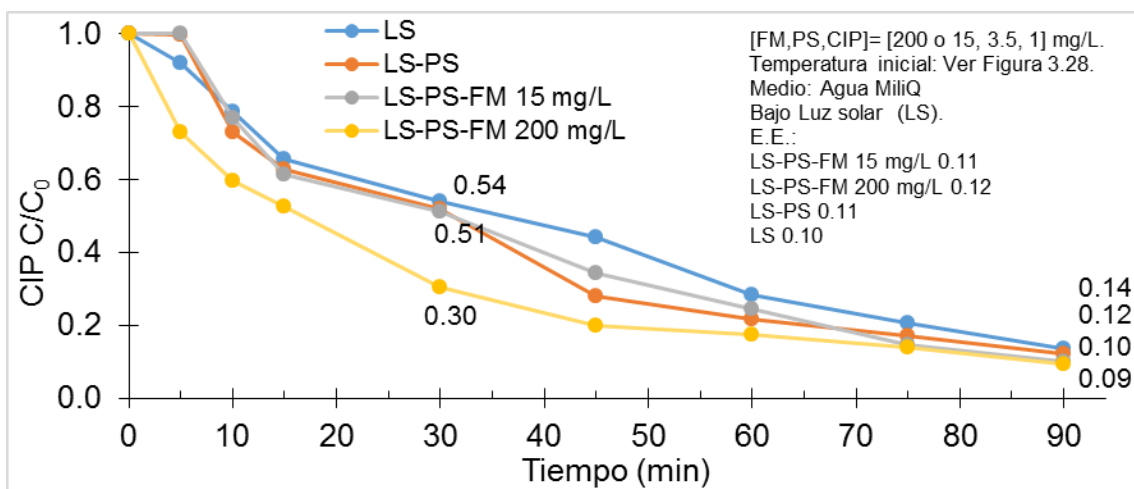


Figura 3.26. Degradación de 1 mg/L de CIP con diferentes configuraciones del sistema FM-PS-LS.

La Figura 3.27 muestra el comportamiento de la temperatura en el reactor en las pruebas de degradación de CIP bajo LS. La temperatura mínima de trabajo en el reactor raceway 2.7 L fue de 24.4°C y la máxima de 26.3°C, en promedio hubo un gradiente de temperatura de 1.3°C en las pruebas bajo LS; lo cual significa que la temperatura en el reactor permanece relativamente constante, a diferencia de las pruebas bajo LSS donde la temperatura del reactor presentó un incremento promedio de 12°C.

La variabilidad natural de la irradiación solar no tuvo efectos importantes en la degradación del CIP, como lo indica el análisis conjunto de la Figura 3.22, Figura 3.26 y, la Figura 3.27; donde se observa que con diferente comportamiento de la irradiación solar, la eficiencia de degradación y el incremento de temperatura bajo LS fueron similares a los de las pruebas con diferente comportamiento de la irradiación solar.

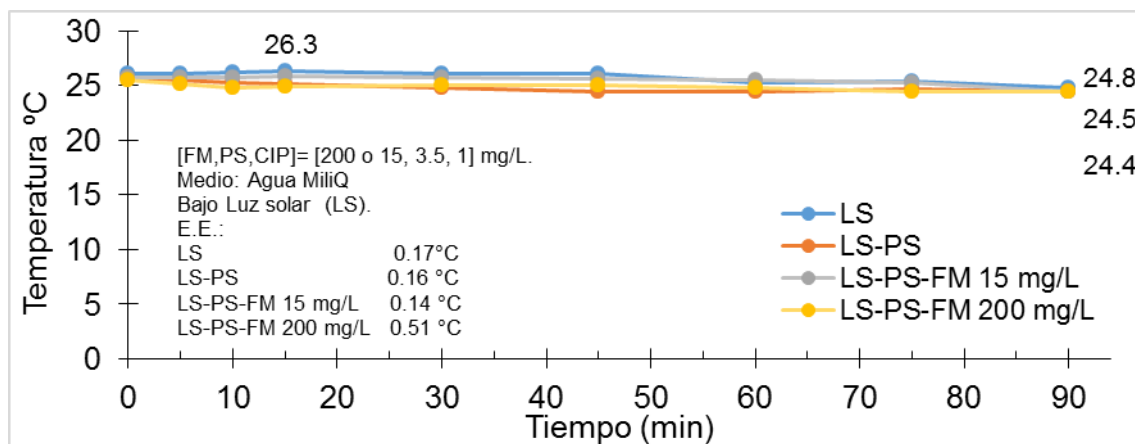


Figura 3.27. Temperatura del reactor raceway 2.7 L de las pruebas de degradación de CIP bajo LS.

Respecto del aumento promedio de temperatura bajo LSS ($11.7 \pm 0.6^\circ\text{C}$), comparado con el incremento promedio bajo LS ($1.4 \pm 0.8^\circ\text{C}$), la diferencia es de $\sim 10^\circ\text{C}$. Mientras que la eficiencia de degradación CIP, el valor más alto bajo LSS fue $97.7 \pm 0.6\%$ vs $91.2 \pm 1.3\%$ bajo LS, lo que significa una diferencia en la eficiencia de degradación de 6.5%, esto podría estar relacionado con el efecto de la temperatura, ya que se han reportado aumentos similares ($\sim 10\%$) en la degradación de contaminantes orgánicos en procesos con PS activado térmicamente, relacionado con el aumento de temperatura entre 29.85°C y 39.85°C (Ahmadi y col. 2019).

La Tabla 3.12 muestra las combinaciones ensayadas en las pruebas con LS y las pruebas control o blancos con LSS, la constante cinética (k), el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) ajustados a un modelo de primer orden con datos experimentales, así como el porcentaje de degradación de CIP alcanzado en cada una de las mismas durante 90 minutos de reacción.

Tabla 3.12. Pruebas y porcentaje de degradación de CIP ($C_0 = 1 \text{ mg/L}$) bajo LS y LSS como control.

#	Combinación del sistema	k (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)	Degradación CIP (%)	Observaciones
1	LS	0.0212	0.99	32.7	86.4	Mínimo valor de degradación bajo LS
2	LS-PS	0.0288	0.93	24.1	90.1	---
3	LS-PS-FM _{15 mg/L}	0.0293	0.95	23.7	90.2	---
4	LS-PS-FM _{200 mg/L}	0.0282	0.90	24.6	91.2	Máximo valor de degradación bajo LS
5	LSS	0.0513	0.90	13.5	97.7	Control, máximo valor de degradación con LSS
6	LSS-PS	0.0405	0.90	17.1	95.7	Control LSS



#	Combinación del sistema	k (min ⁻¹)	R ²	t _{1/2} (min)	Degradación CIP (%)	Observaciones
7	LSS-PS-FM _{15 mg/L}	0.0373	0.90	18.6	94.4	Control, mínimo valor de degradación con LSS
8	LSS-PS-FM _{200 mg/L}	0.0393	0.90	17.6	96.0	Control LSS

Temperatura inicial: Ambiente (Figuras 3.26 y 3.28)
 La temperatura del reactor no fue controlada
 [FM, PS, CIP]= [15 o 200, 3.5, 1] mg/L
 LS: Luz Solar
 LSS: Luz solar simulada
 Medio: Agua MilliQ.
 Filtrado con membrana 0.45 µm MF-Millipore™

La luz solar simulada (LSS) incrementó 11% la degradación de CIP respecto de la prueba con sólo luz solar (LS), lo cual lógicamente indica que la irradiación controlada es más eficiente que la natural; en promedio, las pruebas con PS o PS-FM bajo LSS fueron ~5% más eficientes para la degradación del contaminante, en comparación con las mismas pruebas bajo LS. El mayor valor de la constante cinética de la prueba LSS, así como el menor tiempo de vida media, concuerdan con el mayor porcentaje de degradación de CIP obtenido para esta prueba. La constante de la prueba LSS es 1.41 veces mayor que la prueba LS, lo que indica el efecto del tipo de irradiación en la degradación de CIP. De igual forma, la constante del sistema LS-PS-FM_{200 mg/L}, es 33% mayor que la de la prueba LS, lo cual puede asociarse a la presencia del PS y la FM, que participan en la producción del radical sulfato y, por consecuencia, en un mayor porcentaje de degradación de CIP.

Los resultados de las pruebas de degradación del CIP por fotólisis, bajo LS y bajo LSS (pruebas 1 y 5 de la Tabla 3.12), coinciden con lo reportado en la literatura (Sahlin y col. 2018), por ejemplo para las pruebas con 1 mg/L de CIP en 90 minutos bajo LS. En este caso, la fotólisis bajo LS alcanzó el valor más bajo de degradación (86.4%); bajo LSS y utilizando una dosis inicial de FM de 200 mg/L, el porcentaje de degradación incrementó a 97.7%, un poco más de 10% más respecto de la prueba con LS. Por otra parte, la actuación del sistema completo LS-PS-FM 200 mg/L tuvo una mayor eficiencia en la degradación de CIP con LSS que utilizando LS.

La interpretación de los resultados utilizando luz solar y las pruebas control con LSS, en comparación con los obtenidos en la sección sobre el reúso cíclico de la FM en la degradación de CIP (sección 3.4), debe tomar en cuenta la diferencia en la concentración inicial de CIP utilizada, 1 mg/L bajo LS contra 36.8 mg/L de CIP en las pruebas de la sección indicada, así como la presencia del PS y de la FM, como precursores del radical sulfato; en este sentido, la Tabla 3.13 muestra un comparativo entre los resultados del reúso cíclico y las pruebas bajo LS y LSS.



Tabla 3.13. Comparativo entre los resultados del reúso cíclico y las pruebas bajo LS y LSS.

#	Combinación	FM (mg/L)	PS (mg/L)	[CIP] ₀ (mg/L)	Degradación CIP (%)	tiempo (min)	Sección
1	FMr-PS-LSS	200.0	128.5	36.8	100.0 ± 0.036	90-110	3.4
2	LSS	---	---	1.0	97.7 ± 1.2	90	3.6
3	LSS-PS-FM _{200 mg/L}	200	3.5	1.0	96.0 ± 1.1	90	3.6
4	LS-PS-FM _{200 mg/L}	200	3.5	1.0	91.2 ± 1.2	90	3.6
5	LS	---	---	1.0	86.4 ± 1.0	90	3.6
6	Hidrólisis	---	---	1.0	5.0 ± 0.78	90	3.6

Temperatura inicial: Ambiente

Medio: (1) Agua destilada, (2-6) Agua MilliQ

[FM-PS-CIP]= 15 o [200, 128.5, 36.8] en mg/L, concentración inicial de FM, PS y CIP en mg/L, donde aplica.

Los valores reportados muestran el error estándar.

3.7 Degradación de CIP con una sal de Fe²⁺ y con TiO₂

La prueba de degradación de CIP en la que se sustituyó la FM con sulfato de amonio ferroso hexahidrato ((NH₄)₂Fe(SO₄)₂•6H₂O) como fuente de Fe²⁺, se calculó con base en el contenido de hierro en la FM que, en promedio, 200 mg de este material equivalen a 660 mg de la sal de hierro para obtener la misma cantidad de Fe²⁺.

La Figura 3.28 presenta la cinética del comportamiento de los resultados en la combinación óptima con la FMr y su equivalente con sulfato de amonio ferroso hexahidrato; el ensayo FMr alcanzó el 100% de degradación de CIP en 90 minutos, mientras que el ensayo con la sal de hierro sólo el ~86%, en los dos casos fue registrado 0% de persulfato residual.

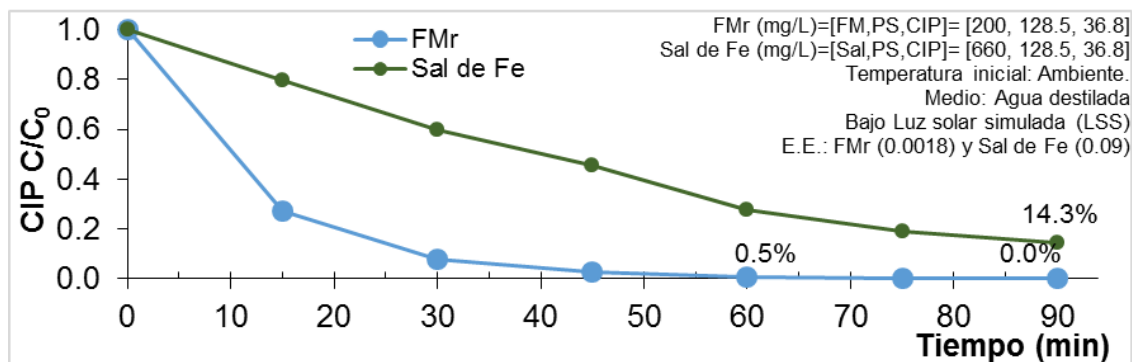


Figura 3.28. Comparativo entre la combinación óptima con FMr y su equivalente con una sal de Fe.

Por otra parte, una prueba independiente de referencia realizada con una dosis inicial de TiO₂ de 500 mg/L, utilizada en la degradación de CIP con sistemas bimetálicos (Au-Ag) bajo LSS (Durán-Álvarez y col. 2016), y de CIP de 36.8 mg/L, en las mismas condiciones



de reacción del sistema, presentó una adsorción promedio de 8% del contaminante en el TiO_2 y 98% de degradación del CIP restante en la solución en 90 minutos; mientras que, la FM no presentó adsorción durante la prueba sin LSS o en oscuridad.

La Figura 3.29 presenta el experimento descrito, donde el inicio de la prueba de adsorción fue representado como $t=-60$ min y el inicio del experimento bajo LSS como $t=0$; en esta figura se compara la cinética del comportamiento de la concentración de CIP en el tiempo de las pruebas de degradación en la condición óptima del sistema con la FM reducida (FMr), aplicando una sal de hierro y TiO_2 como catalizadores.

De acuerdo con los resultados de la prueba de hidrólisis de 1 mg/L de CIP en agua MilliQ, realizada en las pruebas bajo luz solar, es factible considerar, que entre el 3 y el 5% del CIP inicial se hidroliza en los primeros 60 minutos de la prueba de adsorción de CIP en ausencia de luz, por lo que en resultado de la adsorción promedio de 8% del contaminante en el TiO_2 , podría representar tanto el efecto de la adsorción como de la hidrólisis.

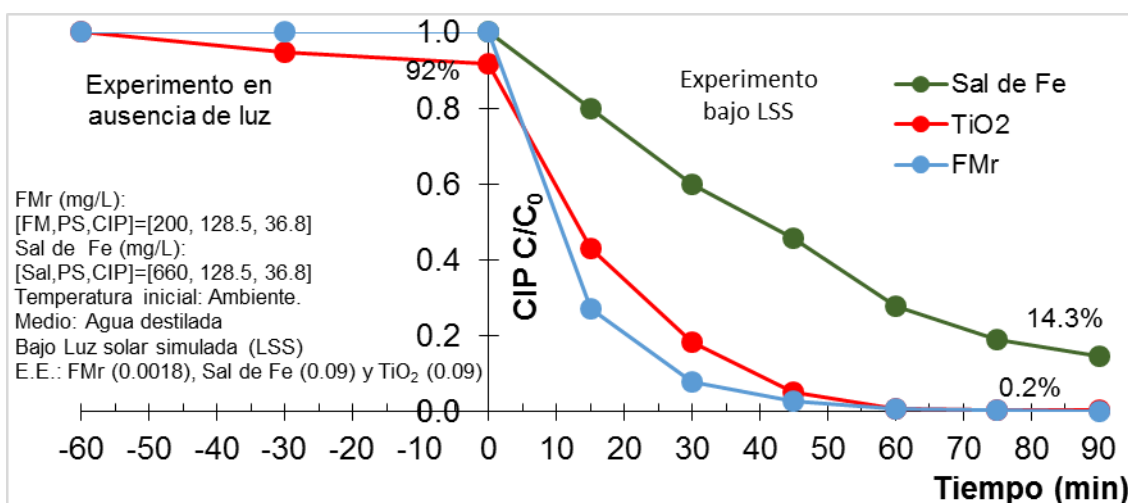


Figura 3.29. Cinéticas comparativas de degradación de CIP entre la combinación óptima con FMr, su equivalente con una sal de Fe y con TiO_2 .

El comparativo de los resultados del porcentaje de degradación de CIP, las constantes cinéticas y el tiempo de vida media mostrados en la Tabla 3.14, indica que durante los 90 minutos de reacción de estas prueba, es más eficiente el uso de la fracción magnética de la mena de titanio de baja ley como fuente alternativa de Fe^{2+} para el proceso de degradación de CIP, frente al TiO_2 o de una sal de hierro comercial, como en este caso, el sulfato de amonio ferroso hexahidrato $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$; por otra parte, es importante señalar que, al finalizar cada tratamiento sería muy difícil y costoso intentar recuperar la sal de hierro disuelta sin reaccionar o el TiO_2 suspendido en la solución, situación que representa una ventaja más del sistema FM-PS-LSS.



Tabla 3.14. Pruebas y porcentaje de degradación de FMr, TiO₂ y sal de Fe.

#	Combinación del sistema	k (min ⁻¹)	R ²	t _{1/2} (min)	Degradación CIP (%)	Observaciones
1	LSS-PS-FMr	0.0920	0.9856	3.8	100.0	Sección 3.4 reuso cíclico de la FM
2	TiO ₂	0.0748	0.9415	9.3	98.0	Del CIP no adsorbido (Figura 3.29)
3	Sal de Fe	0.0194	0.9688	35.7	85.7	Valor mínimo de K

FMr (mg/L): [FM,PS,CIP]=[200, 128.5, 36.8]
 Sal de Fe (mg/L): [Sal,PS,CIP]=[660, 128.5, 36.8] Medio: Agua destilada Bajo Luz solar simulada (LSS)
 TiO₂ (mg/L): [TiO₂,PS,CIP]=[500, 0.0, 36.8] E.E.: FMr (0.0018), Sal de Fe (0.09) y TiO₂ (0.09)
 Temperatura inicial: Ambiente.

3.8 Identificación de los productos de transformación del CIP

La identificación de los productos de transformación (TPS) derivados del proceso de degradación de CIP con persulfato activado por Fe²⁺ bajo LS y LSS, requiere diferentes etapas que a continuación se desarrollan.

La Figura 3.30 presenta el Cromatograma MS/MS del ciprofloxacino obtenido con el equipo TOF; esta figura permite observar el tiempo de retención esperado y el obtenido experimentalmente con el equipo.

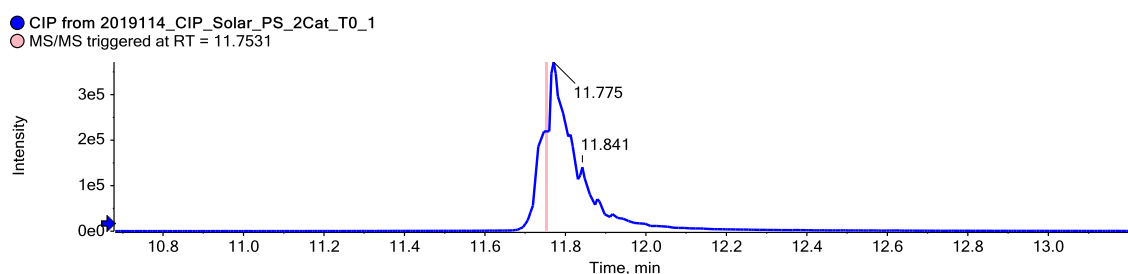


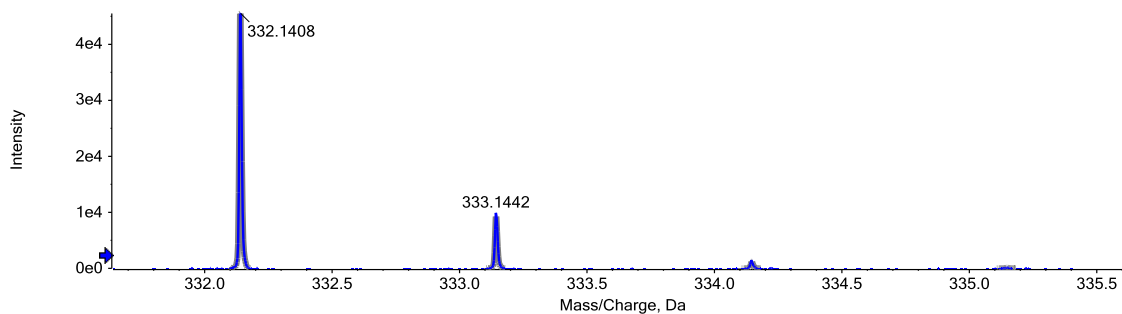
Figura 3.30. Cromatograma MS/MS de 1 mg/L de ciprofloxacino con el equipo TOF.

La Figura 3.31 contiene el espectro y el cromatograma XIC del CIP para al inicio de un experimento bajo LS; el primero muestra la intensidad de cada valor *m/z* y el segundo los posibles iones con su respectivo valor *m/z*.



Capítulo 3. Resultados y discusión

● Spectrum from 2019114_CIP_Solar_PS_2Cat_T0_1.wiff (sample 1) - 2019...t_T0_1, Experiment 1, +TOF MS (50 - 2000) from 11.807 to 11.818 min
● C17H18FN3O3 H+



Spectrum from 2019114_CIP_Solar_PS_2Cat_T0_1.wiff (sample 1) - 2019114...lar_PS_2Cat_T0_1, Experiment 4, +TOF MS*2 (50 - 2000) from 11.753 min
Precursor: 332.1 Da, CE: 40.0 CE=40

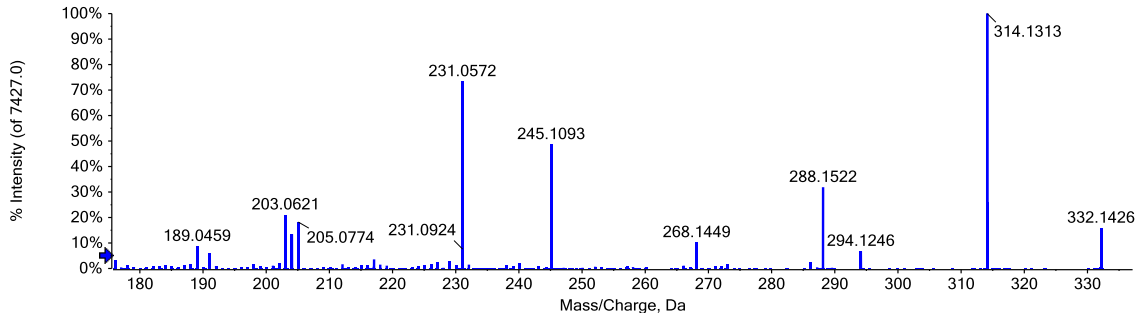


Figura 3.31. Espectro y XIC del ciprofloxacino utilizado en la identificación de los TPS.

Cada espectro y cromatograma XIC fueron analizados seleccionando cada pico en el cromatograma y registrando el valor m/z de aquellos con un error menor a 5 ppm, la Figura 3.32 muestra el detalle para un posible ion del CIP con valor m/z 314.1313 y 4.4 ppm de error en la aproximación.

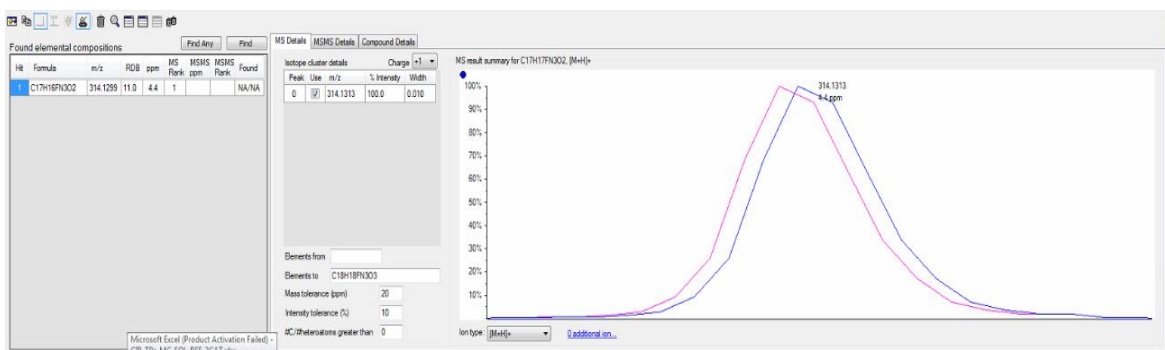


Figura 3.32. Resultado MS detallado para un posible ion del CIP con $m/z=314.1313$.

El análisis de los experimentos bajo LSS y LS indica que fueron registrados 26 (TPS) de los 108 posibles reportados en la literatura. La



Tabla 3.15 contiene la lista de los TPS, con su valor m/z , asociados al proceso de degradación de CIP con persulfato activado con Fe^{2+} ya sea bajo LSS o LS.

Tabla 3.15. Fórmula química de los TPS asociados al proceso de degradación de CIP.

#	Compuesto	Fórmula molecular
0	CIP	$C_{17}H_{18}N_3O_3F$
1	TP 227	$C_{10}H_{11}N_2O_3F$
2	TP 263	$C_{13}H_{11}N_2O_3F$
3	TP 264	$C_{13}H_{14}N_3O_2F$
4	TP 279	$C_{13}H_{11}N_2O_4F$
5	TP 280	$C_{17}H_{13}NO_3$
6	TP 288	$C_{15}H_{17}N_3O_3$
7	TP 288 B	$C_{16}H_{18}N_3OF$
8	TP 289	$C_{15}H_{16}N_3O_2F$
9	TP 290	$C_{14}H_{11}N_2O_4F$
10	TP 291	$C_{14}H_{14}N_3O_3F$
11	TP 306	$C_{15}H_{16}N_3O_3F$
12	TP 316	$C_{16}H_{17}N_3O_4$
13	TP 319	$C_{15}H_{14}N_3O_4F$
14	TP 322	$C_{15}H_{16}N_3O_4F$
15	TP 321 B	$C_{15}H_{13}N_2O_5F$
16	TP 328	$C_{17}H_{17}N_3O_4$
17	TP 330	$C_{17}H_{19}N_3O_4$
18	TP 330 B	$C_{17}H_{16}N_3O_3F$
19	TP 334	$C_{16}H_{16}N_3O_4F$
20	TP 344	$C_{17}H_{17}N_3O_5$
21	TP 345	$C_{17}H_{19}N_3O_5$
22	TP 346 B	$C_{17}H_{16}N_3O_4F$
23	TP 348	$C_{17}H_{18}N_3O_4F$
24	TP 359	$C_{18}H_{18}N_3O_4F$
25	TP 362	$C_{17}H_{16}N_3O_5F$
26	TP 373	$C_{19}H_{21}N_4O_3F$

Cabe destacar que algunos TPS fueron identificados exclusivamente en los experimentos bajo LSS y LS (Tabla 3.16), lo cual puede indicar que el tipo de irradiación orienta el mecanismo de degradación del CIP por diferentes rutas. Por otra parte, los restantes TPS fueron identificados bajo ambos tipos de irradiación.



Tabla 3.16. TPS exclusivos del proceso bajo LSS o bajo LS.

LSS (UV)		LS (solar)	
<i>m/z</i>		<i>m/z</i>	
227	C ₁₀ H ₁₁ N ₂ O ₃ F	280	C ₁₇ H ₁₃ NO ₃
290	C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O ₄ F	319	C ₁₅ H ₁₄ N ₃ O ₄ F
---	---	346 B	C ₁₇ H ₁₆ N ₃ O ₄ F

Los TPS 280 y 346-B se registraron exclusivamente en las pruebas con el sistema FM-PS-LS completo; los TPS 280 (C₁₇H₁₃NO₃), 321-B (C₁₅H₁₃N₂O₅F) y 328 (C₁₇H₁₇N₃O₄) se observaron en este trabajo sin encontrar referencias sobre los mismos al momento de la redacción de esta tesis. La Tabla 3.17 contiene el resumen de los TPS del CIP identificados en las pruebas de degradación de CIP, el valor *m/z* experimental, teórico y el error asociado a la identificación en ppm.

 Tabla 3.17. CIP y sus productos de transformación con su valor teórico y experimental *m/z*.

#	Compuesto	Fórmula molecular	[M+H] ⁺ (<i>m/z</i>)		
			Experimental	Teórico	Error (ppm)
0	CIP	C ₁₇ H ₁₈ N ₃ O ₃ F	332.1405	332.1410	1.5
1	TP 227	C ₁₀ H ₁₁ N ₂ O ₃ F	227.0826	227.0834	3.3
2	TP 263	C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₃ F	263.0827	263.0824	-1.0
3	TP 264	C ₁₃ H ₁₄ N ₃ O ₂ F	264.1143	264.1141	-0.7
4	TP 279	C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₄ F	279.0776	279.0776	0.0
5	TP 280	C ₁₇ H ₁₃ NO ₃	280.0968	280.0984	5.6
6	TP 288	C ₁₅ H ₁₇ N ₃ O ₃	288.1343	288.1340	-0.9
7	TP 288 B	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ OF	288.1507	288.1515	2.9
8	TP 289	C ₁₅ H ₁₆ N ₃ O ₂ F	290.1299	290.1298	-0.5
9	TP 290	C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O ₄ F	291.0776	291.0775	-0.3
10	TP 291	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ O ₃ F	292.1092	292.1097	1.7
11	TP 306	C ₁₅ H ₁₆ N ₃ O ₃ F	306.1248	306.1246	-0.8
12	TP 316	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₄	316.1292	316.1693	0.4
13	TP 319	C ₁₅ H ₁₄ N ₃ O ₄ F	320.1041	320.1038	-0.9
14	TP 322	C ₁₅ H ₁₆ N ₃ O ₄ F	321.1125	322.1196	-0.4
15	TP 321 B	C ₁₅ H ₁₃ N ₂ O ₅ F	321.0880	321.0876	-0.5
16	TP 328	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₄	328.1292	328.1296	1.3
17	TP 330	C ₁₇ H ₁₉ N ₃ O ₄	330.1448	330.1452	1.0
18	TP 330 B	C ₁₇ H ₁₆ N ₃ O ₃ F	330.1249	330.1247	-0.3
19	TP 334	C ₁₆ H ₁₆ N ₃ O ₄ F	334.1198	334.1195	-0.8
20	TP 344	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₅	344.1238	344.1234	-0.8
21	TP 345	C ₁₇ H ₁₉ N ₃ O ₅	346.1396	346.1362	-0.5
22	TP 346 B	C ₁₇ H ₁₆ N ₃ O ₄ F	346.1194	346.1153	-1.0



#	Compuesto	Fórmula molecular	[M+H] ⁺ (m/z)		
			Experimental	Teórico	Error (ppm)
23	TP 348	C ₁₇ H ₁₈ N ₃ O ₄ F	348.1354	348.1354	0.2
24	TP 359	C ₁₈ H ₁₈ N ₃ O ₄ F	360.1357	360.1360	0.9
25	TP 362	C ₁₇ H ₁₆ N ₃ O ₅ F	362.1147	362.1164	4.8
26	TP 373	C ₁₉ H ₂₁ N ₄ O ₃ F	373.1669	373.1661	-0.4

La Tabla 3.18 contiene la compilación de las estructuras reportadas y propuestas de los TPS potencialmente identificados en el proceso de degradación de CIP con persulfato activado con luz y Fe²⁺ de la FM; la misma tabla contiene la referencia en la cual fue reportado cada TPS, así como la indicación de los TPS encontrados en este trabajo que a la fecha no han sido reportados.

Tabla 3.18. Estructuras reportadas y propuestas de los TPS tentativamente identificados en el proceso de degradación del CIP.

#	Compuesto	Fórmula	Estructura	Referencia
0	CIP	C ₁₇ H ₁₈ N ₃ O ₃ F		(Durán-Álvarez y col. 2016)
1	TP 227	C ₁₀ H ₁₁ N ₂ O ₃ F		(Li y col. 2019)
2	TP 263	C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₃ F		(Xing y col. 2018)
3	TP 264	C ₁₃ H ₁₄ N ₃ O ₂ F		(Guo y col. 2013)
4	TP 279	C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₄ F		(Zheng y col. 2018)

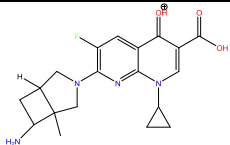


#	Compuesto	Fórmula	Estructura	Referencia
5	TP 280	$C_{17}H_{13}NO_3$		Este trabajo
6	TP 288	$C_{15}H_{17}N_3O_3$		(Guo y col., 2013)
7	TP 288 B	$C_{16}H_{18}N_3OF$		(Guo y col., 2013)
8	TP 289	$C_{15}H_{16}N_3O_2F$		(Guo y col., 2013)
9	TP 290	$C_{14}H_{11}N_2O_4F$		(Jiang y col. 2016)
10	TP 291	$C_{14}H_{14}N_3O_3F$		(Guo y col., 2013)
11	TP 306	$C_{15}H_{16}N_3O_3F$		(Xing y col. 2018)
12	TP 316	$C_{16}H_{17}N_3O_4$		(Xing y col. 2018)
13	TP 319	$C_{15}H_{14}N_3O_4F$		(Xing y col. 2018)
14	TP 322	$C_{15}H_{16}N_3O_4F$		(Jiang y col. 2016)



#	Compuesto	Fórmula	Estructura	Referencia
15	TP 321 B	$C_{15}H_{13}N_2O_5F$		Este trabajo
16	TP 328	$C_{17}H_{17}N_3O_4$		Este trabajo
17	TP 330	$C_{17}H_{19}N_3O_4$		(Xing y col. 2018)
18	TP 330 B	$C_{17}H_{16}N_3O_3F$		(Jiang y col. 2020)
19	TP 334	$C_{16}H_{16}N_3O_4F$		(Xing y col. 2018)
20	TP 344	$C_{17}H_{17}N_3O_5$		(Xing y col. 2018)
21	TP 345	$C_{17}H_{19}N_3O_5$		(Xing y col. 2018)
22	TP 346 B	$C_{17}H_{16}N_3O_4F$		(Guo y col., 2013)
23	TP 348	$C_{17}H_{18}N_3O_4F$		(Xing y col. 2018)
24	TP 359	$C_{18}H_{18}N_3O_4F$		(Guo y col., 2013)
25	TP 362	$C_{17}H_{16}N_3O_5F$		(Xing y col. 2018)



#	Compuesto	Fórmula	Estructura	Referencia
26	TP 373	C ₁₉ H ₂₁ N ₄ O ₃ F		(Xing y col. 2018)

Después de obtener la estructura de cada TPS, se propuso una estructura química tentativa de los TPS utilizando, los espectros de extracción considerando un error <5 ppm para la masa exacta medida para el ion [M+H]⁺ y los otros explicados en la metodología (Campos-Mañas y col. 2019).

La Figura 3.33 presenta el espectro de extracción para el CIP y los fragmentos característicos MS/MS que permiten su identificación, como un ejemplo del procedimiento aplicado para cada TPS.

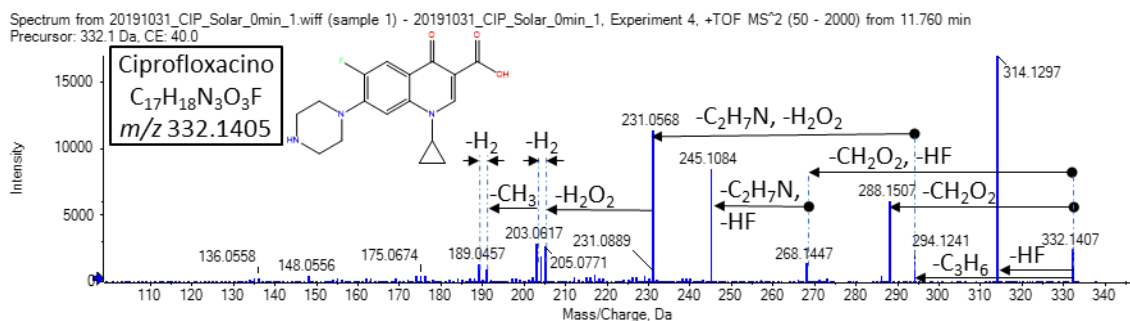


Figura 3.33. Espectro de extracción del CIP.

Las flechas en la Figura 3.33, indican las posibles rupturas que sufre el CIP y los TPS asociados al mismo para obtener cada uno de los fragmentos característicos de cada molécula; por ejemplo, para obtener el ion m/z 288.1447 es necesario que el CIP pierda el fragmento CH₂O₂, que podría desprenderse como ácido fórmico debido a su estructura, pero que sin error alguno en el valor m/z, da como resultado el ion m/z 288.1447. Este procedimiento fue realizado con todos los TPS de la Tabla 3.18, en general, al menos cuatro fragmentos fueron propuestos para cada producto de transformación.

Respecto de los TPS de CIP propuestos en este trabajo, la identificación tentativa y la propuesta de estructura, también responden a los criterios señalados en conjunto con la propuesta de la estructura química que satisface exactamente el valor [M+H]⁺(m/z) para cada TPS no reportado; por ejemplo, para el TP 328 (# 16 de la Tabla 3.18) la estructura propuesta satisface exactamente el valor [M+H]⁺(m/z)= 328.1292 obtenido durante la identificación de los TPS.



Cinética del CIP y de los productos de transformación

A continuación, se describe los resultados sobre la cinética de degradación de 1 mg/L o 1000 ppb de CIP y de los productos de transformación (TPS) relacionados al proceso de degradación con persulfato activado bajo luz solar (LS) y bajo luz solar simulada (LSS). Al final de esta sección se muestra el concentrado del Error Estándar (E.E.) asociado a cada TPS bajo las diferentes fuentes de luz. En ambos casos el límite de detección de CIP con el equipo tiempo de vuelo fue de 0.02 mg/L, la expresión y cálculo de este LD se presenta en el ANEXO 4.

3.8.1.1 TPS bajo LSS

El perfil de degradación del CIP y el de la formación de los TPS fueron analizados en conjunto, utilizando el área de los picos del cromatograma correspondiente a cada TPS. La Figura 3.34.a representa el comportamiento de la prueba control bajo LSS (fotólisis), en la cual se observa una significativa disminución del CIP en los primeros 30 minutos de la reacción; mientras que la formación de los TPS presentó un comportamiento menos significativo. El inserto Figura 3.34.b muestra un acercamiento a la región de mayor incidencia de los TPS para esta prueba, donde también se puede notar que sólo algunos TPS presentaron un área mayor que la del CIP residual y que la mayoría de los TPS estuvieron presente pero con un área menor a la del CIP residual.

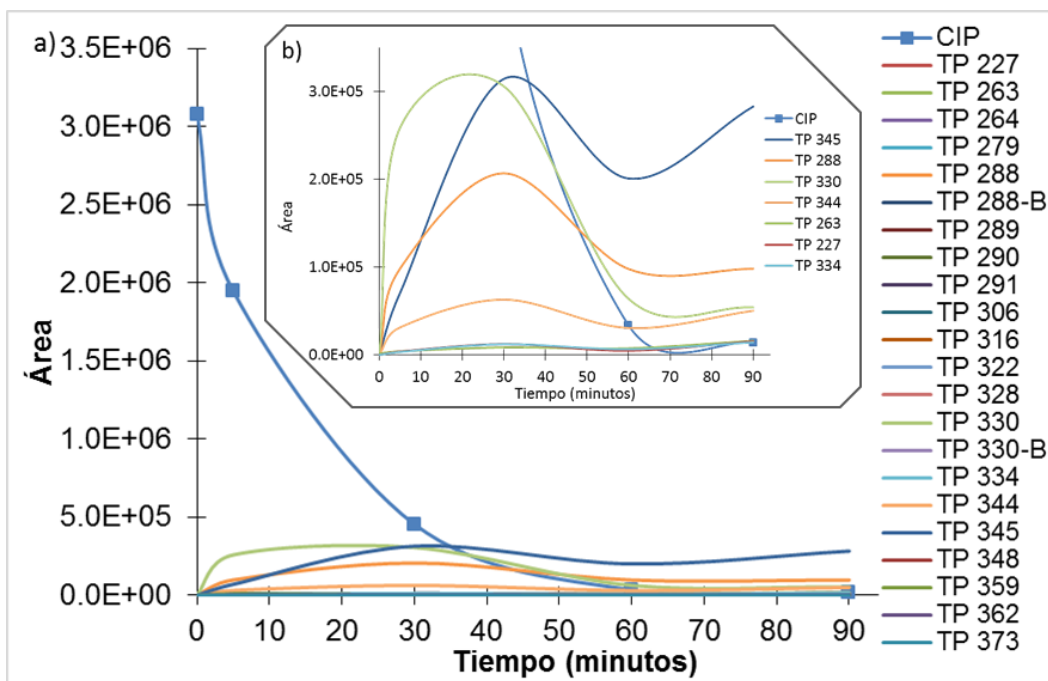


Figura 3.34. a) Cinética de degradación de CIP y formación de TPS para las pruebas bajo LSS y b) Acercamiento de la cinética general en la región de mayor incidencia de los TPS, en términos de área detectada.



La Figura 3.34.b muestra que para la fotólisis bajo LSS, los TPS 345, 288, 330, 344, 263, 227 y 334 tuvieron un área mayor a la del CIP residual, es decir siete de los 22 TPS presentes en esta prueba.

La Figura 3.35.a presenta el comportamiento de la prueba control PS-LSS, en ésta la cual se observa una disminución aún más significativa del CIP en los primeros 10 minutos de la reacción. El inserto, Figura 3.35.b muestra que sólo los TPS 263 y 334 presentaron un área mayor que la del CIP residual y que el resto de los TPS estuvieron presentes, pero con un área menor a la del CIP residual. Es decir, dos de los 22 TPS presentes en esta prueba; pero cinco TPS menos que para la prueba control bajo LSS o fotólisis, lo cual indica el efecto oxidante que aporta el persulfato.

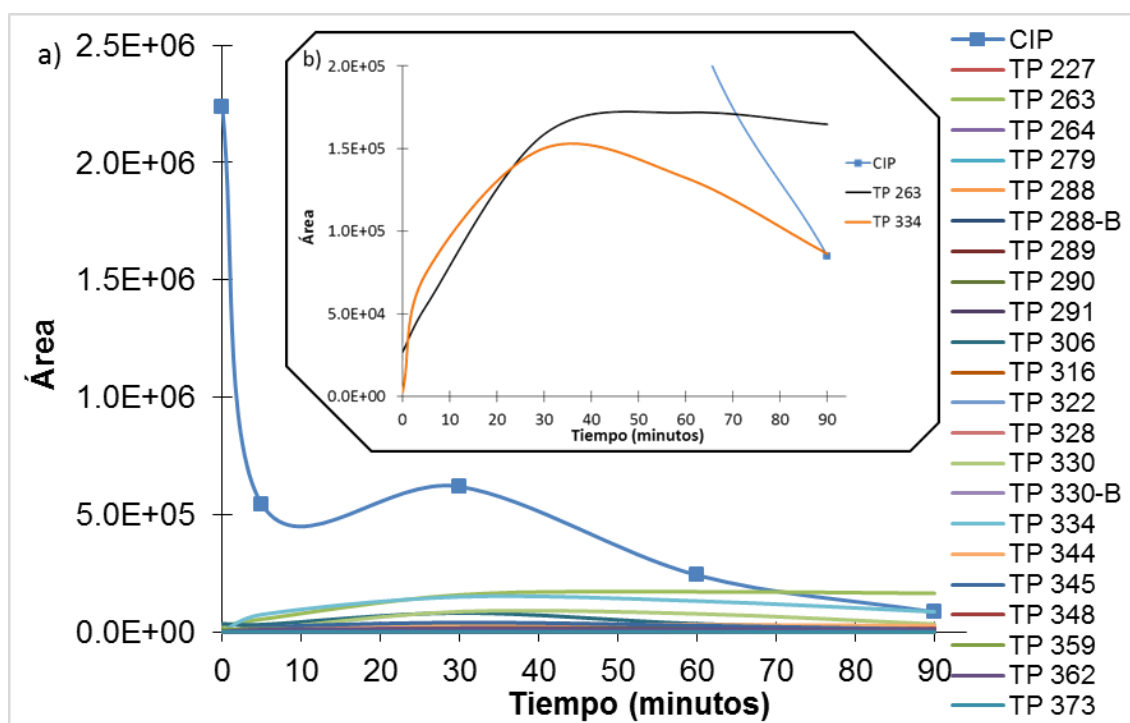


Figura 3.35. a) Cinética de degradación de CIP y formación de TPS para las pruebas PS-LSS y b) Acercamiento a la cinética general, en términos de área detectada.

El inserto (Figura 3.35.b) indica que para la prueba control PS-LSS, los TPS 263 y 334 tuvieron una concentración mayor a la del CIP residual, es decir dos de los 22 TPS presentes en esta prueba; pero cinco TPS menos que para la prueba control bajo LSS o fotólisis.

Respecto de la prueba control bajo LSS con el sistema completo FM-PS-LSS, la Figura 3.36.a muestra una disminución del CIP con varios cambios en la pendiente de la curva, lo que puede asociarse con un comportamiento variable pero consistente en la



degradación de CIP. El inserto (Figura 3.36.b) muestra que sólo el TPS 263 presentó un área mayor a la del CIP residual y que el resto de los TPS estuvieron presentes, pero con un área menor a la del CIP residual. Es decir, sólo uno de los 22 TPS presentes en esta prueba; pero seis TPS menos que para la prueba control bajo LSS o fotólisis, lo cual exhibe, la sinergia entre la FM y el PS en la oxidación de los TPS.

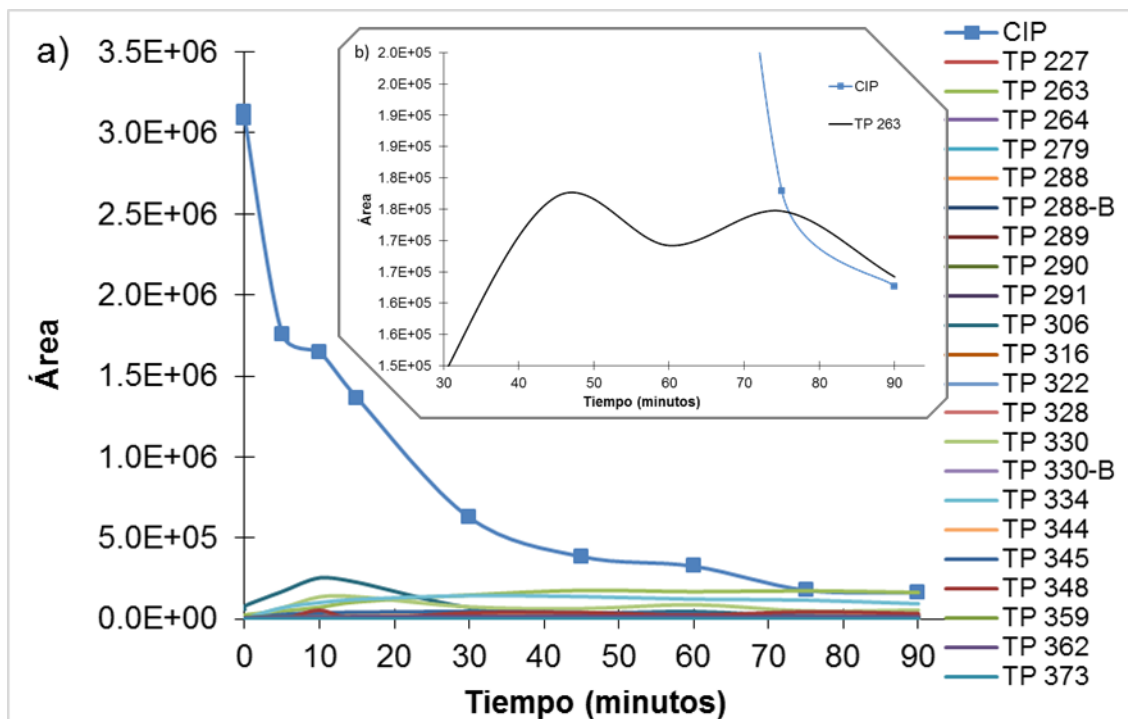


Figura 3.36. a) Perfil de degradación de CIP y formación de TPS para las pruebas FM-PS-LSS y b) Acercamiento al perfil general.

La desviación y el error estándar asociados al CIP y a los TPS detectados bajo LSS se muestra en la Tabla 3.19; los datos representan el área registrada en los cromatogramas correspondientes.

Tabla 3.19. Desviación estándar y error estándar en la detección de TPS bajo luz solar simulada.

Compuesto	LSS		LS-PS		LS-PS-FM	
	D.E.	E.E.	D.E.	E.E.	D.E.	E.E.
CIP	1.36×10^6	6.06×10^5	1.14×10^6	3.60×10^5	8.61×10^5	3.85×10^5
TP 227	6.37×10^3	2.85×10^3	4.61×10^3	1.46×10^3	5.60×10^3	2.50×10^3
TP 263	5.50×10^3	2.46×10^3	6.40×10^4	2.02×10^4	6.89×10^4	3.08×10^4
TP 264	2.80×10	1.25×10	2.23×10^3	7.06×10^2	3.01×10^3	1.34×10^3



Compuesto	LSS		LS-PS		LS-PS-FM	
TP 279	9.83x10 ²	4.92x10 ²	1.60x10 ³	5.04x10 ²	5.42x10 ²	2.42x10 ²
TP 288	7.31x10 ⁴	3.27x10 ⁴	1.11x10 ⁴	3.50x10 ³	7.05x10 ³	3.15x10 ³
TP 288-B	2.19x10 ²	1.10x10 ²	4.68x10	1.48x10	1.20x10 ²	5.36x10
TP 289	2.80x10 ³	1.25x10 ³	9.02x10 ³	2.85x10 ³	9.84x10 ³	4.40x10 ³
TP 290	9.38x10 ²	4.19x10 ²	7.04x10 ³	2.23x10 ³	6.65x10 ³	2.97x10 ³
TP 291	2.62x10 ³	1.17x10 ³	8.53x10 ²	2.70x10 ²	8.07x10 ²	3.61x10 ²
TP 306	4.02x10 ³	1.80x10 ³	8.66x10 ⁴	2.74x10 ⁴	2.64x10 ⁴	1.18x10 ⁴
TP 316	9.26x10	4.63x10	7.92x10	2.51x10	6.12x10	2.74x10
TP 322	4.71x10	2.11x10	4.22x10 ³	1.33x10 ³	3.91x10 ³	1.75x10 ³
TP 328	3.92x10 ³	1.75x10 ³	7.49x10 ²	2.37x10 ²	2.86x10 ²	1.28x10 ²
TP 330	1.36x10 ⁵	6.07x10 ⁴	4.53x10 ⁴	1.43x10 ⁴	3.85x10 ⁴	1.72x10 ⁴
TP 330-B	1.81x10 ²	8.11x10	2.99x10 ³	9.45x10 ²	2.24x10 ³	1.00x10 ³
TP 334	5.99x10 ³	2.68x10 ³	5.12x10 ⁴	1.62x10 ⁴	5.77x10 ⁴	2.58x10 ⁴
TP 344	2.39x10 ⁴	1.07x10 ⁴	1.02x10 ⁴	3.24x10 ³	1.37x10 ⁴	6.13x10 ³
TP 345	1.35x10 ⁵	6.05x10 ⁴	1.63x10 ⁴	5.15x10 ³	1.44x10 ⁴	6.45x10 ³
TP 348	1.75x10 ³	7.85x10 ²	2.15x10 ⁴	6.78x10 ³	6.13x10 ³	2.74x10 ³
TP 359	3.34x10 ³	1.49x10 ³	4.10x10 ³	1.30x10 ³	4.89x10 ³	2.19x10 ³
TP 362	1.67x10 ³	7.46x10 ²	4.11x10 ³	1.30x10 ³	4.82x10 ³	2.15x10 ³
TP 373	1.82x10 ²	9.11x10	1.68x10 ²	5.31x10	1.19x10 ²	5.32x10

[FM,PS,CIP]= [200, 3.5, 1.0] mg/L, donde aplica.

Límite de detección CIP: 0.02 mg/L

Área inicial de CIP: 3.08E+06

Temperatura inicial: Ambiente.

Medio: Agua MilliQ.

Bajo Luz solar simulada (LSS).

D.E.: Desviación estándar.

E.E.: Error estándar.

3.8.1.2 TPS bajo LS

La Figura 3.37.a muestra el perfil de la cinética de degradación del CIP y la formación de TPS para la prueba bajo LS, la cual puede relacionarse con la fotólisis que podría ocurrir en la intemperie; esta prueba tuvo una degradación ~7% menos eficiente que la obtenida bajo LSS, así como la presencia de 24 TPS de los 108 posibles TPS reportados; sin embargo, como indica el inserto (Figura 3.37.b), el área de CIP residual al final del tratamiento fue mayor que la de los TPS, es decir que ningún TPS presentó un área mayor al CIP residual como en las pruebas control bajo LSS.

La prueba con la combinación PS-LS presentó una mayor pendiente en la degradación de CIP Figura 3.38.a, lo que puede indicar que la presencia del PS en el sistema incrementa la velocidad de reacción; sin embargo, la eficiencia fue similar a la prueba sin PS. En esta prueba, los 24 TPS presentes presentaron una concentración menor al CIP residual (inserto, Figura 3.38.b).

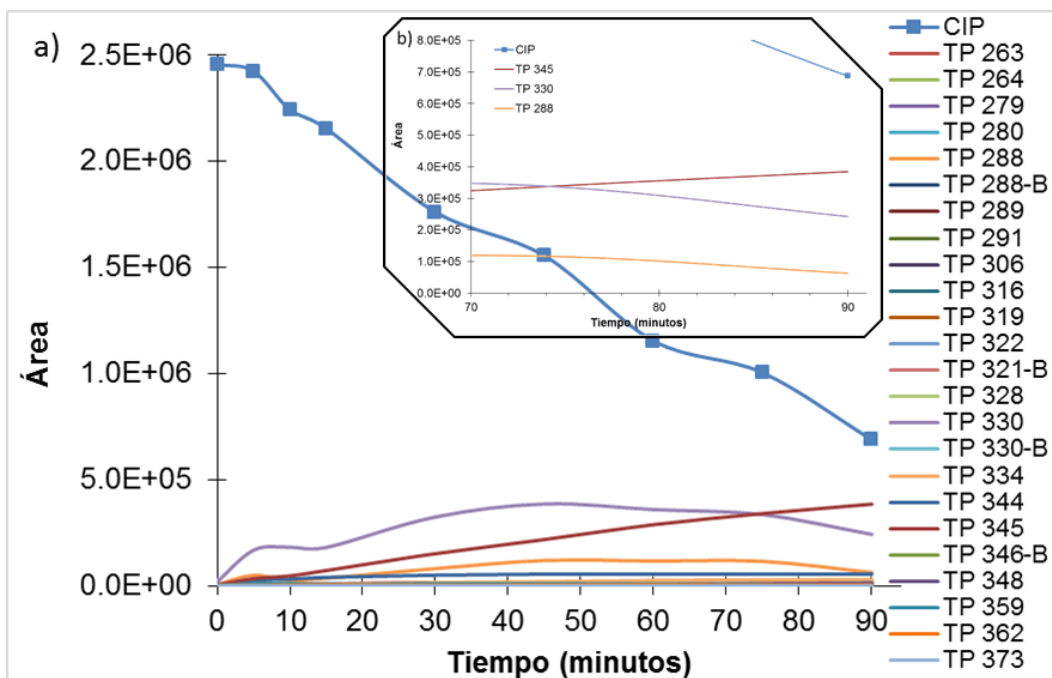


Figura 3.37. a) Cinética de degradación de CIP y formación de TPS para las pruebas bajo luz solar y b) Acercamiento de cinética general.

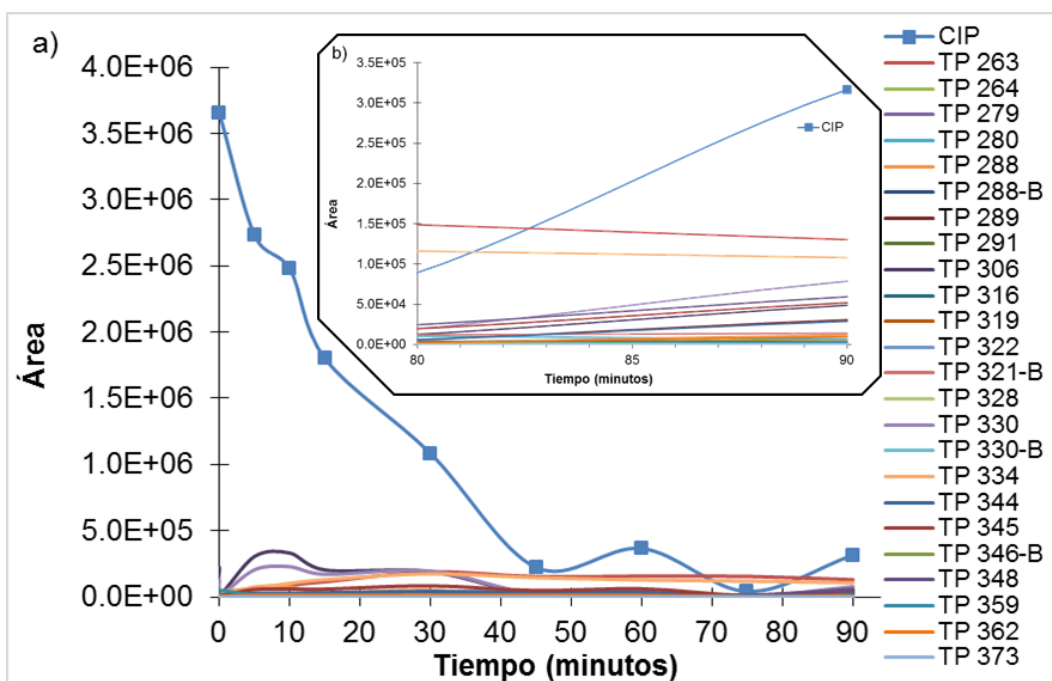


Figura 3.38. a) Perfil de degradación de CIP y formación de TPS para las pruebas PS-LS y b) Acercamiento al perfil general.



Respecto a la prueba bajo luz solar con el sistema completo, la Figura 3.39.a muestra que la eficiencia de degradación de CIP fue similar a las pruebas anteriores (~90%), así como la presencia de 24 TPS, los cuales presentaron un área menor a la del CIP residual (inserto Figura 3.39.b).

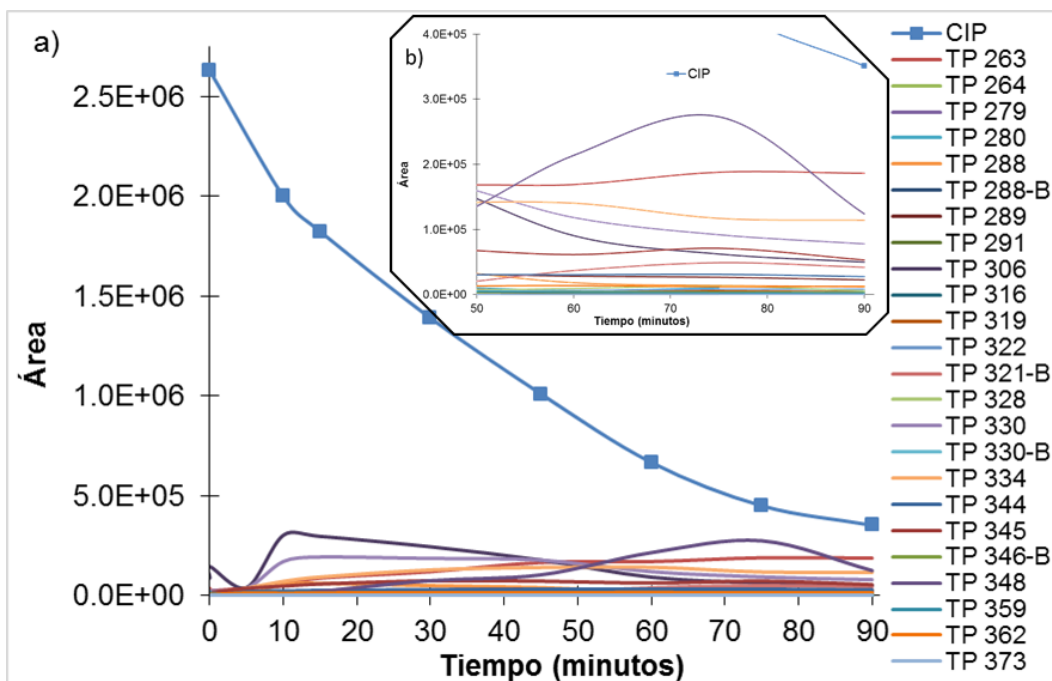


Figura 3.39. a) Perfil de la cinética de degradación de CIP y formación de TPS para las pruebas FM-PS-LS y b) Acercamiento de la cinética general.

Finalmente, se realizaron tres réplicas más de la prueba de degradación de CIP con el sistema FM-PS-LS (Figura 3.40.a), con el objetivo de verificar la presencia de los TPS tentativamente identificados, así como evaluar la reproducibilidad de los resultados. El inserto (Figura 3.40.b) muestra que ninguno de los 24 TPS presente tuvo un área mayor que la del CIP residual.

La desviación y el error estándar asociados al CIP y a los TPS detectados bajo LS se muestra en la Tabla 3.20; los datos representan el área registrada en los cromatogramas correspondientes.

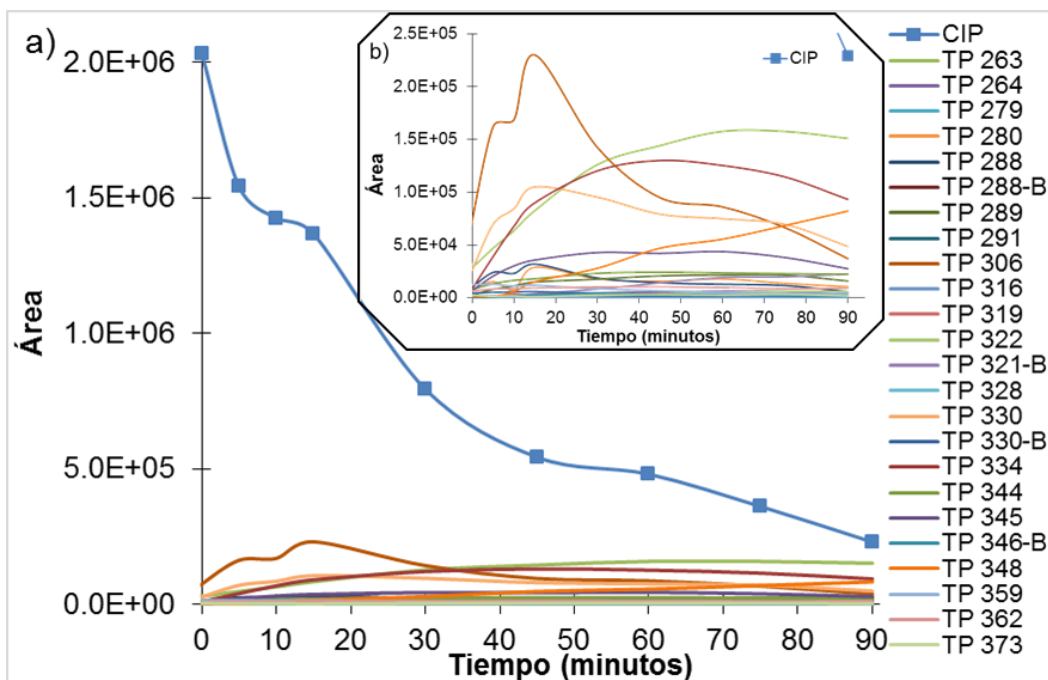


Figura 3.40. a) Cinéticas por triplicado independiente del perfil de degradación de CIP y formación de TPS para las pruebas PS-LS y b) Acercamiento al perfil general.

Tabla 3.20. Desviación estándar y error estándar en la detección de TPS bajo luz solar.

Compuesto	LS		LS-PS		LS-PS-FM	
	D.E.	E.E.	D.E.	E.E.	D.E.	E.E.
CIP	6.54x10 ⁵	2.18x10 ⁵	1.31x10 ⁶	4.37x10 ⁵	8.14x10 ⁵	2.88x10 ⁵
TP 263	6.17x10 ³	2.06x10 ³	4.94x10 ⁴	1.65x10 ⁴	6.59x10 ⁴	2.20x10 ⁴
TP 264	1.67x10	5.55x10 ⁰	2.71x10 ³	9.04x10 ²	1.85x10 ³	6.16x10 ²
TP 279	1.35x10 ³	4.51x10 ²	1.14x10 ³	3.82x10 ²	1.25x10 ³	4.15x10 ²
TP 280	3.46x10 ³	1.15x10 ³	5.54x10 ³	1.85x10 ³	4.05x10 ³	1.35x10 ³
TP 288	4.25x10 ⁴	1.42x10 ⁴	3.11x10 ⁴	1.04x10 ⁴	2.09x10 ⁴	6.96x10 ³
TP 288-B	1.43x10 ²	4.76 x10	1.50x10 ²	5.00 x10	7.06 x10	2.35 x10
TP 289	2.86x10 ³	9.54x10 ²	1.14x10 ⁴	3.80x10 ³	1.00x10 ⁴	3.35x10 ³
TP 291	2.28x10 ³	7.59x10 ²	1.85x10 ³	6.18x10 ²	1.15x10 ³	3.83x10 ²
TP 306	3.64x10 ³	1.21x10 ³	1.31x10 ⁵	4.38x10 ⁴	1.04x10 ⁵	3.47x10 ⁴
TP 316	7.14 x10	2.38 x10	4.11 x10	1.37 x10	4.28 x10	1.43 x10
TP 319	4.97x10 ³	1.66x10 ³	1.92x10 ³	6.40x10 ²	2.95x10 ³	9.84x10 ²
TP 322	3.56x10 ²	1.19x10 ²	3.09x10 ³	1.03x10 ³	3.24x10 ³	1.08x10 ³
TP 321-B	5.72x10 ²	1.91x10 ²	5.36x10 ³	1.79x10 ³	1.95x10 ⁴	6.51x10 ³
TP 328	4.68x10 ³	1.56x10 ³	2.84x10 ³	9.48x10 ²	4.00x10 ³	1.33x10 ³
TP 330	1.18x10 ⁵	3.94x10 ⁴	9.16x10 ⁴	3.05x10 ⁴	6.55x10 ⁴	2.18x10 ⁴
TP 330-B	7.69x10 ²	2.56x10 ²	1.30x10 ³	4.34x10 ²	2.69x10 ³	8.95x10 ²



Compuesto	LS		LS-PS		LS-PS-FM	
TP 334	1.11x10 ⁴	3.70x10 ³	4.03x10 ⁴	1.34x10 ⁴	4.70x10 ⁴	1.57x10 ⁴
TP 344	1.81x10 ⁴	6.04x10 ³	1.30x10 ⁴	4.32x10 ³	7.87x10 ³	2.62x10 ³
TP 345	1.42x10 ⁵	4.75x10 ⁴	2.33x10 ⁴	7.76x10 ³	1.96x10 ⁴	6.54x10 ³
TP 346-B	2.19x10 ²	7.31 x10	4.24x10 ²	1.41x10 ²	1.36x10 ³	4.53x10 ²
TP 348	3.92x10 ³	1.31x10 ³	1.86x10 ⁴	6.20x10 ³	9.91x10 ⁴	3.30x10 ⁴
TP 359	4.14x10 ³	1.38x10 ³	1.45x10 ⁴	4.83x10 ³	3.03x10 ³	1.01x10 ³
TP 362	1.15x10 ³	3.82x10 ²	4.76x10 ³	1.59x10 ³	3.11x10 ³	1.04x10 ³
TP 373	2.15x10 ²	7.17 x10	1.52x10 ²	5.05 x10	9.63 x10	3.21 x10

[FM,PS,CIP]= [200, 3.5, 1.0] mg/L, donde aplica.

Límite de detección CIP: 0.02 mg/L

Área inicial de CIP: 3.08E+06

Temperatura inicial: Ambiente.

Medio: Agua MilliQ.

Bajo Luz solar (LS).

D.E.: Desviación estándar.

E.E.: Error estándar.

Con estas pruebas fue posible confirmar que el producto de transformación más abundante fue el TPS 306 (C₁₅H₁₆N₃O₃F), seguido del TPS 263 (C₁₃H₁₁N₂O₃F), que al final del tratamiento bajo LS presentó el área mayor, aunque menor a la del CIP residual.

Tanto en las pruebas bajo LSS como bajo LS, el TPS 306 presentó la mayor área durante todo el periodo del tratamiento; sin embargo, el TP 263 fue el que al final del tratamiento presentó un área mayor a la del CIP residual bajo LSS y menor al CIP residual bajo LS.

De acuerdo con los resultados de las pruebas control bajo LSS, es posible indicar que entre uno y siete TPS presentaron un área mayor a la del CIP residual, con una eficiencia promedio de 97%; mientras que, para las pruebas bajo LS, la eficiencia promedio fue de 90%, pero ningún TPS presentó un área mayor que la del CIP residual.

Posible ruta de degradación del ciprofloxacino y análisis de la formación de TPS

La Figura 3.41 representa una propuesta de la posible ruta de degradación de CIP con el sistema FM-PS-LSS, como se presenta en (Li y Hu 2018; Hu y col. 2020; Jiang y col. 2020), es decir, el esquema asociado a la prueba bajo luz solar simulada. En esta figura, se indica en negritas la formación de los nuevos productos de transformación identificados y con una línea discontinua a los TPS detectados exclusivamente bajo LSS. Cada etiqueta numérica indica el valor *m/z* asociado a cada producto de transformación.

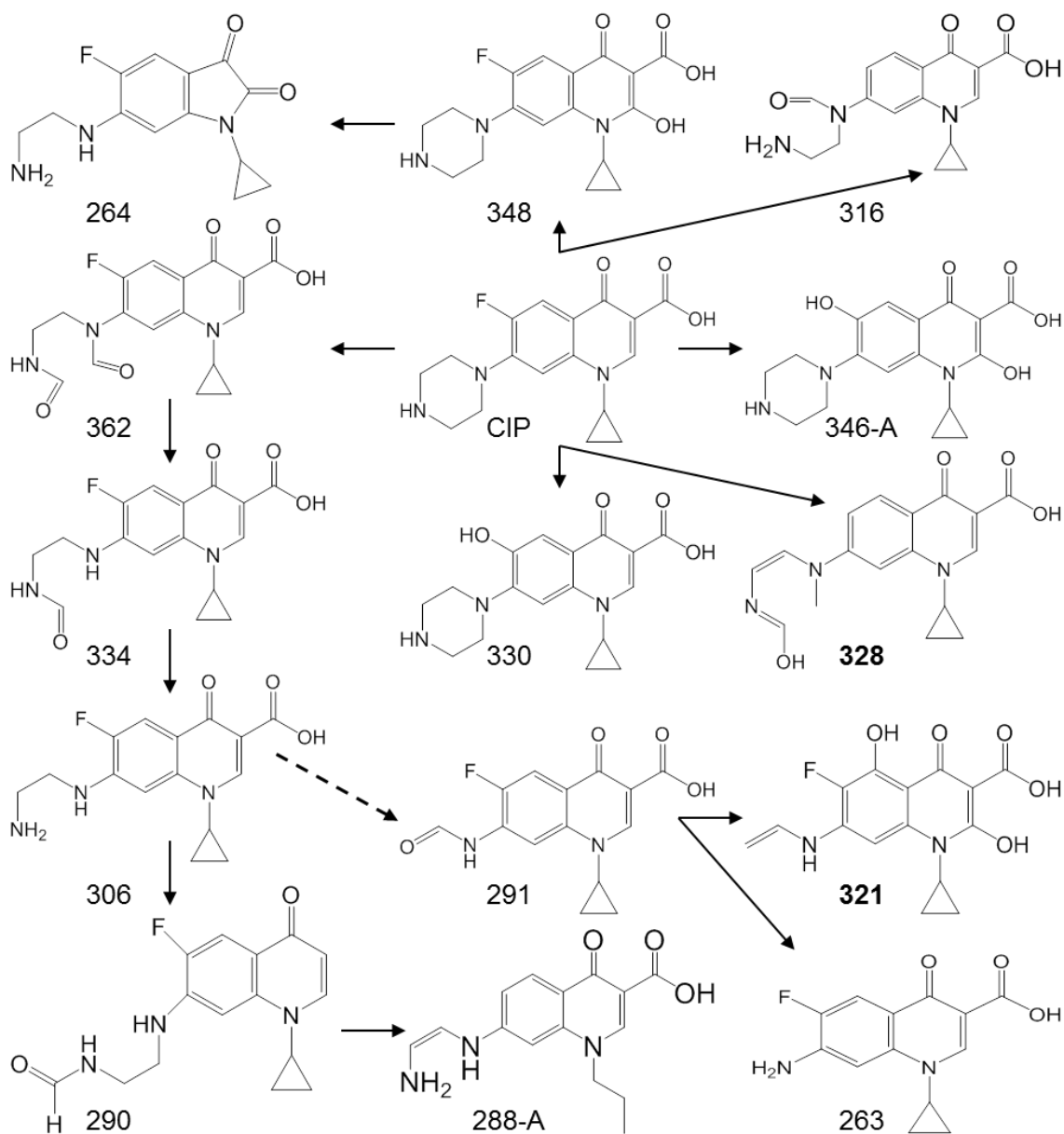


Figura 3.41. Posible ruta de degradación del CIP con el sistema FM-PS-LSS.

Derivado del análisis de los resultados del equipo TOF fue posible determinar el intervalo de tiempo, en el cual fue detectado por primera vez cada TPS, lo que permitió construir una línea de tiempo asociada a los procesos de degradación de CIP y de formación de los TPS de la prueba bajo LSS (Figura 3.42).

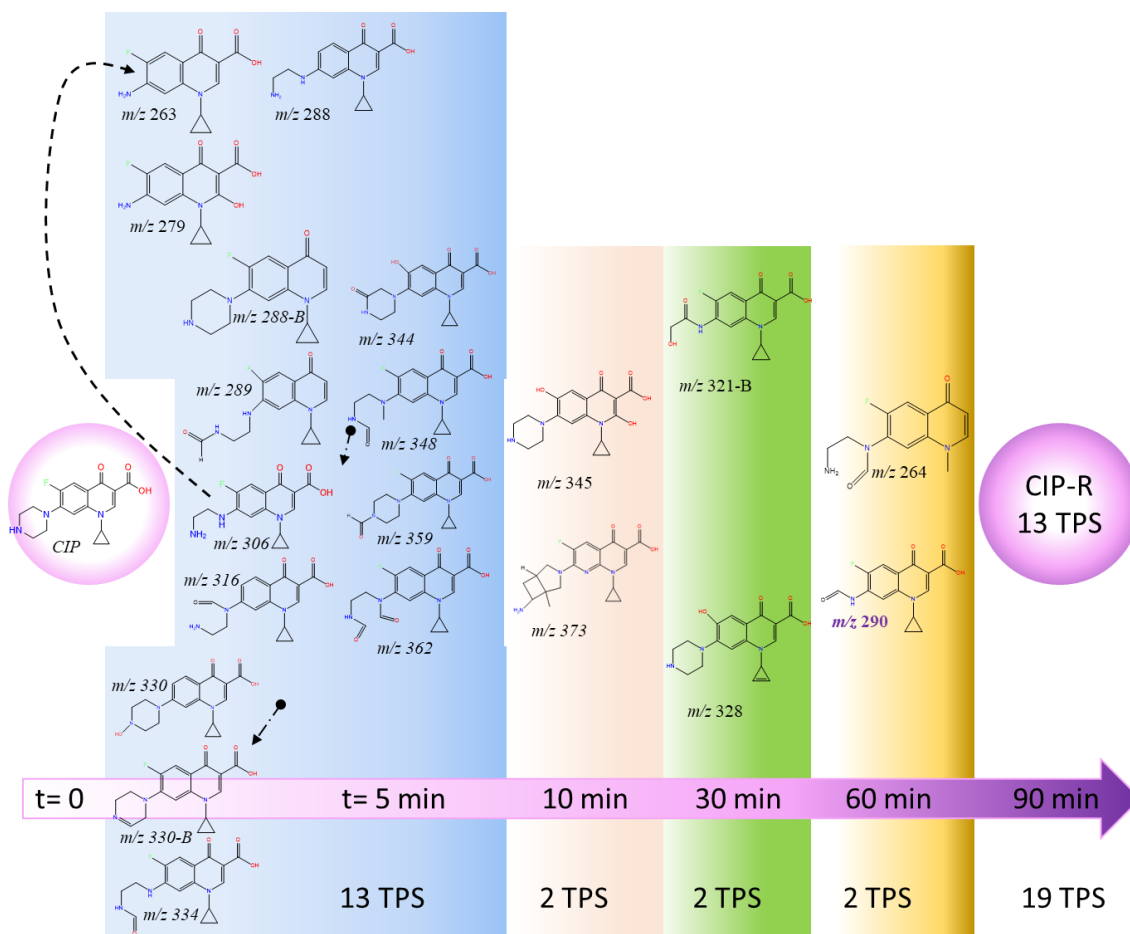


Figura 3.42. Línea de tiempo de la formación de TPS de la prueba bajo LSS.

En la prueba de degradación de CIP bajo LSS con el sistema FM-PS-LSS para una concentración inicial de 1 mg/L, durante los primeros cinco minutos de reacción fue detectada la presencia de 13 TPS; de los cuales, por ejemplo, m/z 306 está relacionado con la formación de m/z 263, así como m/z 348 con m/z 330-B, lo que puede indicar que, si bien es necesario la formación de los primeros para la presencia de los segundos TPS, fue durante estos primeros cinco minutos que ocurrieron las dos reacciones. En $t=10$ min, dos TPS más fueron detectados por primera vez en la reacción, sucesivamente dos en $t=30$ min y otros dos TPS en $t=60$ min; al término de los 90 minutos de reacción estuvieron presentes el CIP residual y 13 TPS de los 19 que se formaron durante la prueba bajo LSS.

Respecto de la estructura general de la posible ruta de degradación del CIP asociada a la prueba bajo luz (LS) con el sistema FM-PS-LS, la Figura 3.43 indica la interrelación entre el CIP y la formación de los productos de transformación, así como la relación entre la formación de algunos TPS que fue posible identificar.

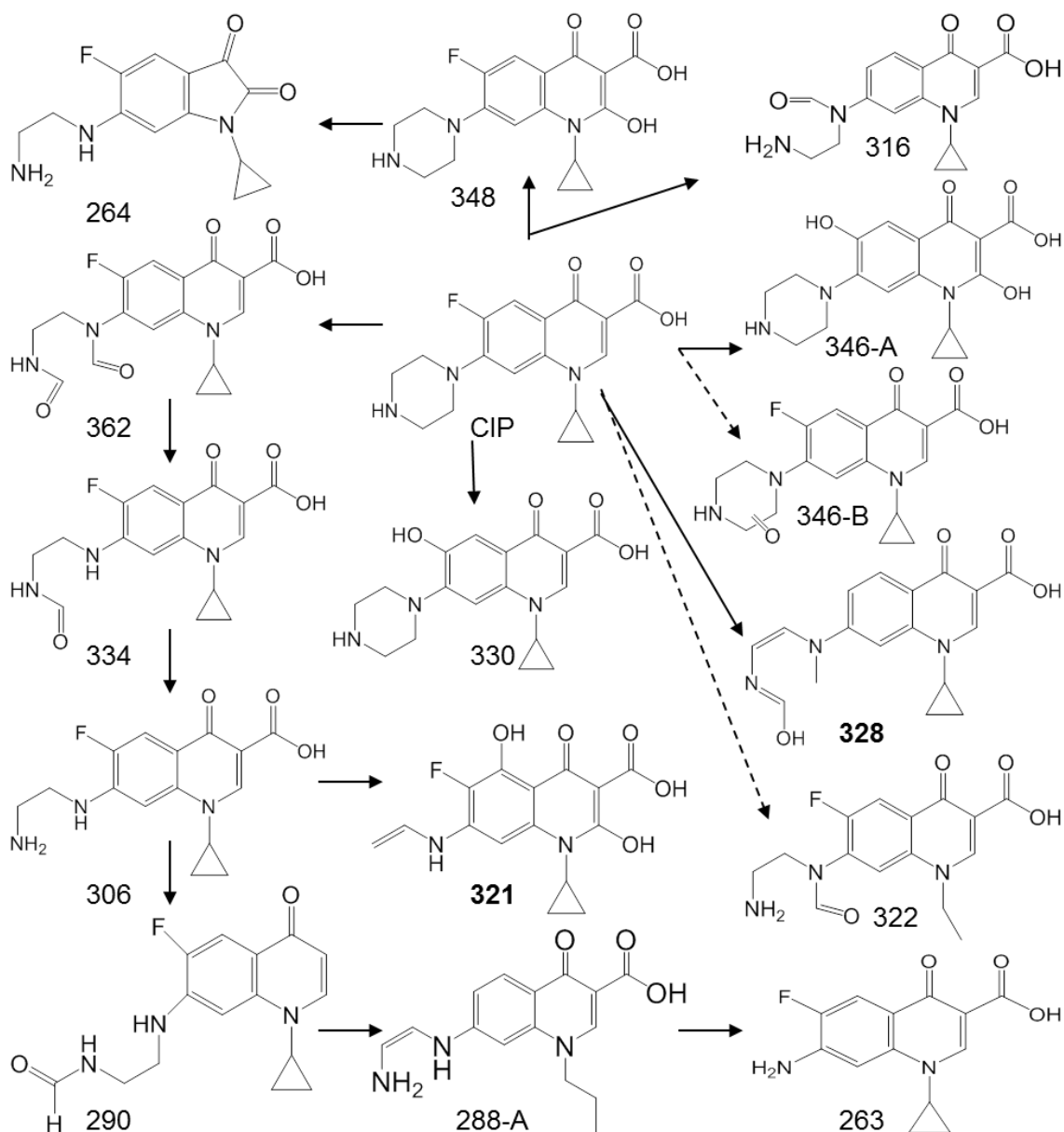


Figura 3.43. Propuesta de la posible ruta de degradación del CIP con el sistema FM-PS-LS.

De igual forma, para la prueba con LS, fue posible determinar el intervalo de tiempo en el cual fue detectado por primera vez cada TPS.

La Figura 3.44 muestra la línea de tiempo asociada a estos procesos; en la prueba de degradación de CIP bajo LS con el sistema FM-PS-LS para una concentración inicial de 1 mg/L, durante los primeros cinco minutos de reacción fue detectada la presencia de 10 TPS; de los cuales, por ejemplo, m/z 306 está relacionado con la formación de m/z 263 y m/z 321-B, m/z 348 con m/z 330-B y m/z 264.

Capítulo 3. Resultados y discusión

con LSS, en este caso la formación de los TPS secundarios y terciarios fue secuencial con la detección de la formación de estos TPS en diferentes intervalos de tiempo.

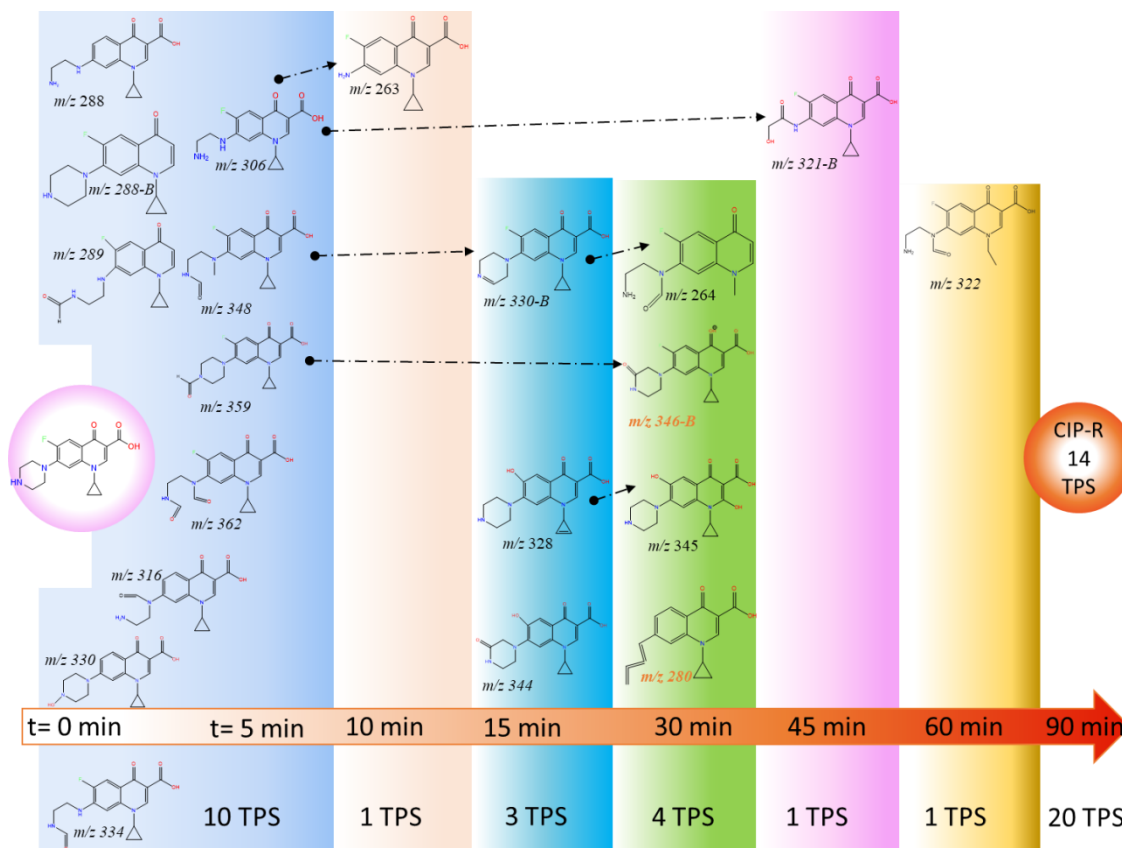


Figura 3.44. Línea de tiempo de la formación de TPS de la prueba bajo LS.

Durante los primeros cinco minutos de reacción con LS, se detectaron 10 TPS; mientras que, la presencia de uno, tres, cuatro, uno y uno más fue detectada en los intervalos t= 10, 15, 30, 45 y 30 minutos respectivamente; durante los últimos 30 minutos de reacción con LS, no se detectó la presencia de otros TPS; al finalizar el tratamiento, estuvieron presente tanto el CIP residual como 14 de los 20 TPS formados en la prueba con LS.

De manera general, es posible indicar que en las pruebas de degradación de CIP tanto con LSS como con LS, se formaron 19 y 20 TPS, de los cuales 13 y 14 TPS presentaron una concentración residual, respectivamente. Es importante destacar la correspondencia entre el comportamiento de las cinéticas de degradación de CIP y de formación del radical sulfato con la cinética de formación de los TPS; debido a que, fue durante los primeros 10 minutos de reacción cuando la concentración de CIP decreció con la mayor pendiente, así mismo el radical sulfato presentó la mayor y más rápida formación y, simultáneamente, el mayor número de TPS fue detectado en la mayor concentración, la cual fue disminuyendo con el avance de la reacción para ambas fuentes de irradiación.



Finalmente, la Figura 3.45 representa el comportamiento de la formación de los diferentes productos de transformación asociados a la degradación de CIP; la parte izquierda de la figura corresponde a la prueba con LSS, mientras que la parte derecha de la misma la prueba con LS.

LSS-PS-FM Time (min)	0	5	10	15	30	45	60	75	90	LS-PS-FM Time (min)	0	5	10	15	30	45	60	75	90	
CIP										CIP										
263										263										
264										264										
279										---										
---										280										
288										288										
288-B										288-B										
289										289										
290										---										
306										306										
316										316										
321-B										321-B										
---										322										
328										328										
330										330										
330-B										330-B										
334										334										
344										344										
345										345										
---										346-B										
348										348										
359										359										
362										362										
373										---										
Time (min)	0	5	10	15	30	45	60	75	90	Time (min)	0	5	10	15	30	45	60	75	90	

Figura 3.45 Intervalos de formación de los productos de transformación asociados a la degradación de CIP con LSS (izquierda) y LS (derecha).

El análisis de la formación de los TPS de la Figura 3.45, permitió confirmar que la fuente de irradiación orienta la posible ruta de degradación por diferente vía, debido al comportamiento de los TPS; por ejemplo, el TP 264 fue detectado de manera intermitente en $t=60$ y $t=90$ minutos con LSS; mientras que el mismo TPS 264 fue detectado de manera continua entre $t=30$ y $t=90$ minutos en la prueba con LS; otra diferencia significativa fue el intervalo total en el cual se tuvo la presencia de algunos TPS, particularmente puede notarse que el TPS 328 estuvo presente sólo en el intervalo $t=30$ min de la prueba con LSS pero, permaneció entre los 15 y 75 minutos con LS.





4 Conclusiones

En forma general, es factible concluir que debido a que la mena de titanio de baja ley es un material de rechazo en procesos convencionales de aprovechamiento de titanio, el uso de la FM significa una ventaja económica sobre el uso de sales de hierro de mayor costo; asimismo, la FM, teóricamente, puede actuar potencialmente como fotocatalizador en otros procesos ambientales y, como es un material de ocurrencia natural, asociado a las márgenes de algunos cuerpos de agua, su reinserción a la naturaleza no representa riesgos ambientales o a la salud pública.

De manera específica, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

La FM está compuesta de magnetita (Fe_2O_4), filosilicato tipo clorita y de óxido mixto de Fe y Ti (FeTiO_3) previo a su utilización. Posterior a cinco ciclos de reuso, el FeTiO_3 y la Fe_2O_4 permanecieron; mientras que se observó la formación de hematita (Fe_2O_3) como un producto de oxidación del Fe, como la posible destrucción de la fase del filosilicato.

La optimización del diseño experimental permitió determinar tanto la dosis inicial de fracción magnética (200 mg/L) como la relación molar 4.3:1 persulfato-ciprofloxacino, que degradó 100% del contaminante bajo luz solar simulada, sin PS residual, con un incremento marginal en la biodegradabilidad del efluente y con cinéticas hasta 35% más rápidas que otros procesos de oxidación.

El sistema FM-PS-LSS presentó una eficiencia en la producción del radical sulfato 81% mayor que bajo luz UV y una correlación lineal con el Fe^{2+} proveniente de la FM; este incremento en la eficiencia está relacionado con la sinergia del aporte energético de la fuente de luz y el del ion Fe^{2+} en la activación del persulfato.

Las características de la matriz del agua residual real o simulada, influyeron en la degradación del ciprofloxacino, debido a la cantidad de sólidos totales presentes, donde el ciprofloxacino puede adsorberse y, a la presencia de materia orgánica natural y de iones como el cloruro o nitrato que puede secuestrar a los radicales sulfato, lo cual, incrementó hasta en 75% el tiempo de degradación del antibiótico en agua residual real.

El tipo de luz utilizado influye en la eficiencia de degradación, debido al tipo de fotones que aporta cada fuente de luz, al control de la irradiación y, en menor grado, al incremento de temperatura bajo luz solar simulada si aporta la energía suficiente para producir un mayor número de radicales sulfato; de igual forma, modifica la cinética de los productos de transformación, ya que éstos se formaron en diferente momento en función del tipo de irradiación; adicionalmente, orienta la ruta de degradación del ciprofloxacino por diferente vía, ya que se identificaron algunos productos de transformación exclusivamente bajo cada tipo de luz. La luz solar simulada fue más eficiente que la luz solar en la degradación de ciprofloxacino.

El sistema FM-PS-LSS fue en promedio 12% más eficiente en la degradación de CIP respecto al TiO_2 o al Fe^{2+} de una sal comercial; en contraste con la adsorción del contaminante en el TiO_2 y la dispersión de este material, la FM utilizada no adsorbe al



Capítulo 4. Conclusiones

antibiótico o se dispersa y actúa como una fuente alternativa de Fe^{2+} que activa al persulfato; mientras que, la sal de hierro comercial, tuvo una inmediata disolución provocando un exceso de Fe^{2+} inhibiendo la producción del radical sulfato, y aunque la sal podría dosificarse, esto implicaría un mayor costo de operación; por lo que el sistema FM-PS-LSS posee una mayor factibilidad técnica que los materiales de referencia evaluados.

Teóricamente, se requiere 16 ciclos de reuso continuo para reducir 2% la eficiencia de remoción del ciprofloxacino, lo cual exhibe un alto potencial del sistema FM-PS-LSS para el tratamiento de aguas contaminadas con ciprofloxacino.



Recomendaciones

- Determinar el proceso de desactivación de la mena de titanio respecto de la disminución de la degradación de ciprofloxacino, ya que no se registró la desactivación de la FM en este trabajo.
- Establecer experimentalmente el número máximo de ciclos de reúso de la FM de la mena de titanio de baja ley.
- Evaluar la influencia de la presencia de una mayor cantidad materia orgánica en el sistema FM-PS-LSS.
- Determinar la capacidad de adsorción del ciprofloxacino en los sólidos de muestras de agua residual real y sintética, para su consideración en futuras propuestas de investigación.
- Evaluar la eficiencia del sistema con otros antibióticos y/o contaminantes orgánicos.
- Evaluar la mineralización del ciprofloxacino y sus productos de transformación mediante tratamientos posteriores como la recirculación del efluente en el reactor raceway utilizado, así como el uso de reactores en serie con base en la metodología presentada.
- Evaluar el efecto del tratamiento terciario (cloración), utilizado en la Planta de tratamiento de aguas residuales “Cerro de la Estrella” en el efluente del sistema FM-PS-LSS con agua real y simulada, considerando que esta podría ser la secuencia en la aplicación de la tecnología propuesta.
- Proponer y evaluar el escalamiento de esta metodología.

Productos de investigación

La investigación realizada para esta tesis doctoral permitió establecer algunas conclusiones con base en diversos resultados teóricos y experimentales, soportados con métodos y técnicas analíticas, así como con el uso de algunas teorías y herramientas químicas, físicas, matemáticas y computacionales; siempre bajo el constante cuestionamiento científico, la lógica y el razonamiento por la búsqueda de la verdad. De lo cual se logró obtener siete productos de investigación; en el ANEXO 7 se presenta la portada del artículo científico publicado y las constancias de participación en diferentes eventos científico-tecnológicos en los que participó este trabajo:

1. Artículo científico publicado (Macías-Vargas y col. 2020) en **Environmental Science and Pollution Research** abril 2020, “**Degradation of ciprofloxacin using a low-grade titanium ore, persulfate and artificial sunlight**” DOI: 10.1007/s11356-020-08293-3. Disponible en <https://rdcu.be/b3DB3>.
2. Artículo científico en revisión en **Topics in Catalysis**. “**Ciprofloxacin Degradation in Real and Simulated effluents of Wastewater Treatment Plants via**



Activation of Persulfate by Artificial Sunlight and Fe²⁺ ions issued from a Low-grade titanium Ore”

3. Presentación oral en **“The 6th Latin-American congress of Photocatalysis, Photochemistry and Photobiology LACP3”**: Ciprofloxacin degradation in simulated municipal wastewater treatment plant effluent via activated persulfate by artificial sunlight and Fe²⁺ from a low-grade titanium ore. Septiembre 23-28, 2019, Bogotá, Colombia.
4. Presentación oral en el **“5th Global Summit and Expo on Pollution Control”** en Praga, República Checa, 25 al 27 de octubre de 2018: Ciprofloxacin degradation using low-grade titanium ore, persulfate and artificial sunlight for industrial wastewater.
5. Presentación en poster en el **“Taller de Tratamiento de Agua con Tecnologías Sustentables MREB 2020”** del trabajo: Identificación de los productos de transformación de la degradación de ciprofloxacino mediante persulfato activado por Fe²⁺ con luz UV y luz solar.
6. Aceptado para presentación oral en el **“The Sixth International Symposium on Environmental Biotechnology and Engineering”** Sonora, México. November 5th to 9th, 2018: Ciprofloxacin degradation using low-grade titanium ore, persulfate and artificial sunlight for industrial wastewater.
7. Presentación en poster en el **“First International Conference on Sustainable Water Treatment using Nanomaterials”** México, 29th May 2018” del trabajo: Ciprofloxacin degradation using low-grade titanium ore, persulfate and artificial sunlight for industrial wastewater.

ANEXO A1 Resultados generales del Diseño Central Compuesto

El tratamiento estadístico de los resultados del Diseño Central Compuesto (DCC) para calcular las condiciones óptimas del sistema FM-PS-LSS para la degradación del CIP se realizó por separado para las variables respuesta concentración final de ciprofloxacino ($[CIP]_f$) y el porcentaje de persulfato residual (%PSR).

Los 16 experimentos de la matriz extendida del DCC se describen en la Tabla 2.4 de la sección de metodología.

El diseño experimental que consta de $2^3 = 8 + 2pc + 6ax = 16$ experimentos; es decir, 8 puntos experimentales, 2 puntos centrales (pc) y 6 puntos axiales (ax).

La Figura A1.1 presenta los resultados experimentales de los 16 puntos del DCC, identificados como FM.PS-n, con $n=1, 2, \dots, 16$, obtenidos para el cambio de la concentración de CIP contra el tiempo en minutos, de acuerdo con los intervalos definidos para la toma de muestra $t = 0, 2, 4, 6, 10, 15, 20, 30, 45$ y 60 minutos respectivamente.

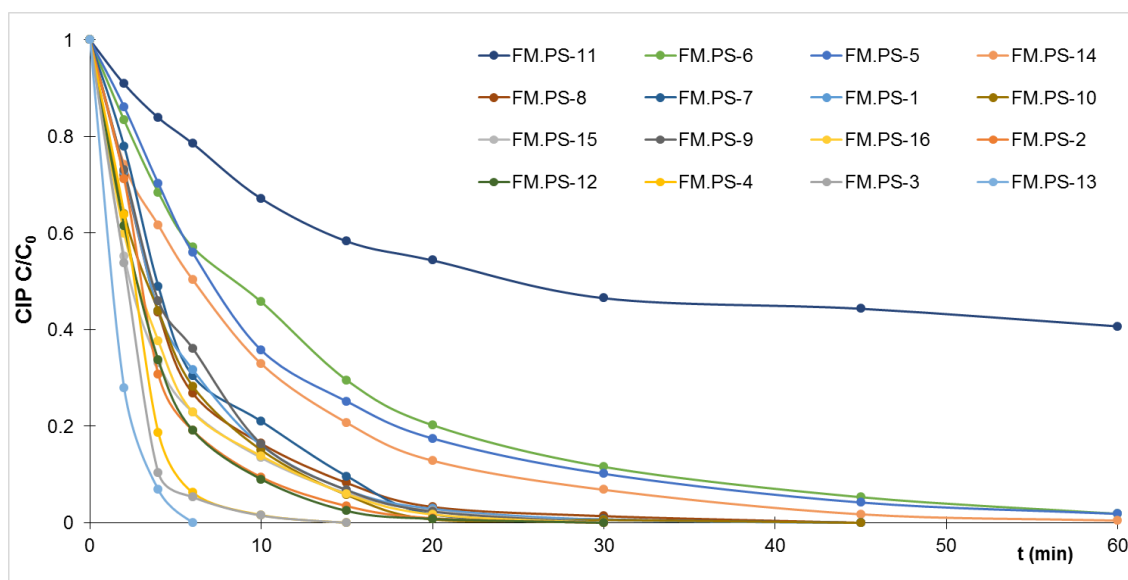


Figura A1.1. Perfil de degradación del CIP contra tiempo en minutos para las pruebas del DCC.

La Figura A1.1 contiene los resultados para la degradación de CIP que varían entre los 6 (FM.PS-13) y 60 minutos para el 100% de degradación, así como el otro extremo, FM.PS.11, experimento que degradó menos del 50% del contaminante en 60 minutos de reacción. Con el experimento FM.PS.1, [-1,-1,-1] en variables codificadas, del DCC se observó 100 % de degradación del CIP, y si bien en los primeros 30 minutos se registró la

presencia de hasta tres intermediarios⁸, en la muestra para el tiempo de 45 min, ya no se registran picos relacionados a estos intermediarios o al CIP. Con el experimento FM.PS.8 o [1,1,1] del DCC, también se observó 100 % de degradación del CIP; sin embargo, en los primeros 30 minutos se registró la presencia de hasta cuatro intermediarios, y en la muestra para el tiempo de 45 min, ya no se registran picos relacionados a estos intermediarios, hasta el minuto 60 no se registra pico de concentración para el CIP.

Para los experimentos [0,0, α] y [α ,0,0], con presencia de hasta seis intermediarios, incluso en el minuto 60, aún se registra tanto la presencia de los intermediarios como de CIP (0.7%); Con 36 y 41 %PSR, respectivamente.

La Figura A1.2 presenta los resultados experimentales para el cambio de la concentración de CIP contra el tiempo en minutos, de acuerdo con siete experimentos de referencia con toma de muestra en $t = 0, 2, 4, 6, 10, 15, 20, 30, 45$ y 60 minutos respectivamente.

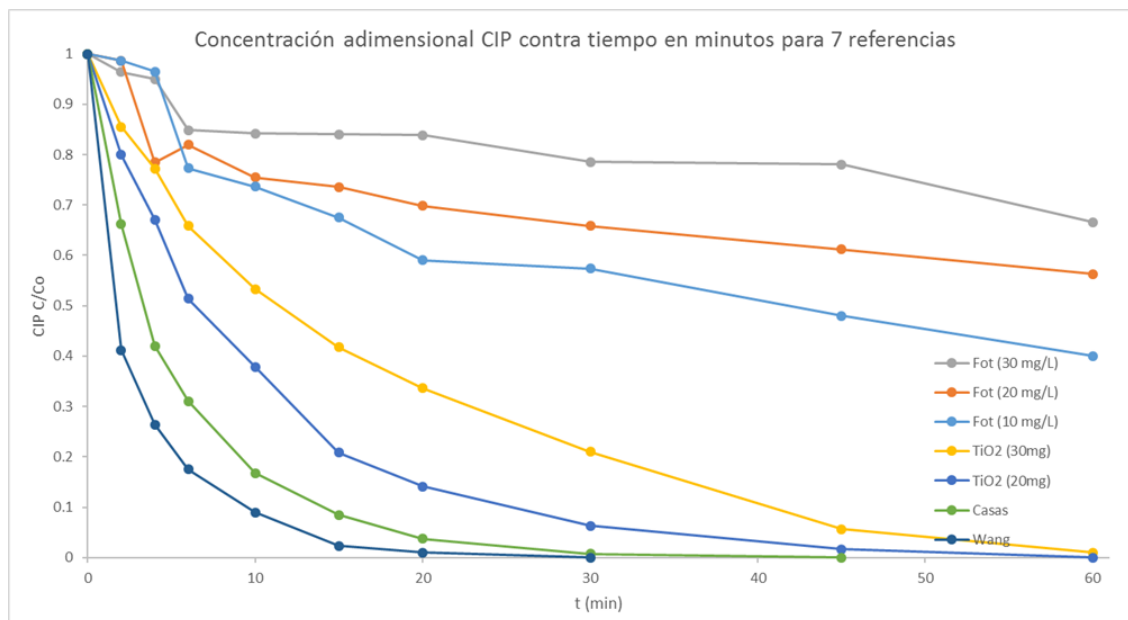


Figura A1.2. Perfil de degradación del CIP contra tiempo en minutos para 7 referencias.

Los experimentos relacionados con la fotólisis (Fot) del ciprofloxacino, se realizaron para tres concentraciones iniciales diferentes, Fot (10 mg/L), Fot (20 mg/L) y Fot (30 mg/L), respectivamente, éstos representan el efecto de la luz solar simulada (LSS) en el sistema. La fotólisis por sí misma no logra degradar el CIP en los 60 minutos de reacción expuesta a la luz solar artificial. Los experimentos TiO₂ (30 mg) y TiO₂ (20 mg) con 0.5 g/L de

⁸ En este Anexo, el uso del término intermediarios responde a la presencia de picos sin detectar en los cromatogramas del análisis HPLC, los cuales no tienen relación con los productos de transformación (TPS) mencionados en este trabajo.



dióxido de titanio como catalizador (Durán-Álvarez y col., 2016); lograron el 99% y 100% de degradación del CIP, respectivamente (Figura A1.2).

Los experimentos identificados como Casas (Casas De Pedro y col., 2016) y Wang (Wang y col. 2016b) en la misma Figura A1.2, representan dos referencias bibliográficas utilizadas para comparar el comportamiento del sistema FM-PS-LSS, con los sistemas Ilmenita-H₂O₂-LSS y Fe-PS-LSS, respectivamente (Figura A1.2).

Los resultados de cada uno de los 16 experimentos del DCC para el porcentaje de persulfato residual (%PSR) se muestran en la Figura A1.3, los experimentos se identificaron como Kn_[PSR] con n=1, 2,..., 16.

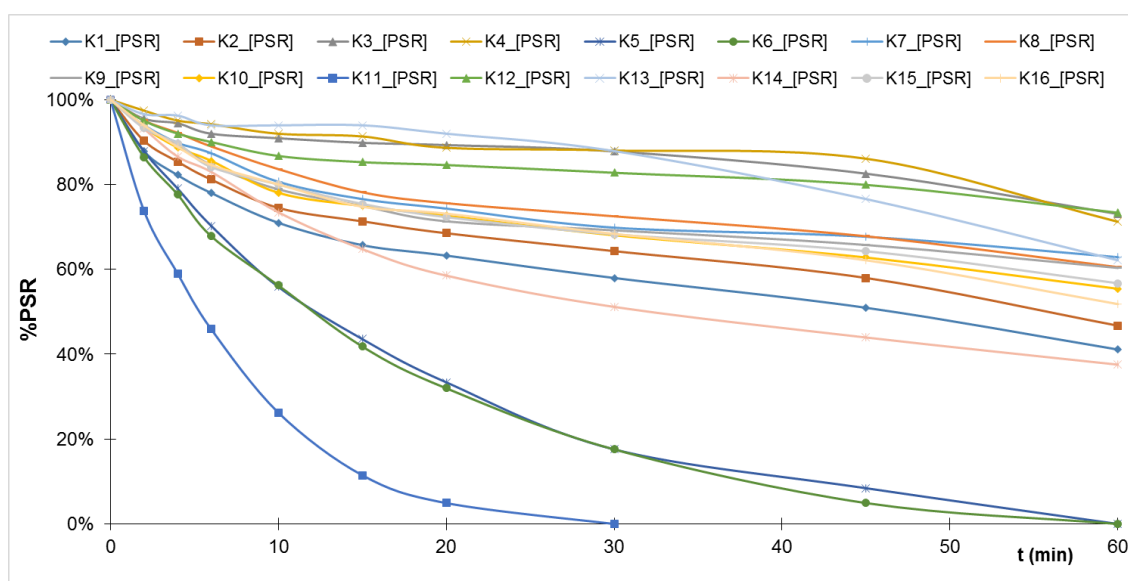


Figura A1.3. Porcentaje de PSR contra tiempo en minutos para las 16 pruebas del DCC.

La Figura A1.3, contiene resultados para el %PSR que varían entre los 30 minutos (K11_[PSR]) para utilizar el 100% del PS en la reacción de degradación, así como el otro extremo, K12_[PSR], experimento que en 60 minutos, presentó el 73% de PSR.

Aunado al análisis de resultados presentado en las secciones 3.2 y 3.3, también se realizó el estudio de los resultados experimentales del DCC y de cuatro pruebas de referencia, para comparar el %PSR obtenido y el tiempo necesario, en minutos, para que la concentración final de CIP sea igual a cero ($[CIP]_f=0$), la Figura A1.4 presenta estos resultados; en esta figura se identifica a cada uno de los experimentos del DCC con las variables codificadas en el formato [FM-PS-CIP], y las pruebas de referencia TiO₂, Casas y Wang.

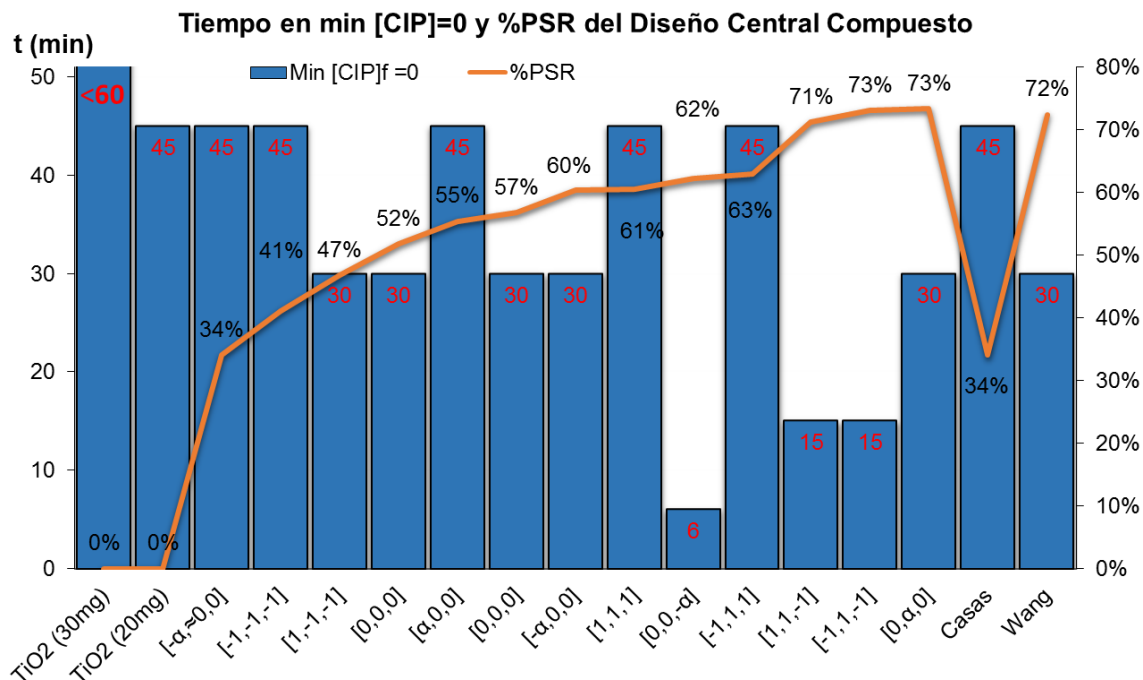


Figura A1.4. Comparativo de %PSR entre el DCC y pruebas de referencia.

La Figura A1.4 representa los resultados experimentales para el porcentaje de persulfato Residual (PSR) y el tiempo necesario, en minutos, para $[CIP]_f=0$, para los siete experimentos de referencia.

En los experimentos TiO_2 (30 mg) y TiO_2 (20 mg), no se logra la degradación total del CIP en 60 minutos para el primer experimento; mientras que, para el segundo se alcanza a los 45 minutos (Figura A1.4). Cabe mencionar que se observa alta dispersión del dióxido de titanio en el sistema. En los experimentos etiquetados como Casas y Wang en la misma Figura A1.4; se requiere 45 y 30 minutos para $[CIP]_f=0$, con 34 y 72 %PSR, respectivamente. Lo anterior permitió establecer, aun antes de la optimización del sistema FM-PS-CIP, que los resultados experimentales del DCC, presentaron valores similares a los utilizados como referencias bibliográficas.

ANEXO A2 Producción del radical sulfato

La producción del radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) se realizó mediante la adaptación del método presentado en (Wang y col. 2018).

La Figura A2 1 contiene los datos experimentales de la curva de calibración de la concentración de Ce(IV) en mmol/L en función de la absorbancia asociada, así como el ajuste correspondiente utilizado para calcular indirectamente la concentración del radical sulfato con la concentración de Ce(IV).

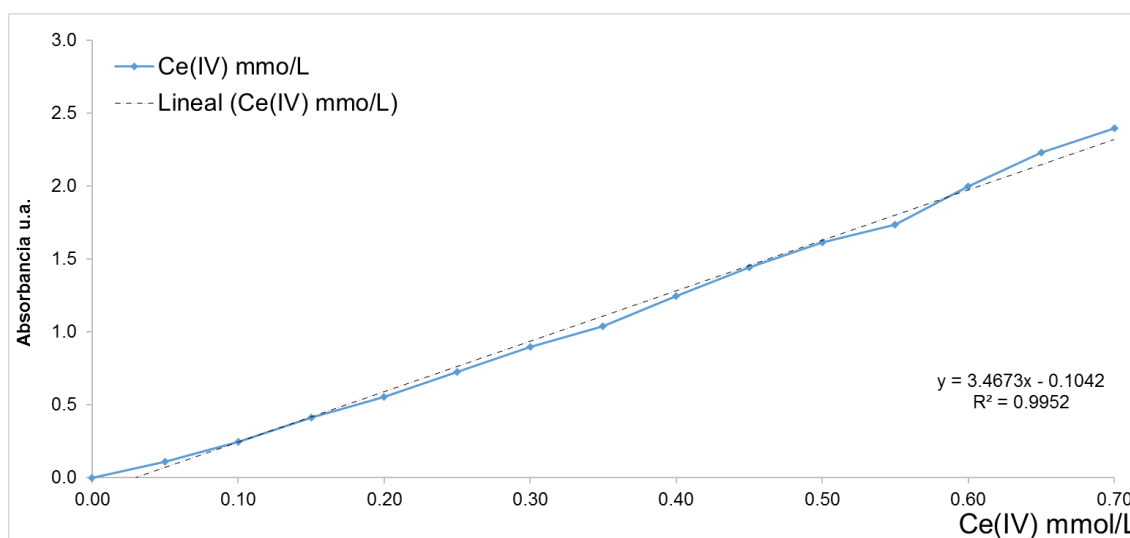


Figura A2 1 Absorbancia vs Ce(IV) en mmol/L y ajuste lineal para la cuantificación del radical sulfato.

La Figura A2 2 muestra el comportamiento general de la absorbancia asociada a la presencia de Ce(IV) con un máximo de absorbancia en 297 nm bajo luz UV y la Figura A2 3, bajo LSS; con este resultado fue adaptada la metodología presentada por (Wang y col. 2018), la cual determina la absorbancia en 325 nm; la diferencia puede estar relacionada con el tipo y calidad del espectrofotómetro utilizado, así como a la vida útil de la lámpara del mismo; sin embargo, con la adaptación y verificación realizada de la metodología fue posible determinar la producción del radical sulfato en las pruebas realizadas.

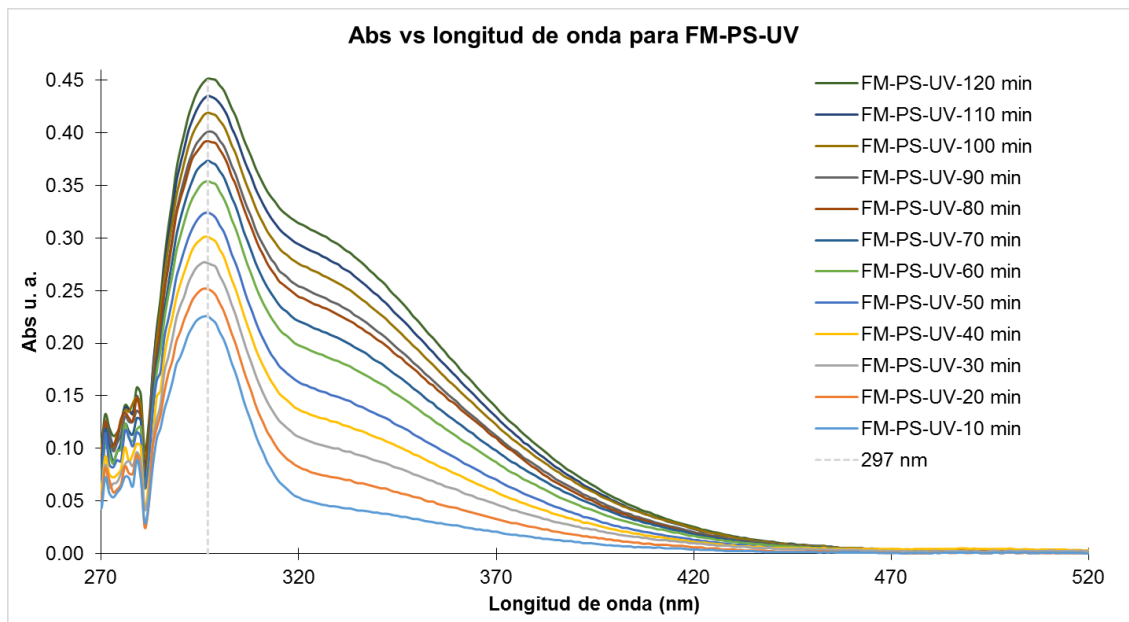


Figura A2 2. Barrido espectrofotométrico de dos pruebas de producción del radical sulfato bajo luz UV.

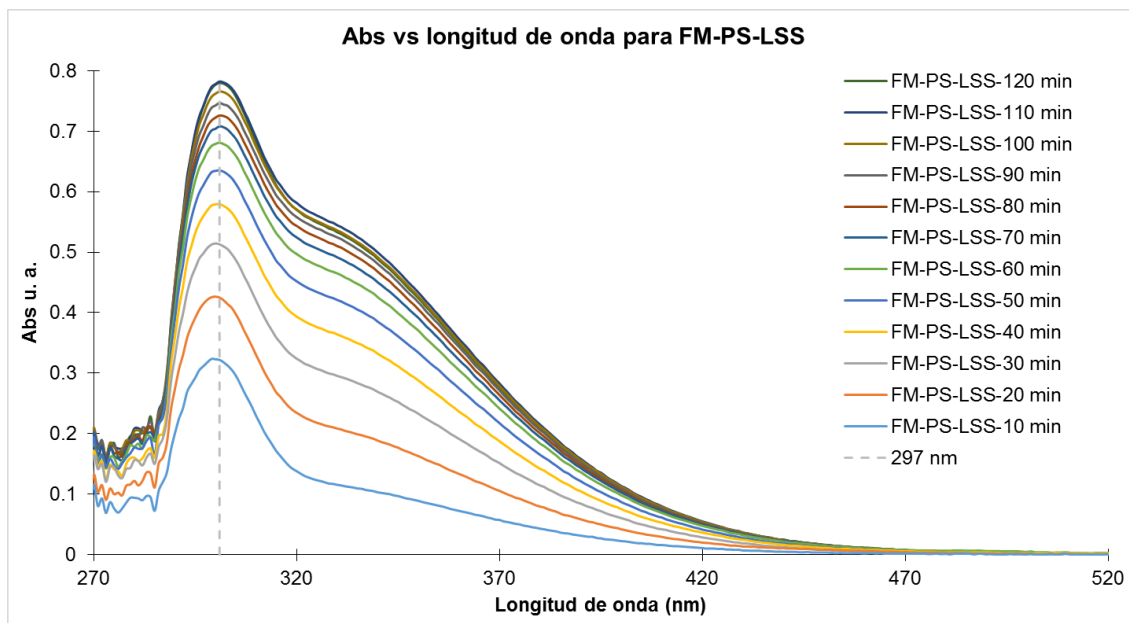


Figura A2 3. Barrido espectrofotométrico de dos pruebas de producción del radical sulfato bajo LSS.

Como un control, se realizó una prueba con la combinación del sistema con la fracción magnética reducida (FMr), es decir [FM-PS], en ausencia de luz solar simulada (sLSS), la Figura A2 4 presenta los resultados de la prueba control de cero a 120 de minutos de



reacción; en esta prueba se observa que la variación de la absorbancia es mínima (~ 0.02 u.a.) en promedio, indicando el efecto de la LSS y, que la señal del Ce(IV) se mantuvo en 297 nm.

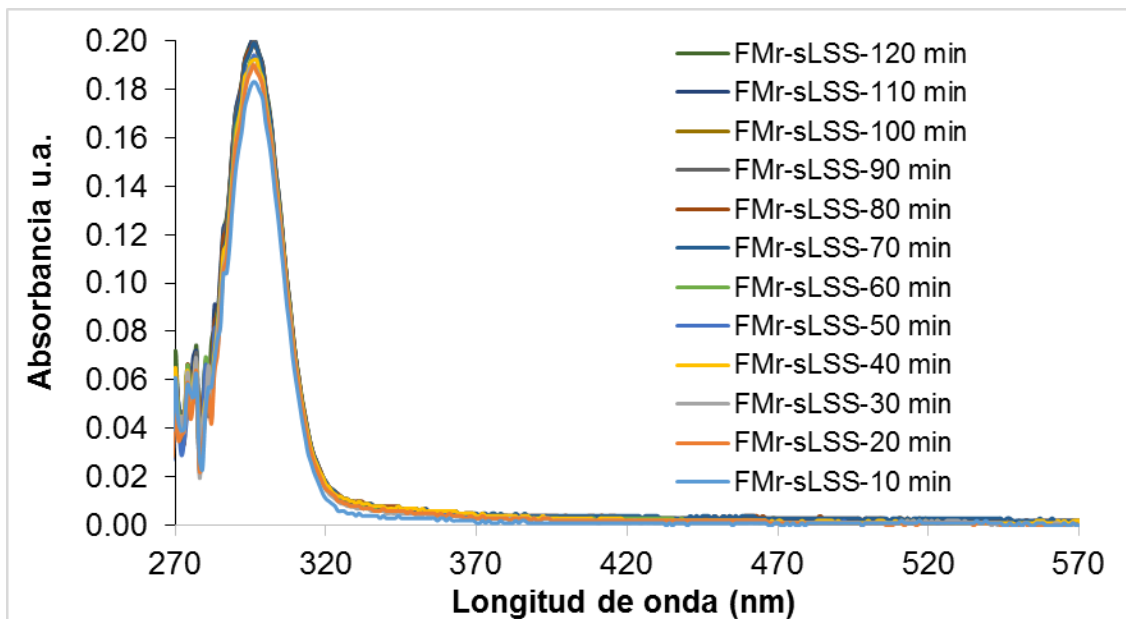


Figura A2 4. Barrido espectrofotométrico de la prueba control de producción del radical sulfato sin LSS.

Finalmente, la expresión matemática del ajuste lineal (Ec. A2.1), donde “y” es la absorbancia y “x” la concentración en mmol/L de Ce(IV), se utilizó para determinar indirectamente la producción del radical sulfato, cuantificando la producción de Ce(IV) derivado de la reacción entre el Ce(III) y el radical sulfato.

$$y = 3.4673x - 0.1042$$

Ec. A2.1



ANEXO A3 Determinación de la Toxicidad

Protocolo para el uso del equipo LUMIStox 300. Según la norma ISO 11348 como se cita en (Schrock y col., 2010).

Reactivos y soluciones

- Bacteria congelada modelo 491.
- Estándar de Dicromato de potasio
- Zinc
- Solución salina 0.2% NaCl
- Solución de reactivación LCX047
- Solución de tres sales LCX048
- NaCl para ajuste de conductividad
- NaOH y H₂SO₄ o HCL para ajuste de pH

Materiales

- Micropipeta de 5 mL
- Micropipeta de 1 mL
- Pipetas Pasteur
- 30 Viales de reacción por análisis
- 1 tubo de reacción para la bacteria
- Multiparámetro pH y conductividad
- Parrilla con agitación magnética
- Pipeta de 5 mL
- 1.5 mL NaCl A₁ a A₈ (1.0 mL A₉)
- 1.5 mL muestra A₁₀ y A₈ (2.0 mL A₉)
- 1.5 mL dilución 1: A₉→A₇→A₅→A₃
- 1.5 mL dilución 2: A₈→A₆→A₄→A₂
- Pipeta de 1 mL (12 puntas)
- 0.5 mL 0.2% NaCl B₁₀ a B₁ y C₁₀ a C₁
- 0.5 mL Bacteria B₁₀ a B₁ y C₁₀ a C₁
- 0.5 mL o 500 μL, 10 puntas para dilución A_i→B_i y A_i→C_i
- Pipetas Pasteur
- 30 Viales de reacción por análisis
- 1 tubo de reacción
- Multiparámetro pH y conductividad
- Parrilla con agitación magnética

Preparación de la muestra

- Determinar la concentración de oxígeno en cualquier muestra: Una concentración > 3 mg/L es aceptable.
- Airear si la concentración es < 3 mg/L.
- Medir el pH de todas las muestras:
 - Si es necesario ajuste el pH ya sea con HCl o NaOH (H₂SO₄).



- Registre el volumen utilizado para el ajuste. Restringir este volumen a no más del 5% del volumen total.
- Cualquier muestra artificial deberá ajustarse a $\text{pH } 7.0 \pm 0.2$.
- Las muestras de agua residual se ajustan entre $\text{pH } 6.0 \pm 0.2$ y 8.5 ± 0.2 .
- La concentración de sal de la muestra se incrementa al 2% con $\text{NaCl}_{(s)}$:
 - Por ejemplo 2 g de NaCl por 100 mL de muestra.
 - No agregar NaCl si la concentración de sal de la muestra excede 20 g/L (Valor guía de conductividad de 35000 $\mu\text{S/cm}$).
 - La concentración de sal de la muestra no debe exceder 50 g/L.

Preparación del equipo LUMIStox 300 y pasos generales para el análisis

- Conectar el LUMIStox 300 a la computadora y todos los periféricos.
- Insertar el disco con el programa LUMIsoft, no mover el equipo.
- Encender la computadora y los periféricos.
- Encender el LUMIStox 300.
- Vincular el LUMIStox 300 con la computadora (omitir si no se ha desconectado la computadora del equipo, aunque este apagado).
 - Revisar el apartado de vinculación computadora-equipos.
- Esperar 30 minutos para la estabilización del equipo.
- Reconstituir la bacteria luminiscente
- Colocar la muestra y preparar sus disoluciones.
- Preparar la suspensión de la bacteria.
- Lectura de cada vial con el LUMIStox 300.

Reconstitución de la bacteria luminiscente

- Preparar la suspensión con el reactivo LCK491.
- Extraer el vial con la bacteria luminiscente del congelador.
- Extraer la solución reconstituyente LCX047 y el diluyente del refrigerador.
- En el lugar de trabajo, destapar la solución reconstituyente LCX047 y agregar 1.2 mL en un vial.
- Remover el sello metálico y la goma del reactivo LCK491.
- Agregar lentamente 1 mL de la solución LCX047 al reactivo LCK491.
- Colocar la tapa de goma y agitar cuidadosamente de manera circular.
- Refrigerar por 15 minutos, de aquí en adelante la bacteria solo sirve por 4 horas.

Dilución de la muestra por filas en el LUMIStox 300. La dilución de la fila A del equipo se genera de acuerdo con el estándar de dilución descrito en el manual de operación del LUMIStox 300 (pp. 33).

- Insertar 10 viales en la fila A
- Agregar la solución 2.0% NaCl
 - 1.5 mL de A_1 a A_8 y 1.0 mL en A_9 , nada en A_{10} .
 - Agregar 1.5 mL muestra en A_{10} y A_8 , y 2.0 mL en A_9 .
- Dilución 1, $A_9 \rightarrow A_7 \rightarrow A_5 \rightarrow A_3$:
 - Transferir 1.5 mL de muestra de $A_9 \rightarrow A_7$, mezclando tres veces dentro de la misma pipeta, repetir la operación de $A_7 \rightarrow A_5$ y de $A_5 \rightarrow A_3$.
- Dilución 2, $A_8 \rightarrow A_6 \rightarrow A_4 \rightarrow A_2$:



- Transferir 1.5 mL de muestra de $A_8 \rightarrow A_6$, mezclando tres veces dentro de la misma pipeta, repetir la operación de $A_6 \rightarrow A_4$ y de $A_4 \rightarrow A_2$.
- Esperar 15 minutos para alcanzar la temperatura correcta; mientras preparar las filas B y C, como a continuación se indica.
- La preparación de las filas B y C del equipo consiste en:
 - Insertar 20 viales: 10 en la fila B y 10 en la fila C, ya que se trata de una réplica.
 - Si es necesario por alta toxicidad, agregar 0.5 mL de solución 2.0% NaCl a los 20 viales, de B_1 a B_{10} y de C_1 a C_{10} .
- Continuar cuando se tenga la suspensión de la bacteria.

Preparación de la suspensión de la bacteria con el reactivo LCK491. Preparar la suspensión con la solución de la bacteria reconstituida (LCK491 + LCX047), 1 parte de solución con 50 partes de disolvente, toda vez concluida la preparación del equipo y las disoluciones de la muestra.

- Agregar 12.5 mL de Solución LCX048 al vial de reacción, con su respectiva punta.
- Incorporar 0.25mL de la bacteria reconstituida con la micropipeta de volumen fijo, obteniendo un volumen final igual a 12.75 mL.
- Tapar y agitar vigorosamente evitando el contacto de la mano con la solución.
- Colocar en la incubadora y dejar reaccionar por 15 minutos exactamente.

Lectura de muestras con el LUMISTox 300. Realizar la primera medición a los 5 minutos de programación cómo se indica a continuación:

- Agregar 0.5 mL de la suspensión de la bacteria luminiscente a los 20 viales, de B_1 a B_{10} y de C_1 a C_{10} .
- Colocar el vial B_1 en el equipo de medición
 - Presionar “Medir” en el equipo para medir la luminiscencia inicial del vial B_1
 - El software solicitará las celdas por introducir.
 - Medir la luminiscencia inicial del vial C_1 .
- Durante la medición del vial C_1 , agregar 0.5 mL de muestra disuelta de la posición A_1 a B_1 y mezclar 3 veces con la pipeta.
- Medir la luminiscencia inicial del vial B_2 .
- Durante la medición del vial B_2 , agregar 0.5 mL de muestra disuelta de la posición A_1 a C_1 y mezclar 3 veces con la pipeta.
- Continuar hasta que todos los viales se hayan medido y agregado la muestra correspondiente. NO hay necesidad de cambiar de punta, excepto para el control (A_1)
- Repetir el procedimiento en los intervalos de incubación determinados por el usuario.
- Al terminar las mediciones, se detiene el software y el equipo. Se puede cerrar la pantalla (Verificar el apartado de obtención de datos).

ANEXO A4 Determinación de los límites de detección de [CIP] y PSR

El límite de detección (LD) de la cuantificación espectrofotométrica del persulfato residual (PSR) fue calculado con la metodología presentada en (NMX-AA-115-SCFI-2015, 2015), de acuerdo con la Ec.A4.1.

$$LD = \frac{3s_a}{b} \quad \text{Ec. A4.1}$$

Donde s_a es la desviación estándar de la ordenada al origen ($s_a=0.006$) y $b=2.0331$, la pendiente de la recta de calibración, por lo que el $LD= 0.85$ mg/L de PS.

En este caso, sólo dos valores de la Tabla 3.4, estarían reportados por debajo del LD_{PS} , éstos valores fueron considerados como correctos, ya que fue el mismo resultado en cada réplica de los experimentos.

Respecto del LD_{CIP} , se utilizó el ajuste lineal $y= 168,91x - 375$ con $R^2=0.9786$ (Figura A4. 1) y la desviación estándar de la ordenada ($S_a=172.2318$), para diferentes concentraciones teóricas de CIP, 10, 20 y 30 mg/L. Específicamente se utilizó la misma Ec.A4.1, así $LD_{CIP}= 3.06$ mg/L.

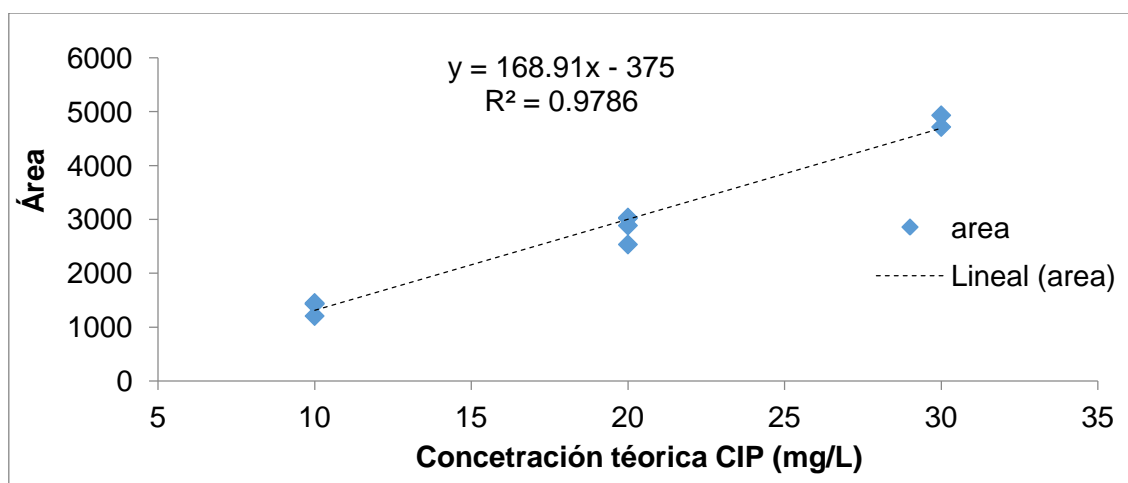


Figura A4. 1. Curva de calibración [CIP] para varias concentraciones teóricas.

En cuanto al $LD_{CIP\ TOF}$ del equipo tiempo de vuelo (TOF), utilizado para la detección de los TPS bajo luz solar y luz solar simulada con una concentración inicial de 1000 ppb o 1 mg/L, se utilizó la expresión lineal $y = 0.3879x - 14.123$ ($R^2 = 0.9993$), así $LD_{CIP\ TOF}= 0.02$ mg/L.

ANEXO A5 Determinación de la energía de Banda prohibida de la FM

La determinación de la energía de banda prohibida (E_g), puede realizarse mediante la gráfica Tauc, por extrapolación de la función Kubelka-Munk identificada como $F(R)$. Esta permite calcular el valor de la energía de banda graficando $(F(R)hv)^{1/n}$ en función de la longitud de onda (hv), donde el valor de “n” está determinado por el tipo de transición electrónica presente en cada material (Figura A5.1), así $n= 2, 3/2$ o $1/2$, para transiciones indirectas, directas prohibidas y directas permitidas, respectivamente (Yong y Schoonen 2000; López y Gómez 2012; Bharathkumar y col. 2015).

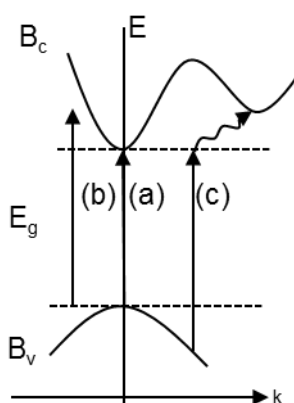


Figura A5.1 Representación simplificada de transición de banda: (a) permitida y (b) Prohibida, la absorción directa de un fotón con energía de banda prohibida (E_g), puede ocurrir sin asistencia de un fonón; (c) para la transición indirecta, se requiere asistencia de un fonón. B_v : Banda de valencia; B_c : Banda de conducción; E : Energía y, E_g : Energía de banda prohibida. Tomado de (López y Gómez 2012).

En este caso, los datos experimentales de la función Kubelka-Munk o $F(R)$ se representaron en función de la longitud de onda, es decir $(F(R)hv)^{1/n}$ vs. hv , utilizando $n=1/2$, que indica una transición directa permitida, en la cual, un electrón es absorbido en la banda de valencia atravesando la banda prohibida hacia la banda de conducción, inciso (a) de la Figura A5.1.

La Figura A5.2 representa el comportamiento de $F(R)$ de la una muestra de FM, analizada el 6 de julio de 2019; en esta figura se observa una región con un máximo entre 400 y 500 nm, lo cual puede estar relacionado con una mayor actividad de la FM en la región visible del espectro de luz.

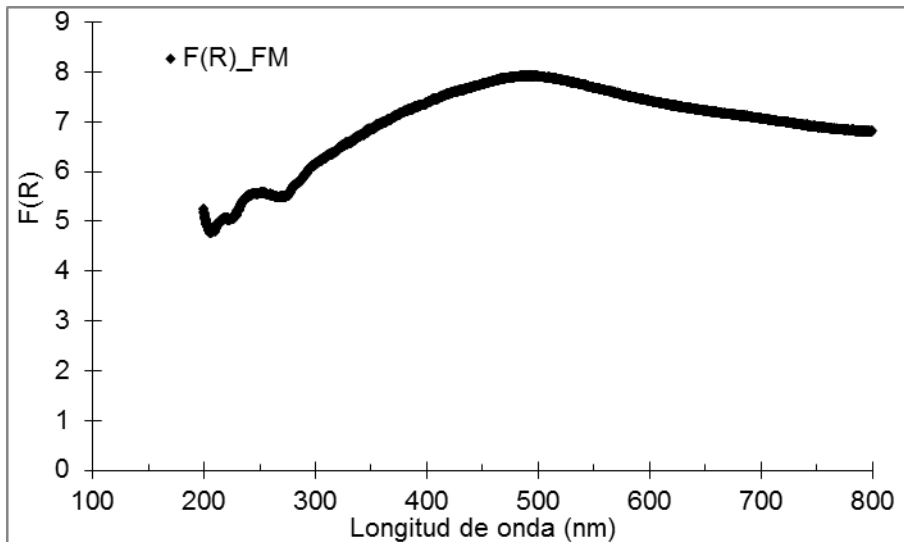


Figura A5.2 Representación gráfica del espectro de F(R) vs. longitud de onda en nm para una muestra de la fracción magnética.

Como se recomienda en (López y Gómez 2012), la gráfica de F(R) vs. $h\nu$, puede ser utilizada para un primer ajuste en la determinación de la energía de banda prohibida, la Figura A5.3 contiene esta representación para la misma muestra de FM.

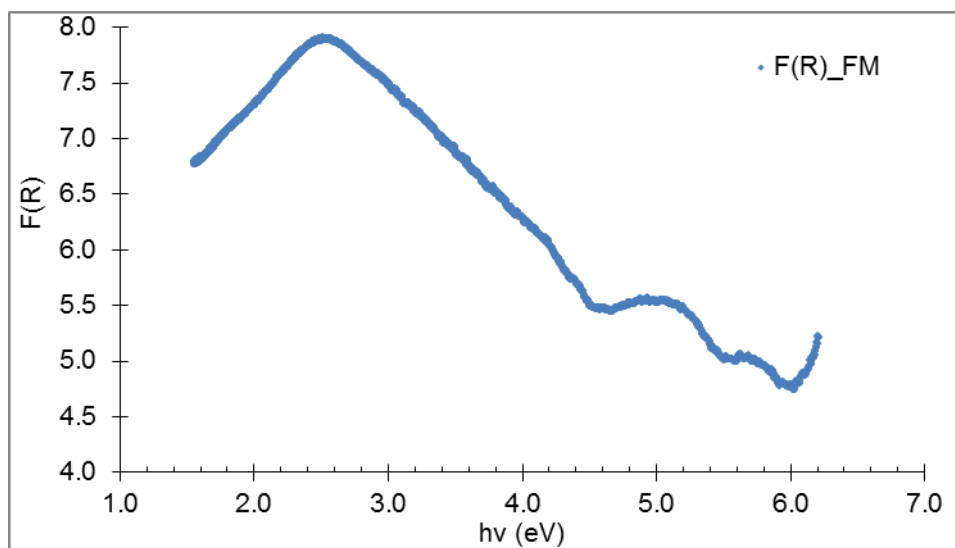


Figura A5.3 Representación gráfica del espectro de F(R) vs. $h\nu$ para una muestra de la fracción magnética sin considerar ninguna transición electrónica.

El comportamiento de F(R) de la FM sin consideran ninguna transición electrónica es similar al reportado por Bharathkumar y col., (2015); sin embargo, para considerar la

transición directa permitida mencionada, los datos de $F(R)$ de la FM se representaron con la función Kubelka-Munk modificada con $n=1/2$ (Figura A5.4), es decir $(F(R)hv)^{1/(1/2)}$ y representada en función de hv (eV), en el gráfico obtenido, se traza una línea tangente al punto de inflexión de la curva, así, el punto intersección de la línea tangente y el eje horizontal determina la energía de banda prohibida (López y Gómez 2012).

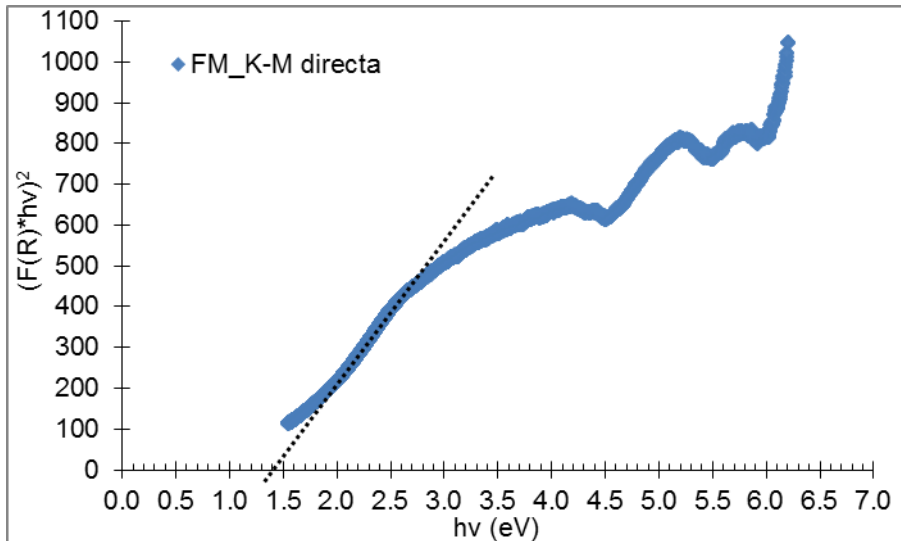


Figura A5.4 Representación gráfica de la función Kubelka-Munk modificada con $n=1/2$ vs. hv (K-M directa) de la FM y línea tangente que determina la energía de banda prohibida.

Finalmente el punto intersección de la línea tangente y el eje horizontal en la Figura A5.4, determina que la energía de banda prohibida de la FM es ca. 1.4 eV.



ANEXO A6 Determinación del flujo fotónico en el sistema bajo luz solar simulada

Considerando los valores y parámetros conocidos del sistema experimental, es posible aproximar el flujo fotónico (q), es decir la cantidad de fotones absorbidos de una fuente en un reactor con una geometría específica, por unidad de tiempo (Montoya, 2019). En este trabajo, el flujo fotónico fue determinado a partir de la energía total que recibe el sistema de la lámpara de Xenón a 400 W/m^2 , tomando en cuenta la geometría del reactor de dimensiones 0.05, 0.25 y 0.1 metros de alto, largo y ancho respectivamente, una longitud de onda de 400 nm y, un tiempo de reacción de 60 minutos. La Ec. A6.1 expresa la energía de un fotón (López y Gómez 2012).

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ec. A6.1}$$

Donde E es la energía en Joules, h es la constante de Planck ($6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), c la velocidad de luz ($3 \times 10^8 \text{ m/s}$) y λ la longitud de onda en metros. Resolviendo la Ec. A6.2 se determina la energía de un fotón (E_f), es decir:

$$E_f = \frac{(6.63 \times 10^{-34})(3 \times 10^8)}{400} = 4.97 \times 10^{-19} \text{ J} \quad \text{Ec. A6.2}$$

El número de fotones puede aproximarse como el cociente entre la energía total que recibe el sistema (36000 J) entre E_f , lo cual se expresa como la Ec. A6.3:

$$\text{Número de fotones} = \frac{36000 \text{ J}}{4.97 \times 10^{-19} \text{ J}} = 7.24 \times 10^{22} \quad \text{Ec. A6.3}$$

Finalmente el flujo fotónico bajo la lámpara de Xenón (q_x), estaría aproximado por la Ec. A6.4:

$$q_x = \frac{\text{Número de fotones}}{\text{tiempo de reacción}} = \frac{7.24 \times 10^{22}}{3600 \text{ s}} = 2.01 \times 10^{19} \frac{\text{fotones}}{\text{segundo}} \quad \text{Ec. A.6.4}$$

En el caso de la lámpara UV de 8 W a 254 nm, utilizada como referencia, el flujo fotónico UV (q_{uv}) está dado por la Ec. A6.5.

$$q_{uv} = \frac{\text{Número de fotones}}{\text{tiempo de reacción}} = \frac{3.68 \times 10^{22}}{3600 \text{ s}} = 1.02 \times 10^{19} \frac{\text{fotones}}{\text{segundo}} \quad \text{Ec. A.6.5}$$

Estos resultados concuerdan con lo reportado por (Montoya, 2019), respecto de un mayor flujo fotónico obtenido bajo una lámpara de Xenón comparado con el resultado bajo una lámpara UV. Sin embargo, este cálculo debería realizarse de manera más precisa mediante actinometría⁹.

⁹ Rama de la física que estudia la intensidad y acción química de las radiaciones.



ANEXO A7 Productos de investigación

1. Artículo científico publicado

Environmental Science and Pollution Research
<https://doi.org/10.1007/s11356-020-08293-3>

ADVANCES IN ENVIRONMENTAL BIOTECHNOLOGY AND ENGINEERING 2018



Degradation of ciprofloxacin using a low-grade titanium ore, persulfate, and artificial sunlight

José-Alberto Macías-Vargas¹ · Rodolfo Zanella² · Rosa-María Ramírez-Zamora¹

Received: 14 September 2019 / Accepted: 2 March 2020
 © Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2020

Abstract

In this study, the magnetic fraction (MF) of a low-grade titanium ore (TO) was successfully used as an alternative Fe²⁺ source in five reuse cycles, in combination with persulfate (PS) and simulated sunlight (SSL) for the degradation of ciprofloxacin (CIP). The best response of the CIP initial concentration, irradiation time, and doses of MF and PS to degrade completely this pollutant were determined based on an experimental design. However, the individual application of MF, PS, or SSL fails to achieve this goal at the optimal experimental condition. Furthermore, the MF-PS-SSL system showed a higher production of sulfate radicals and a concentration of dissolved Fe²⁺ ions compared with data obtained for the MF-PS system. The best performance attained by the former system is due to the synergy produced between the photo-generated electrons, and the reaction of PS with the Fe²⁺ ions leached gradually from the MF, which increased sulfate radical production. After five reuse cycles of the MF, the oxidation system showed a CIP degradation of 100% in 100 min, no residual content of PS, a CIP mineralization of 6%, a marginal increase in the biodegradability (BOD₅/COD ratio), a MF loss of 7.5%, and a twofold increase in toxicity; however, this parameter was lower than the effective concentration at 50% inhibition (EC₅₀). The substitution of MF with an iron salt decreased the degradation efficiency of the antibiotic by 14%, probably owing to the immediate excess of Fe²⁺ in the solution, which can be oxidized to Fe³⁺ ions, and as a consequence of this, the production rate of the sulfate radical was also reduced.

Keywords Activated persulfate · Advanced oxidation process · Antibiotic · Biodegradability

Introduction

Antibiotics are drugs used to prevent and treat bacterial infections in humans and animals; in addition to their use in aquaculture, they are used to promote faster livestock growth (Kümmerer 2004; Martin-Laurent et al. 2019). Rang et al. (2016) established that between 30% and 90% of most

antibiotics are excreted as the same active substance; it is generally accepted that human and animal excreta and the industrial discharges of producing facilities are the main sources of this type of organic compounds (Larsson et al. 2007), also known as emerging pollutants.

The presence of some emerging pollutants, related to the development of new chemical compounds and drugs, could not be detected so far owing to the lack of adequate analytical technology, although they have been present in the environment for a long time (Richardson and Kimura 2017). Specifically, for this work, ciprofloxacin (CIP) was selected as a model molecule because it is a genotoxic agent and generates antimicrobial resistance (AR) (Kümmerer 2004; Li et al. 2017).

AR is the ability of microorganisms such as bacteria, viruses, and some parasites to resist the effects of antibiotics, antivirals, and antimalarial that were once successful at inactivating these pathogens. AR is observed worldwide—for example, resistance in *E. coli* to fluoroquinolone antibiotics is widespread—and in some countries, these compounds are ineffective in more than half of the patients (WHO 2018).

Responsible editor: Vitor Pais Vilar

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s11356-020-08293-3>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Rosa-María Ramírez-Zamora
 RRamirezZ@ingen.unam.mx

¹ Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Circuito Escolar s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C. P. 04510 México, CDMX, Mexico

² Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C. P. 04510 México, CDMX, Mexico

Published online: 17 April 2020

Springer



2. Artículo científico en revisión.

Topics in Catalysis

Ciprofloxacin Degradation in Real and Simulated effluents of Wastewater Treatment Plants via Activation of Persulfate by Artificial Sunlight and Fe²⁺ ions issued from a Low-grade titanium Ore

--Manuscript Draft--

Manuscript Number:		
Full Title:	Ciprofloxacin Degradation in Real and Simulated effluents of Wastewater Treatment Plants via Activation of Persulfate by Artificial Sunlight and Fe ²⁺ ions issued from a Low-grade titanium Ore	
Article Type:	S.I. : Photocatalysts on wastewater treatment and sustainable applications	
Section/Category:	Original Article	
Funding Information:	Dirección General de Asuntos del Personal Académico, Universidad Nacional Autónoma de México (IV100616) CONACYT (97840)	Dr. Rosa Ramírez MSc Jose-Alberto Macías-Vargas
Abstract:	<p>Antibiotics, with high chemical stability, remain in aquatic environments for long periods, raising worldwide environmental and public health risks. Furthermore, these compounds are not efficiently removed in wastewater treatment plants. This work assessed the ciprofloxacin (CIP) degradation efficiency in real and simulated effluents of wastewater treatment plants, by the persulfate activation process using the magnetic fraction (MF) of a low-grade titanium ore as iron source. All tests were performed in a 1000 mL raceway reactor under simulated sunlight with a ciprofloxacin to persulfate molar ratio of 1:4.3, which was optimized in a previous work, using CIP solutions prepared in distilled water.</p> <p>A complete removal of ciprofloxacin was achieved from real and simulated wastewater effluents in 60 and 15 minutes, respectively, without residual persulfate. These results showed that inorganic ions present in wastewater, among other factors, did not have a significant negative effect to achieve the maximum CIP degradation (100%). However, some anions increased significantly the time required to reach this efficiency. Final pH average value of real and simulated wastewater effluents was ~8.5, indicating the presence of both hydroxyl and sulfate radicals, with prevalence of the last one. The fastest constant reaction and highest sulfate radical concentration was measured in the simulated effluent of wastewater treatment plant, which presented the lowest chloride and nitrate contents. These results highlight the use of the MF as an alternative Fe²⁺ source in the treatment of wastewater polluted with this antibiotic, allowing the valorization of a raw material generally rejected in conventional TiO₂ production.</p>	
Corresponding Author:	Rosa Ramírez, PhD Universidad Nacional Autónoma de México Instituto de Ingeniería MEXICO	
Corresponding Author Secondary Information:		
Corresponding Author's Institution:	Universidad Nacional Autónoma de México Instituto de Ingeniería	
Corresponding Author's Secondary Institution:		
First Author:	Jose-Alberto Macías-Vargas, MSc	
First Author Secondary Information:		
Order of Authors:	Jose-Alberto Macías-Vargas, MSc Mariana-Lizeth Díaz-Ramírez, PhD Rosa Ramírez, PhD	
Order of Authors Secondary Information:		

Powered by Editorial Manager® and ProduXion Manager® from Aries Systems Corporation



3. Presentación oral en “The 6th Latin-American congress of Photocatalysis, Photochemistry and Photobiology LACP3”





4. Presentación oral en el “5th Global Summit and Expo on Pollution Control”





5. Presentación en poster en el “**Taller de Tratamiento de Agua con Tecnologías Sustentables MREB 2020**”



“2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria”

Ciudad de México a 16 de febrero del 2020

M. en C. José Alberto Macías Vargas
Instituto de Ingeniería - UNAM
PRESENTE

Nos complace informarle que su trabajo titulado “Identificación de los productos de transformación de la degradación de ciprofloxacino mediante persulfato activado por Fe²⁺ con luz UV y luz solar” ha sido ACEPTADO para su presentación en CARTEL en el *Taller de Tratamiento de Agua con Tecnologías Sustentables*. El evento se llevará a cabo en el auditorio *Ing. Jorge Suárez Díaz* del Departamento de Ingeniería Eléctrica, CINVESTAV Zacatenco, Ciudad de México, el 25 y 26 de febrero del 2020.

Le solicitamos pase al mostrador de REGISTRO el martes 25 de febrero de 08:00 a.m. a 9:00 a.m. para recibir su gafete y el paquete de información del Taller. Así mismo se le asignará un ID, el cual es su espacio para colocar su cartel.

A nombre del Comité Organizador agradecemos de antemano su participación.

Atentamente



<https://mreb.cinvestav.mx/Taller-2020>



6. Aceptado para presentación oral en el “The Sixth International Symposium on Environmental Biotechnology and Engineering”

Final decision - [SPAM] - Sender is forged (SPF Fail)

Eventos ITSON Notificación [eventosacademicositsontson@itsontson.edu.mx]

Enviado: martes, 28 de agosto de 2018 08:51 p.m.

Para: José Alberto Macías Vargas

Dear author,

I am pleased to inform you that your work has been accepted; however, the reviewers recommend reconsideration of your paper following some revisions, in order to present it in the *6th International Symposium on Environmental Biotechnology and Engineering 2018 (6ISEBE)* and IV Congreso Nacional de Tecnologías y Ciencias Ambientales.

DATOS DE LA PONENCIA/ABSTRACT INFORMATION

Título de la Ponencia//Work title	Tipo de Trabajo/Work Type	Modo de Publicación/Publication mode	Temática/Topic
Ciprofloxacin degradation using a low-grade titanium ore, persulfate and artificial sunlight for industrial wastewater	Oral	Full length	Wastewater Treatment (07)

Please find the reviewers' comments in the registration system using your username and password:

<http://apps2.itsontson.edu.mx/EventosITSON/Congresos/Index>

You must send your corrected abstract to the e-mail ponenciasenn@gmail.com within five natural days after receiving this message. You should keep the file name of the abstract.

To obtain your certificate of participation, it is required that at least one of the authors is registered before August 31st, 2018, and that the work has actually been presented. If you want that your work to be published in full length in the conference proceedings, it is necessary to comply with the above criteria and have sent your work in full before September 15th, 2018 to the e-mail ponenciasenn@gmail.com.

For publication you have three options: a) book with ISBN, b) Mexican Journal of Biotechnology (www.mexjbiotechnol.com), and c) Environmental Science Research Pollution (<https://link.springer.com/journal/11356>). To publish in the ISBN book, instructions will be given in this link: www.itsontson.mx/6isebe. To publish in the indicated journals, you must follow the guide lines and procedures of the journal chosen.

Best regards,
Organizing committee



7. Presentación en poster en el “**First International Conference on Sustainable Water Treatment using Nanomaterials**”



**Referencias**

- Ahmadi, S., Igwegbe, C. A., & Rahdar, S. (2019). The application of thermally activated persulfate for degradation of Acid Blue 92 in aqueous solution. *International Journal of Industrial Chemistry*, 10(3), 249–260. <https://doi.org/10.1007/s40090-019-0188-1>
- Amat, A. M., Arques, A., García-Ripoll, A., Santos-Juanes, L., Vicente, R., Oller, I., ... Malato, S. (2009). A reliable monitoring of the biocompatibility of an effluent along an oxidative pre-treatment by sequential bioassays and chemical analyses. *Water Research*, 43(3), 784–792. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.017>
- APHA, AWWA, & WEF. (2017). *Standard methods for the examination of water of wastewater*. (R. B. Baird, A. D. Eaton, & E. W. Rice, Eds.) (23rd ed.). NW, Washington DC: APHA, AWWA, WEF.
- Avci, A., İnci, İ., & Baylan, N. (2019). A Comparative Adsorption Study with Various Adsorbents for the Removal of Ciprofloxacin Hydrochloride from Water. *Water, Air, & Soil Pollution*, 230(10), 250. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4315-6>
- Baumgartner, E., Blesa, M. A., & Maroto, A. J. G. (1982). Kinetics of the dissolution of magnetite in thioglycolic acid solutions. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 13(2), 361–364. https://doi.org/10.1253/jcsc.13.2_361
- Becerra López, H. R., Agrendano Díaz, J., & Huacuz Villamar, J. M. Guía de Usuario, 1 Instituto de Investigaciones Electricas 28 (2010).
- Bedinger, G. M., Kohler, J. J., & Wallace, G. J. (2018). *Titanium - 2015 Minerals yearbook. U.S. Geological Survey Minerals Yearbook 2015: Volume I, Metals and Minerals*. <https://doi.org/10.3133/mybvl>
- Bharathkumar, S., Sakar, M., K., R. V., & Balakumar, S. (2015). Versatility of electrospinning in the fabrication of fibrous mat and mesh nanostructures of bismuth ferrite (BiFeO₃) and their magnetic and photocatalytic activities. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(27), 17745–17754. <https://doi.org/10.1039/C5CP01640A>
- Bolaños, X. C., Martínez; Gloria Rodríguez, Brand, A., Lucy Enríquez Moreano, Milton Rosero, Luna, R., & Issn, A. (2010). Montaje y validación del método de análisis por combustión y detección por infrarrojo no dispersivo para determinación de carbono orgánico total (cot) en agua. *Luna Azul*, (30), 10–23.
- Borba, F. H., Schmitz, A., Pellenz, L., Bueno, F., Kasper, N., Wenzel, B. M., ... Módenes, A. N. (2018). Genotoxicity and by-products assessment in degradation and mineralization of Ciprofloxacin by UV/H₂O₂ process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6), 6979–6988. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.068>
- Campos-Mañas, M. C., Ferrer, I., Thurman, E. M., Sánchez Pérez, J. A., & Agüera, A. (2019). Identification of opioids in surface and wastewaters by LC/QTOF-MS using retrospective data analysis. *Science of the Total Environment*, 664, 874–884. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.389>
- Candal, R. J., Rodríguez, J., Colón, G., Gelover, S., Santos, E. V., Jimenez, A., ... Soportados, M. N. O. (2004). *Materiales para fotocátalisis y electrofotocátalisis, in: Eliminación de Contaminantes por Fotocátalisis Heterogénea*. (M. A. Blesa & B. Sánchez, Eds.). Madrid: CIEMAT.



Referencias

- Carp, O., Huisman, C. L., & Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32(1–2), 33–177. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>
- Casas De Pedro, J. A., García Muñoz, P., Pliego Rodríguez, G., Bahamonde Santos, A. M., Zazo Martínez, J. A., & Rodríguez Jiménez, J. J. (2016). Procedimiento para el tratamiento de aguas contaminadas (ES 2 556 561 B1). España.
- Chen, M., Yao, J., Huang, Y., Gong, H., & Chu, W. (2018). Enhanced photocatalytic degradation of ciprofloxacin over Bi₂O₃/(BiO)₂CO₃ heterojunctions: Efficiency, kinetics, pathways, mechanisms and toxicity evaluation. *Chemical Engineering Journal*, 334(September 2017), 453–461. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.064>
- Choi, Y. Y., Baek, S. R., Kim, J. I., Choi, J. W., Hur, J., Lee, T. U., ... Lee, B. J. (2017). Characteristics and biodegradability of wastewater organic matter in municipal wastewater treatment plants collecting domestic wastewater and industrial discharge. *Water (Switzerland)*, 9(6). <https://doi.org/10.3390/w9060409>
- Costanzo, S. D., Murby, J., & Bates, J. (2005). Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment. *Marine Pollution Bulletin*, 51(1–4), 218–223. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.10.038>
- De Lima Perini, J. A., Perez-Moya, M., & Nogueira, R. F. P. (2013). Photo-Fenton degradation kinetics of low ciprofloxacin concentration using different iron sources and pH. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 259, 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.03.002>
- Devi, P., Das, U., & Dalai, A. K. (2016). In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. *Science of the Total Environment*, 571, 643–657. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.032>
- Dodd-Butera, T., & Broderick, M. (2014). Ciprofloxacin. In T. Dodd-Butera & M. Broderick (Eds.), *Encyclopedia of Toxicology*, (Third, Vol. 1, pp. 966–968). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00058-0>
- DOF. ACUERDO por el que se desincorpora de las reservas mineras nacionales por la sustancia titanio la zona denominada Pluma Hidalgo , del Estado de Oaxaca. (1993).
- DOF. (2013). NMX-AA-004-SCFI-2013: Medición de sólidos sedimentables en aguas naturales , residuales y residuales tratadas. *Norma Mexicana*, 1–11.
- DOF, & NMX-AA-030/1-SCFI. (2012). NMX-AA-030/1-SCFI-2012 Análisis De Agua - Medición De La Demanda Química De Oxígeno En Aguas Naturales, Residuales Y Residuales Tratadas. *Catálogo de Normas Mexicanas*, 1, 18. Retrieved from <http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166774/NMX-AA-030-1-SCFI-2012.pdf>
- Durán-Álvarez, J. C., Avella, E., Ramírez-Zamora, R. M., & Zanella, R. (2016). Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using mono- (Au , Ag and Cu) and bi- (Au – Ag and Au – Cu) metallic nanoparticles supported on TiO₂ under UV-C and simulated sunlight. *Catalysis Today*. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.033>
- Ebrahiem, E. E., Al-Maghrabi, M. N., & Mobarki, A. R. (2017). Removal of organic



Referencias

- pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1674–S1679. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.012>
- Elias, H., & Zipp, A. P. (1988). The study of a simple redox reaction as an experimental approach to chemical kinetics. *Journal of Chemical Education*, 65(6), 737–739. <https://doi.org/10.1021/ed065p737>
- Eur, P., & Kгаа, M. (2007). Ficha de Datos de Seguridad. *Toxicology*, 2006(1907), 1–5.
- Fang, G. D., Dionysiou, D. D., Wang, Y., Al-Abed, S. R., & Zhou, D. M. (2012). Sulfate radical-based degradation of polychlorinated biphenyls: Effects of chloride ion and reaction kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 227–228, 394–401. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.074>
- Fang, J., Liu, Q., Guo, S., Lei, J., & Jin, H. (2019). Spanning solar spectrum: A combined photochemical and thermochemical process for solar energy storage. *Applied Energy*, 247, 116–126. <https://doi.org/10.1016.2019.04.043>
- Felis, E., Kalka, J., Sochacki, A., Kowalska, K., Bajkacz, S., Harnisz, M., & Korzeniewska, E. (2020). Antimicrobial pharmaceuticals in the aquatic environment - occurrence and environmental implications. *European Journal of Pharmacology*, 866(November 2019), 172813. <https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2019.172813>
- Frigerio, N. A. (1963). An Iodometric Method for the Macro- and Microdetermination of Peroxydisulfate The Effect of Detector Block Fouling in Gas-Liquid Chromatography. *Analytical Chemistry*, 35(3), 412–413.
- Fu, X., Wang, X., Leung, D. Y. C., Gu, Q., Chen, S., & Huang, H. (2011). Photocatalytic reforming of C3-polyols for H₂ production. Part (I). Role of their OH groups. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106(3–4), 681–688. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.05.045>
- García-Muñoz, P., Pliego, G., Zazo, J. A., Bahamonde, A., & Casas, J. A. (2016). Ilmenite (FeTiO₃) as low cost catalyst for advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 542–548. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.037>
- García-Muñoz, Patricia, Pliego, G., Zazo, J. A., Muñoz, M., De Pedro, Z. M., Bahamonde, A., & Casas, J. A. (2017). Treatment of hospital wastewater through the CWPO-Photoassisted process catalyzed by ilmenite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 4337–4343. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.023>
- García Bustamante, C. A., & Masera Cerutti, O. (2016). *Estado del Arte de la Bioenergía en México*. (C. A. García Bustamante & O. Masera Cerutti, Eds.). Mexico: Red Temática de Bioenergía (RTB) del CONACYT. Retrieved from http://www.cybsec.com/upload/Estado_Arte_Seguridad_Informacion_Ardita.pdf
- Gehring, A. U., Fischer, H., Schill, E., Granwehr, J., & Luster, J. (2007). The dynamics of magnetic ordering in a natural hemo-ilmenite solid solution. *Geophysical Journal International*, 169(3), 917–925. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2007.03326.x>
- Guo, H. G., Gao, N. Y., Chu, W. H., Li, L., Zhang, Y. J., Gu, J. S., & Gu, Y. L. (2013).
- Macías-Vargas, J.A.



Referencias

- Photochemical degradation of ciprofloxacin in UV and UV/H₂O₂ process: Kinetics, parameters, and products. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(5), 3202–3213. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1229-x>
- Habashi, F., Kamaledine, F., & Bourricaudy, E. (2014). A new process to upgrade ilmenite to synthetic rutile. *Metall*, 69(January), 27–30.
- HACH, C. (2000). Manual de Análisis de Agua, (970), 1997–2000.
- Haeckel, M. S., Uchida, A., & Deusner, C. K. (2016). In Situ Remediation of Aldrin via Activated Persulfate Oxidation. *Geo-Chicago 2016*, (Ejobi 1996), 302–318. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0147113>
- Harvey, A. E., Smart, J. A., & Amis, E. S. (1955). Simultaneous Spectrophotometric Determination of Iron(II) and Total Iron with 1,10-Phenanthroline. *Analytical Chemistry*, 27(1), 26–29. <https://doi.org/10.1021/ac60097a009>
- Hu, X., Hu, X., Peng, Q., Zhou, L., Tan, X., Jiang, L., ... Ning, Z. (2020). Mechanisms underlying the photocatalytic degradation pathway of ciprofloxacin with heterogeneous TiO₂. *Chemical Engineering Journal*, 380(April 2019), 122366. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122366>
- Hughes, S. R., Kay, P., & Brown, L. E. (2012). A global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical datasets collected from river systems. *Environmental Science & Technology*. <https://doi.org/10.1021/es3030148>
- Instituto de Geofísica UNAM. (2012). Irradiación global promedio mensual (1993-2012), 2, 10. Retrieved from http://www.geofisica.unam.mx/ors/energia_solar1.pdf
- Javed, I., Iqbal, Z., Zia-ur-Rahman, Zargham khan, M., Muhammad, F., Aslam, B., ... Sultan, J. I. (2009). Disposition kinetics and optimal dosage of ciprofloxacin in healthy domestic ruminant species. *Acta Veterinaria Brno*, 78(1), 155–162. <https://doi.org/10.2754/avb200978010155>
- Jette, E., & King, C. V. (1929). The Oxidation of Iodide Ion by Persulfate Ion. I. The effect of tri-iodide ion formation on the reaction velocity. *American Chemical Society*, 51(10), 1034–1047.
- Ji, Y., Ferronato, C., Salvador, A., Yang, X., Chovelon, J. M., Guo, H. G., ... Nie, X. (2014). Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics. *Science of the Total Environment*, 472(1), 800–808. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.008>
- Jiang, C., Ji, Y., Shi, Y., Chen, J., & Cai, T. (2016). Sulfate radical-based oxidation of fluoroquinolone antibiotics: Kinetics, mechanisms and effects of natural water matrices. *Water Research*, 106, 507–517. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.10.025>
- Jiang, J., Zhang, D., Zhang, H., Yu, K., Li, N., & Zheng, G. (2020). Degradation mechanism study of fluoroquinolones in UV/Fe²⁺/peroxydisulfate by on-line mass spectrometry. *Chemosphere*, 239, 124737. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124737>



Referencias

- Kalantari, S., & Emtiazi, G. (2016). Journal of Nanosciences : Current Comparison of Ilmenite and Nano-Ilmenite for Dye Removal and Antibacterial Activities, 1(1), 1–5.
- Kanhere, P., & Chen, Z. (2014). A review on visible light active perovskite-based photocatalysts. *Molecules*, 19(12), 1995–2002. <https://doi.org/10.3390/molecules19121995>
- Kastner, K. W. G. (1827). Naturlehre. *Archiv Für Die Gesammte Naturlehre*, 10, 1–3. <https://doi.org/10.22190/teme1704037m>
- Kisch, H. (2013). Semiconductor photocatalysis - Mechanistic and synthetic aspects. *Angewandte Chemie - International Edition*. <https://doi.org/10.1002/anie.201201200>
- Klamerth, N., Malato, S., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. (2013). Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison. *Water Research*, 47(2), 833–840. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.008>
- Korbel, P., & NovAK, M. (2001). The Complete Encyclopedia of Minerals, 299. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Kudo, A., & Miseki, Y. (2009). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.*, 38(1), 253–278. <https://doi.org/10.1039/B800489G>
- Kumar, K. V., Porkodi, K., & Rocha, F. (2008). Langmuir-Hinshelwood kinetics - A theoretical study. *Catalysis Communications*, 9(1), 82–84. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.05.019>
- Kümmerer, K. (2004). Resistance in the environment. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 54(2), 311–320. <https://doi.org/10.1093/jac/dkh325>
- Lai, T. M., Shin, J. K., Hur, J., Synchronous, U., & Spectra, F. (2011). Estimating the biodegradability of treated sewage samples using synchronous fluorescence spectra. *Sensors*, 11(8), 7382–7394. <https://doi.org/10.3390/s110807382>
- Larsson, D. G. J. J., de Pedro, C., & Paxeus, N. (2007). Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *Journal of Hazardous Materials*, 148(3), 751–755. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.008>
- Lee, R. Bin, Lee, K. M., Lai, C. W., Pan, G. T., Yang, T. C. K., & Juan, J. C. (2018). The relationship between iron and Ilmenite for photocatalyst degradation. *Advanced Powder Technology*, 29(8), 1779–1786. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.04.013>
- Li, J., Pan, L., Yu, G., Xie, S., Li, C., Lai, D., ... Wang, Y. (2019). The synthesis of heterogeneous Fenton-like catalyst using sewage sludge biochar and its application for ciprofloxacin degradation. *Science of the Total Environment*, 654, 1284–1292. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.013>
- Li, S., & Hu, J. (2018). Transformation products formation of ciprofloxacin in UVA/LED and UVA/LED/TiO₂ systems: Impact of natural organic matter characteristics. *Water Research*, 132, 320–330. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.065>
- Li, X., Yu, J., Low, J., Fang, Y., Xiao, J., & Chen, X. (2015). Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting. *J. Mater. Chem. A*, 3(6), 2485–2534.



Referencias

<https://doi.org/10.1039/C4TA04461D>

- Li, Y., Han, J., Xie, B., Li, Y., Zhan, S., & Tian, Y. (2017). Synergistic degradation of antimicrobial agent ciprofloxacin in water by using 3D CeO₂/RGO composite as cathode in electro-Fenton system. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 784, 6–12. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.11.057>
- Liu, H., Bruton, T. A., Li, W., Buren, J. Van, Prasse, C., Doyle, F. M., & Sedlak, D. L. (2016). Oxidation of Benzene by Persulfate in the Presence of Fe(III)- and Mn(IV)-Containing Oxides: Stoichiometric Efficiency and Transformation Products. *Environmental Science and Technology*, 50(2), 890–898. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04815>
- Liu, W., Sutton, N. B., Rijnaarts, H. H. M., & Langenhoff, A. A. M. (2016). Pharmaceutical removal from water with iron- or manganese-based technologies: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46(19–20), 1584–1621. <https://doi.org/10.1080/10643389.2016.1251236>
- López, R., & Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61(1), 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>
- Ma, L., Jia, I., Guo, X., & Xiang, L. (2014). Current Status and perspective of rare earth catalytic materials and catalysis. *Chinese Journal of Catalysis*, 35(2), 108–119. <https://doi.org/10.1016/S1872>
- Macías-Vargas, J. A., Zanella, R., & Ramírez-Zamora, R. M. (2020). Degradation of ciprofloxacin using a low-grade titanium ore, persulfate, and artificial sunlight. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08293-3>
- Mantzavinos, D., & Psillakis, E. (2004). Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79(5), 431–454. <https://doi.org/10.1002/jctb.1020>
- Martin-Laurent, F., Topp, E., Billet, L., Batisson, I., Malandain, C., Besse-Hoggan, P., ... Pesce, S. (2019). Environmental risk assessment of antibiotics in agroecosystems: ecotoxicological effects on aquatic microbial communities and dissemination of antimicrobial resistances and antibiotic biodegradation potential along the soil-water continuum. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(18), 18930–18937. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05122-0>
- Matzek, L. W., & Carter, K. E. (2016). Activated persulfate for organic chemical degradation: A review. *Chemosphere*, 151, 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.055>
- Matzen, M., Pinkerton, J., Wang, X., & Demirel, Y. (2017). Use of natural ores as oxygen carriers in chemical looping combustion: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 65(December 2016), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.08.008>
- Mehdilo, A., Irannajad, M., & Rezai, B. (2015). Chemical and mineralogical composition of ilmenite: Effects on physical and surface properties. *Minerals Engineering*, 70, 64–76.



Referencias

<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.09.002>

Mellor, J. W. (1930). *A COMPREHENSIVE TREATISE ON INORGANIC AND THEORETICAL CHEMISTRY VOLUME X S*, Se BY T H E SAME (Vol. X). London, New York & Toronto.

Méndez, R. I. N., Castillo, E. R. B., Suri, M. R. R., Quintal, C. A. F., Giacomán, G. V., & Jiménez, B. C. (2009). Comparación de cuatro tratamientos fisicoquímicos de lixiviados. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 25(3), 133–145.

Moctezuma, E., Zermeño, B., Zarazua, E., Torres-Martínez, L. M., & García, R. (2011). Photocatalytic degradation of phenol with Fe-titania catalysts. *Topics in Catalysis*, 54(8–9), 496–503. <https://doi.org/10.1007/s11244-011-9613-1>

Montoya, C. (2019). *Degradación fotocatalítica de alcoholes derivados del mezcal con una producción simultanea de H2 empleando escorias metalúrgicas*. Universidad Nacional Autónoma de México.

Munoz, M., de Pedro, Z. M., Casas, J. A., & Rodriguez, J. J. (2015). Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation - A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176–177, 249–265. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.003>

Murray, K. K., Boyd, R. K., Eberlin, M. N., John Langley, G., Li, L., & Naito, Y. (2013). Definitions of terms relating to mass spectrometry (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, 85(7), 1515–1609. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-06-04-06>

Navarro-Laboulais, J., Cuartas Uribe, B., Ortega Navarro, E., Fuentes Durá, P., & Abad Sempere, A. (2017). *Cinética química y catálisis*. (Universitat Politècnica de València, Ed.) (Primera ed).

Neill, J. O. ' . (2014). Antimicrobial Resistance: Tackling a crisis for the health and wealth of nations The Review on Antimicrobial Resistance Chaired, (December).

Nez, Â., Anado, A., Az, D. I., Frejo, M. T., Nez, M. M., Anadón, A., ... Martínez, M. A. (2001). Pharmacokinetics and residues of ciprofloxacin and its metabolites in broiler chickens. *Research in Veterinary Science*, 71(2), 101–109. <https://doi.org/10.1053/rvsc.2001.0494>

NMX-AA-028-SCFI. (2001). Análisis De Agua - Determinación De La Demanda Bioquímica De Oxígeno En Aguas Naturales, Residuales (Dbo5) Y Residuales Tratadas - Método De Prueba (Cancela a La Nmx-Aa-028-1981) Water. *Secretaría De Economía*, 16. Retrieved from <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NMX-AA-029-SCFI-2001.pdf>

NMX-AA-115-SCFI-2015. (2015). Análisis De Agua - Criterios Generales para el control de la calidad de resultados analíticos. *Diario Oficial de La Federación*.

Noman, M. T., Ashraf, M. A., & Ali, A. (2019). Synthesis and applications of nano-TiO₂: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(4), 3262–3291. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3884-z>

Oh, W. Da, Dong, Z., & Lim, T. T. (2016). Generation of sulfate radical through



Referencias

- heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects. *Applied Catalysis B: Environmental*, 194, 169–201. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.003>
- Othman, N. E. F., Salleh, H. M., & Purwanto, H. (2016). Utilization of Low-grade Iron Ore in Ammonia Decomposition. *Procedia Chemistry*, 19, 119–124. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.124>
- Penagos, D. G., López, J. O., & Chaparro, T. R. (2012). Remocion de la Materia Organica y Toxicidad en Aguas Residuales Hospitalarias Aplicando Ozono. *DYNA (Colombia)*, 79(173 PART I), 109–115.
- Polo-López, M. I., García-Fernández, I., Velegraki, T., Katsoni, A., Oller, I., Mantzavinos, D., & Fernández-Ibáñez, P. (2012). Mild solar photo-Fenton: An effective tool for the removal of Fusarium from simulated municipal effluents. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111–112, 545–554. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.006>
- PUIS UNAM. (2018, August). Estado Actual de la Resistencia Antimicrobiana en México. *Programa Universitario de Investigación En Salud.*, 28.
- Ramos Alvarino, C. (2008). Aguas residuales generadas en hospitales. *Ingeniería Hidraulica y Ambiental*, 29(2/3), 56–60. Retrieved from <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=fua&AN=111149322&lang=es&site=ehost-live>
- Richardson, S. D., & Kimura, S. Y. (2017). Emerging environmental contaminants: Challenges facing our next generation and potential engineering solutions. *Environmental Technology and Innovation*, 8, 40–56. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.04.002>
- Riveros Olivares, B. (2013). *Tratamiento de aguas residuales municipales en la Ciudad de México*. UNAM. Retrieved from http://www.switchurbanwater.eu/outputs/pdfs/W5-3_GEN_PHD_D5.3.12_MSc_Suarez_Municipal_wastewater_treatment_Valle_del_Cauca.pdf
- Rodrigues, M. I., & Iemma, A. F. (2014). *Experimental design and process optimization*. *Experimental Design and Process Optimization* (2nd ed.).]Boca Raton, FL.: CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b17848>
- Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., & Bandala, E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, 323, 361–380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>
- Sadhukhan, B., Mondal, N. K., & Chatteraj, S. (2016). Optimisation using central composite design (CCD) and the desirability function for sorption of methylene blue from aqueous solution onto Lemna major. *Karbala International Journal of Modern Science*, 2(3), 145–155. <https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2016.03.005>
- Sáenz Marta, C. I., & Nevárez Moorillón, G. V. (2010). La bioluminiscencia de microorganismos marinos y su potencial biotecnológico. *Revista Científica de La Universidad Autónoma de Coahuila*, 2(3), 7. Retrieved from <http://www.postgradoeinvestigacion.uadec.mx/AQM>



Referencias

- Sahlin, S., Larsson, D. G. J., & Ågerstrand, M. (2018). *Ciprofloxacin EQS data overview. ACES report number 15. Department of Environ. Science and Analytical Chemistry, Stockholm University.*
- Salari, M., Rakhshandehroo, G. R., & Nikoo, M. R. (2018). Degradation of ciprofloxacin antibiotic by Homogeneous Fenton oxidation: Hybrid AHP-PROMETHEE method, optimization, biodegradability improvement and identification of oxidized by-products. *Chemosphere*, 206, 157–167. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.086>
- Salma, A., Thoröe-Boveleth, S., Schmidt, T. C., & Tuerk, J. (2016). Dependence of transformation product formation on pH during photolytic and photocatalytic degradation of ciprofloxacin. *Journal of Hazardous Materials*, 313, 49–59. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.010>
- Schrock, M., Dindal, A., Willenberg, Z., Andersson, M. T., Grøn, C., El-Hallak, M., ... Henderson, M. Joint Test Plan for Verification of HACH-LANGE GmbH LUMIStox 300 Bench Top Luminometer and ECLOX Handheld Luminometer (2010).
- SECOFI, & DOF. (2015). NMX-AA-034-SCIFI-2015 para el análisis de agua- medición de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-método de prueba. *Diario Oficial de La Federación*, 20. Retrieved from <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166146/nmx-aa-034-scfi-2015.pdf>
- Secretaría de Economía. NMX-AA-112-SCFI-2017 (2017). Mexico.
- Secretaría de Economía, M. Análisis de agua: Determinación de Bioquímica De Oxígeno En Aguas Naturales , residuales (BDO_n) y residuales tratadas (2008). México: Secretaría de Economía.
- Secretaría de Salud. (1984). *Ley General de Salud*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- SEMARNAT, S. de M. A. y R. N. NOM-157-SEMARNAT-2009, Pub. L. No. NOM-157-SEMARNAT-2009, 32 (2011). México: Diario Oficial de la Deferación.
- Shehu Imam, S., Adnan, R., & Mohd Kaus, N. H. (2018). Photocatalytic degradation of ciprofloxacin in aqueous media: a short review. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 100(5–7), 518–539. <https://doi.org/10.1080/02772248.2018.1545128>
- Sigma Aldrich. (1993). *Product specification FeTiO₃. Building Research & Information* (Vol. 21). <https://doi.org/10.1080/09613219308727250>
- Song, W., Li, J., Wang, Z., & Zhang, X. (2018). A mini review of activated methods to persulfate-based advanced oxidation process. *Water Science and Technology*, 79(3), 573–579. <https://doi.org/10.2166/wcc.2018.168>
- Sun, H., & Wang, S. (2015). Chapter 6. Catalytic oxidation of organic pollutants in aqueous solution using sulfate radicals. In *Catalysis* (Vol. 27, pp. 209–247). Perth WA: The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781782622697-00209>
- Tang, D., Zhou, D., Zhou, J., Zhang, P., Zhang, L., & Xia, Y. (2015). Preparation of H₂TiO₃-lithium adsorbent using low-grade titanium slag. *Hydrometallurgy*, 157, 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.07.009>



Referencias

- Tegze, A., Sági, G., Kovács, K., Tóth, T., Takács, E., & Wojnárovits, L. (2019). Radiation induced degradation of ciprofloxacin and norfloxacin: Kinetics and product analysis. *Radiation Physics and Chemistry*, 158(December 2018), 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.01.025>
- Tsitonaki, A., Petri, B., Crimi, M., Mosbk, H., Siegrist, R. L., & Bjerg, P. L. (2010). In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40(1), 55–91. <https://doi.org/10.1080/10643380802039303>
- U.S. Geological Survey. (2019). *Mineral Commodity Summaries*. Reston, Virginia.
- vas Vuuren, D.S.; Stone, A. K. (2006). Selective Recovery of Titanium Dioxide From Low Grade Sources. In *South African Chemical Engineering Congress* (p. 9).
- Vasconcelos, T. G., Henriques, D. M., König, A., Martins, A. F., & Kümmerer, K. (2009). Photo-degradation of the antimicrobial ciprofloxacin at high pH: Identification and biodegradability assessment of the primary by-products. *Chemosphere*, 76(4), 487–493. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.03.022>
- Vieno, N. (2007). *Occurrence of Pharmaceuticals in Finnish Sewage Treatment Plants, Surface Waters, and Their Elimination in Drinking Water Treatment Processes*. Tesis Doctoral.
- Vieno, N. M. N. M., Härkki, H., Tuhkanen, T., Kronberg, L., Guo, H. G., Gao, N. Y., ... Jeon, B. H. (2007). Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. *Environmental Science and Technology*, 41(14), 5077–5084. <https://doi.org/10.1021/es062720x>
- Wachter, N., Aquino, J. M., Denadai, M., Barreiro, J. C., Silva, A. J., Cass, Q. B., ... Rocha-Filho, R. C. (2019). Electrochemical degradation of the antibiotic ciprofloxacin in a flow reactor using distinct BDD anodes: Reaction kinetics, identification and toxicity of the degradation products. *Chemosphere*, 234, 461–470. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.053>
- Waldemer, R. H., Tratnyek, P. G., Johnson, R. L., & Nurmi, J. T. (2007). Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and products. *Environmental Science and Technology*, 41(3), 1010–1015. <https://doi.org/10.1021/es062237m>
- Wang, C., Chen, R., Zhang, R., & Zhang, N. (2018). Simple spectrophotometric determination of sulfate free radicals. *Analytical Methods*, 10(28), 3470–3474. <https://doi.org/10.1039/c8ay01194j>
- Wang, Qian, Hisatomi, T., Jia, Q., Tokudome, H., Zhong, M., Wang, C., ... Domen, K. (2016). Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%. *Nature Materials*, (March). <https://doi.org/10.1038/nmat4589>
- Wang, Qiongfang, Shao, Y., Gao, N., Chu, W., Deng, J., Shen, X., ... Wei, X. (2016). Degradation of alachlor with zero-valent iron activating persulfate oxidation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63, 379–385. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.03.038>



Referencias

- Wang, X., Liu, X., Ma, Y., Wang, M., Wang, Y., & Wang, X. (2018). A novel technology for the refinement of low-grade ilmenite concentrate. *Hydrometallurgy*, 180(July), 36–40. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.07.007>
- Weese, J. S., Blondeau, J. M., Boothe, D., Breitschwerdt, E. B., Guardabassi, L., Hillier, A., ... Sykes, J. E. (2011). Antimicrobial Use Guidelines for Treatment of Urinary Tract Disease in Dogs and Cats: Antimicrobial Guidelines Working Group of the International Society for Companion Animal Infectious Diseases. *Veterinary Medicine International*, 2011, 1–9. <https://doi.org/10.4061/2011/263768>
- WHO. (2018). Antimicrobial resistance. Retrieved July 26, 2019, from <https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/antimicrobial-resistance>
- Wirtz, V. J., Dreser, A., & Gonzales, R. (2010). Trends in antibiotic utilization in eight Latin American countries, 1997-2007. *Revista Panamericana de Salud Pública*, 27(3), 219–225. <https://doi.org/10.1590/S1020-49892010000300009>
- Xia, D., He, H., Liu, H., Wang, Y., Zhang, Q., Li, Y., ... Wong, P. K. (2018). Persulfate-mediated catalytic and photocatalytic bacterial inactivation by magnetic natural ilmenite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 238(April), 70–81. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.003>
- Xing, S., Li, T., Gao, Y., & Liu, J. (2019). Insight into the mechanism for photocatalytic degradation of ciprofloxacin with CeO₂. *Optik*, 183(January), 266–272. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.02.122>
- Xing, X., Du, Z., Zhuang, J., & Wang, D. (2018). Removal of ciprofloxacin from water by nitrogen doped TiO₂ immobilized on glass spheres: Rapid screening of degradation products. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 359, 23–32. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.03.026>
- Xiong, J. Q., Kurade, M. B., Kim, J. R., Roh, H. S., & Jeon, B. H. (2017). Ciprofloxacin toxicity and its co-metabolic removal by a freshwater microalga *Chlamydomonas mexicana*. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 212–219. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.073>
- Xu, X., Pliego, G., Zazo, J. A., Liu, S., Casas, J. A., Juan, J., & Section, C. E. (2018). Two-step persulfate and Fenton oxidation of naphthenic acids in water, (January). <https://doi.org/10.1002/jctb.5569>
- Yamarik, T. A., Wilson, W. D., Wiebe, V. J., Pusterla, N., Edman, J., & Papich, M. G. (2010). Pharmacokinetics and toxicity of ciprofloxacin in adult horses. *Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics*, 33(6), 587–594. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2885.2010.01167.x>
- Yong, X., & Schoonen, M. A. A. (2000). The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist*, 85(3–4), 543–556. <https://doi.org/Review>
- Zhang, B.-T., Zhang, Y., Teng, Y., & Fan, M. (2015). Sulfate Radical and Its Application in Decontamination Technologies. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(16), 1756–1800. <https://doi.org/10.1080/10643389.2014.970681>



Referencias

- Zheng, K., Zheng, X., Yu, F., & Ma, J. (2016). Removal of ciprofloxacin from aqueous solution using long TiO₂ nanotubes with a high specific surface area. *RSC Advances*, 6(5), 3625–3631. <https://doi.org/10.1039/c5ra17956d>
- Zheng, X., Xu, S., Wang, Y., Sun, X., Gao, Y., & Gao, B. (2018). Enhanced degradation of ciprofloxacin by graphitized mesoporous carbon (GMC)-TiO₂ nanocomposite: Strong synergy of adsorption-photocatalysis and antibiotics degradation mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, 527, 202–213. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.054>
- Zhu, C., Fang, G., Dionysiou, D. D., Liu, C., Gao, J., Qin, W., & Zhou, D. (2016). Efficient transformation of DDTs with Persulfate Activation by Zero-valent Iron Nanoparticles: A Mechanistic Study. *Journal of Hazardous Materials*, 316, 232–241. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.040>