



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DIÓXIDO DE TITANIO DOPADO  
CON BORO Y MODIFICADO EN SUPERFICIE CON NANOPARTÍCULAS  
METÁLICAS PARA LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE  
CIPROFLOXACINO**

**TESIS**

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

**PRESENTA**

**Aarón Alcalá Gómez**



**Ciudad Universitaria, CDMX, 2020**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: SILVIA ELENA CASTILLO BLUM

**VOCAL:** Profesor: ROGELIO CUEVAS GARCÍA

**SECRETARIO:** Profesor: JUAN CARLOS DURÁN ÁLVAREZ

**1er. SUPLENTE:** Profesor: VICTOR MANUEL LUNA PABELLO

**2° SUPLENTE:** Profesor: MARÍA RAFAELA GUTIERREZ LARA

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y  
DESARROLLO TECNOLÓGICO (CCADET)**

**ASESOR DEL TEMA:**

Juan Carlos Durán Álvarez

**SUSTENTANTE (S):**

Aarón Alcalá Gómez

# Contenido

Resumen.....	6
<b>CAPÍTULO 1 OBJETIVOS .....</b>	<b>7</b>
<b>CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>8</b>
2.1. Presencia de contaminantes emergentes en agua .....	8
2.2. Efectos causados por los contaminantes emergentes .....	11
2.3. Remoción de contaminantes en el agua .....	12
2.4. Remoción de contaminantes emergentes en sistemas avanzados de tratamiento.....	16
2.5. Ciprofloxacino: Propiedades y consecuencias al ambiente .....	24
2.5.1. Daños colaterales al consumir Ciprofloxacino.....	26
2.5.2. Ciprofloxacino en los sistemas de tratamiento de aguas .....	27
<b>CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA .....</b>	<b>29</b>
3.1. Síntesis de los materiales fotocatalíticos .....	29
3.1.1. Síntesis de TiO <sub>2</sub> .....	29
3.1.2. Síntesis de TiO <sub>2</sub> dopado con Boro .....	30
3.1.3. Modificación en superficie por el depósito de nanopartículas metálicas....	30
3.2. Caracterización de los materiales fotocatalíticos .....	31
3.2.1. Caracterización física.....	31
3.2.2. Caracterización química .....	32
3.2.3. Caracterización óptica .....	33
3.3. Pruebas fotocatalíticas .....	34
3.3.1. Fotocatálisis con luz UV .....	34
3.3.2. Fotocatálisis con luz solar simulada .....	35
3.4. Análisis instrumental .....	36
<b>CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>39</b>
<b>CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES .....</b>	<b>68</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>70</b>

## Índice de figuras.

Figura 2. 1 Ruta metabólica de un fármaco en el cuerpo humano.....	9
Figura 2. 2 Procesos con los cuales los contaminantes emergentes desembocan en las aguas residuales, suelos o agua potable (Grassi et al., 2012).....	11
Figura 2. 3 Clasificación de las Tecnologías de Oxidación Avanzada a presiones y temperaturas ambientales, derivada de Poyatos, (2010) .....	18
Figura 2. 4 Mecanismo general de foto-actividad del óxido de titanio en su fase cristalina rutilo	20
Figura 2. 5 Esquema del proceso de fotocatalisis en semiconductores modificados en superficie con nanopartículas de metales nobles .....	24
Figura 2. 6 Niveles de concentración de ciprofloxacino encontrados en diferentes tipos de agua alrededor del mundo .....	25
Figura 2. 7 Desarrollo de resistencias a antibióticos por algunos microorganismos en el ambiente .....	27
Figura 3. 1 Foto reactor con suministro de luz UV.....	35
Figura 3. 2 Equipo de simulación solar SUNSET CPS+ .....	36
Figura 3. 3 Equipo de determinación de carbono orgánico total TOC-LCSH/CPH.....	38
Figura 4. 1 Patrones de difracción de los materiales sintetizados $TiO_2$ y $TiO_2$ dopado con diferentes cargas de boro, .....	40
Figura 4. 2 Imagen obtenida de un TEM, de partículas de plata soportadas en $TiO_2$ .....	45
Figura 4. 3 Histogramas del tamaño de nanopartículas de plata conforme se incrementa el porcentaje de boro en el semiconductor: a) 0.5%; b) 1.0%; c) 2.0%, y d) 4.0%; número de nanopartículas contadas: 500 por cada material.....	46
Figura 4. 4 Espectro de XPS en el modo baja resolución para el material dopado con boro a una carga de 1% en peso .....	47
Figura 4. 5 Espectro de alta resolución de boro obtenido por XPS .....	48
Figura 4. 6 Intensidad de la señal 193 eV en los espectros XPS obtenidos de los materiales dopados con boro .....	49
Figura 4. 7 Espectro XPS de alta resolución de B- $TiO_2$ modificado con nanopartículas de plata ..	49
Figura 4. 8 Espectros de reflectancia difusa de $TiO_2$ dopado con diferentes cargas de boro.....	51
Figura 4. 9 Espectro de reflectancia difusa de $TiO_2$ y Ag/B- $TiO_2$ .....	52
Figura 4. 10 Cinética de degradación de ciprofloxacino empleando los materiales dopados con boro .....	53
Figura 4. 11 Eficiencia de mineralización de ciprofloxacino empleando los materiales dopados con boro.....	55
Figura 4. 12 Eficiencia de mineralización de ciprofloxacino tras 300 min de irradiación empleando B- $TiO_2$ modificado en superficie con diferentes cargas de nanopartículas de plata.....	58
Figura 4. 13 Cinéticas de degradación fotolítica y fotocatalítica de ciprofloxacino empleando luz solar simulada .....	59
Figura 4. 14 Cinéticas de degradación de ciprofloxacino ajustada a modelo de pseudo primer orden para los experimentos usando luz solar simulada.....	60
Figura 4. 15 Eficiencia de mineralización de ciprofloxacino empleando luz solar simulada.....	62
Figura 4. 16 Sub-productos de degradación de ciprofloxacino en el proceso de fotólisis identificados por espectrometría de masas.....	64

<i>Figura 4. 17 Sub-productos de degradación de ciprofloxacino identificados en el proceso de fotocátalisis .....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 4. 18 Zonas de inhibición de crecimiento bacteriano en los ensayos de actividad antibiótica remanente para el material 0.5% Ag/0.5% B-TiO<sub>2</sub> .....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 4. 19 Reducción de la actividad antibiótica remanente en los procesos de fotólisis y fotocátalisis .....</i>	<i>67</i>

## **Índice de Tablas.**

<i>Tabla 2. 1 Concentración de contaminantes emergentes en el efluente de una planta de tratamiento de agua y suelo receptor del efluente, Texas, USA.....</i>	<i>10</i>
<i>Tabla 2. 2 Propiedades físicas y químicas de algunos contaminantes emergentes.....</i>	<i>13</i>
<i>Tabla 2.3 Intervalos de concentraciones de contaminantes después de pasar por una planta de tratamiento de agua (ng/L).....</i>	<i>15</i>
<i>Tabla 2. 4 Potencial de oxidación de diferentes oxidantes comparados con el electrodo estándar de hidrógeno (Gernjak et al., 2006).....</i>	<i>20</i>
<i>Tabla 2. 5 Semiconductores y el valor de su band-gap (Kittel, 1986) .....</i>	<i>21</i>
<i>Tabla 2. 6 Consumo anual de ciprofloxacino contra el Streptococcus pneumoniae en Canadá, 1997-2006.....</i>	<i>25</i>
<i>Tabla 3. 1 Condiciones empleadas en el espectrómetro de masas.....</i>	<i>37</i>
<i>Tabla 4. 1 Tamaño promedio de las partículas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopado con diferentes cargas de Boro .....</i>	<i>41</i>
<i>Tabla 4. 2 Área superficial específica y tamaño de poro de los materiales sintetizados .....</i>	<i>42</i>
<i>Tabla 4. 3 Determinación por ICP-OES de la carga de Boro para los materiales dopados .....</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 4. 4 Determinación de la carga real de Ag sobre TiO<sub>2</sub> medido por EDS.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabla 4. 5 Energía de banda prohibida de TiO<sub>2</sub> con distintos.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 4. 6 Energía de banda prohibida de TiO<sub>2</sub> dopado con Boro y con diferentes cargas de Ag</i>	<i>52</i>

# Resumen

En los últimos años se han intensificado los esfuerzos por preservar el ambiente y los recursos naturales, mediante la prevención y mitigación de los efectos contaminantes que las diversas actividades humanas generan. Los esfuerzos actuales están enfocados en estudiar los contaminantes presentes en las aguas residuales municipales e industriales.

Una pequeña fracción de los compuestos orgánicos presentes en el agua residual corresponde a sustancias químicas contenidas en productos de uso cotidiano. Estas sustancias son conocidas como micro-contaminantes orgánicos, debido a que su concentración está en escalas de  $\mu\text{g/L}$  o  $\text{ng/L}$ , algunas de estas sustancias son las sustancias farmacéuticas activas y los productos de aseo personal (PPCPs, por sus siglas en inglés).

Actualmente se investiga la posibilidad de degradar los micro-contaminantes utilizando la fotocatalisis heterogénea que se enfoca en el uso de un catalizador, principalmente dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y el uso de luz UV, que proporciona energía suficiente para activar el catalizador, provocando la degradación de los contaminantes.

El proceso ha dado resultados satisfactorios aprovechando la energía suministrada con lámparas de luz UV, pero, actualmente se pretende modificar la estructura interna del catalizador con partículas de no metales o modificar la estructura superficial del mismo con partículas metálicas de plata (Ag) con la finalidad de optimizar el proceso. Al realizar las modificaciones anteriores en la estructura del catalizador se pretende aprovechar la energía de la luz solar como una fuente de energía capaz de activar el catalizador, permitiendo que la reacción de degradación, proceda prescindiendo del uso de la energía proveniente de una fuente de luz UV.

# CAPÍTULO 1 OBJETIVOS

## 1.1. Objetivos generales

- Evaluar el impacto que tiene el dopaje con átomos de boro (B) y el depósito de nanopartículas metálicas de plata sobre la actividad fotocatalítica del semiconductor  $\text{TiO}_2$ , determinando para ello los cambios en las propiedades del material y la degradación fotocatalítica del antibiótico ciprofloxacino.

## 1.2. Objetivos particulares

- Sintetizar materiales fotocatalíticos basados en  $\text{TiO}_2$  dopado con diferentes cargas de boro; y soportar nanopartículas metálicas de Ag en la superficie de los materiales dopados.
- Evaluar los cambios en las propiedades físicas, químicas y ópticas del semiconductor tras las modificaciones por el dopaje y el depósito de nanopartículas metálicas en su superficie.
- Determinar los cambios en la eficiencia fotocatalítica del material tras el dopaje y el depósito de nanopartículas metálicas, usando al antibiótico ciprofloxacino como molécula de prueba.
- Determinar las rutas de degradación del antibiótico en la reacción de fotocatalisis heterogénea y la actividad antibiótica residual de los productos generados.

## 1.3. Hipótesis

1. Dado que el dopado de semiconductores con átomos de no metales resulta en una disminución en el valor de banda prohibida, la inclusión de átomos de boro en el  $\text{TiO}_2$  incrementará su actividad fotocatalítica en condiciones de irradiación con luz UV y luz solar simulada.
2. Dado que el depósito de nanopartículas de metales nobles en la superficie de un semiconductor incrementa su actividad fotocatalítica en el espectro de luz UV y visible, la combinación de dopaje con boro y el depósito de nanopartículas metálicas de Ag sobre  $\text{TiO}_2$  resultará en el incremento de la actividad fotocatalítica del semiconductor al ser irradiado con luz UV y visible.

# CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO

En este capítulo se hace una introducción general al tema de estudio mediante el desarrollo de los siguientes temas: a) la definición de contaminantes emergentes, su presencia y persistencia en el agua; b) los procesos químicos que ayudan a remover a esta clase de compuestos en el agua; c) los procesos de oxidación avanzada, haciendo énfasis en la catálisis heterogénea; d) las modificaciones a los materiales fotocatalíticos para incrementar su eficiencia en la degradación de contaminantes orgánicos; y, e) las posibles rutas de degradación de los contaminantes en los procesos de oxidación avanzada, como la fotocatalisis heterogénea.

## 2.1. Presencia de contaminantes emergentes en agua

Cuando se habla de contaminantes emergentes se hace referencia, en la mayoría de los casos, a compuestos orgánicos que están presentes, o que son el principio activo de productos de uso cotidiano (Daughton, 2004). Algunos ejemplos de contaminantes emergentes son las sustancias farmacéuticamente activas, los productos de aseo personal, los medios de contraste de rayos X, los aditivos en productos de consumo y empaques, tales como los plastificantes, los retardadores de flama, los tensoactivos, entre otros (Ternes y Stumpf, 1999). Estos compuestos orgánicos son empleados rápidamente en actividades específicas, y luego descartados en el drenaje o como residuos sólidos, para entonces ser considerados como «agentes contaminantes». Poniendo por ejemplo a los fármacos, se tiene que estas sustancias son ingeridas por los pacientes para tratar enfermedades o aliviar el dolor. Una vez ingeridos, las sustancias farmacéuticamente activas se separan del excipiente y viajan por el torrente sanguíneo para tener un efecto específico en el organismo tratado (el paciente o animales en caso de medicina veterinaria) o en el organismo huésped que ocasiona la enfermedad (bacterias, parásitos, virus). Una vez cumplida la acción biológica, el fármaco es metabolizado en el hígado y excretado en orina o heces (Figura 2.1). En términos generales, la transformación metabólica de las sustancias farmacéuticamente activas es menor al 30%; es por ello que en las excretas se encuentran tanto el compuesto original, como los sub-productos de degradación y algunas especies conjugadas formadas en el hígado (Blondeau et al., 2010). Debido a lo antes expuesto, es claro que en el agua residual doméstica se puede encontrar a esta clase de compuestos, aunque en concentraciones de partes por millón, debido

al efecto de dilución; más aún, el agua residual de hospitales representa una fuente puntual de importancia en la presencia de sustancias farmacéuticamente activas. Las concentraciones de estos contaminantes en el agua residual doméstica y hospitalaria pueden variar significativamente en términos estacionales (Yu et al., 2013), de desarrollo urbano y económico en la zona (Vystavna et al., 2012), por el tipo de fuente (Brown et al., 2006) y nivel demográfico (Obasi et al., 2014).

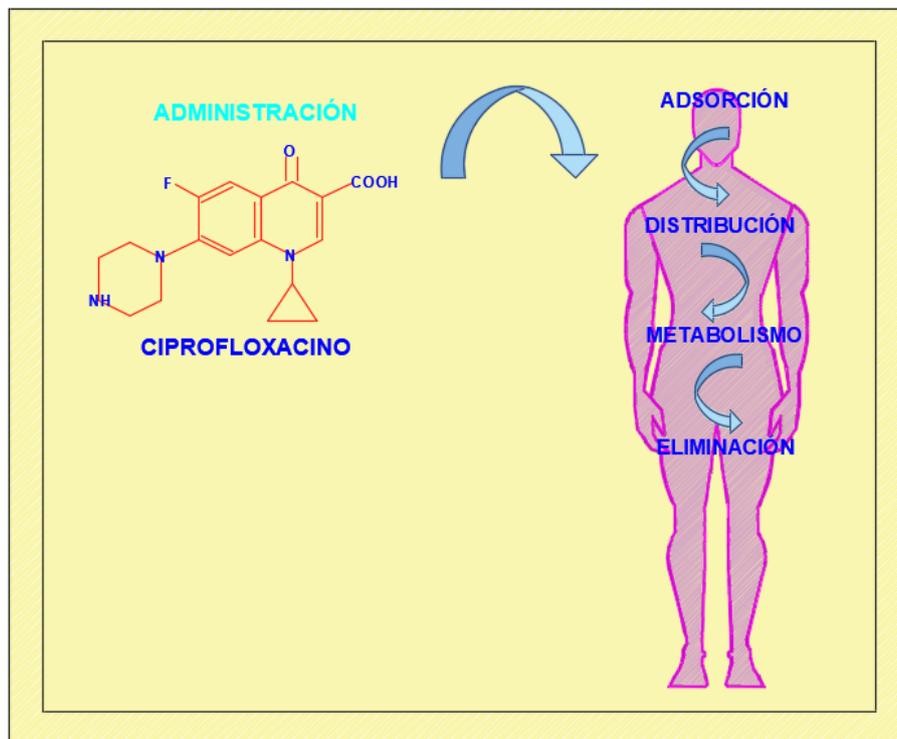


Figura 2. 1 Ruta metabólica de un fármaco en el cuerpo humano

En el caso de contaminantes emergentes que no son sustancias farmacéuticamente activas, se puede mencionar a los agentes tensoactivos, que son principios activos en los detergentes y cuyo destino final es el sistema de drenaje, así como a las fragancias presentes en los productos de cuidado personal. En este caso, la variación en la concentración presente en agua residual puede ser influida por los parámetros antes citados. Otros compuestos considerados como contaminantes emergentes, tales como los plastificantes y los agentes retardadores de flama pueden alcanzar al agua residual de manera incidental, por ejemplo durante el lavado de los productos que contienen a estos compuestos, o por los derrames en rellenos sanitarios (Danon-Schaffer et al., 2006). En la Tabla 2.1 se muestran algunos ejemplos de contaminantes emergentes y su concentración en diversas plantas de tratamiento de agua.

**TABLA 2.1****CONCENTRACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN EL EFLUENTE DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUA Y SUELO RECEPTOR DEL EFLUENTE, TEXAS, USA**

	Agua residual (ng/L)	Agua subterránea (ng/L)	Lodo (ng/g peso seco)	Suelo (ng/g peso seco)
<b>ESTRONA</b>	1120	8.08	6.42	0.96
<b>17B-ESTRADIOL</b>	120	3.19	6.42	0.96
<b>ESTRIOL</b>	120	17.73	6.42	0.40
<b>17A-ETINILESTRADIOL</b>	120	4.78	6.42	0.96
<b>B-ESTRADIOL-17ACETATO</b>	120	17.34	6.42	0.96
<b>CAFEINA</b>	100	9.95	6.39	0.30
<b>TRICLOSAN</b>	120	14.09	5.87	1.04
<b>IBUPROFENO</b>	700	34.15	25.56	3.72
<b>CIPROFLOXACINO</b>	50	13.53	4.12	0.37

*Con información de Kamjanapiboonwong et al. (2011)*

Debido a la continua descarga de los contaminantes emergentes en el sistema de alcantarillado se puede inferir que los sitios que tengan contacto con el agua residual serán alcanzados por los contaminantes emergentes. Es por esta razón que una amplia variedad de contaminantes emergentes han sido identificados y cuantificados en cuerpos de agua que reciben descargas de agua residual, suelos regados con agua residual y abonados con los biosólidos producidos en las plantas de tratamiento de aguas residuales (Kümmerer, 2009). Dado que los contaminantes emergentes son continuamente descargados en el sistema de drenaje, estos pueden ser considerados como semi-persistentes, ya que aun cuando sean rápidamente degradados, su continua descarga garantiza su presencia perenne en el agua residual. En la Figura 2.2 se muestran algunos ejemplos de la presencia de contaminantes emergentes en aguas naturales.

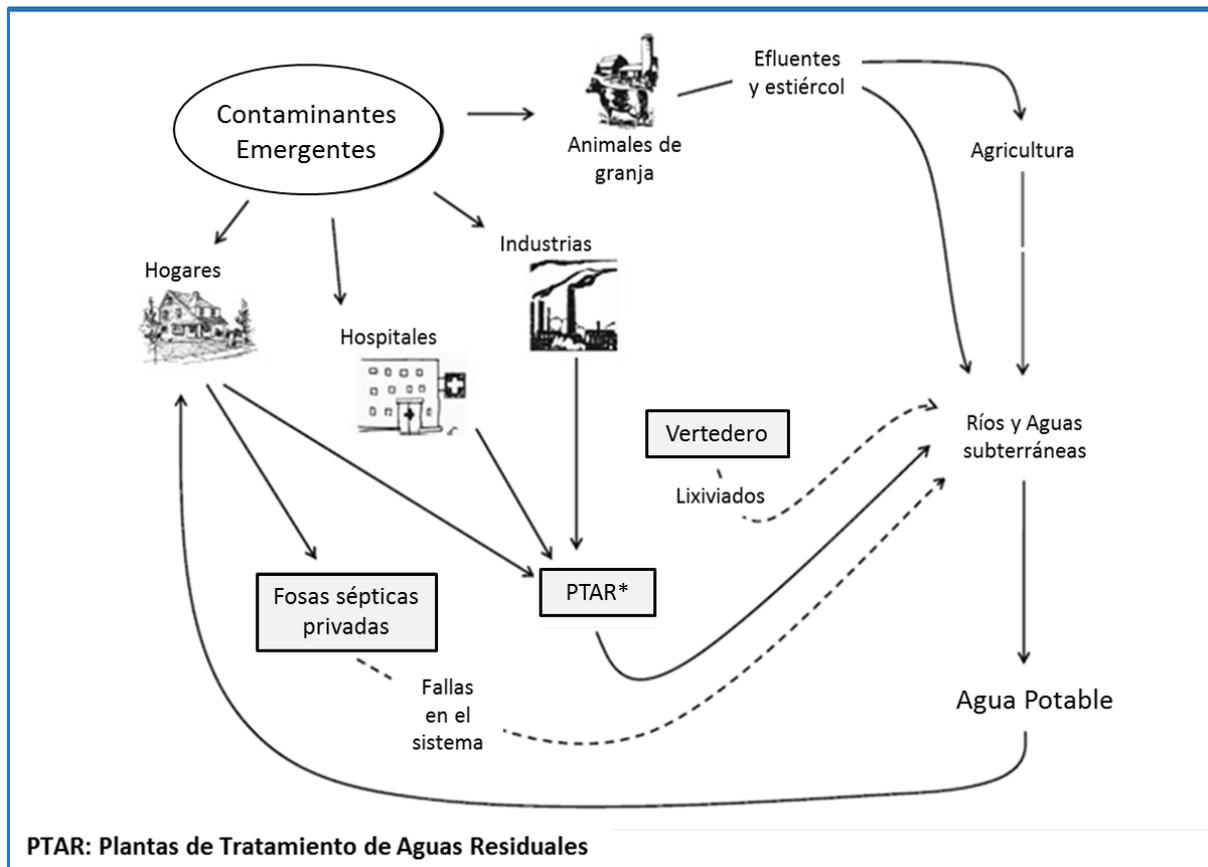


Figura 2. 2 Procesos con los cuales los contaminantes emergentes desembocan en las aguas residuales, suelos o agua potable (Grassi et al., 2012)

## 2.2. Efectos causados por los contaminantes emergentes

Una vez que los contaminantes emergentes alcanzan el ecosistema se pueden generar efectos impredecibles en las especies expuestas a los mismos. Uno de los efectos que produce mayor preocupación es el desarrollo de resistencias a antibióticos por los microorganismos presentes en la zona contaminada con residuos de antibióticos. La concentración en partes por millón de estos compuestos en cuerpos de agua o suelo lleva a que los microorganismos presentes en la matriz, y en contacto directo con el compuesto orgánico, comience a expresar genes que le permitan sobrevivir sin sufrir el efecto bactericida propiciado por la sustancia antibiótica (D'Costa et al., 2007). En la literatura existen numerosos reportes de desarrollo de resistencias a antibióticos por parte de microorganismos nativos de aguas y suelos, tras la presión ambiental ejercida por la presencia de antibióticos en partes por millón. (Kumarasamy et al., 2010). Por ejemplo, en un suelo que ha sido regado con agua residual por un periodo prolongado, se han concentrado genes de resistencia a antibióticos como sulfametoxazol y ciprofloxacino (Dalkmann et al., 2012). En este escenario resulta evidente la necesidad de llevar a cabo estudios en

los que se evalúe el potencial de desarrollo de resistencia a antibióticos de última generación como las cefalosporinas, o de agentes desinfectantes de uso común como los desinfectantes de aminas cuaternarias.

Aun cuando el desarrollo de resistencias a antibióticos es uno de los efectos más impactantes causados por los contaminantes emergentes, otros fenómenos como el de la disrupción endocrina han sido considerablemente más documentados en recientes décadas. Compuestos orgánicos, tales como los plastificantes (e.g. los ésteres del ácido ftálico), algunos biocidas (e.g. triclosán y triclocarbán) y agentes tensoactivos (nonilfenoles etoxilados) pueden mimetizar a las hormonas en algunos mamíferos y causar desajustes hormonales temporales o permanentes. Un ejemplo de ello es el plastificante bisfenol A, el cual puede favorecer la acumulación de grasas en las adipocitos, llevando al desarrollo de obesidad (Heindel et al., 2011). Por otro lado, Mills y Chichester (2005) sostienen que la presencia en agua del principio activo de las píldoras anticonceptivas, el compuesto  $17\alpha$ -etinil estradiol, puede causar la feminización de peces y anfibios. Al igual que las hormonas, el agente plastificante bisfenol A puede llegar a interferir con los ciclos hormonales de anfibios y mamíferos, impactando en la diferenciación sexual, así como en el desarrollo de los caracteres sexuales secundarios y en otras vías hormonales (Bhandari et al., 2014).

Es debido a lo antes expuesto que en años recientes se ha dado una importancia sin precedentes a determinar la presencia de esta clase de compuestos en matrices ambientales (Yu et al., 2009), así como en los efectos que causan a los organismos expuestos desde una perspectiva de laboratorio y a nivel de campo; ello bajo condiciones de toxicidad aguda y crónica (Nakada et al., 2007). Los estudios acerca de los contaminantes emergentes se están dirigiendo también hacia el desarrollo de legislación, la disminución en el consumo de productos que los contengan y también en su remoción de las corrientes de agua residual (e.g., Center for Drug Evaluation and Research (CDER) 1998).

### **2.3. Remoción de contaminantes en el agua**

Dada la persistencia de los contaminantes emergentes en el agua residual, y que ésta es un vector para la llegada de esta clase de contaminantes a las aguas naturales, se tiene la necesidad imperiosa de eliminar a los contaminantes emergentes desde su fuente, es decir, el agua residual. Los sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales están diseñados para remover materia orgánica disuelta y partículas

de, nitrógeno y fósforo así como microorganismos patógenos en altas tasas; no obstante, su diseño no contempla la degradación de compuestos orgánicos en concentraciones de microgramos, de los cuales algunos han sido diseñados para suprimir el metabolismo de las bacterias, como los antibióticos. Se sabe que los contaminantes emergentes son pobremente removidos en los sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales (Bolong et al., 2009), es decir en los procesos de sedimentación primaria y secundaria, los procesos biológicos, la coagulación-floculación o la desinfección. Ello se debe a que la mayor parte de los contaminantes emergentes son compuestos orgánicos polares, con alta solubilidad en agua y con potencial efecto biológico. La Tabla 2.2 muestra las propiedades físicas y químicas de algunos contaminantes emergentes presentes en el agua residual

Tabla 2.2 Propiedades físicas y químicas de algunos contaminantes emergentes.

Compuesto	pKa	Solubilidad (mg/mL agua)	Presión de vapor (Pa)	Estructura química
Ibuprofeno sódico	5.20	.*	0.0012	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
Anilina	4.60	10-50	64	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N
Ciprofloxacino	8.74	36	3.8x10 <sup>-12</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> FO <sub>3</sub>
Sulfametoxazol	5.60	0.5	9.23x10 <sup>-6</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S
Trimetoprima	7.20	0.4	12	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
Diazepam	3.30	0.05	3.73x10 <sup>-6</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> ClO

\*Compuesto insoluble en agua

Compuestos con una alta solubilidad en agua serán poco susceptibles a sedimentar en un tratamiento primario, mientras que los desestabilizadores de cargas (coagulantes) han mostrado tener un efecto mínimo en la precipitación de sustancias farmacéuticamente activas (Bolong et al., 2009, Kümmerer, 2009). Por otro lado, los sistemas de tratamiento biológicos dependen exclusivamente del desempeño de consorcios microbianos, preferentemente aclimatados a las condiciones del agua a tratar (Onesios et al., 2009); por tal razón, la introducción de sustancias biológicamente activas en estos consorcios puede llevar al decaimiento en el

desempeño del tratamiento. Un ejemplo de ello es la trimetoprima, la cual ha mostrado niveles de biodegradación tan bajos como el 1% en plantas de tratamiento de aguas residuales (Onesios et al., 2009). En términos reales, el agua residual es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, por lo que la degradación de sustancias biológicamente activas puede verse o bien favorecida por los procesos de co-metabolismo (Stottmeister et al., 2003), o bien decaer por el exceso de sustancias químicas que inhiben el metabolismo microbiano. Es por este motivo que se debe considerar al sistema de tratamiento como un todo; es decir, tener en mente las remociones del compuesto objetivo en los pasos previos y posteriores del sistema de tratamiento. Poniendo por ejemplo al agente anti-úlceras ranitidina, el cual muestra una remoción tan baja como 22% en un proceso biológico aislado a escala de laboratorio (Onesios et al., 2009), mientras que en una planta de tratamiento de agua residual completa, las remociones llegan a ser de entre 40 y 80% (Jelic et al., 2012). Lo anterior es indicativo que la remoción de los contaminantes emergentes se lleva a cabo de manera parcial en cada uno de los compartimientos del sistema de tratamiento. La remoción de los contaminantes emergentes se sigue a lo largo del proceso de tratamiento para determinar el destino del contaminante en cada paso del mismo. Aquellos compuestos orgánicos que no son biodegradables (por ejemplo, la ranitidina) pueden, ya sea pasar al efluente, o bien ser capturado por los lodos del tratamiento en el sistema de sedimentación. Ello dependerá de las propiedades físicas y químicas del compuesto, a saber su solubilidad en agua o su valor de  $K_{ow}$ . Aquellos compuestos que son atrapados por los lodos debido a su baja solubilidad en agua pasan a otro esquema de tratamiento, generalmente anaerobio para la estabilización del lodo. En términos generales, se sabe que los contaminantes emergentes son pobremente removidos bajo condiciones anaerobias, como las que priman en la estabilización de lodos, y por ello serán confinados en el lodo, siendo liberados cuando éste se emplee como fertilizante. Casos emblemáticos de ello son los antiepilépticos carbamazepina y primidona (Spongberg y Witter et al., 2008), los agentes antibacteriales triclosan y triclocarban (Langdon et al., 2010) y algunos antibióticos, como las fluoroquinolonas (Aguayo et al., 2010).

Por otro lado, cuando los contaminantes emergentes no son biodegradados ni retenidos en los lodos, pasan a la fase de desinfección, en donde se lleva a cabo una oxidación de la materia orgánica presente. Ello conlleva a la formación en algunos casos de especies conocidas como trihalometanos (Zafra et al., 2008), los cuales son

de alta toxicidad. En los casos en los que no existe un paso de desinfección antes de la liberación del agua tratada, tanto los compuestos orgánicos como sus sub-productos de degradación más recalcitrantes son llevados a los cuerpos de agua o el suelo en donde se disponga del agua tratada. Aun cuando existen discrepancias en las eficiencias de remoción reportadas (Onesios et al., 2009) para los sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales, se está de acuerdo en que el agua residual tratada presenta concentraciones de contaminantes emergentes menores a las observadas en los influentes en un factor de 10 a 100. En la Tabla 2.3 se muestran los intervalos de concentración de algunos grupos de contaminantes emergentes en agua residual cruda y tratada, pudiéndose apreciar tal decaimiento. Una vez que los contaminantes emergentes llegan a los cuerpos de agua superficial, ocurre una disminución en su concentración por efecto de la dilución.

<b>Tabla 2.3 Niveles de concentraciones de contaminantes después de pasar por una planta de tratamiento de agua (ng/L)</b>		
<b>Contaminante</b>	<b>Afluente</b>	<b>Efluente</b>
<b>Ibuprofeno</b>	<b>98</b>	<b>20</b>
<b>Diclofenaco</b>	<b>160</b>	<b>40</b>
<b>Ranitidina</b>	<b>1.4</b>	<b>0.3</b>
<b>sulfametoaxol</b>	<b>16.1</b>	<b>3.1</b>
<b>Ketoprofeno</b>	<b>190</b>	<b>74</b>

Como se estableció previamente, las concentraciones de contaminantes emergentes en el ambiente no precisan ser elevadas para causar efectos perceptibles en los organismos expuestos. Efectos sutiles en el comportamiento, el genotipo y el fenotipo de especies acuáticas y mamíferos se han informado en la literatura (Cooper et al., 2008); aunque también existen reportes de efectos nocivos observados en plantas y organismos inferiores (Durán-Álvarez y Jiménez-Cisneros, 2014). Es por ello que existe cada vez más, una imperiosa necesidad de remover los contaminantes desde el sistema de tratamiento de aguas residuales. No obstante, para ello se requiere echar mano de sistemas de tratamiento avanzado.

## **2.4. Remoción de contaminantes emergentes en sistemas avanzados de tratamiento**

Los sistemas avanzados de tratamiento de aguas residuales son aquellos en los que se emplean tecnologías novedosas o mejoradas. Entre estas tecnologías se puede mencionar a los sistemas de membrana, como la nanofiltración, los procesos de oxidación avanzada, como la reacción de Fenton, o los procesos híbridos, como los biorreactores con membrana (Daigger et al., 2008). En el primer caso, se requieren de membranas con un tamaño de poro muy pequeño para poder retener a las moléculas de contaminantes emergentes; más aún, la carga de la membrana debe ser cuidada a fin de evitar el paso de los compuestos facilitado por interacciones electrostáticas (Sonune et al., 2004). Esto trae como inconveniente que el agua a tratar en los procesos de membrana debe contar con un mínimo de materia orgánica y poco o nada de sedimentos, a fin de evitar el taponamiento de la membrana. Otro inconveniente de este proceso es que los compuestos orgánicos no son removidos sino pasados de una fase a otra (del agua hacia la materia retenida en la membrana) y por ello se obtiene un concentrado de los mismos en cada evento de lavado. En el caso de los sistemas híbridos en donde se aprovechan de manera conjunta la biodegradación y la filtración por membrana (biorreactores con membrana), se obtienen resultados más satisfactorios en la remoción de contaminantes emergentes. Retomando el caso de la ranitidina, la remoción del compuesto llega a incrementar desde 80% en una planta convencional de tratamiento hasta 95% en un sistema de biorreactor con membrana (Onesios et al., 2009). El uso de sistemas híbridos basados en la biodegradación resulta en la formación inevitable de sub-productos de degradación, los cuales pueden ser recalcitrantes a los procesos biológicos y ser confinados en los lodos, o ser capaces de migrar a través de la membrana en un sistema de biorreactor con membranas. Poniendo por ejemplo al antibiótico ciprofloxacino, éste se muestra refractario al proceso de biodegradación (probablemente debido a su función como antibiótico), por lo cual el compuesto queda confinado en el lodo producido (Kim et al., 2014). En caso de que la biodegradación del compuesto ocurra, se sabe que los sub-productos generados cuentan también con poder antibiótico, por lo que, en caso de poder pasar a través de la membrana serán capaces de seguir causando efectos en los organismos expuestos. Esto mismo puede ocurrir también con compuestos hidrófilos de baja tasa de biodegradabilidad, como por ejemplo la azitromicina (Yazdanbakhsh et al., 2014). Estas moléculas no

son retenidas en los lodos y sus sub-productos de degradación (los cuales son más pequeñas que la molécula original) serán capaces de pasar a través de la membrana. Cuando hablamos de los procesos de oxidación avanzada, estos se pueden catalogar como procesos en fase homogénea o en fase heterogénea (Figura 2.3). En el caso de los procesos en fase homogénea, se tiene un amplio registro de la degradación de antibióticos en sistemas de ozonación (Pocostales et al., 2012), reacción de Fenton (Chen et al., 2010), irradiación con luz UV a diferentes longitudes de onda (Christensen et al., 2009), en los cuales se ha reportado altas eficiencias de degradación. No obstante, la mineralización de los compuestos tiende a ser baja en algunos casos, y la generación de sub-productos de degradación llega a ser elevada. Por ejemplo, Ikehata et al. (2006) reportan una importante generación de sub-productos de degradación en la ozonación de ciprofloxacino en agua. Más aún, los sub-productos generados cuentan con actividad antibiótica residual, por lo que son agentes potenciales de generación de resistencia a antibióticos. Desde el punto de vista ambiental, los sistemas de purificación de agua deben garantizar no sólo la degradación de los compuestos contaminantes, sino su mineralización; es decir, su transformación hacia componentes minerales, como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . En el caso de compuestos farmacéuticos como las fluoroquinolonas, este aspecto es de suma importancia, ya que durante la degradación de las moléculas de esta familia de antibióticos la estructura de quinolona –que es la confiere la actividad biocida– se mantiene sin mayor modificación.

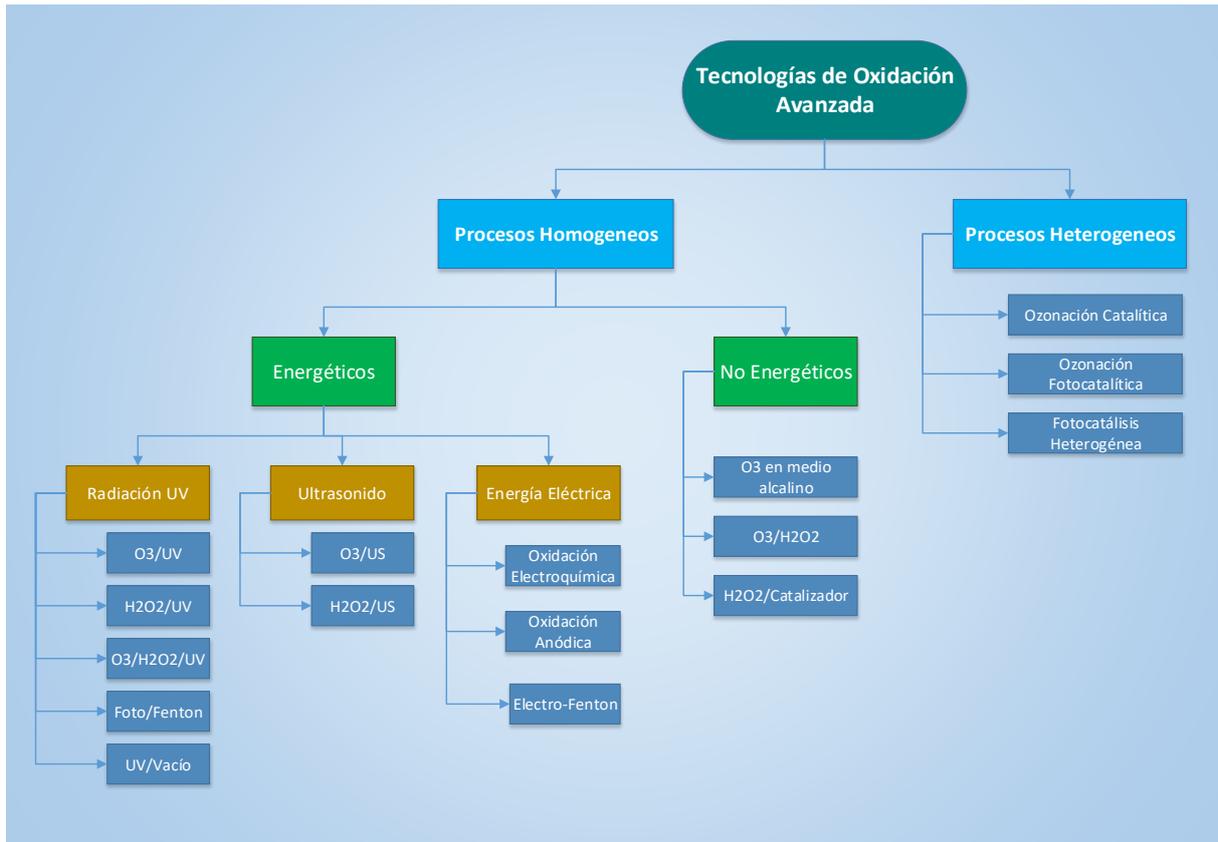


Figura 2. 3 Clasificación de las Tecnologías de Oxidación Avanzada a presiones y temperaturas ambientales, derivada de Poyatos, (2010)

La fotocatalisis heterogénea, por su parte ha mostrado mejores eficiencias de degradación y mineralización de antibióticos en agua. En este proceso, un haz de luz se hace incidir sobre un semiconductor que funciona como catalizador. Al absorber el fotón, un electrón presente en la banda de valencia del semiconductor se excita y es promovido a la banda de conducción del mismo. En este momento el electrón puede disipar la energía absorbida en forma de calor o como fluorescencia y volver a la banda de valencia, proceso que se conoce como recombinación. La cantidad de energía necesaria para promover al electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción se conoce como energía de banda prohibida. En caso de no presentarse la recombinación, el electrón migra hacia la superficie de la partícula del semiconductor y puede transferir su carga a cualquier electrófilo presente en la superficie del fotocatalizador. Por otra parte, la ausencia de electrones en la banda de valencia, conocida como hueco, se convierte en un agente oxidante fuerte, el cual es capaz de reaccionar con los nucleófilos adsorbidos en la superficie del fotocatalizador. En el proceso de fotocatalisis para la remoción de contaminantes en

agua, el hueco tiene el papel de oxidar a los contaminantes orgánicos que se adsorben en la superficie del fotocatalizador, mientras que los electrones en la banda de valencia reaccionan con las moléculas de agua y oxígeno disuelto para producir radicales libres con alto poder oxidante. La cascada de reacciones de oxidación-reducción iniciada por la separación del par hueco-electrón se muestra en las Ecuaciones 1-3 (Houas, 2001)

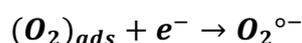
El mecanismo propuesto para el proceso de degradación de compuestos orgánicos en fase acuosa, se describe a continuación:

1.-Formación de los pares electrón-hueco:



2.-Formación de especies oxigenadas reactivas (EOR).

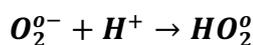
- Ionosorción del oxígeno:



- Reacción de los  $OH^-$  con el  $h^+$ :



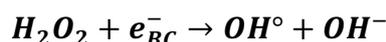
- Producción de  $HO_2^\circ$



- Formación transitoria de  $H_2O_2$

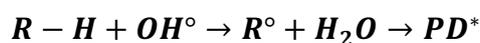


- Reacción de  $H_2O_2$  con el  $e^-_{BC}$



3.-Degradación del compuesto objetivo.

- Oxidación de R por sucesivos ataques del  $OH^\circ$



- Oxidación directa de R por reacción con el  $h^+$



\*Producto de la degradación

La oxidación de los contaminantes disueltos por reacciones con el hueco formado, aunado al poder oxidante de los radicales libres formados en la superficie del fotocatalizador por las reacciones de reducción con el electrón son la clave de la eficiencia para la degradación y mineralización de contaminantes orgánicos disueltos en el agua. En la Figura 2.4 se presenta el mecanismo de la fotocatalisis, mostrando la formación de los pares hueco-electrón.

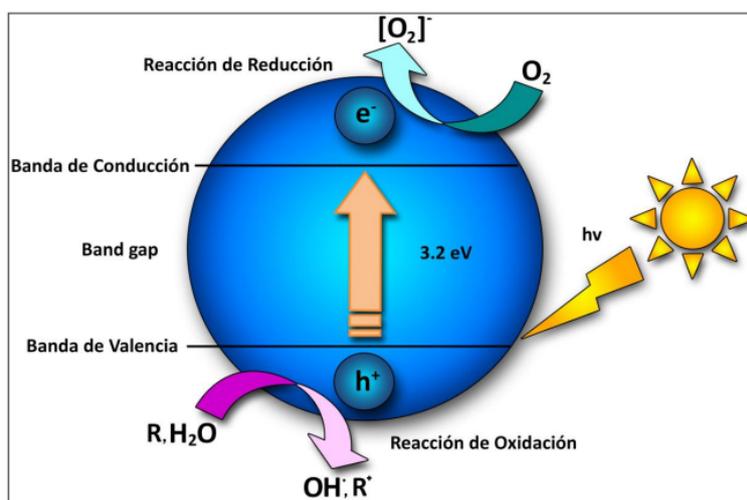


Figura 2. 4 Mecanismo general de foto-actividad del óxido de titanio en su fase cristalina rutilo

En la Tabla 2.4, se muestra el potencial de oxidación de diferentes sustancias

#	Oxidante	E°(V)	#	Oxidante	E°(V)
1	Fluor	3.03	7	Permanganato	1.68
2	Radical Hidroxilo	2.8	8	Dióxido de cloro	1.57
3	Oxígeno	2.42	9	Ácido hipocloroso	1.45
4	Ozono	2.42	10	Cloro	1.36
5	Peróxido de Hidrógeno	1.78	11	Bromo	1.09
6	Radical perhidroxilo	1.70	12	Yodo	0.54

Tabla 2. 4 Potencial de oxidación de diferentes oxidantes comparados con el electrodo estándar de hidrógeno (Genjak et al., 2006)

En la fotocatalisis heterogénea pueden emplearse una amplia variedad de agentes fotocatalizadores, tales como las zeolitas, los semiconductores puros, los esquemas de dos o más semiconductores, entre otros. Entre ellos, el dióxido de titanio se distingue como uno de los más eficientes para llevar a cabo el proceso de fotocatalisis (Fujishima et al., 2000). Ello se debe a la eficiente separación del par hueco-electrón tras la irradiación, a su elevada área superficial específica, lo cual favorece la adsorción de los compuestos orgánicos, a la facilidad de su síntesis y a su baja toxicidad (Fischer et al., 2015). No obstante, debido al elevado valor de energía de banda prohibida del semiconductor (3.2 eV) mostrada en la Tabla 2.5, éste sólo puede activarse con luz UV-A ( $\lambda < 370$  nm). Esto entraña una desventaja desde el punto de vista de sustentabilidad del proceso de tratamiento de agua, ya que implica el consumo adicional de energía para la activación del fotocatalizador, la cual sería suministrada por una lámpara UV. Con el fin de desarrollar un fotocatalizador tan eficiente como el  $\text{TiO}_2$ , el cual sea activo al irradiarse con luz solar se han desarrollado

diversos modos de modificación del semiconductor para lograr las propiedades deseadas. Modificaciones como el dopado con átomos de metales y no metales, el depósito en superficie de nanopartículas metálicas y funcionalización con moléculas orgánicas –como los colorantes azo– han sido empleadas para lograr, ya sea la reducción de la energía de banda prohibida del semiconductor, una separación del par hueco electrón más eficiente o una mejor transferencia de electrones hacia la superficie del fotocatalizador (Muneer et al., 2005).

Tabla 2. 5 Semiconductores y el valor de su band-gap (Kittel, 1986)

<b>Material</b>	<b>Si</b>	<b>Ge</b>	<b>InSb</b>	<b>InAs</b>	<b>InP</b>	<b>GaP</b>
<b>Intervalo de energía (eV)</b>	<b>1.11</b>	<b>0.66</b>	<b>0.17</b>	<b>0.36</b>	<b>1.27</b>	<b>2.25</b>
<b>Material</b>	<b>GaSb</b>	<b>CdSe</b>	<b>CdTe</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>ZnO</b>	<b>ZnS</b>
<b>Intervalo de energía (eV)</b>	<b>0.68</b>	<b>1.74</b>	<b>1.44</b>	<b>3.2</b>	<b>3.2</b>	<b>3.6</b>

El dopado de semiconductores se basa en la inserción de átomos de diferentes elementos en la red atómica del cristal; esta inserción puede ser sustitucional, cuando se intercambian átomos de radio atómico similar, o intersticial, cuando los átomos del agente dopante se introducen entre la red atómica del semiconductor (Gaya et al., 2013). Para ambos casos existe la hibridación de orbitales entre el semiconductor y el agente dopante, lo cual produce nuevos estados; estos pueden ser 2p si el agente dopante sustituye a los átomos de oxígeno en el TiO<sub>2</sub>, o estados 3d, si sustituyen a los átomos de titanio (Giraldo et al., 2012). Los nuevos estados formados están presentes en el espacio de la banda prohibida, lo que puede resultar en la reducción de la energía de activación del material formado, por lo que puede ser activo en el espectro de luz visible. Uno de las condiciones que deben cumplirse para lograr un dopado eficiente es que los radios atómicos tanto del agente dopante como del átomo por ser sustituido sean similares, en caso contrario la asimilación de los átomos de dopante será mínima o inexistente (Yu et al., 2013). La introducción de átomos del agente dopante en la red atómica del TiO<sub>2</sub> trae consigo un importante número de modificaciones en las propiedades estructurales y químicas del semiconductor, tales como cambio en el tamaño de las partículas, en su cristalización, en el ambiente químico de la superficie, en la absorción de luz y por ello en el desempeño como fotocatalizador. Por ejemplo, la introducción de átomos de metales o no metales, tiende a modificar los parámetros de red del cristal, reduciendo con ello su tamaño (Cong et al., 2007). Dicha reducción de tamaño lleva a un incremento en

el área superficial del material y a un desplazamiento del máximo de absorción de la radiación UV-vis (Khan et al., 2014). Todas estas modificaciones tienen un impacto directo en el desempeño fotocatalítico del material. Otro efecto del dopaje puede ser la generación de defectos en la superficie del material debido a la sustitución de átomos de oxígeno con átomos de boro, y dejara al material con vacancias de oxígeno, o bien la generación de cargas negativas por sustitución de los átomos de Ti. En ambos casos se produce un incremento en la recombinación de los pares hueco-electrón foto-formados, ya que estas deficiencias funcionan como centros de recombinación de cargas (Ihara et al., 2003). Desde la década pasada se ha estudiado el papel de los átomos de no metales como agentes dopantes de TiO<sub>2</sub>, el nitrógeno ha sido el elemento más estudiado hasta ahora, seguido por el azufre. Otros elementos como el boro y el carbono han sido menos explorados. Los primeros estudios de dopaje de TiO<sub>2</sub> con átomos de boro se remontan a inicios de la década pasada. En ellos se informa que el boro tiende a ser muy poco soluble en el TiO<sub>2</sub>, por lo que no se esperan altas cargas de dopaje (Xekoukoulotakis et al., 2010). El dopado con boro puede ser sustitucional o intersticial, dependiendo del método de síntesis y de la carga de agente dopante empleado (DiValentin et al., 2007); en ambos casos se espera una reducción substancial en la energía de banda prohibida. En los estudios de (Moon et al., 2000), se encontró que el precursor de boro tiene una relativa importancia en la eficiencia del dopado, ya que el precursor orgánico tiende a ser asimilado mejor que el precursor inorgánico H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Otros estudios informan el uso de boruros como agentes dopantes, aseverando que de esta forma se garantiza la óptima sustitución de los átomos de oxígeno en la red atómica del TiO<sub>2</sub>; no obstante, este precursor es tanto o más insoluble que el H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> en el TiO<sub>2</sub> (In et al., 2007).

El depósito de nanopartículas metálicas en la superficie de semiconductores trae consigo importantes cambios en el material, especialmente en términos de actividad fotocatalítica. Desde la década de 1980 se ha observado que nanopartículas pequeñas (entre 2 y 20 nm) y bien distribuidas en la superficie de un semiconductor como el TiO<sub>2</sub> tienen una notable actividad como catalizador y fotocatalizador, contrario a lo que se observa cuando este elemento se encuentra en estructuras de mayor tamaño (Albiter et al., 2013). Metales nobles, como Au, Pt, Pd, Ru funcionan en el incremento de la actividad catalítica y fotocatalítica de semiconductores cuando se encuentran presentes en forma de nanopartículas bien distribuidas en la superficie.

No obstante, su mayor potencial de corrosión las hace menos versátiles que Ag (Shen et al., 2010). El funcionamiento de las nanopartículas de metales nobles como co-catalizadores en las reacciones de catálisis y fotocátalisis heterogénea tiene sus bases en fenómenos físicos, químicos y ópticos. Por un lado, las especies metálicas en la superficie del semiconductor pueden incrementar la adsorción de los reactantes debido a fuerzas electrostáticas (Albiter et al., 2015), afinidad química (como la expresada entre el oro y el azufre) e interacciones de van der Waals (Dambar et al., 2007). El incremento en la tasa de adsorción de las especies reactantes –y otras espectadoras– incrementa la velocidad de la reacción en comparación con el semiconductor no modificado en superficie. Las nanopartículas de metales nobles pueden retener al electrón formado en la banda de conducción tras la irradiación con luz de longitud de onda apropiada. Este efecto, conocido como «trampa de electrones» se produce como consecuencia de la diferencia en el valor de electronegatividad y función trabajo entre el semiconductor y las nanopartículas metálicas (Ou et al., 2007). El secuestro de los electrones foto-formados por acción de las nanopartículas metálicas evita la recombinación del par hueco-electrón debido a que estos electrones no pueden vencer la barrera de Schottky y son confinados en la banda de conducción del metal noble (Khan et al., 2015). No obstante, nanopartículas de otros metales nobles son también eficientes y representan un menor costo de producción (Ben-Shahar et al., 2016). Otro efecto ejercido por las nanopartículas de metales nobles es la resonancia superficial del plasmón. Este fenómeno consiste en la oscilación coherente de los electrones presentes en la banda de conducción de las nanopartículas tras el paso de un fotón cuya longitud de onda es mayor que el diámetro de las nanopartículas. La resonancia superficial del plasmón es expresada por diversos metales nobles cuando estos son irradiados con luz de una longitud de onda específica (e.g. 550 nm para Au, o 480 nm para Ag) y en diferente intensidad dependiendo de la forma, el tamaño y la dispersión de las nanopartículas en la superficie del semiconductor (Zielinska-Jurek, 2014). Las oscilaciones en la banda de conducción de la nanopartícula metálica resultan en la aparición de un par hueco-electrón en la superficie de la nanopartícula, mismo que contribuye al proceso de fotocátalisis (Sclafaniet al., 1998), Los procesos mencionados previamente se muestran de manera esquemática en la Figura 2.5.

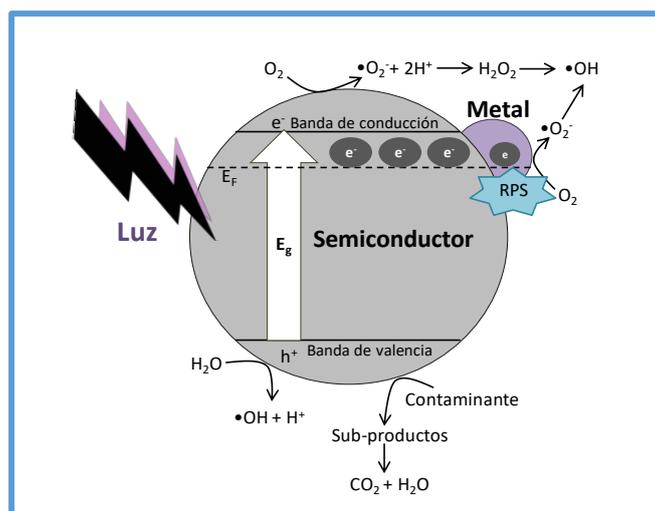


Figura 2. 5 Esquema del proceso de fotocatalisis en semiconductores modificados en superficie con nanoparticulas de metales nobles

## 2.5. Ciprofloxacino: Propiedades y consecuencias al ambiente

El ciprofloxacino es un fármaco de segunda generación de acuerdo a su espectro antibacteriano y es uno de los antibióticos más prescritos en todo el mundo (Taléns, 2002; Van bambeke et al., 2005). El ciprofloxacino posee una elevada actividad antibacteriana para bacterias Gram positivas y Gram negativas, tiene una de las actividades antibacterianas más eficientes dentro de todas las fluoroquinolonas y continúa siendo el fármaco más activo contra *Pseudomonas aeruginosa*, bacterias altamente patógenas para el humano (Van Bambeke et al., 2005). Con base en estudios recientes, las fluoroquinolonas, con el ciprofloxacino incluido, tienen la cuarta posición en ventas de antibióticos en Europa, con una tendencia a la alza en su uso en 10 países (Sande-Bruinsma et al., 2008)

El ciprofloxacino puede identificarse como un micro-contaminante, por dos causas. La primera causa es debido a su bajo nivel de asimilación en el cuerpo humano, de la dosis consumida por un paciente casi el 44.7% es excretada en la orina y 25% en heces. (Blondeau et al., 2004). El segundo motivo es el incremento en su consumo suscitado en años recientes. Para ilustrar un ejemplo, en la Tabla 2.6 se muestra un estudio que se realizó en Canadá, monitoreando las prescripciones de ciprofloxacino realizadas a pacientes diagnosticados con el *Streptococcus pneumoniae*.

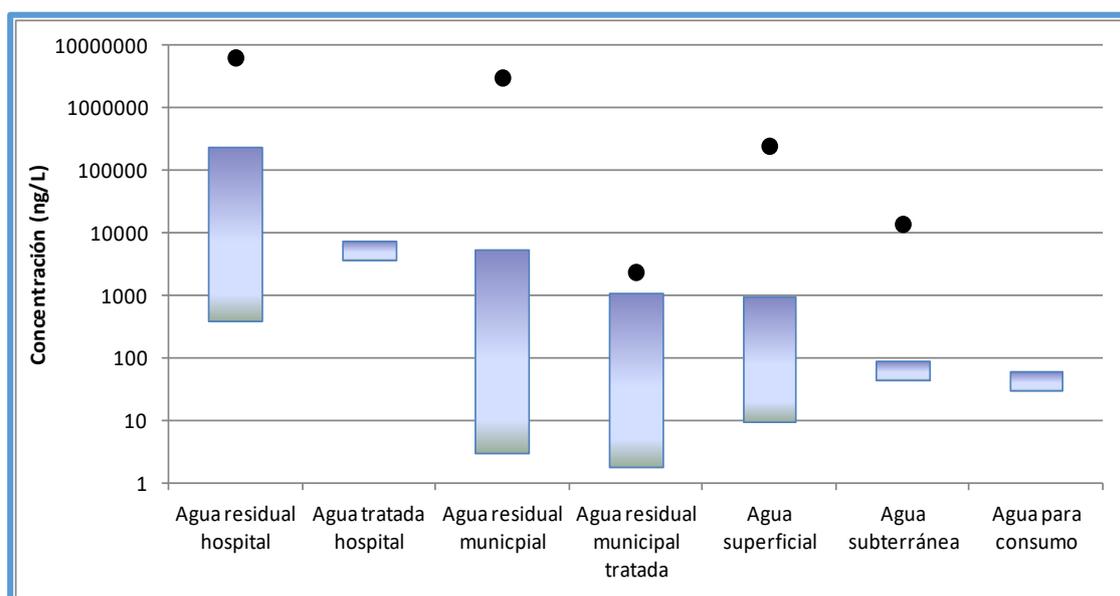
Tabla 2. 6 Consumo anual de ciprofloxacino contra el *Streptococcus pneumoniae* en Canadá, 1997-2006

Prescripción por cada 1000 habitantes	Recetas / Año									
	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Ciprofloxacino	38.2	42.9	47.1	50.9	47.4	48.0	51.1	53.1	55.9	59.4

Fuente: Adam et al. / International Journal of Antimicrobial Agents 34 (2009) 82-85.

Otro estudio realizado en Francia por Miliani et al. (2011) reporta que ciprofloxacino es la fluoroquinolona más empleada en hospitales; siendo el 10% del total de antibióticos consumidos por la población hospitalaria. Debido a su alto consumo, es de esperarse que ciprofloxacino esté presente, no sólo en el agua residual, sino en aguas naturales. En la Figura 2.6 se muestran las concentraciones de ciprofloxacino en aguas residuales hospitalarias y municipales, aguas naturales y agua para consumo humano alrededor del mundo. Los datos fueron obtenidos a partir de una revisión bibliográfica que abarcó los años 2000 al 2014.

Figura 2. 6 Niveles de concentración de ciprofloxacino encontrados en diferentes tipos de agua alrededor del mundo



Los cuadros representan los intervalos de concentración encontrados en la revisión bibliográfica, mientras que los puntos representan los valores de concentración disparados fuera de la escala

Con los datos presentados en la Figura 2.6, se puede deducir que la remoción de ciprofloxacino de los sistemas de tratamiento de aguas residuales no es total y que una cantidad del compuesto llega a los cuerpos de aguas superficiales y subterráneas e incluso al agua destinada al consumo humano.

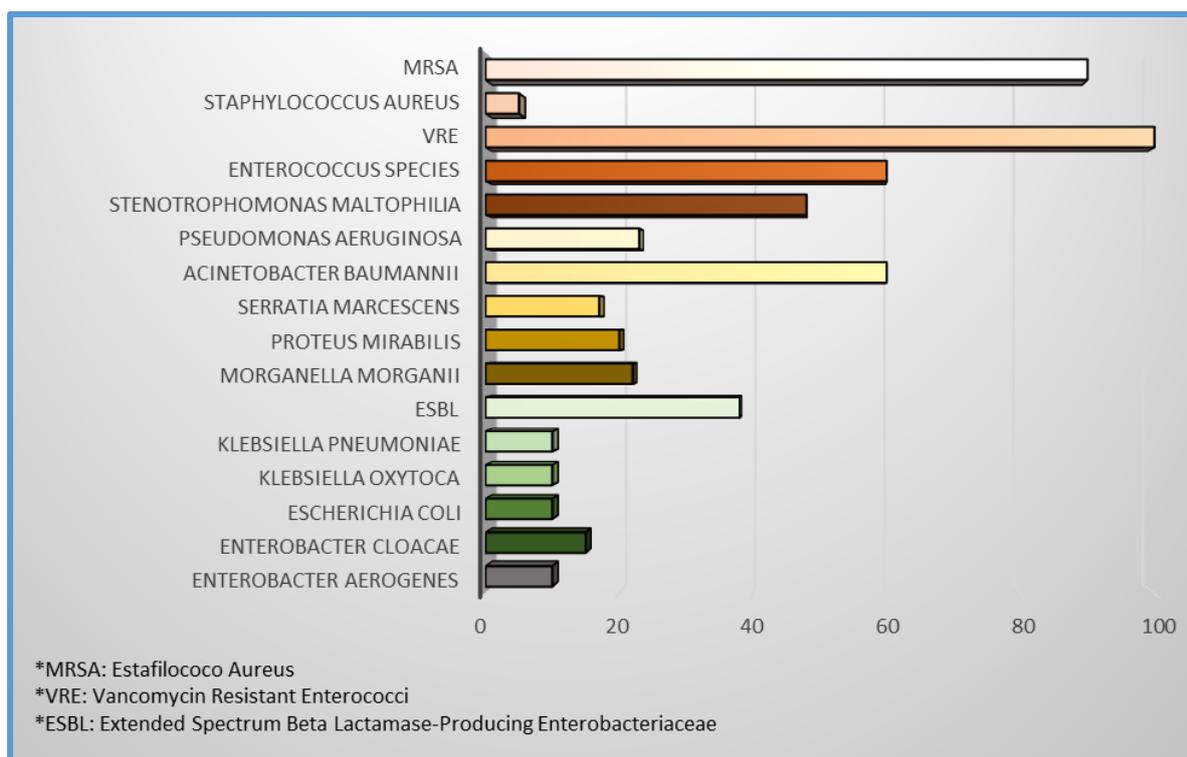
### **2.5.1. Daños colaterales al consumir Ciprofloxacino**

La función del ciprofloxacino es la de inhibir la reproducción microbiana, por lo que su presencia en el ambiente puede representar un riesgo para los ecosistemas de microorganismos nativos en aguas y suelos. El riesgo principal es la fractura de algún ciclo natural en el cual el metabolismo microbiano es un eslabón importante o en otro caso, disminuir la población de microorganismos en agua y suelo que normalmente se encargan de la degradación de agentes contaminantes (Girardi et al., 2011). Otra afectación que acarrea la presencia de ciprofloxacino en el ambiente es el potencial de desarrollar resistencia a antibióticos por microorganismos patógenos. La presencia de dosis sub-terapéutica del antibiótico en los cuerpos tanto de agua y suelo puede estimular la expresión de genes de resistencia en diferentes bacterias y organismos protozoarios. Aun cuando las resistencias a antibióticos se desarrollan principalmente en ambientes hospitalarios, el desarrollo de estas resistencias en el ambiente natural trae consigo una mayor diseminación de las mismas en comparación a lo que ocurre de manera puntual en los hospitales. Esto puede, hasta cierto punto, representar un mayor riesgo a la salud de las poblaciones expuestas.

El elevado consumo de ciprofloxacino en los años recientes ha dado como resultado un incremento en la resistencia que los microorganismos presentan a este fármaco, con tasas de resistencia que varían tanto por organismo y región geográfica. La Figura 2.7 muestra las resistencias estimadas que algunos microorganismos han desarrollado entre los años de 1997-2001, con datos obtenidos de algunos hospitales de los Estados Unidos. (Jacoby, 2005).

Las investigaciones actuales se han enfocado en la resistencia que presentan los microorganismos al ciprofloxacino en los hospitales; sin embargo, las investigaciones enfocadas en la resistencia de los microorganismos en el ambiente por la contaminación con aguas residuales son aun escasas. En estudios recientes se demostró la resistencia que han desarrollado algunos microorganismos en los sistemas de aguas residuales a los antibióticos (D'Costa et al. 2007). Se ha sugerido que los ambientes ricos en nutrientes como lo son los alcantarillados de las aguas residuales ofrecen condiciones óptimas para promover la transferencias de genes que aumenten la resistencia a los antibióticos. (Tran and Jacoby, 2002; Summers, 2006; Shanks et al., 2009).

Figura 2. 7 Estudio clínico que muestra el porcentaje de resistencia a antibióticos por algunos microorganismos en el ambiente.



Fuente: [http://cid.oxfordjournals.org/content/41/Supplement\\_2/S120.long](http://cid.oxfordjournals.org/content/41/Supplement_2/S120.long)

Por otra parte, los estudios de Li et al. (2010) sugieren que el tiempo de vida de los microorganismos resistentes al antibiótico son menores en el drenaje que cuando el compuesto llega al cuerpo de agua por descarga directa (por derrame o disposición final del medicamento). No obstante, no queda claro el porqué de este comportamiento, y pueden teorizarse fenómenos como el de depredación por parte de otros organismos presentes en el agua residual.

### 2.5.2. Ciprofloxacino en los sistemas de tratamiento de aguas

A pesar de que en la actualidad se ha catalogado a los tratamientos biológicos como la tecnología más viable en los sistemas de tratamiento de aguas residuales domésticas y de algunas industriales, la eliminación de contaminantes emergentes, tales como las sustancias farmacéuticamente activas es sólo parcial. Por ejemplo, Johnson y Sumpter (2001) revelaron que el tratamiento por lodos activados solamente puede eliminar una parte de dichos contaminantes. Por otra parte, Mastrup et al. (2001) concluyeron que los procesos de biodegradación eliminan menos del 10% de los estrógenos naturales y sintéticos del influente y, aunque se absorbe una cantidad considerable de los mismos en la línea de lodos, la mayor parte de ellos siguen siendo

solubles en el efluente. Estudios realizados en Canadá (Servos et al., 2005) y Brasil (Ternes et al., 1999), relativos a la utilización de filtros biológicos revelaron la incapacidad de dichos procesos de retener a esta clase de contaminantes debido al bajo tiempo de retención de lodos con los que operan. Un aumento en el tiempo de retención se traduce en un aumento de la eficacia de eliminación de tales sustancias. Asimismo, Clara et al. (2005) señalaron que podrían conseguirse efluentes con bajos niveles de concentración de fármacos operando con un tiempo de retención de lodos mayor a 10 días. De este modo, los sistemas biológicos convencionales, al igual que sucede con los tratamientos físico-químicos tradicionales, como la coagulación y floculación, no son capaces de remover y degradar completamente a estas sustancias farmacéuticamente activas del agua (Bolong, 2009). Con todo lo expuesto anteriormente, se conocen dos problemáticas evidentes que acarrea el ciprofloxacino:

- **El consumo de ciprofloxacino continuará en aumento**
- **Los sistemas de tratamiento de aguas residuales convencionales no eliminan completamente la presencia de ciprofloxacino en el ambiente.**

Por lo cual, se hace necesario implementar sistemas avanzados de tratamiento para la eficiente remoción de esta clase de contaminantes no sólo en aguas residuales sino también en aguas naturales. La modificación de  $\text{TiO}_2$  con nanopartículas metálicas para la degradación de fármacos con luz UV, luz visible o luz solar es un tema que vale la pena estudiar a fin de desarrollar sistemas de tratamiento sustentables para la remoción de contaminantes orgánicos persistentes a nivel de partes por millón (ppm) en aguas naturales como en efluentes de sistemas de tratamiento.

# CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA

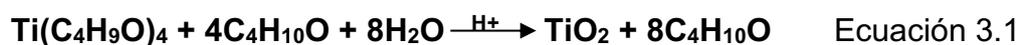
En este capítulo se describe detalladamente la metodología experimental seguida para cumplir los objetivos planteados. Inicialmente se presentan los métodos para la síntesis del TiO<sub>2</sub> dopado y modificado en superficie con nanopartículas metálicas. Posteriormente, se describen las técnicas espectroscópicas y de análisis químico para la caracterización de los materiales obtenidos. Las pruebas de degradación para determinar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados son descritas en detalle, junto con las técnicas analíticas para la medición de la degradación y mineralización del ciprofloxacino a lo largo de los experimentos. Finalmente, se presentan las pruebas de poder antibiótico remanente realizadas al efluente obtenido en las pruebas fotocatalíticas.

## 3.1. Síntesis de los materiales fotocatalíticos

Los catalizadores empleados en este trabajo estuvieron basados en el semiconductor dióxido de titanio, modificado a través de: a) la inclusión de átomos de boro dentro de la red atómica (-Ti-O-Ti-), y b) el depósito en superficie de nanopartículas de plata.

### 3.1.1. Síntesis de TiO<sub>2</sub>

La síntesis del semiconductor TiO<sub>2</sub> se realizó mediante la reacción sol-gel. En una síntesis típica, 23 mL de butóxido de titanio se mezclaron con 26 mL de 1-butanol; la mezcla se ultrasonizó por 5 minutos para alcanzar un alto grado de homogenización, luego se calentó a 70°C bajo agitación vigorosa. Una vez estabilizada la temperatura de la mezcla orgánica se procedió a adicionar lentamente 9 mL de agua tridestilada. El pH del agua se estabilizó en un valor de 3 mediante la adición de HNO<sub>3</sub>. El sol formado por la hidrólisis del butóxido de titanio se agitó vigorosamente hasta la formación del gel, pasados 5 minutos. Posteriormente, el gel se mantuvo en agitación vigorosa durante 24 horas a una temperatura constante de 70°C. La reacción de hidrólisis del precursor orgánico para la formación de TiO<sub>2</sub> se describe como:



Considere que un exceso del disolvente 1-butanol fue empleado para facilitar la condensación del TiO<sub>2</sub> durante la reacción, esto se ve reflejado en la Ecuación 3.1.

Una vez transcurrido el tiempo de la reacción de hidrólisis y la policondensación, el gel obtenido se ultracentrifugó a 10,500 rpm durante 5 minutos a fin de eliminar el exceso de agua y de disolvente orgánico. Una vez decantado, el gel se secó a 100°C durante 12 horas. El material seco se molió en un mortero de ágata para lograr mayor uniformidad. Finalmente, la formación de la fase anatasa en el TiO<sub>2</sub> fue promovida mediante el tratamiento térmico del material a 500°C durante 3 horas, y empleando una rampa de temperatura de 2°C/min. El TiO<sub>2</sub> tratado térmicamente se molió nuevamente y se almacenó en frascos de vidrio color ámbar en condiciones de vacío.

### **3.1.2. Síntesis de TiO<sub>2</sub> dopado con boro**

La síntesis del TiO<sub>2</sub> dopado con boro fue similar a lo descrito para el material sin dopar. En este caso, la mezcla orgánica butóxido: 1-butanol se puso en contacto con 9 mL de solución de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> a pH 3 (estabilizado mediante la adición de HNO<sub>3</sub>). El sol formado tras la adición rápida del agua a la mezcla orgánica se agitó vigorosamente durante 24 horas a temperatura ambiente. Se probaron cuatro cargas de boro para este experimento, a saber 0.5, 1, 2 y 4 % en peso; para ello se adicionaron 0.22, 0.44, 0.88, 1.76 gramos de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> a los 9 mL de agua tridestilada usados al inicio de la hidrólisis. Tras la agitación del gel por 24 horas, éste se secó como se especificó anteriormente, y el tratamiento térmico suministrado para la formación de la fase anatasa fue de 450°C durante 3 horas, empleando una rampa de temperatura de 2°C/min.

### **3.1.3. Modificación en superficie por el depósito de nanopartículas metálicas de Ag.**

Para la realización de este trabajo la superficie del TiO<sub>2</sub> dopado y sin dopar se modificó mediante el depósito de nanopartículas metálicas de Ag. Para el depósito de Ag se empleó el método de depósito-precipitación con NaOH (DPN). El precursor de las nanopartículas de Ag fue la sal soluble AgNO<sub>3</sub> grado reactivo. El procedimiento de depósito-precipitación se llevó a cabo en un reactor de doble pared conectado a un recirculador para mantener una temperatura constante de 80°C. A continuación se detallan los pasos seguidos para lograr el depósito. Las cargas de nanopartículas probadas fueron de 0.5, 1 y 1.5% en peso.

El depósito de Ag se realizó a través de los siguientes pasos: a) la temperatura del reactor se estabilizó en 80°C con ayuda del recirculador de agua; b) en un volumen

específico de agua tridestilada (ver Anexo 2) se disolvió la masa apropiada del precursor metálico  $\text{AgNO}_3$  y se agregó al reactor; c) se adicionó la masa requerida de  $\text{TiO}_2$  al reactor y la suspensión se mantuvo en agitación vigorosa; d) el pH de la suspensión se estabilizó en 9.0 mediante la adición de  $\text{NaOH}$  0.05 M e) el pH de la solución se midió tres veces en intervalos de 5 min cada vez para asegurar su estabilidad; f) la suspensión se mantuvo en agitación durante 4 h a  $80^\circ\text{C}$ .

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, el material sólido se recuperó mediante centrifugación a 10500 rpm durante 5 min, con ayuda de una ultracentrífuga de la marca Eppendorf. Luego, el sólido se lavó tres veces con agua tridestilada, a fin de eliminar el exceso de aniones en su superficie, recuperándose tras cada lavado por centrifugación. Al final de los lavados, el sólido se secó a  $80^\circ\text{C}$  en condiciones de vacío (0.08 MPa) en una estufa VDO-6050 por 2 h.

Para la formación de las nanopartículas metálicas, el material seco se colocó en un plato poroso de porcelana dentro de un reactor tubular de vidrio en forma de U. El reactor se colocó dentro de un horno y se calentó usando una rampa de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta los  $350^\circ\text{C}$  manteniéndose a esta temperatura por 3 h. Luego, el sistema se dejó enfriar a temperatura ambiente. El tratamiento térmico de todos los materiales se realizó en una atmósfera reductora de  $\text{H}_2$  con un flujo de 1 mL/min, el tiempo del tratamiento térmico dependió de los mg de catalizador obtenido.

## **3.2. Caracterización de los materiales fotocatalíticos**

### **3.2.1. Caracterización física**

#### **a) Difracción de rayos X**

Las fases cristalográficas prevalentes en el material sintetizado dopado y sin dopar fueron determinadas mediante difracción de rayos X. Los análisis de difracción se realizaron empleando un difractómetro BRUKER AXS Modelo D8 ADVANCE con radiación  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). El análisis de las muestras se llevó a cabo entre  $10^\circ$  y  $90^\circ$  ( $2\theta$ ) con un tamaño de paso de 0.02.

### **b) Distribución del tamaño de las nanopartículas metálicas depositadas**

La determinación de la distribución del tamaño de las nanopartículas de Ag depositadas sobre el TiO<sub>2</sub> dopado con boro se llevó a cabo mediante su observación directa en un microscopio electrónico de transmisión JEM-2010FEG *Fast TEM* equipado con detectores GIF (*Gatan Image Filter*), ubicado en el Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física, UNAM. Las observaciones se realizaron en el modo contraste Z. Para visualizar las micrografías y determinar el tamaño de partícula se empleó el software "Gatan". Se obtuvieron un aproximado de 500 imágenes por cada material sintetizado, en cada una de ellas se contabilizaron las nanopartículas, determinando el tamaño de cada una de ellas con ayuda de una escala. Finalmente, un histograma de tamaño de las nanopartículas fue obtenido a partir del conteo.

### **c) Área superficial específica**

El área superficial específica de los materiales sintetizados se determinó empleando el método *Brunauer, Emmet Teller* (BET) de adsorción de nitrógeno; ello en un equipo BELSORP-minill. Para este procedimiento se emplearon 240 mg de muestra seca, los cuales se colocaron en una celda de vidrio. Entonces, una corriente de nitrógeno se hizo pasar durante 24 h a una temperatura constante de 120°C con el fin de desgasificar el material. Finalmente, el análisis de adsorción-desorción se llevó a cabo a una temperatura de -196°C.

## **3.2.2. Caracterización química**

### **a) Análisis elemental de los materiales modificados**

La carga real de nanopartículas metálicas sobre el TiO<sub>2</sub> se determinó mediante el análisis elemental por microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva (EDX), el cual permite coleccionar los rayos X generados por la muestra tras la incidencia de un haz de electrones. El análisis se llevó a cabo en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Facultad de Química, UNAM usando un equipo SEM JEOL modelo 5900-LV con sistema de microanálisis de la marca Oxford Modelo ISIS. La carga real de boro en los materiales dopados se determinó mediante análisis por ICP-OES en el Instituto de Geología de la UNAM. El análisis se llevó a cabo empleando un equipo Perkin-Elmer Optima 8300 DV. 50 mg de muestra sólida se digirieron con 50 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. Posteriormente, el sobrenadante obtenido

en la digestión fue filtrado y analizado en el equipo empleando adición de estándar de boro.

#### **b) Fotoespectroscopía de rayos X**

Este análisis se llevó a cabo en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM. La fotoespectroscopía de rayos X se empleó para determinar el ambiente químico en la superficie de las partículas del TiO<sub>2</sub>. Los espectros fueron obtenidos usando un equipo AES+XPS PHI 548 con ánodo de Al. Los espectros de baja resolución fueron obtenidos empleando una escala de 0 a 1200 eV, con intervalos de 100 eV. Para la obtención de espectros de alta resolución se emplearon intervalos de medición de 50 eV con resolución de 0.8 eV. Los elementos seguidos con esta técnica fueron Ti, O, B y Ag. Las energías de enlace seguidas para cada elemento fueron normalizadas con la propia del átomo de carbono 1s, a fin de compensar los efectos de carga superficiales.

#### **c) Reducción a temperatura programada**

Este análisis se realizó para determinar el estado de oxidación real de las nanopartículas depositadas en la superficie de los fotocatalizadores probados mediante la reducción del material con una corriente de H<sub>2</sub> en un intervalo de temperaturas de 50°C a 600°C. Para el análisis, 50 mg de muestra seca se colocaron dentro de un reactor cilíndrico de vidrio de 2 cm de diámetro. El reactor se colocó en un equipo RIG-150 *in situ Research Unit* y se cubrió con una chaqueta de calentamiento; entonces, un flujo de 30 mL/min de una mezcla de H<sub>2</sub>:Ar 10:90 se hizo pasar a través del reactor. La temperatura en el reactor se incrementó hasta los 600°C usando una rampa de temperatura de 10°C/min. El análisis se llevó a cabo en el material antes y después de los experimentos de fotocatalisis.

### **3.2.3. Caracterización óptica**

#### **a) Espectros de absorción UV-visible y determinación de *band gap***

Para cada uno de los catalizadores sintetizados se determinaron los espectros de absorción UV-vis, empleando para ello un espectrofotómetro Cary 5000 de la marca Agilent. A partir de estos espectros fue posible identificar el intervalo de absorción de luz de los fotocatalizadores y la expresión de la banda plasmónica en los materiales

modificados en superficie con nanopartículas metálicas. Adicionalmente, se realizaron mediciones en el modo de reflectancia difusa para un intervalo de longitudes de onda de los 200 a los 800 nm. Con los datos obtenidos en los espectros de reflectancia difusa se determinó el valor de banda prohibida (*band gap*) para cada uno de los fotocatalizadores; éste fue calculado mediante el modelo de Kubelka-Munk (Murphy, 2007), representado por la Ecuación:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

En donde:  $\alpha$  es el coeficiente de extinción molar;  $n$  se refiere a la transición entre bandas;  $A$  equivale al coeficiente de absorción;  $h$  es la constante de Planck ( $4.135 \times 10^{-15}$  eV);  $\nu$  es frecuencia de la luz; y,  $E_g$  equivale a la energía de banda prohibida o *band gap* (eV).

### 3.3. Pruebas fotocatalíticas

#### 3.3.1. Fotocatálisis con luz UV

El desempeño fotocatalítico de los materiales sintetizados se evaluó a través de la degradación y mineralización del antibiótico ciprofloxacino. Las corridas fotocatalíticas se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de doble cara con capacidad máxima de 250 mL (Figura 3.1). El reactor se conectó a un recirculador de agua para mantener una temperatura de reacción constante a 25°C. La luz UV fue suministrada en el sistema con ayuda de una lámpara UV Pen-Ray de 15 W, con emisión primaria en 254 nm. En todas las pruebas se empleó una solución de ciprofloxacino a una concentración inicial de 30 mg/L, preparada en agua tridestilada. En el inicio de las pruebas, 250 mL de la solución se colocaron en el reactor, seguido por la adición de 125 mg del catalizador a probar; con ello se alcanzó una concentración del catalizador de 0.5 mg/L, la cual ha mostrado ser la óptima en este sistema de acuerdo con estudios previos (Oros-Ruíz et al., 2015). La suspensión se mantuvo en agitación durante 1 hora en la obscuridad para garantizar el equilibrio de adsorción del compuesto en la superficie del fotocatalizador. Una vez transcurrido ese tiempo, la lámpara se encendió, dando inicio a la reacción de fotocatálisis. En todos los experimentos se suministró un flujo de aire equivalente a 100 mL/min, con el fin de mantener la saturación de oxígeno en la solución.

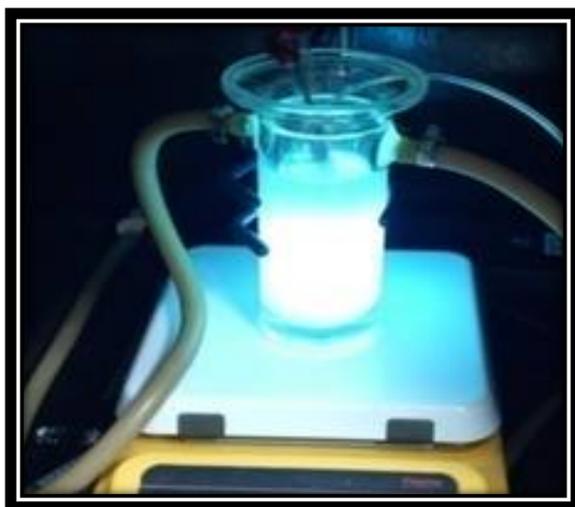


Figura 3. 1 Foto reactor con suministro de luz UV

En cada uno de los experimentos se tomaron muestras de 7 mL, con ayuda de una jeringa de plástico. Las tomas de muestra se realizaron al inicio del experimento (*i.e.*, la solución antes de suministrar el catalizador), después de alcanzado el equilibrio de adsorción, antes de encender la lámpara (minuto 0) y después de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 y 300 minutos de irradiación con luz UV. Todas las muestras tomadas se filtraron empleando membranas de nylon Nalgene, con un tamaño de poro de 0.22  $\mu\text{m}$ . Al finalizar el experimento, el catalizador fue recuperado y empleado en pruebas de reuso por tres ciclos.

### 3.3.2. Fotocatálisis con luz solar simulada

La actividad fotocatalítica de aquellos materiales que mostraron mejor desempeño en las pruebas con luz UV fue determinada bajo irradiación con luz solar simulada. Los ensayos de irradiación se realizaron en un simulador solar SUNTEST CPS+ de la marca ATLAS (Figura 3.2). Este equipo cuenta con una lámpara de Xenón de 1500 W que suministra una irradiación en longitudes de onda desde 290 hasta 800 nm en una área de 560  $\text{cm}^2$ . Los intervalos de longitudes de onda son similares a los de la luz solar a nivel de la tropósfera. La irradiación solar simulada fue aplicada durante 6 horas, resultando en una dosis total de 10,800  $\text{kJ/m}^2$ . Durante los ensayos, las muestras se agitaron en un agitador orbital a una velocidad de 150 rpm.



Figura 3. 2 Equipo de simulación solar SUNSET CPS+

Todos los experimentos se corrieron a una temperatura no mayor a los 40°C, la cual se mantuvo regulada por un sistema de ventilación automático instalado en el equipo. Al igual que en los ensayos de fotocatalisis con luz UV, muestras sacrificables de 7 mL se tomaron a lo largo de los ensayos de fotocatalisis al iniciar el experimento, antes de encender la lámpara (después de 30 minutos de agitación), así como tras 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420 y 480 minutos de irradiación.

Tanto para los ensayos con luz UV, como para las pruebas con luz solar simulada, se realizaron ensayos de fotólisis, a fin de determinar el grado en que la luz por si misma puede degradar al compuesto, y encontrar con ello el incremento en la degradación que supone el uso de los materiales sintetizados. Adicionalmente, se realizaron pruebas de fotocatalisis con TiO<sub>2</sub> sin modificar obtenido por la reacción sol-gel con fines comparativos.

### 3.4. Análisis instrumental

La concentración remanente de ciprofloxacino en las muestras de agua tomadas en los ensayos de fotocatalisis se determinó por cromatografía de líquidos en tándem con espectrometría de masas. El análisis de las muestras se realizó en el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental del CCADET, empleando un cromatógrafo de líquidos de alto desempeño acoplado a un ionizador de electrospray seguido por un espectrómetro de masas con triple cuadrupolo (HPLC-ESI-MS/MS QQQ) modelo 6420, de la marca Agilent (Figura 3.3). Para la separación cromatográfica se empleó una columna Eclipse Plus C18 de 150 mm de longitud, 2.1 mm de diámetro y 3.5 µm de grosor de la fase estacionaria. La fase móvil empleada fue una mezcla de

acetonitrilo y ácido fórmico al 0.1% en agua. El gradiente de la mezcla se suministró como sigue: 90% de ácido fórmico durante los primeros 25 minutos, luego 40% de ácido fórmico durante los siguientes 5 minutos, y nuevamente 90% de ácido fórmico hasta alcanzar los 35 minutos de la corrida. El volumen de muestra inyectado en el cromatógrafo fue de 5 µL. La separación cromatográfica se llevó a cabo a temperatura ambiente. El tiempo de retención de ciprofloxacino fue de 5.5 minutos.

Para el análisis por espectrometría de masas, el analito fue inicialmente ionizado en la cámara de electrospray, empleando para ello una energía de fragmentación de 135 eV. El gas nitrógeno fue empleado como gas de secado en la cámara de ionización, para ello se empleó un concentrador de nitrógeno marca PEAK, modelo NM32LA. Los fragmentos más abundantes obtenidos a partir de la fragmentación de la molécula pasaron a través del triple cuadrupolo y las señales producidas por ellos generaron los cromatogramas respectivos, los cuales se utilizaron para determinar la concentración del antibiótico en cada muestra.

La cuantificación se llevó a cabo con el uso de una curva de calibración y el uso de estándar interno. Los parámetros de fragmentación para el ciprofloxacino se muestran en la Tabla 3.1.

A partir de los resultados obtenidos en los análisis de las muestras por HPLC-MS/MS se determinó la constante cinética aparente de la degradación de ciprofloxacino empleando cada uno de los materiales probados. Las constantes se obtuvieron al ajustar los datos de degradación al modelo cinético de pseudo-primer orden, el cual es descrito por la Ecuación:

$$C_t = C_o e^{-kt} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

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

Tabla 3. 1 Condiciones empleadas en el espectrómetro de masas

Analito	Fragmentaciones (UMA)	Voltaje del capilar (V)	Temperatura del gas (°C)	Presión del gas de colisión (PSI)	Energía de colisión (eV)	Modo
Ciprofloxacino	332 → 314	2000	340°C	60	18	Positivo
	332 → 314				14	
	332 → 314				34	

El porcentaje de mineralización alcanzado en las pruebas fotocatalíticas, es decir el porcentaje de moléculas de antibióticos que fueron oxidadas a CO<sub>2</sub>; se determinó mediante un análisis de carbono orgánico total en las muestras tomadas a lo largo de la reacción. La medición se llevó a cabo en un equipo de análisis de carbono y nitrógeno total en muestras líquidas TOC-LCSH/CPH de la marca Shimadzu (Figura 3.3). En el equipo, las muestras se sometieron a combustión dentro de un reactor de cerámica a 700°C en presencia de un catalizador de Pt. El CO<sub>2</sub> generado a partir de la combustión se cuantificó en un detector de infrarrojo integrado en el equipo. Específicamente, para este análisis se emplearon muestras de 6 mL en viales de vidrio limpios, los cuales se colocaron en un automuestreador integrado al equipo. Una jeringa de alta precisión integrada al equipo se usó para enjuagar las líneas del equipo y suministrar el volumen de muestra a la cámara de combustión. El carbono total se cuantificó mediante la combustión directa de la alícuota, mientras que el carbono inorgánico se determinó mediante la reacción de la alícuota con HCl 1N. El carbono orgánico total (COT) se determinó mediante la diferencia entre carbono total y el carbono inorgánico presente en la muestra cómo se hace ver en la Ecuación:

$$COT = CT - CI \quad \text{Ecuación 3.4}$$

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

La tasa de mineralización se determinó mediante la Ecuación:

$$\%_{\text{mineralización}} = \frac{COT_{\text{inicial}} - COT_{\text{final}}}{COT_{\text{inicial}}} * 100 \quad \text{Ecuación 3.5}$$



Figura 3. 3 Equipo de determinación de carbono orgánico total TOC-LCSH/CPH

# CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se muestran los resultados obtenidos en la fase experimental antes descrita. Inicialmente se presenta la caracterización física, química y óptica de los materiales sintetizados, para luego mostrar los resultados obtenidos en las pruebas de desempeño fotocatalítico. En estas pruebas se compara la actividad fotocatalítica de los materiales dopados y los materiales modificados en superficie con nanopartículas metálicas de Ag para degradar al antibiótico ciprofloxacino en agua, empleando para ello luz UV y luz visible. La eficiencia de degradación se basó tanto en la transformación de la molécula como en su mineralización. En esta sub-sección se presentan las cinéticas de degradación del antibiótico en las condiciones probadas. Con base en estas pruebas se presentan a los materiales fotocatalíticos más apropiados para la remoción del compuesto estudiado en agua.

## 4.1. Caracterización de los materiales

En esta sección se presentan los resultados de las pruebas de caracterización de los materiales sintetizados con base en sus propiedades y su desempeño como fotocatalizadores. Dichas pruebas se dividieron en caracterización física, caracterización química y caracterización óptica.

### 4.1.1. Caracterización física de los materiales

El primer paso para la caracterización de los materiales fotocatalíticos sintetizados fue la determinación de la fase cristalográfica del  $\text{TiO}_2$ . Para ello se empleó la difracción de rayos X. La Figura 4.1 muestra los patrones de difracción del  $\text{TiO}_2$  sintetizado por el método sol-gel seguido de un tratamiento térmico de 3 horas a  $500^\circ\text{C}$ , además de los materiales dopados con diferentes cargas de boro y tratados térmicamente a  $450^\circ\text{C}$ . Se empleó una temperatura menor en el tratamiento térmico para los materiales dopados con el fin de evitar la aparición de la fase cristalográfica rutilo, la cual es metaestable. Los patrones de difracción obtenidos para los diferentes materiales muestran la prevalencia de la fase cristalográfica anatasa y muy poco de la fase brookita. Como es sabido, anatasa es la fase del  $\text{TiO}_2$  más activa fotocatalíticamente hablando, mientras que brookita es más inactiva. Esto se debe a la estructura tetragonal de anatasa, la cual permite una mejor separación de cargas durante el inicio de la fotocatalisis (He et al., 2007), mientras que la estructura

ortorrómbica de brookita hace más difícil tanto la separación de cargas como la migración de estas hacia la superficie de la partícula, y con ello ocurre la recombinación (Di Paola., 2013). Es de resaltar la ausencia de la fase rutilo en las muestras de  $\text{TiO}_2$  dopado con boro, ya que se sabe que la presencia de boro sustitucional o intersticial en la red atómica del  $\text{TiO}_2$  favorecería la formación de esta fase a temperaturas menores a los  $500^\circ\text{C}$ , lo cual ha sido previamente reportado por (Zhang et al., 2012). Aun cuando no se formó la fase rutilo durante el tratamiento térmico, la presencia de boro en la red atómica del  $\text{TiO}_2$  parece haber influenciado la formación de brookita. La ausencia de rutilo en el  $\text{TiO}_2$  indica que usar una temperatura de  $450^\circ\text{C}$  en el tratamiento térmico fue una buena elección.

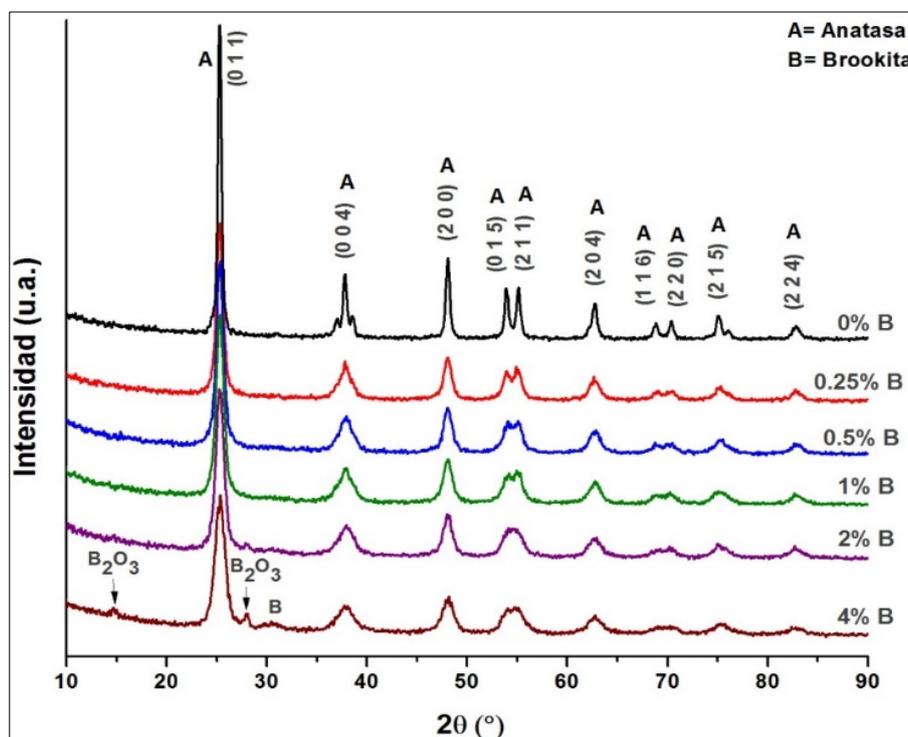


Figura 4. 1 Patrones de difracción de los materiales sintetizados  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  dopado con diferentes cargas de boro,

La ficha con la cual se comparó el patrón de difracción fue el B- $\text{TiO}_2$  JCPDS 21-1272.

Como se observa en la misma Figura 4.1, existe un ligero ensanchamiento de los patrones de difracción de  $\text{TiO}_2$  conforme incrementa la carga de boro en las muestras analizadas, lo que es resultado de un decaimiento en el tamaño de las partículas del polvo. A través de la ecuación Scherrer (Ecuación 4.1), se calculó el tamaño promedio de las partículas del  $\text{TiO}_2$ , usando para ello el pico de mayor intensidad en el patrón de difracción.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

En donde D es el tamaño promedio del cristal, el cual puede ser menor o igual que el tamaño de grano;  $k$  es el factor de forma (0.9);  $\lambda$  se refiere a la longitud de onda de los rayos X;  $\theta$  es el ángulo de difracción y  $\beta$  es el ancho a la altura media de la del pico de difracción seleccionado. Como se muestra en la Tabla 4.1, el tamaño promedio de las partículas de TiO<sub>2</sub> dopado decrece conforme incrementa la carga del boro en el material; este fenómeno ha sido previamente informado por Carlucci et al. (2014). La disminución en el tamaño de las partículas de TiO<sub>2</sub> conforme incrementa la carga de boro puede explicarse con base en dos fenómenos, los cuales pueden actuar de manera individual o en conjunto. Por un lado, la formación de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la superficie de las partículas del polvo durante la síntesis del material dopado interrumpiría la acreción de los cristales de TiO<sub>2</sub>. Por el otro lado, la inserción de átomos de boro dentro de la red atómica de TiO<sub>2</sub> puede resultar en dislocaciones que interrumpen el crecimiento del cristal (Grzmil et al., 2011). Como se muestra en la Figura 4.1, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comienza a aparecer en el material cuando la carga de dopante supera el 1% en peso, lo cual se puede apreciar en las bandas ubicadas en 15° y 28°. La aparición de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la superficie del material indica una solubilidad muy limitada del boro en el TiO<sub>2</sub>, como ha sido previamente reportado por In et al. (2007). Este resultado apoya la explicación de la formación de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como agente limitante en el crecimiento del cristal de TiO<sub>2</sub> dopado. En el caso de la inserción de boro en la red atómica del TiO<sub>2</sub>, los patrones de difracción no mostraron corrimientos en las bandas que puedan soportar esta hipótesis.

Tabla 4. 1 Tamaño promedio de las partículas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopado con diferentes cargas de boro

Muestra	0 % boro	0.25 % boro	0.5 % boro	1 % boro	2 % boro	4 % boro
Tamaño (nm)	23.9	11.6	10.8	9.9	9.2	7.8

El área superficial específica de los materiales sintetizados se midió empleando el método de adsorción de gas nitrógeno y se calculó por el método BET. En la Tabla 4.2 se presentan los resultados obtenidos de dicho análisis. Como se puede ver en esta Tabla, el área superficial específica del material semiconductor TiO<sub>2</sub> incrementa

en función de la reducción del tamaño del cristal, lo cual es esperado y está de acuerdo con lo encontrado en los difractogramas. Este mismo resultado ha sido extensamente informado en la literatura (Gribb et al., 1997, Grabowska et al., 2014), y se debe a que cristales más pequeños cuentan con formas irregulares y presentan una mayor área superficial específica que los cristales de mayor tamaño. Este resultado es de relevancia en el proceso de fotocátalisis debido a que se incrementa la capacidad del material sólido para adsorber a las moléculas de ciprofloxacino en la solución durante los ensayos de fotocátalisis. Con ello se logra un incremento en el rendimiento de la reacción; ya que, como se mencionó previamente, la fotocátalisis es un proceso que se lleva a cabo solamente en la superficie del semiconductor. No obstante lo anterior, existen algunas desventajas en la disminución del tamaño de las partículas del TiO<sub>2</sub> dopado. Una de ellas es el incremento en el grado de recombinación del par hueco-electrón, ya que existe una menor distancia por recorrer para que este dipolo migre desde el sitio de su formación dentro del cristal hacia la superficie del mismo. Otra desventaja es el corrimiento de la energía de activación del fotocatalizador hacia el espectro UV, lo cual ocurre por un fenómeno de cuantización de las partículas del semiconductor. Este fenómeno ha sido previamente informado por Bannat et al. (2009).

<b>Tabla 4.2 Área superficial específica y tamaño de poro de los materiales sintetizados</b>			
<b>Muestra</b>	<b>Área específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volumen de poro (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Diámetro de poro (nm)</b>
<b>0% B</b>	<b>48.4</b>	1.49 x 10 <sup>-2</sup>	4.86
<b>0.25% B</b>	<b>75.6</b>	2.35 x10 <sup>-2</sup>	5.63
<b>0.5% B</b>	<b>81</b>	2.51 x 10 <sup>-2</sup>	5.62
<b>1% B</b>	<b>92.4</b>	2.96x10 <sup>-2</sup>	6.56
<b>2% B</b>	<b>112</b>	3.66 x 10 <sup>-2</sup>	5.61

En lo que respecta al tamaño y volumen de poro en la superficie del TiO<sub>2</sub>, los valores de estos parámetros incrementan conforme crece la carga de agente dopante y el

tamaño de la partícula decae. Es posible concluir a partir de estos resultados que se obtuvieron materiales mesoporosos (Bannat et al., 2009). Otra conclusión que se puede alcanzar es que la formación de  $B_2O_3$  en la superficie del  $TiO_2$  dopado lleva a un decremento del tamaño de la partícula, lo cual incrementa el área superficial específica y el tamaño de los poros.

#### 4.1.2. Caracterización química de los materiales

El análisis elemental realizado por ICP-OES reveló que la carga real de boro en el  $TiO_2$  dopado fue muy similar a la carga teórica, especialmente para cargas bajas del no metal (Tabla 4.3). Cuando se sintetizaron materiales con cargas dopantes más elevadas se observó una carga cada vez menor del boro en el  $TiO_2$ , formando  $B_2O_3$  en la superficie de los cristales. De hecho, durante la preparación de la solución de  $H_3BO_3$  al inicio del sol-gel se observó la formación de grumos durante la disolución de la sustancia en el agua acidulada, mostrando que se estaba llegando al límite de solubilidad de la sal. La limitada solubilidad del boro durante el método sol-gel ha sido previamente reportada (Xu et al., 2013); Al haber poca solubilidad se comenzó a encontrar la formación de  $B_2O_3$  en la superficie del  $TiO_2$ . La solubilidad de boro en  $TiO_2$  puede ser mejorada dependiendo del método de síntesis del semiconductor y los precursores del agente dopante (Orlov et al., 2006).

<b>Tabla 4.3 Determinación por ICP-OES de la carga de boro para los materiales dopados</b>	
<b>Material</b>	<b>Carga real de boro (% p/p)</b>
0.5 % B- $TiO_2$	0.45
1.0 % B- $TiO_2$	0.91
2.0 % B- $TiO_2$	1.58
4.0 % B- $TiO_2$	3.44

La carga de plata en los materiales sintetizados se determinó por análisis elemental por EDS. Los resultados de esta espectroscopía mostraron cargas de plata ligeramente inferiores a las calculadas al momento de la síntesis (Tabla 4.4). Para lograr el depósito de plata sobre  $TiO_2$ , el precursor  $AgNO_3$  se disocia generando iones

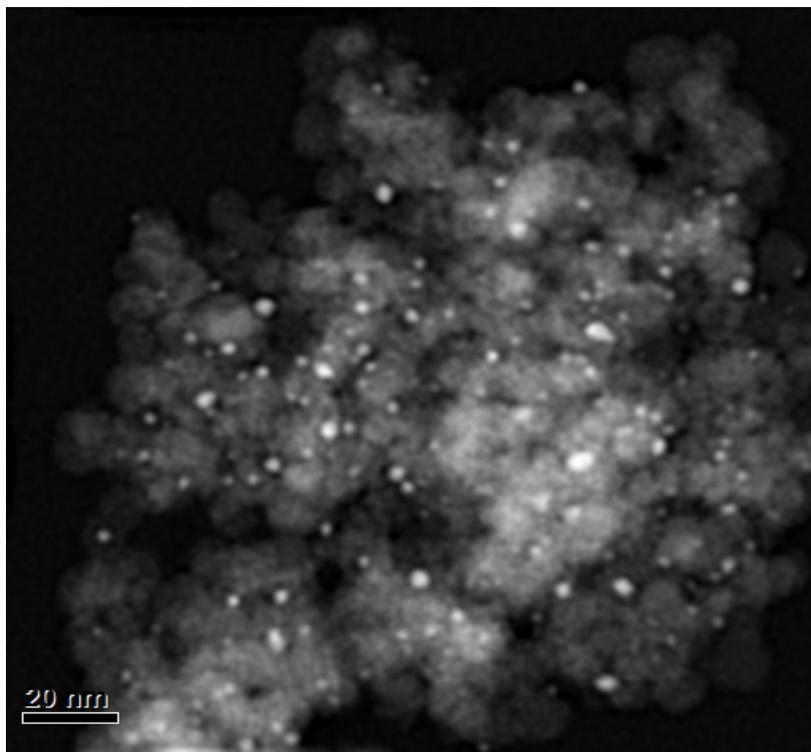
de plata ( $\text{Ag}^+$ ), los cuales son rápidamente precipitados como hidróxidos en la superficie del  $\text{TiO}_2$  tras el incremento del pH con NaOH hasta un valor de 9.0. El método de depósito-precipitación con NaOH ha mostrado ser apropiado para el depósito de plata en la superficie de semiconductores ligeramente ácidos como el  $\text{TiO}_2$ ; Lo anterior se debe a que la plata forma complejos solubles con la urea –similar a lo que ocurre en la reacción de Tollens– y el depósito no se lleva a cabo. Las eficiencias ligeramente bajas en el depósito de Ag empleando NaOH como agente basicante se deben a la precipitación abrupta de los iones, la cual ocurre no sólo en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , sino en las paredes del reactor. En la Tabla 4.4 también se observa que el dopaje con boro y que la presencia de  $\text{B}_2\text{O}_3$  en la superficie del semiconductor no tuvo un efecto en el depósito de las nanopartículas de plata.

**Tabla 4.4 Determinación de la carga real de Ag sobre  $\text{TiO}_2$  medido por EDS**

Material	Carga teórica de Ag	Carga real de Ag
$\text{TiO}_2$ sin dopar	0.5	$0.43 \pm 0.02$
0.25 B- $\text{TiO}_2$	0.5	$0.41 \pm 0.03$
	1.0	$0.92 \pm 0.04$
	1.5	$1.37 \pm 0.05$
0.5 B- $\text{TiO}_2$	0.5	$0.44 \pm 0.05$
	1.0	$0.88 \pm 0.04$
	1.5	$1.44 \pm 0.02$
1.0 B- $\text{TiO}_2$	0.5	$0.45 \pm 0.01$
	1.0	$0.90 \pm 0.01$
	1.5	$1.33 \pm 0.07$
2.0 B- $\text{TiO}_2$	0.5	$0.48 \pm 0.03$
	1.0	$0.93 \pm 0.02$
	1.5	$1.46 \pm 0.07$
4.0 B- $\text{TiO}_2$	0.5	$0.46 \pm 0.01$
	1.0	$0.87 \pm 0.04$
	1.5	$1.44 \pm 0.02$

Las micrografías obtenidas usando un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) se realizó únicamente para los materiales modificados en superficie con carga de 1.5% en peso de plata. Las mediciones se realizaron en el

modo contraste z, el cual permitió observar la dispersión de las nanopartículas de plata en la superficie del  $\text{TiO}_2$  (Figura 4.2). Un análisis más minucioso con el programa Gatan, el cual consistió en el conteo y comparación de tamaño de las nanopartículas en las micrográficas permitió concluir que las nanopartículas obtenidas tuvieron un tamaño promedio de 2.5 a 3.5 nm. Este resultado es bastante alentador, ya que se sabe que las nanopartícula de metales nobles que se encuentran en un tamaño de 2 a 20 nm son especialmente activas tanto para expresar la resonancia superficial del plasmón como para ejercer el efecto de trampa de electrones en la banda de conducción del semiconductor (Primo et al., 2010).



*Figura 4. 2 Imagen obtenida de un TEM, de partículas de plata soportadas en  $\text{TiO}_2$*

El tamaño de las nanopartículas de plata incrementó ligeramente conforme incrementó la carga de boro en el  $\text{TiO}_2$ , como se observa en los histogramas mostrados en la Figura 4.3. El incremento en el tamaño de las nanopartículas metálicas puede estar relacionado a la aparición de islas de  $\text{B}_2\text{O}_3$  en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , en las cuales la plata pudiera depositarse durante el proceso de depósito-precipitación. En este caso, las nanopartículas de plata se formarían en la superficie del  $\text{B}_2\text{O}_3$  y no en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . Con ello se obtendría un mayor tamaño de las partículas, teniendo un impacto en el desempeño fotocatalítico del material, como se verá más adelante.

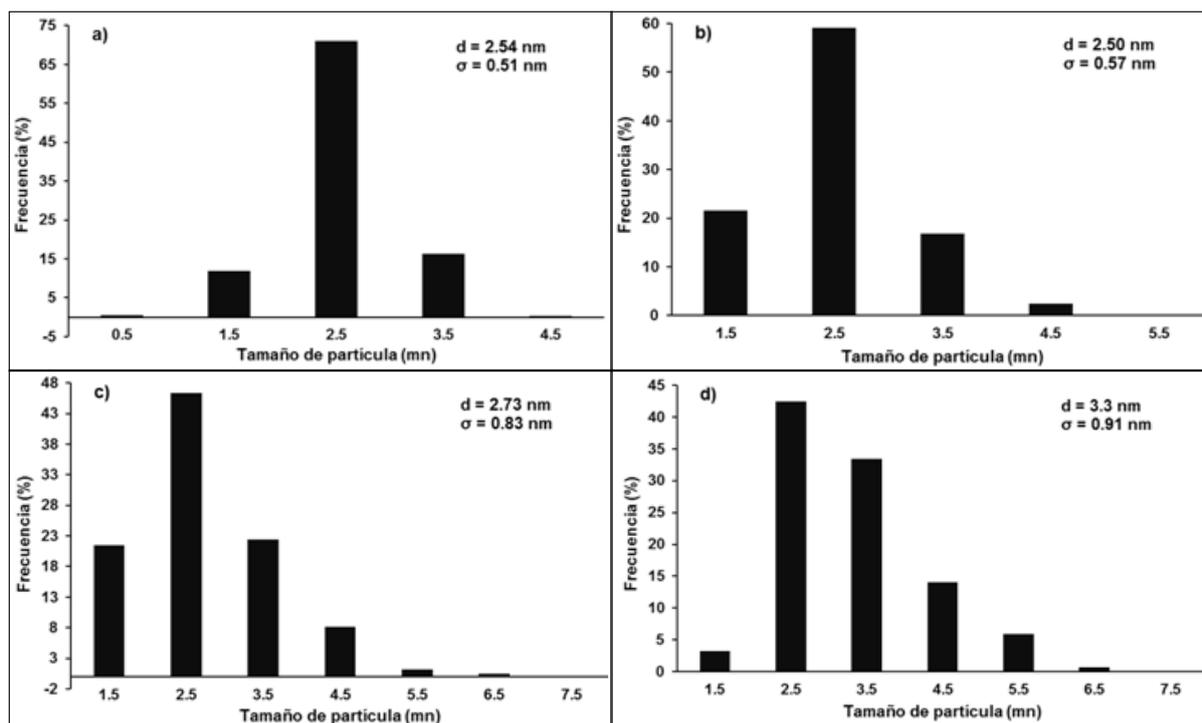


Figura 4. 3 Histogramas del tamaño de nanopartículas de plata conforme se incrementa el porcentaje de boro en el semiconductor: a) 0.5%; b) 1.0%; c) 2.0%, y d) 4.0%; número de nanopartículas contadas: 500 por cada material

El análisis de muestras de los materiales sintetizados por XPS muestra la presencia de boro en las partículas de  $\text{TiO}_2$ . En la Figura 4.4 se muestra el espectro obtenido en el modo de baja resolución del equipo, como un pico de energía de enlace en 191.5 eV. Esta señal es la comúnmente reportada para el orbital 1s de este elemento (Kidambi et al., 2014). En el mismo espectro se alcanzan a apreciar las señales correspondientes al orbital 2p de titanio en 458.5 eV, y el oxígeno 1s en 529.5 eV. El pico obtenido para el átomo de carbono 1s en 284.5 eV fue empleado para normalizar los picos de los otros elementos, ya que el carbono es un elemento permanente en esta técnica.

En el espectro de XPS de alta resolución del pico de boro mostrado en la Figura 4.5 se observa que el pico obtenido para este elemento cuenta con diferentes contribuciones. El pico fue desconvolucionado en el programa *Origin 8.0* para determinar las componentes, asumiendo una función gaussiana de cada una de ellas.

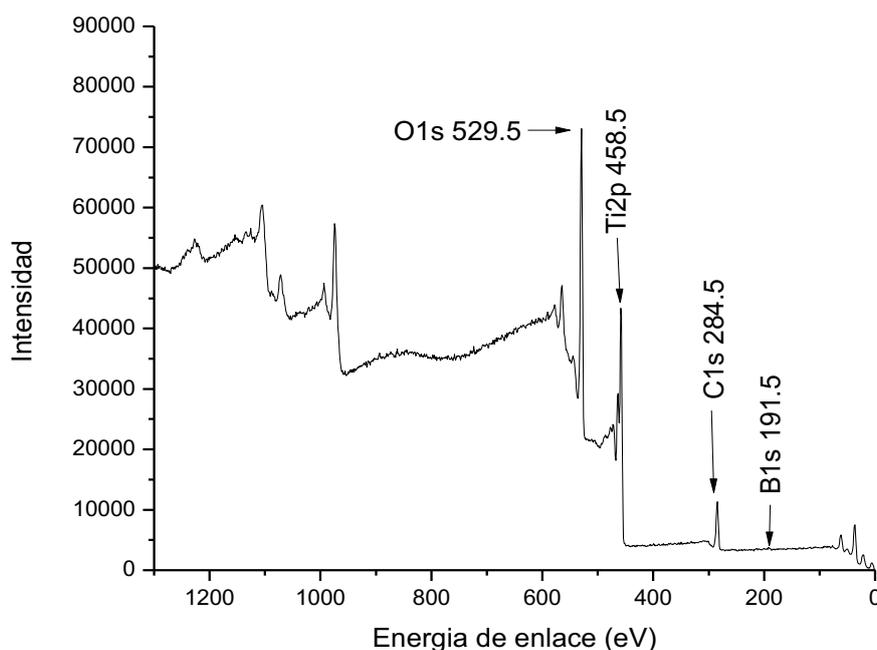


Figura 4. 4 Espectro de XPS en el modo baja resolución para el material dopado con boro a una carga de 1% en peso

Las contribuciones en el pico de boro en 191.5 fueron tres. La primera de ellas fue encontrada en la energía de enlace 193 eV. Esta señal es comúnmente relacionada a enlaces B-O, particularmente en los compuestos  $H_3BO_3$  y  $B_2O_3$  (Dumeignil et al., 2005). Debido a que el alcance de los rayos X en esta espectroscopía es de 6 nm como máximo, es posible decir que el óxido de boro que produce esta señal se encuentra en la superficie de las partículas de  $TiO_2$ . Esto viene a corroborar los resultados obtenidos por difracción de rayos X, en donde se observa la presencia de  $B_2O_3$  en los materiales con altas cargas de boro. Comparando los espectros de la batería de materiales dopados con boro se observa que la señal encontrada en 193 eV es visible a partir de cargas de dopante por arriba del 0.5% en peso, e incrementa conforme crece la carga de boro. Dicha tendencia se observa de manera clara en la Figura 4.6. Nuevamente, este resultado es consistente con lo observado en los espectros de difracción de rayos X, en donde se observa una señal creciente de  $B_2O_3$  a partir de una carga de boro de 1%. Es posible corroborar a partir de estos resultados la baja solubilidad de boro en la red atómica del  $TiO_2$ , la cual lleva a la aparición de  $B_2O_3$  en la superficie. De acuerdo con Chen et al., 2006, al tener el boro una baja solubilidad en el  $TiO_2$  éste comienza a emerger del semiconductor durante el tratamiento térmico a  $450^\circ C$ , formando islas de  $B_2O_3$  en la superficie del semiconductor. No obstante, esta aseveración sólo puede ser corroborada mediante análisis elemental por espectroscopia de pérdida de energía electrónica.

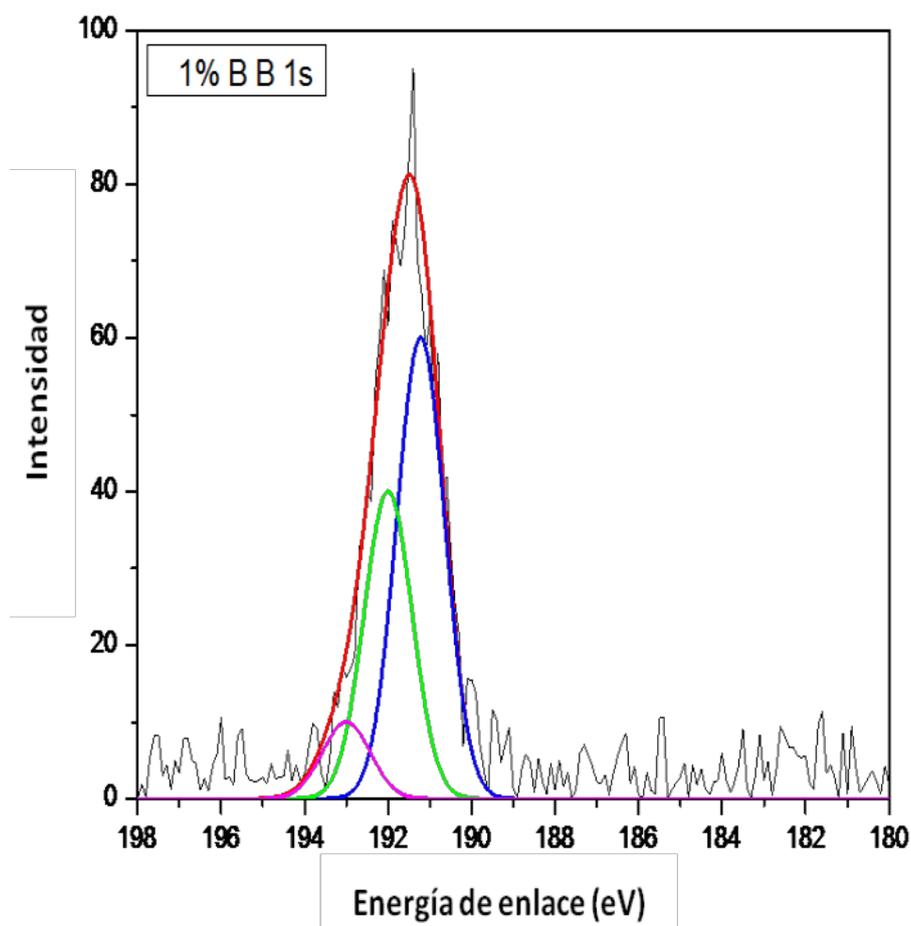


Figura 4. 5 Espectro de alta resolución de boro obtenido por XPS

Otra importante contribución en el XPS del boro es la encontrada en 190.8 eV. Al contar con una energía de enlace menor, esta señal refleja la unión de boro con un átomo de menor electronegatividad –en el caso del  $\text{TiO}_2$ , debería ser el titanio–. Estudios previos (Deng et al., 2010), muestran que la energía de enlace Ti-B obtenida analizando boruro de titanio es de 187.5 eV, valor que se encuentra alejado de lo observado en estos materiales (190.8 eV). Esto puede tener dos explicaciones; por un lado, el ambiente electrónico del boro cuenta tanto con átomos de oxígeno como de titanio, en una configuración del tipo Ti-O-B-Ti, lo cual resultaría en una energía de enlace mayor a la observada en los enlaces B-Ti-B del boruro de titanio. La segunda explicación puede ser la formación de especies oxidadas de boro en el espacio intersticial de la red atómica del  $\text{TiO}_2$ , los cuales estaría unidos al átomo de titanio. La segunda explicación puede ser más plausible ya que algunas evidencias sugieren este fenómeno. La primera evidencia es la aparición de la contribución en 192.3 eV, la cual puede deberse a enlaces B-O-Ti. La segunda evidencia podría ser el aumento

en la energía de banda prohibida de los materiales dopados comparados con los no dopados. Esto se verá en los siguientes apartados.

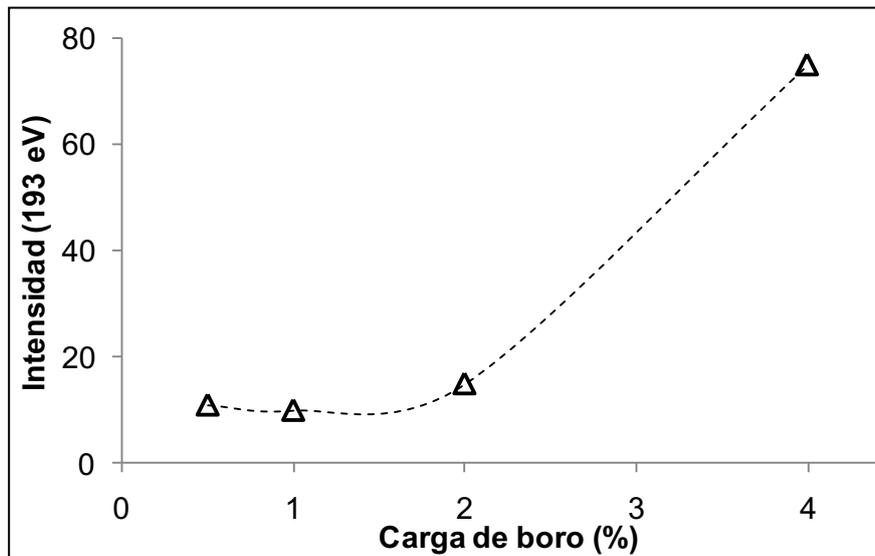


Figura 4. 6 Intensidad de la señal 193 eV en los espectros XPS obtenidos de los materiales dopados con boro

Finalmente, en la figura 4.7 se muestra el espectro de alta resolución para el material dopado con boro y modificado en superficie con plata. Las señales en energías de enlace de 368.4 y 374.3 eV son atribuidas a la plata en estado metálico, como ha sido señalado en estudios previos (Bowering, 2007).

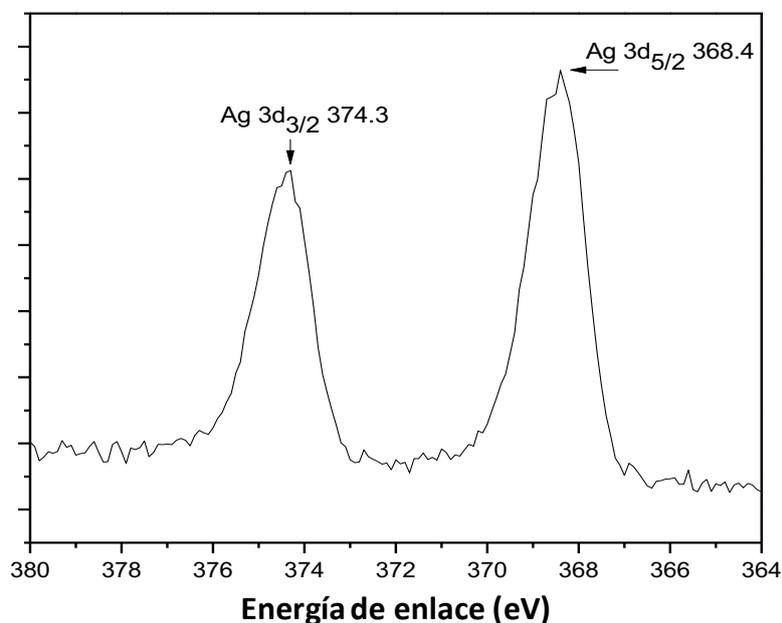


Figura 4. 7 Espectro XPS de alta resolución de B-TiO<sub>2</sub> modificado con nanopartículas de plata

Los resultados obtenidos en XPS acerca del estado de oxidación de la plata en superficie fueron corroborados por la reducción a temperatura programada, en donde se observó nula actividad del gas hidrógeno como agente reductor al hacerse pasar

a través del material recién sintetizado. La carga de plata en la superficie del material no mostró afectar el estado de oxidación de la plata en superficie.

#### **4.1.3. Caracterización óptica de los materiales**

Los espectros UV-vis de reflectancia difusa fueron obtenidos para cada uno de los catalizadores con el fin de determinar el efecto que tiene sobre la energía de banda prohibida tanto el dopaje como el depósito de nanopartículas metálicas en la superficie del TiO<sub>2</sub>. En la figura 4.8 se muestran los espectros de reflectancia difusa de los materiales dopados con B a diferentes cargas, así como el TiO<sub>2</sub> sin dopar. Se observa un corrimiento del límite de absorción de luz (*band edge*) hacia el espectro UV conforme incrementa la carga de boro en el semiconductor. El *band edge* del TiO<sub>2</sub> sin modificar se estimó en 370 nm, valor que es típico de la fase anatasa de TiO<sub>2</sub> (Deparis et al., 2015). Un incremento muy modesto en el límite de absorción se observó para la carga mínima de dopado (0.25 % en peso), mientras que un incremento en la carga del agente dopante implicó el desplazamiento hacia el UV de este valor. Este comportamiento puede tener dos explicaciones, por un lado el decremento en el tamaño de partícula del TiO<sub>2</sub> conforme incrementa la carga del dopante puede generar un efecto de cuantización y con ello el incremento en la energía de activación de fotocatalizador (Torres, 2011). Por el otro lado, la presencia de especies intersticiales de boro o de óxido de boro son capaces de formar estados híbridos por debajo de la banda de valencia del semiconductor, incrementando con ello el valor de banda prohibida (DiValentin et al., 2013).

Ambas explicaciones son consistentes con los resultados encontrados en la caracterización del material. Por un lado, la difracción de rayos X indica la reducción del tamaño de partícula con el incremento en la carga de boro, y por el otro lado, el análisis por XPS muestra señales en energías de enlace que indican la presencia de óxidos de boro en o sobre la red atómica del TiO<sub>2</sub>. A partir de ello se puede concluir que el dopaje con boro resultó principalmente sustitucional más que intersticial, y esto trajo como consecuencia el incremento en la energía de activación, es decir en el valor de banda prohibida (ver Tabla 4.5).

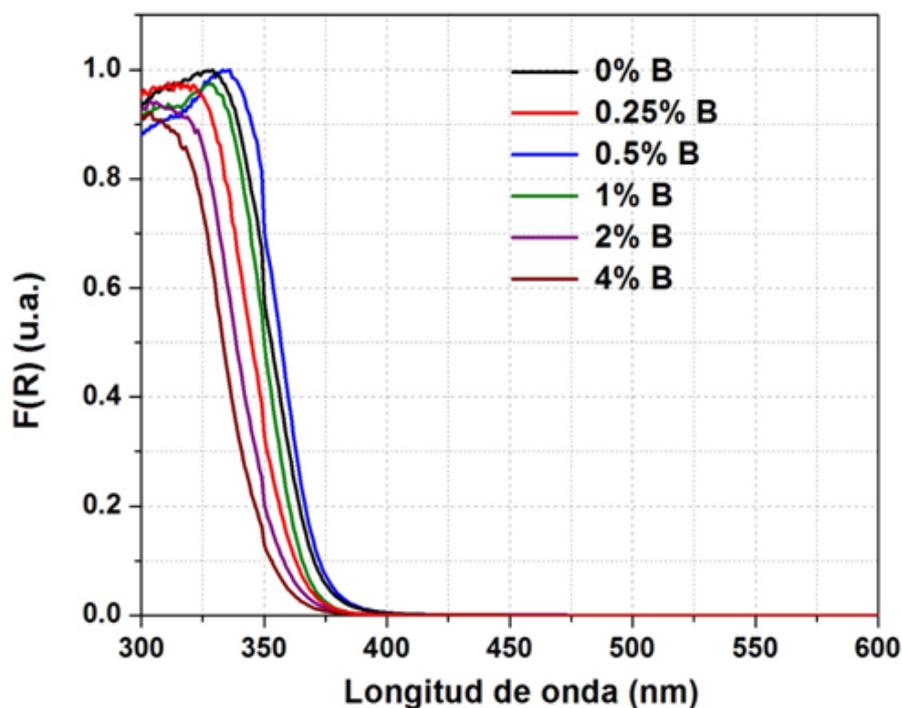


Figura 4. 8 Espectros de reflectancia difusa de  $\text{TiO}_2$  dopado con diferentes cargas de boro

En el espectro de reflectancia difusa del material dopado con boro y modificado con nanopartículas de plata se nota la expresión de la resonancia del plasmón a una longitud de onda cercana a los 480 nm (Figura 4.9).

Tabla 4. 5 Energía de banda prohibida de  $\text{TiO}_2$  con distintos

Carga de boro	Band-gap
0% B	3.22
0.25% B	3.24
0.5% B	3.21
2% B	3.30
4% B	3.35

Este mismo valor de longitud de onda ha sido previamente informado para nanopartículas metálicas de plata sobre  $\text{TiO}_2$  sin dopar en estudios previos (Sandoval et al., 2013; Durán-Álvarez et al., 2016). El depósito de nanopartículas de plata parece desplazar ligeramente al *band edge* hacia el espectro visible, confiriéndole una caída en el valor de banda prohibida en comparación con el  $\text{TiO}_2$  sin modificar.

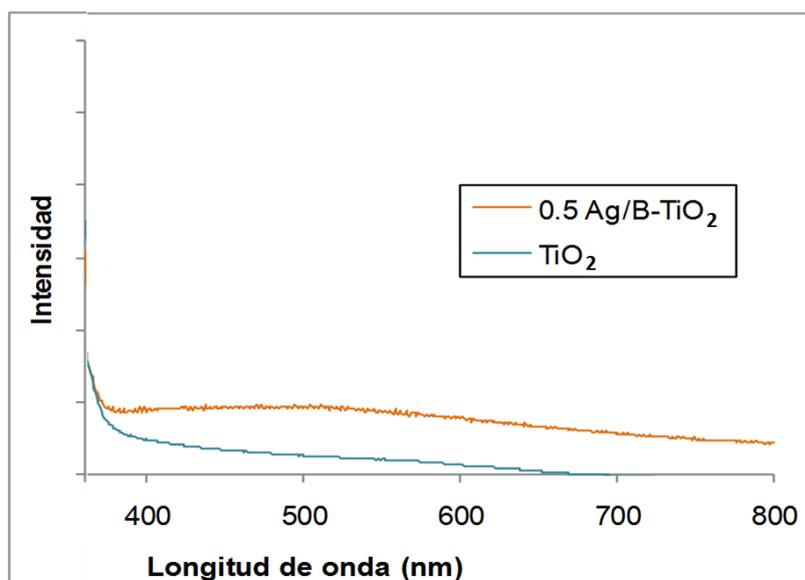


Figura 4. 9 Espectro de reflectancia difusa de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Ag/B-TiO}_2$

La Tabla 4.6 muestra los valores de banda prohibida de los materiales dopados con boro y modificados en superficie con nanopartículas de plata a una carga de 1.0% en peso. Una ligera caída del calor de *band gap* ocurre para la menor carga de boro, mientras que el valor de activación incrementa conforme incrementa la carga del agente dopante. Este es el mismo comportamiento observado para el  $\text{TiO}_2$  dopado sin modificación en superficie, lo cual era esperado, ya que el depósito de nanopartículas metálicas no tiene un efecto significativo en la energía de activación del semiconductor; si acaso una leve inflexión en el nivel de Fermi. De hecho, este mismo comportamiento ha sido previamente observado para otros metales nobles depositados sobre  $\text{TiO}_2$  (Oros-Ruíz et al., 2013; Durán-Alvarez et al., 2016).

Tabla 4. 6 Energía de banda prohibida de  $\text{TiO}_2$  dopado con boro y con diferentes cargas de Ag

Muestra	Band-gap
0.25% B 1.0% Ag	3.20
0.5%B 1.0% Ag	3.13
1%B 1.0% Ag	3.21
2%B 1.0% Ag	3.23
4%B 1.0% Ag	3.27

Cuando se depositaron cargas mayores de plata sobre el B- $\text{TiO}_2$  se observó el incremento en la señal plasmónica obtenida por reflectancia difusa. En algunos casos

se observó un leve ensanchamiento de la señal del plasmón, lo cual indica un mayor tamaño de las nanopartículas metálicas conforme incrementa la carga de metal.

## 4.2. Pruebas de actividad fotocatalítica con luz UV

### 4.2.1. Materiales dopados con boro

En los ensayos de degradación fotocatalítica con luz UV se observó una degradación importante del compuesto por el proceso de fotólisis, alcanzando una remoción total tras 180 minutos de irradiación. Tomando en cuenta que la fuente lumínica en este experimento es una de alta energía (UV-C), se puede considerar a este compuesto como recalcitrante, especialmente en los sistemas de desinfección UV en los que los tiempos de reacción son cortos. La tasa de degradación encontrada en el proceso de fotólisis en este trabajo fue similar a lo reportado previamente por Durán-Álvarez et al. (2016), quienes emplearon la misma molécula en ensayos de fotólisis con luz UV-C. La luz a una longitud de onda de 254 nm cuenta con la suficiente energía para comenzar a degradar a ciprofloxacino, ya que esta molécula absorbe luz en longitudes de onda menores a los 370 nm (Hua, 2013). Cuando se empleó al fotocatalizador  $\text{TiO}_2$  sin modificar se observó un ligero incremento en la cinética de degradación; gracias a ello se logró la completa degradación del compuesto tras 120 minutos de irradiación. En la Figura 4.10 se muestra la cinética de degradación de ciprofloxacino empleando los diferentes materiales dopados con boro.

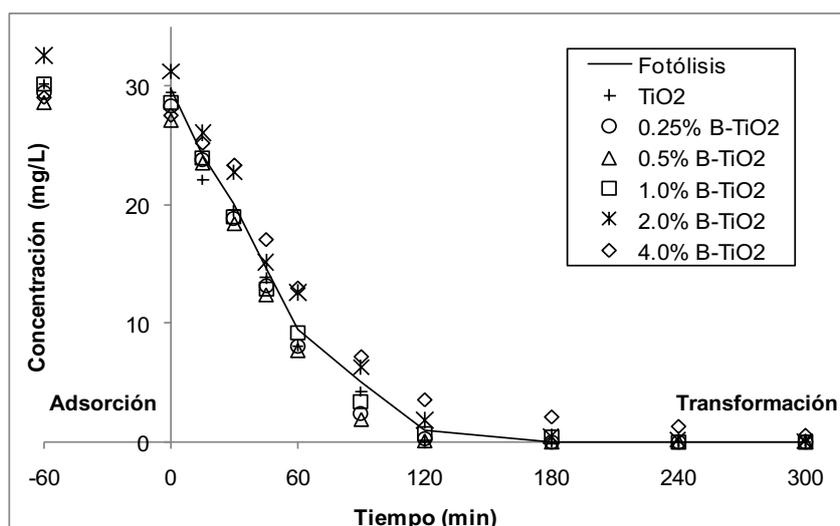


Figura 4. 10 Cinética de degradación de ciprofloxacino empleando los materiales dopados con boro

Como se puede observar en la parte izquierda del gráfico, la molécula de ciprofloxacino fue adsorbida en el fotocatalizador antes de encender la fuente

lumínica. La adsorción del ciprofloxacino fue ligeramente diferente para cada material probado, fluctuando entre el 5-7% de la masa presente en el agua. La adsorción del contaminante en la superficie del material fotocatalítico es de suma importancia para el proceso de fotocatalisis, ya que éste se desarrolla principalmente en la superficie del semiconductor (Chatterjee et al, 2002). En particular, ciprofloxacino es una molécula con alta tasa de adsorción en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , en comparación con otras moléculas de antibióticos (Durán-Álvarez et al., 2016). En lo que respecta a la degradación fotocatalítica, el incremento del rendimiento de la reacción en comparación con la fotólisis se atribuye a la generación de especies radicales libres en la superficie del fotocatalizador tras ser éste irradiado con luz UV-C. De acuerdo con lo informado por Paul et al. (2007), durante el proceso de fotocatalisis, la molécula de ciprofloxacino es principalmente atacada por los radicales libres  $\cdot\text{OH}$ , producidos en los huecos foto-producidos en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , los cuales tienen un menor protagonismo en el proceso de degradación. De acuerdo con estos autores, los huecos foto-formados tienden a tomar electrones de una de las nubes electrónicas presentes en la molécula de ciprofloxacino; en este caso de la estructura piperazina. En el caso de los materiales dopados con boro, las cinéticas de degradación fueron ligeramente más rápidas solamente en el caso de los materiales dopados con bajas cargas del no metal. La presencia del fotocatalizador modificado no mostró una mejoría sustancial en el desempeño de degradación al ser comparado con lo observado para el  $\text{TiO}_2$  sol-gel, o en comparación con la fotólisis. Para los materiales con altas cargas del agente dopante se observó un decaimiento en la eficiencia de degradación de ciprofloxacino en comparación con materiales dopados con bajas cargas de boro. Este fenómeno puede ser atribuido a diversos factores, por un lado el exceso de átomos de boro, provocara que haya una mayor repulsión de cargas entre ellos y complicó la degradación de ciprofloxacino, ya que algunas de las propiedades texturales fueron modificadas durante el dopado. Por el otro lado, la presencia de  $\text{B}_2\text{O}_3$  en la superficie del material pudiera estar impidiendo el transporte de cargas (par hueco-electrón) desde el interior del cristal hacia la superficie, impactando negativamente en la exposición de los huecos con las moléculas adsorbidas. Un tercer factor puede ser la generación de trampas de electrones formadas en la red cristalina del  $\text{TiO}_2$  por la presencia de boro intersticial, lo cual impediría por un lado la migración de cargas y por el otro lado favorecería la recombinación del par hueco-electrón. Adicionalmente a estos motivos se puede

apelar a la reducción del tamaño de la partícula, lo cual puede también facilitar la recombinación de cargas Zhang et al, 2014. La mayoría de estas modificaciones en la estructura del TiO<sub>2</sub> han sido explicadas en la sección de caracterización; de hecho, los resultados ahí mostrados respaldan las hipótesis aquí planteadas, como la creciente formación de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en superficie, la presencia de boro intersticial o la reducción del tamaño de partícula.

En términos de la mineralización del antibiótico, los resultados son mucho más alentadores. Por un lado, se observó que la tasa de mineralización obtenida por fotólisis fue casi despreciable (< 5% tras 300 minutos de reacción) en comparación a lo observado para el proceso de fotocátalisis (Figura 4.11). En trabajos previos de fotólisis de ciprofloxacino empleando luz UV se ha observado la degradación de la molécula a través de la sustitución del átomo de flúor por un radical OH<sup>-</sup>, mientras que la estructura de piperazina es modificada por el rompimiento del anillo en los enlaces C-N (Durán-Álvarez et al., 2016). La luz UV por sí sola no parece contar con la suficiente energía como para romper a la estructura de quinolona en la molécula de ciprofloxacino, y por lo tanto, la mineralización no ocurre.

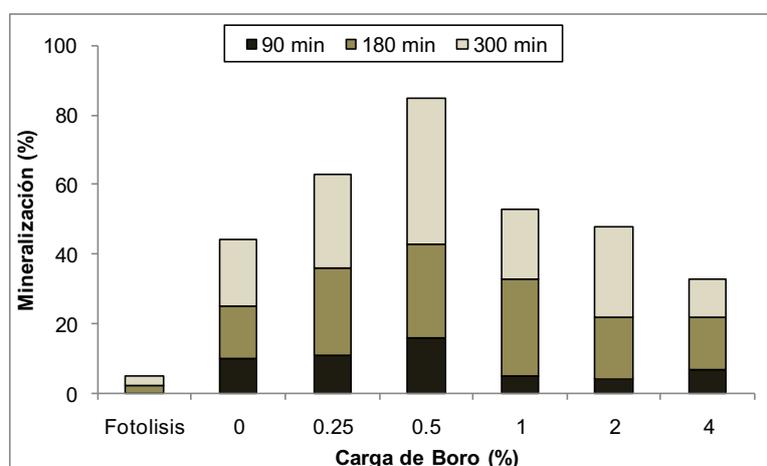


Figura 4. 11 Eficiencia de mineralización de ciprofloxacino empleando los materiales dopados con boro

En lo que respecta a la mineralización obtenida en el proceso de fotocátalisis, se obtuvieron eficiencias ligeramente mayores al 45% tras 300 minutos de irradiación con luz UV-C empleando al TiO<sub>2</sub> sin dopar (ver Figura 4.11). Las menores eficiencias de mineralización (entre 35 y 55%) fueron obtenidas para los materiales dopados con cargas de boro por arriba del 1% en peso, lo cual es consistente con la baja tasa de degradación observada para estos materiales. Lo contrario ocurrió con los materiales dopados con bajas cargas de boro. La tasa de mineralización fue del 85% para el

material dopado con 0.5% en peso de boro, mientras que el material con la menor carga de boro mostró una eficiencia de mineralización del 62% al final del experimento. Como se puede ver en la Figura 4.11, la mineralización del compuesto ocurre de manera pausada al inicio de la reacción, y hacia el final se observan las mayores tasas de conversión. Esto se explica por el hecho de que al inicio de la reacción se están llevando a cabo la disociación de enlaces de menor energía, generando sub-productos estables; por ello hay una baja tasa de conversión a CO<sub>2</sub>. Posteriormente, los sub-productos son foto-transformados hacia especies más pequeñas, las cuales son más susceptibles a ser convertidas en CO<sub>2</sub> y otras especies minerales.

#### 4.2.2. Materiales dopados con boro y modificados en superficie con Ag

Los resultados cinéticos de la degradación fotocatalítica de ciprofloxacino empleando a los materiales modificados en superficie con nanopartículas de plata se muestran en la Tabla 4.7.

**Tabla 4.7 Velocidades aparentes de degradación de ciprofloxacino ( $\text{min}^{-1}$ ) empleando los materiales modificados en superficie con nanopartículas de plata**

Sistema	Carga de Ag (% en peso)			
	0	0.5	1.0	1.5
TiO <sub>2</sub>	$2.2 \times 10^{-2}$ (0.978)	-	-	-
0.25% B-TiO <sub>2</sub>	$2.81 \times 10^{-2}$ (0.948)	$1.86 \times 10^{-3}$ (0.971)	$8.49 \times 10^{-2}$ (0.956)	$2.92 \times 10^{-2}$ (0.993)
0.5% B-TiO <sub>2</sub>	$2.98 \times 10^{-2}$ (0.94)	$1.33 \times 10^{-3}$ (0.984)	$5.14 \times 10^{-2}$ (0.989)	$3.18 \times 10^{-2}$ (0.965)
1.0% B-TiO <sub>2</sub>	$2.4 \times 10^{-2}$ (0.973)	$7.4 \times 10^{-2}$ (0.994)	$3.55 \times 10^{-2}$ (0.968)	$2.99 \times 10^{-2}$ (0.933)
2.0% B-TiO <sub>2</sub>	$1.83 \times 10^{-2}$ (0.983)	$5.29 \times 10^{-2}$ (0.959)	$4.44 \times 10^{-2}$ (0.909)	$2.17 \times 10^{-2}$ (0.937)
4.0% B-TiO <sub>2</sub>	$1.58 \times 10^{-2}$ (0.966)	$4.67 \times 10^{-2}$ (0.986)	$3.16 \times 10^{-2}$ (0.995)	$1.41 \times 10^{-2}$ (0.97)

R<sup>2</sup>: coeficiente de correlación para el modelo cinético de pseudo primer orden

La velocidad aparente de reacción fue estimada ajustando los datos al modelo cinético de pseudo primer orden. Debido a que la concentración del analito tiende a cero en la segunda mitad del experimento, el cálculo de velocidad aparente se realizó empleando los datos obtenidos en los primeros 90 minutos del ensayo.

Al inicio de la reacción no se observó un cambio significativo en la adsorción del contaminante a la superficie del material fotocatalítico. Esto se atribuye al tamaño nanométrico de las partículas de plata, las cuales pueden tener una baja interacción con las moléculas de ciprofloxacino. En el caso de la degradación fotocatalítica, se observó una marcada mejora en la velocidad de degradación cuando se emplearon bajas cargas de boro, mientras que una caída en estos parámetros es evidente cuando se probaron materiales con mayores cargas de agente dopante. El incremento en la actividad fotocatalítica al modificar el material con nanopartículas de plata se explica por el efecto de trampa de electrones, mediante el cual los electrones foto-producidos en la banda de conducción del semiconductor son «atrapados» por las nanopartículas metálicas, como consecuencia de la diferencia en el valor de electronegatividad y función trabajo (Oros-Ruíz et al., 2013). En el caso de la plata, su función trabajo es de 5.1 eV, mientras que para el  $\text{TiO}_2$  este valor es de 4.9 eV (Smith et al., 2013). Al ocurrir el efecto de trampa de electrones en los materiales modificados en superficie con plata se reduce la recombinación y con ello se incrementa el tiempo de vida útil del fotocatalizador, resultando en mayores tasas de degradación y mineralización (ver Figura 4.13). Interesantemente, las tasas de degradación y mineralización cayeron al probar materiales con altas cargas de dopante, a saber 1, 2 y 4%. En el caso de estos materiales, la eficiencia de mineralización cayó estrepitosamente conforme incrementó la carga de plata (Figura 4.12).

Este comportamiento pudiera ser atribuido a la formación de  $\text{B}_2\text{O}_3$  en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . En el caso de formarse una interacción  $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ , la movilidad del electrón desde la banda de conducción sería muy limitada debido a que el óxido de boro es un aislante (Zhang et al, 2012). Ello traería como resultado la caída en la eficiencia de degradación conforme se incrementa la presencia de  $\text{B}_2\text{O}_3$  en la superficie del  $\text{TiO}_2$ .

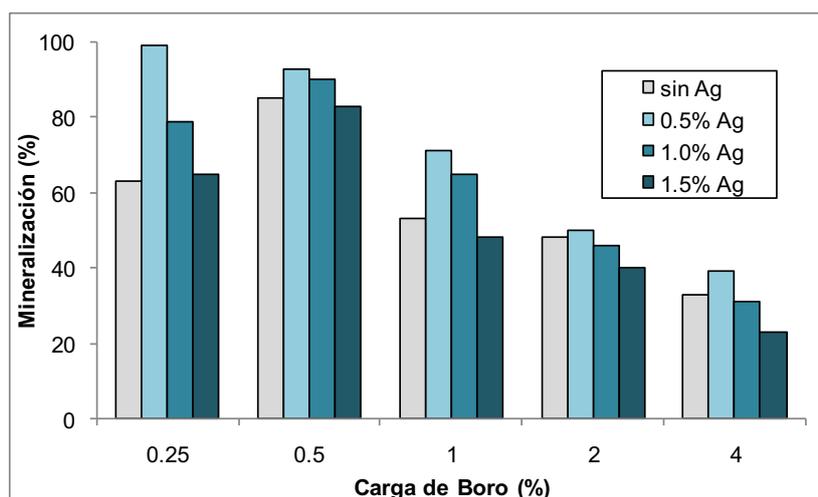


Figura 4. 12 Eficiencia de mineralización de ciprofloxacino tras 300 min de irradiación empleando B-TiO<sub>2</sub> modificado en superficie con diferentes cargas de nanopartículas de plata

Para poder corroborar esta hipótesis son necesarias caracterizaciones más profundas como espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y análisis elemental por espectroscopía por pérdida de energía electrónica (EELS), las cuales darían información acerca de la dispersión del B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la superficie del TiO<sub>2</sub> y de la interacción electrónica entre el TiO<sub>2</sub> y la plata.

### 4.3. Pruebas de actividad fotocatalítica con luz visible

Los ensayos de fotocatalisis con luz solar simulada se llevaron a cabo en un simulador solar Suntest CPS+, en el cual se suministró a las suspensiones energía luminosa en un espectro de longitudes de onda de 400 a 700 nm, empleando para ello una lámpara de Xenon de alta potencia. En estas pruebas se evaluó la degradación fotocatalítica de ciprofloxacino por fotólisis, por fotocatalisis empleando TiO<sub>2</sub> sin modificar y empleando los materiales modificados con boro y con plata que mostraron los mejores resultados empleando luz UV-C, a saber 0.5% B-TiO<sub>2</sub> y 0.5% Ag/0.5% B-TiO<sub>2</sub>. En estos experimentos, la agitación de la suspensión fue provista solamente por 30 minutos, mientras que la irradiación tuvo lugar por 8 horas. Esto se debe a que se empleó luz de menor energía y se esperaban menores tasas de degradación a las observadas en los experimentos con luz de alta energía.

La tasa de adsorción de ciprofloxacino en la superficie de los materiales fotocatalíticos fue muy similar a lo observado en las pruebas con luz UV; alrededor del 5% de la masa de ciprofloxacino tras una hora de agitación. Lo anterior indica que el equilibrio de adsorción ocurre en un periodo menor a los 30 minutos de agitación, y no es

necesario un periodo de agitación tan prolongado como 1 hora. La adsorción de ciprofloxacino en la superficie del  $\text{TiO}_2$  puede ocurrir a través de interacciones electrostáticas entre los grupos carboxilo y ceto, y la superficie del óxido metálico, como ha sido informado por Van doorslaer et al. (2011 y 2012). No obstante, la eficiencia de adsorción del compuesto orgánico es dependiente del pH del medio, ya que tanto la polaridad del grupo carboxilo como la carga superficial del  $\text{TiO}_2$  son afectadas por la concentración de protones en el medio (Durán-Álvarez et al., 2016). La figura 4.13 muestra las cinéticas de degradación fotocatalítica de ciprofloxacino bajo irradiación solar simulada. En primera instancia se observa que el proceso de fotólisis no fue capaz de remover por completo a la molécula de ciprofloxacino tras 8 horas de irradiación. Como se ha informado en trabajos previos, el proceso de fotólisis natural con luz solar no aporta la suficiente energía para degradar completamente a la molécula de ciprofloxacino (Singh et al., 2014). En agua, generalmente ocurre el proceso de hidrólisis tras la irradiación con luz solar, resultando en la hidroxilación de la molécula. Uno de los enlaces más débiles y susceptibles a hidrolizarse es la unión C-F.

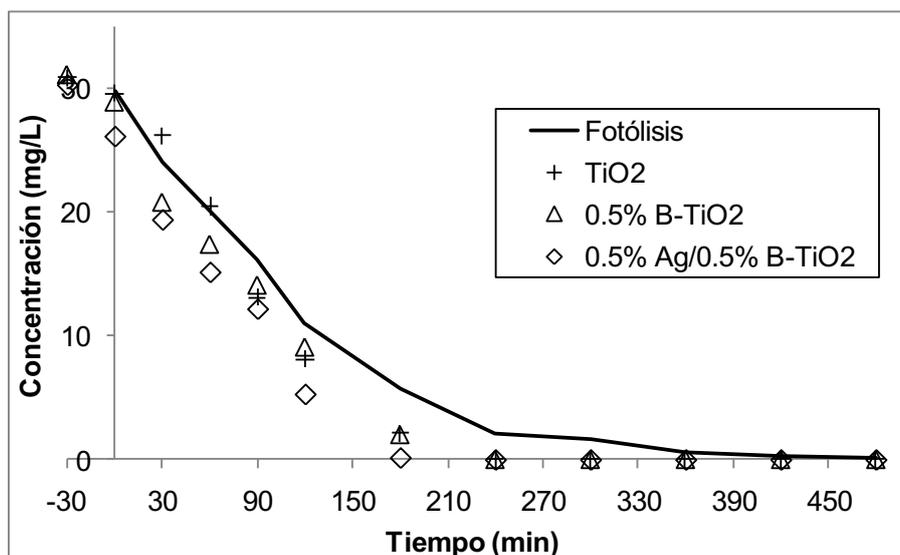


Figura 4. 13 Cinéticas de degradación fotolítica y fotocatalítica de ciprofloxacino empleando luz solar simulada

La velocidad aparente de degradación para el proceso de fotólisis fue estimada en  $8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , ajustando los datos al modelo de pseudo primer orden como se muestra en la sección de metodología. Similar a lo hecho en los experimentos con luz UV-C, la constante cinética fue calculada para los primeros 120 minutos de reacción. En la Figura 4.14 se muestran las cinéticas de degradación linealizadas para cada una de las condiciones probadas.

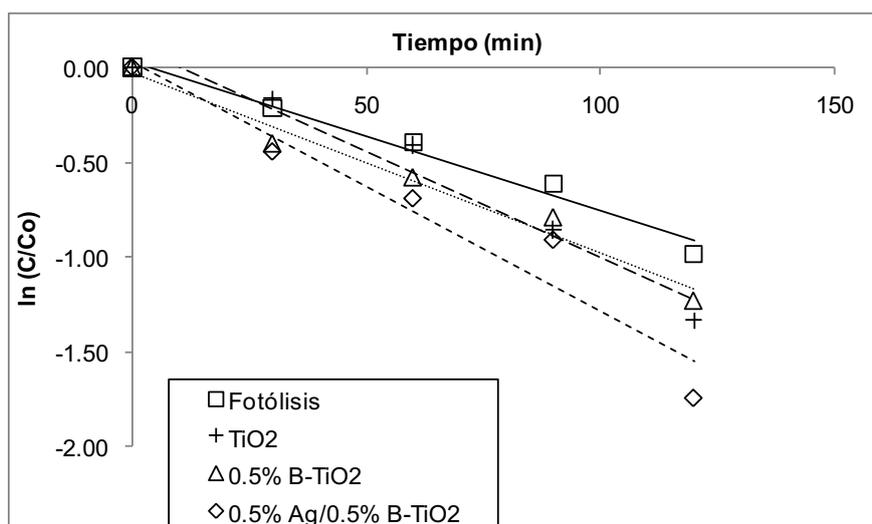


Figura 4. 14 Cinéticas de degradación de ciprofloxacino ajustada a modelo de pseudo primer orden para los experimentos usando luz solar simulada

La velocidad de degradación del compuesto incrementó en un 40% cuando se probó al fotocatalizador TiO<sub>2</sub> sin modificar ( $1.1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ). La actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> comienza a longitudes de onda de 370 nm (Ramezani, 2014), por lo que la luz emitida por la lámpara de Xenón del simulador solar (400-800 nm) fue capaz de activar al fotocatalizador. Adicionalmente pudo haber ocurrido el fenómeno conocido como sensitización, en el cual una molécula orgánica adsorbida en el semiconductor es capaz de alcanzar el estado de triplete tras la incidencia de fotones de una determinada longitud de onda (Yuan Ho et al, 2015). La molécula en estado de triplete, dona un electrón a la banda de conducción del semiconductor, desencadenando el proceso de fotocatalisis. De acuerdo con los trabajos de Agrawal et al. (2007), Albini y Monti (2003), ciprofloxacino puede alcanzar el estado de triplete al ser irradiado con luz de 400 nm. También se han observado en trabajos previos que esta molécula es un sensibilizador del TiO<sub>2</sub> (Paul et al., 2007). Tomando esto en consideración, es posible afirmar que la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> con luz visible puede deberse tanto al fenómeno de fotocatalisis por sí mismo, como a la sensitización del semiconductor.

En lo que respecta a los materiales modificados, el dopaje con boro no parece haber incrementado la actividad del TiO<sub>2</sub>, por el contrario, una ligera caída en la velocidad de conversión fue observada cuando se empleó el material 0.5% B-TiO<sub>2</sub> ( $9.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ). Este resultado fue contrario a lo esperado, es decir un incremento en la velocidad de degradación por efecto de la introducción de boro en la red atómica del TiO<sub>2</sub>. No obstante, la caída observada en la velocidad de degradación es consistente

con el incremento en el valor de banda prohibida observado en los materiales dopados, y puede obedecer también a la reducción en el tamaño de las partículas del cristal, lo cual resultaría en una mayor desactivación del material por la recombinación del par hueco-electrón. Es por el incremento en el valor de banda prohibida que el material dopado con boro sea muy activo con luz UV-C y poco activo en el espectro de luz visible.

Finalmente, en lo que respecta al material dopado con boro y modificado en superficie con plata, se observó una mayor constante cinética en comparación al  $\text{TiO}_2$  sin modificar ( $1.31 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ). Este incremento pudiera justificarse por el fenómeno de trampa de electrones ejercido por las nanopartículas de plata, el cual evita la recombinación del par hueco-electrón. Hasta ahora no se han informado en la literatura estudios en donde se compare la actividad de materiales dopados con boro y modificados en superficie con nanopartículas de metales nobles, por lo que no ha sido posible comparar los resultados encontrados en este trabajo. El incremento en la eficiencia de degradación de ciprofloxacino empleando el material modificado con boro y plata puede también deberse a la resonancia superficial del plasmón expresado por las nanopartículas del metal noble. Experimentos subsecuentes deben enfocarse en dilucidar el efecto de cada uno de estos fenómenos en el incremento de la actividad fotocatalítica del material modificado.

En lo que respecta a la mineralización de ciprofloxacino, se vuelve a observar una muy baja tasa de conversión en el proceso de fotólisis. En la literatura ha sido informada la baja efectividad de la fotólisis con luz solar para mineralizar a este fármaco (Selli et al., 2008). En la Figura 4.15 se muestra como la eficiencia de mineralización fue menor al 5% tras 8 horas de irradiación con luz visible. La tasa de mineralización incrementó de manera sustancial en el proceso de fotocatalisis empleando  $\text{TiO}_2$  sin modificar, alcanzando una eficiencia del 69% tras 8 horas de irradiación con luz visible.

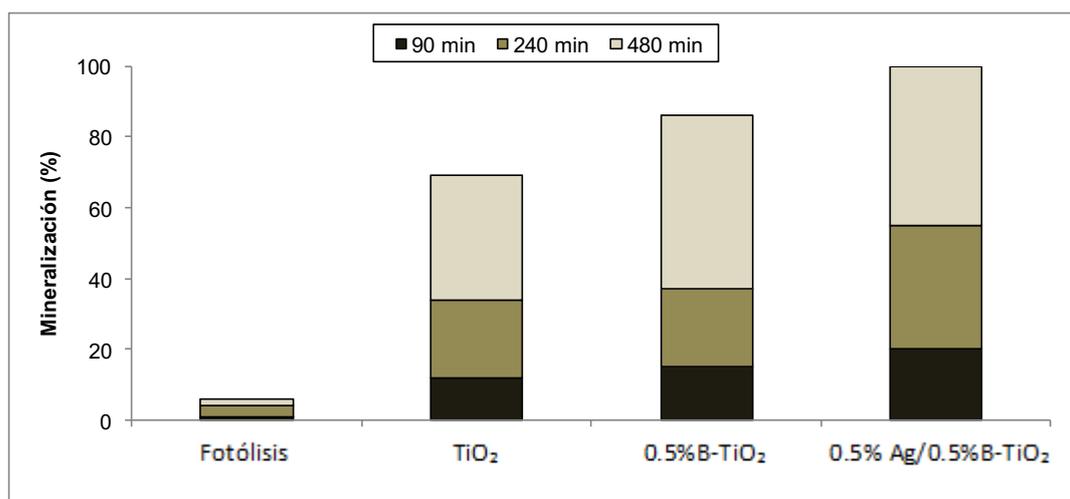


Figura 4. 15 Eficiencia de mineralización de ciprofloxacino empleando luz solar simulada

Por otro lado, la eficiencia en la mineralización incrementó para los materiales modificados. Aun cuando la velocidad inicial de degradación de ciprofloxacino fue menor para el material dopado, la tasa de mineralización al final del experimento fue cercana al 90%. Tanto para el TiO<sub>2</sub> como para el 0.5% B-TiO<sub>2</sub> la completa degradación de ciprofloxacino se logró a los 240 minutos de irradiación, pero en el caso del material dopado, la mineralización al mismo tiempo de reacción fue ligeramente mayor. Ello indica que el dopaje con boro confiere propiedades al material modificado para facilitar la degradación de los sub-productos de la degradación de ciprofloxacino. Esto es remarcable, ya que varios de los sub-productos de la degradación de esta molécula cuentan con estructuras recalcitrantes, como se verá más adelante.

Por último, el semiconductor modificado por dopaje y por depósito en superficie de nanopartículas de plata mostró la completa mineralización de ciprofloxacino al final del experimento. Este probó ser el mejor material en términos de degradación y mineralización del contaminante. Con este material se logra la completa degradación del fármaco en menos de 180 minutos de irradiación solar simulada, más del 50% de mineralización tras 240 minutos de irradiación, y la completa desaparición del contaminante tras 8 horas. Aun cuando el tiempo de degradación y mineralización es relativamente corto, es útil saber si es posible detener previamente el tratamiento fotocatalítico sin comprometer la inocuidad del agua producida. Por tal razón son necesarios estudios en donde se identifiquen los sub-productos de degradación generados a lo largo del tratamiento, a fin de tener evidencia para decidir en qué punto

antes de lograr la completa mineralización se puede detener la irradiación sin dejar de producir agua segura en términos de toxicidad.

#### **4.4. Subproductos de degradación y actividad antibiótica remanente**

La determinación de algunos de los subproductos de la degradación fotocatalítica de ciprofloxacino fue realizada en muestras de agua tomadas a lo largo de los ensayos con luz solar simulada. Esto se hizo por dos razones, por un lado debido a que la mineralización total no fue alcanzada para algunos de fotocatalizadores probados y se desea conocer los compuestos químicos remanentes en el agua. La segunda razón es que, en el caso del material más eficiente se desea saber si es posible acortar aún más el tiempo de tratamiento, sin lograr la completa mineralización del compuesto objetivo, y generando sub-productos de la degradación que muestren poca o nula actividad biológica, en este caso, actividad antibiótica remanente.

La identificación de los sub-productos de la degradación se realizó empleando espectrometría de masas. Tanto las condiciones de separación cromatográfica como las de ionización por electrospray en el espectro de masas fueron las mismas empleadas en el análisis de la molécula de ciprofloxacino. Los sub-productos por identificar en las muestras de agua tomadas a lo largo de los procesos de fotólisis y fotocátalisis fueron tomados de trabajos reportados previamente en la literatura, tales como el de Calza et al. (2008) y Paul et al. (2010). Los sub-productos de degradación identificados en el proceso de fotólisis se muestran en la Figura 4.16. Como se observa en esta Figura, los subproductos de la degradación del antibiótico mantienen intacta la estructura de quinolona, la cual cuenta con estructuras de resonancia altamente refractarias. En cambio, se presentó la sustitución del átomo de flúor por el radical hidroxilo, proceso que ocurre comúnmente tras la hidrólisis (Kushwaha, et al., 2016). Adicionalmente, se identificaron subproductos que dan fe del rompimiento y oxidación del anillo de piperazina. Dado que este anillo no cuenta con estructuras de resonancia, como la quinolona, la degradación ocurre en esta zona de la molécula. De acuerdo con Paul et al. (2007), tras la irradiación de la molécula de ciprofloxacino, ésta alcanza el estado de triplete y el electrón excitado se localiza en el anillo de piperazina, para ser entonces donado a un electrófilo como la molécula de agua, es entonces que comienza el rompimiento del anillo. En las muestras tomadas a lo largo del proceso de fotólisis no se observó la presencia de subproductos de degradación más sencillos. Esto es consistente con la baja mineralización observada.

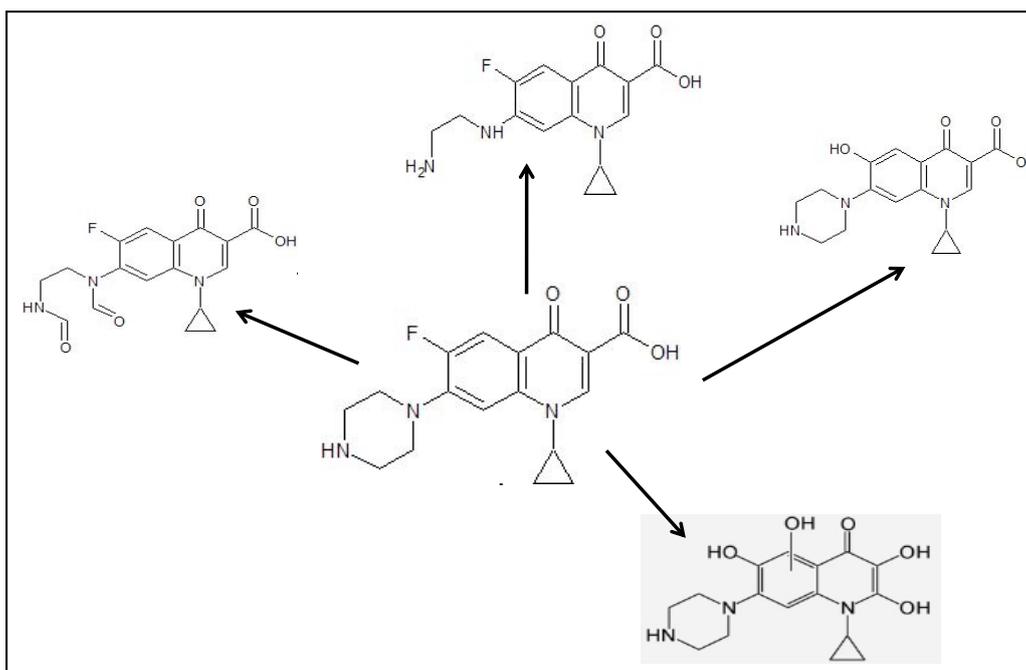


Figura 4. 16 Sub-productos de degradación de ciprofloxacino en el proceso de fotólisis identificados por espectrometría de masas

En el proceso de fotocatalisis empleando el material modificado 0.5% Ag/0.5% B-TiO<sub>2</sub> se identificaron subproductos de la degradación de menor tamaño en comparación con los encontrados en la fotólisis. Estos subproductos, que se muestran en la Figura 4.17, corresponderían a la oxidación y posterior rompimiento del anillo de piperazina, de acuerdo con la abundancia de masas encontradas en los análisis por espectrometría de masas.

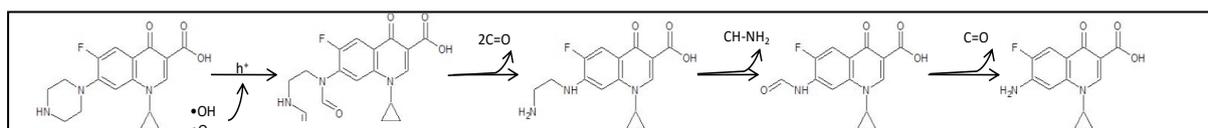


Figura 4. 17 Sub-productos de degradación de ciprofloxacino identificados en el proceso de fotocatalisis

Estos resultados reafirman lo informado por Paul et al. (2010), quienes encontraron una alta recalcitrancia del anillo quinolona en la molécula de ciprofloxacino, incluso en el proceso de fotocatalisis empleando luz visible y TiO<sub>2</sub> sin modificar. En este estudio no se pudieron identificar sub-productos de degradación de menor masa a los presentados en la Figura 4.17, incluso al analizar las muestras tomadas hacia el final de la reacción. Es probable que esto se deba a la baja masa de los subproductos generados antes de llegar a la mineralización, ya que el espectrómetro de masas opera de manera regular en un intervalo de masa de 100 a 2000 m/z. Sin embargo, es un hecho que se generaron subproductos de degradación pequeños que

eventualmente se transformaron en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, y probablemente NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, como muestran los resultados de mineralización previamente presentados.

Como parte final de este trabajo, se llevaron a cabo ensayos de laboratorio para medir la actividad antibiótica remanente (AAR), expresada por los sub-productos de la degradación de ciprofloxacino en las diferentes etapas del experimento. Estas pruebas se realizaron en la Facultad de Estudios Superiores Iztacala, empleando la siguiente metodología.

- a) Colonias certificadas de la bacteria *E. coli* ATCC se hicieron crecer en un medio de cultivo agar TBX y se transfirieron a 10 mL de solución fisiológica, alcanzando una concentración promedio de 10<sup>7</sup> unidades formadoras de colonias por cada 100 mL.
- b) Las suspensiones bacterianas fueron puestas en cajas petri en donde se vertió solución de preparación de agar Mueller-Hinton.
- c) Se impregnaron discos de nitrocelulosa de 25 mm de diámetro con el agua de las muestras tomadas a lo largo de las pruebas de fotólisis y fotocátalisis. Estos discos fueron colocados en diferentes zonas de la caja petri con agar y las bacterias inoculadas.
- d) Las preparaciones fueron incubadas a 37°C durante 24 horas
- e) Después de la incubación, la zona libre de crecimiento alrededor de los discos de nitrocelulosa fue tomada como la «zona de inhibición de crecimiento» producto de la actividad antibiótica presente en la muestra de agua.

Las muestras de agua seleccionadas para la impregnación de los discos de nitrocelulosa fueron las tomadas al inicio de las pruebas de fotólisis y fotocátalisis, así como a los 90, 240 y 480 minutos de irradiación con luz visible. Para cada una de las condiciones probadas se corrió un blanco con agua tridestilada. Para determinar la AAR en las muestras de agua probadas se determinó el diámetro de la zona de inhibición de crecimiento (D). Al comparar la zona de inhibición entre las muestras tomadas a diferentes tiempos de irradiación con la del inicio de la misma se obtuvo la actividad antibiótica empleando la siguiente Ecuación:

$$\% \text{ AAR} = D_i - D_t/D_i$$

En donde  $D_i$  y  $D_t$  se refieren al diámetro de la zona de inhibición del crecimiento bacteriano al inicio de la irradiación y a un tiempo determinado. En la Figura 4.18 se muestra el resultado de la determinación de la AAR en el ensayo de fotocatalisis con el material 0.5% Ag/0.5% B-TiO<sub>2</sub>.



*Figura 4. 18 Zonas de inhibición de crecimiento bacteriano en los ensayos de actividad antibiótica remanente para el material 0.5% Ag/0.5% B-TiO<sub>2</sub>*

En la Figura 4.19 se muestra el decaimiento de la actividad antibiótica presente en el agua a lo largo de las reacciones de degradación. El proceso de fotólisis mostró tener la menor reducción en la actividad antibiótica remanente, lo cual es consistente con las bajas tasas de mineralización obtenidas. Este resultado indica que los subproductos de degradación generados a lo largo del proceso de fotólisis mantienen actividad biológica. Como se observa en la Figura 4.16. Todos los sub-productos de degradación generados en la fotólisis mantienen la estructura de quinolona, la cual es activa en el proceso de inhibición de enzimas girasa en las bacterias (Babić et al., 2013). Por el contrario, la estructura de piperazina fue enormemente afectada durante la fotólisis; dicha estructura tiene la función de favorecer el transporte del antibiótico a través de las membranas celulares e incrementar la solubilidad en el citoplasma (Freeman et al., 2008). Debido a ello, la pérdida de actividad antibiótica de la molécula al modificar esta estructura es mínima.

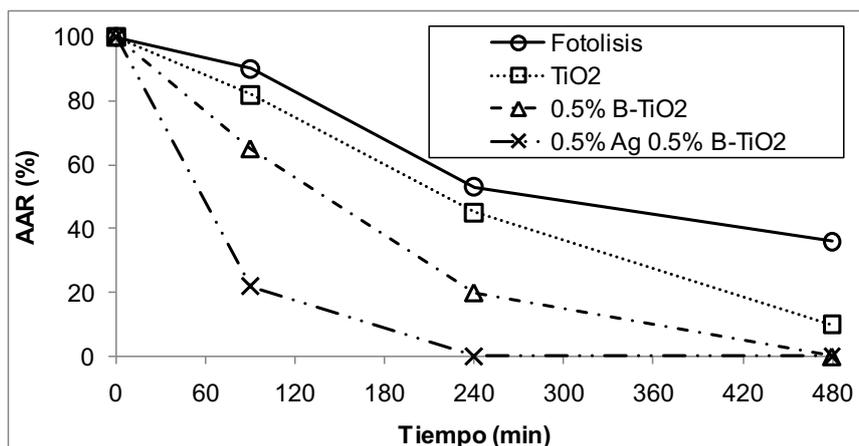


Figura 4. 19 Reducción de la actividad antibiótica remanente en los procesos de fotólisis y fotocatalisis

En el caso de la fotocatalisis, la actividad antibiótica remanente en el agua fue reducida con mayor éxito que en el proceso de fotólisis. La AAR no fue completamente removida tras 8 horas de irradiación con luz visible al emplear el TiO<sub>2</sub> sin modificar y el material dopado con boro. No obstante, el material dopado tuvo mejor resultado que el material prístino. En los estudios de Paul et al. (2010) se reporta una importante disminución en la AAR de los subproductos de degradación de ciprofloxacino empleando TiO<sub>2</sub> sin modificar; los resultados reportados por estos autores son similares a los aquí obtenidos. Los resultados aquí mostrados indican que aun cuando la mineralización del compuesto no es completa, se puede contar con producir agua que no va a tener actividad biológica, es decir no se presentarían las condiciones apropiadas para la generación de resistencia a antibióticos por parte de microorganismos patógenos presentes en el agua. Estos resultados pudieran indicar la presencia de subproductos de degradación en los cuales se ha modificado la estructura de quinolona, los cuales no pudieron ser identificados en el estudio de espectrometría de masas realizado. Cuando se probó el material dopado con boro y modificado en superficie con nanopartículas de plata se encontró una completa desaparición de la AAR antes de los 240 minutos de irradiación. De acuerdo con los resultados ante mostrados, la mineralización de ciprofloxacino ocurre a los 240 minutos, lo cual es consistente con la desaparición de la AAR. Así mismo, existe una remoción del 80% de la AAR tras 90 minutos de irradiación, por lo que sería posible reducir el tiempo del tratamiento, aun cuando la mineralización completa no ha sido alcanzada. No obstante, son necesarios estudios subsecuentes para poder determinar en qué tiempo entre 90 y 240 minutos de irradiación la AAR tiende a cero.

# CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES

1. Empleando el proceso sol-gel se sintetizó  $\text{TiO}_2$  dopado con boro, variando la carga del no-metal. La caracterización mostró una prevalencia de la fase activa anatasa y una limitada inclusión del boro en la red atómica del  $\text{TiO}_2$ .
2. El uso de altas cargas del agente dopante trajo como consecuencia la formación de  $\text{B}_2\text{O}_3$  en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , lo cual ocasionó un decremento en el tamaño de cristal, aumento del valor de banda prohibida y ligeras modificaciones en las propiedades texturales. La inserción de boro en la red atómica del  $\text{TiO}_2$  fue intersticial.
3. La actividad fotocatalítica para la degradación y mineralización de ciprofloxacino fue ligeramente mayor para el material dopado solamente cuando se emplearon cargas bajas del agente dopante.
4. Los materiales dopados con boro fueron exitosamente modificados en superficie con nanopartículas de plata mediante el método de depósito-precipitación con  $\text{NaOH}$ . Las nanopartículas obtenidas fueron metálicas, con tamaño medio de 2.5 a 3.5 nm y bien distribuidas en la superficie del semiconductor.
5. Los materiales dopados con boro y modificados en superficie con nanopartículas de plata fueron más activos fotocatalíticamente que los materiales sin nanopartículas al ser irradiados tanto con luz UV como con luz visible. Esto puede deberse a la interacción conjunta de los efectos de trampa de electrones y a la resonancia superficial del plasmón.
6. Aun cuando la velocidad de degradación de ciprofloxacino es lenta en el proceso de fotocatalisis, comparado con fotólisis, la mineralización del compuesto es significativamente mayor en el primero. Los materiales dopados y modificados en superficie presentan las mayores tasas de mineralización.
7. El efecto potenciador que confieren las nanopartículas metálicas al semiconductor en términos de actividad fotocatalítica se ve mermado al presentarse el  $\text{B}_2\text{O}_3$  en la superficie del material. Ello puede deberse a interacciones de tipo  $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ ,

lo cual impediría el libre transporte de electrones desde el semiconductor hacia las nanopartículas metálicas.

8. La fotocatalisis no sólo incrementa la tasa de mineralización del ciprofloxacino sino que disminuye la aparición de subproductos de degradación con actividad antibiótica remanente. La mayor reducción de la actividad antibiótica ocurre con los materiales dopados modificados en superficie.

# BIBLIOGRAFÍA

1. Adam H., Hoban D., Zhanel G. (2009) *Association between fluoroquinolone usage and a dramatic rise in ciprofloxacin-resistant Streptococcus pneumoniae in Canada, 1997-2006. International Journal of Antimicrobial Agents*, 34, 82-85.
2. Agrawal K., Gupta K., Manjeet J. (2007) "*Functional Finishing of Cotton Using Titanium Dioxide and Zinc Oxide Nanoparticles*", *Research Journal of Textile and Apparel*, 11, 1 - 10
3. Aguayo S., De La Torre A., Carballo M., Cabrera R., (2010). *A review of the most relevant residues of pharmaceuticals products of human use in effluents and sludges from waste water treatment plants. Toxicology Letters*, 196, 65-66.
4. Albini A, Monti S. (2003). *Photophysics and photochemistry of fluoroquinolones. Chemical Society Reviews*. 32, 238-50.
5. Albiter E., Hai Z., Alfaro S., Remita H., Colbeau C. (2013) *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 13, 4943-4948
6. Albiter E., Valenzuela M., Alfaro S., Valverde G., Martínez F. (2015) *Journal of Saudi Chemical Society*, 19, 563-573.
7. Babić S., Periša M., Škorić I. (2013). *Photolytic degradation of norfloxacin, enrofloxacin and ciprofloxacin in various aqueous media. Chemosphere*, 91, 1635-1642.
8. Bannat I., Wessels K., Oekermann T., Rathousky J., Bahnemann D., Wark M. (2009). *Improving the Photocatalytic Performance of Mesoporous Titania Films by Modification with Gold Nanostructures. Chem. Mater.*, 21, 1645–1653.
9. Ben-Shahar Y., Scotognella F., Kriegel I., Moretti L., Cerullo G., Rabani E., Banin U. (2016). *Optimal metal domain size for photocatalysis with hybrid semiconductor-metal nanorods. Nat. Commun.* 7, 10413.
10. Bhandari R., Kelley G., Hartley A., Rockett I. (2014). *Metabolic syndrome is associated with increased breast cancer risk: a systematic review with meta-analysis. Int. J. Breast Cancer.* 14, 1-13.
11. Blondeau J. (2004). *Current issues in the management of urinary tract infections: extended-release ciprofloxacin as a novel treatment option. PubMed*, 64, 611-628.
12. Blondeau J., McDonald M. (2010). *Emerging antibiotic resistance in ocular infections and the role of fluoroquinolones. J. Cataract Refract Surg.*, 36, 1588-1598.
13. Bolong N., Ismail A., Salim M., Matsuura T. (2009). *A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. Desalination*, 239, 229–246.
14. Bowering N., Croston D., Harrison G., Walker, G. (2007) *Silver Modified Degussa P25 for the Photocatalytic Removal of Nitric Oxide. Int. J. Photoenergy*, 90752, 1-8.
15. Brown L., Conn K., Barber G. (2006). *Occurrence and Fate of Organic Contaminants during Onsite Wastewater Treatment. Environ. Sci. Technol.* 40, 7358–66

16. Calza P, Medana C, Carbone F, Giancotti V, Baiocchi C. (2008). *Characterization of intermediate compounds formed upon photoinduced degradation of quinolones by high-performance liquid chromatography/high-resolution multiple-stage mass spectrometry. Rapid Commun Mass Spectrom.* 22, 1533-1552.
17. Carlucci C., Federica S., Sibillano T., Giannini C., Filippo E., Perulli P., Anna C. and Ciccarella G. (2014). *Microwave-Assisted Synthesis of Boron-Modified TiO<sub>2</sub> Nanocrystals. Inorganics*, 2, 264-277.
18. Chatterjee D., Mahata A. (2002). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry Visible light induced photodegradation of organic pollutants on dye adsorbed TiO<sub>2</sub> surface.* 153, 199–204.
19. Chen X., Ribeiro D. Martínez-Huitle C. (2010). *Application of advanced oxidation processes for removing salicylic acid from synthetic wastewaters. Chinese Chemical Letters*, 21, 101–104.
20. Chen X., Shen S., Guo L., and Mao S. (2010) *American Chemical Society*, 110, 6503–6570
21. Christensen A., Gurol D., Garoma T. (2009). *Treatment of persistent organic compounds by integrated advanced oxidation processes and sequential batch reactor. Water Research*, 43, 3910–3921.
22. Clara M., Strenn B., Gans O., Martinez E., Kreuzinger N., Kroiss H. (2005) *Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. Water Research*, 39, 4797–4807
23. Clavijo P., Julio A.. (2013). Sobre las reacciones de eliminación de compuestos contaminantes de aguas por fotocátalisis con TiO<sub>2</sub> /UV: caso azul de metileno. *Revista Elementos*. 3, 149-156.
24. Cong Y., Zhang J., Chen F., and Anpo M. (2007). *Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> Nanophotocatalyst with High Visible Light Activity. J. Phys. Chem.* 111, 6976–6982.
25. Cooper R. Emily, Siewicki C. Thomas, Phillips Karl. (2008). *Preliminary risk assessment database and risk ranking of pharmaceuticals in the environment. Science of the Total Environment*, 398, 26-33
26. D'Costa M., Vaz-Pires P., Bernardo F. (2006). *Antimicrobial resistance in Enterococcus spp. isolated in inflow, effluent and sludge from municipal sewage water treatment plants. Water Res.*, 40, 1735-1740.
27. D'Costa M., Griffiths E. and Wright G. (2007). *Expanding the soil antibiotic resistome: exploring environmental diversity. Curr Opin Microbiol.* 10, 481-489.
28. Daigger T. (2008). *New Approaches and Technologies for Wastewater Management. Technologies for Clean Water*, 38, 3
29. Dalkmann P., Willaschek E., Schiedung H., Bornemann L., Siebe C., Siemens J.. (2014). *Long-term Wastewater Irrigation Reduces Sulfamethoxazole Sorption, but Not Ciprofloxacin Binding, in Mexican Soils. J Environ Qual.*, 43, 964-970.
30. Dambar B., Kenneth J. (2007) *Synthesis, characterization, and visible light activity of new nanoparticle photocatalysts based on silver, carbon, and sulfur-doped TiO<sub>2</sub>. Journal of Colloid and Interface Science.* 311, 514–522

31. Danon-Schaffer M., Grace J., Ikononou M. (2006). *PBDEs in landfill leachate and potential for transfer from electronic waste*. *Organohalogen Compounds*, 68, 1759-1762.
32. Daughton C. G. (2004). *Non-regulated water contaminants: emerging research*. *Environmental Impact Assessment Review*, 24, 711-735.
33. Daughton C. G. And Ternes T. A. (1999). *Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?* *Environ Health Perspect*, 107, 907–938.
34. Deparis O., Mouchet S.R., Su B.L. (2015). *Light harvesting in photonic crystals revisited: why do slow photons at the blue edge enhance absorption?* *Phys Chem*. 17(45), 30525-30532.
35. Di Paola A., Bellardita M. and Palmisano L. (2013). *Brookite, the Least Known TiO<sub>2</sub> Photocatalyst*. *Catalysts*, 3, 36-73.
36. Di Valentin C., Finazzi E., Pacchioni G., Selloni A., Livraghi S., Paganin M.C. Giamello I, E. (2007). *N-doped TiO<sub>2</sub>: Theory and experiment*. *Chemical Physics*, 339, 44–56.
37. Di Valentin C., Pacchioni Gianfranco. (2013). *Trends in non-metal doping of anatase TiO<sub>2</sub>: B, C, N and F*. *Catalysis Today*. 206, 12–18
38. Dumeignil F., Guelton M., Rigole M., Grimblot J. (2005). *Characterization of Boria-Alumina Mixed Oxydes Prepared by a Sol-gel Method. Part 1: NMR Characterization of the Xerogels*. *Chemistry of Materials*, 17(9), 2361-2368
39. Durán-Álvarez, J.C., Avella, E., Zanella, R. (2016) *Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using mono- (Au, Ag and Cu) and bi- (Au–Ag and Au–Cu) metallic nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub> under UV–C and simulated sunlight*. *Catalysis Today*, 266, 175-187.
40. Durán-Álvarez J.C., Prado B., Ferroud A., Juayerk N., Jiménez-Cisneros B. (2014). *Sorption, desorption and displacement of ibuprofen, estrone, and 17β estradiol in wastewater irrigated and rainfed agricultural soils*. *Science of the Total Environment*, 473, 189-198.
41. Durán-Álvarez J. C., Avella E., Zanella R. *Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using mono- (Au, Ag and Cu) and bi- (Au–Ag and Au–Cu) metallic nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub> under UV-C and simulated sunlight*. *Catalysis Today*. 266, 175–187.
42. Freeman S., Dugas R., Wagener D., Nguyen T. and Rochelle G. (2008) *CO<sub>2</sub> Capture with Concentrated Aqueous Piperazine*, *Energy Procedia, Proceedings of GHGT- 9 Conference*, 16-20 November, 2008, Washington DC, USA.
43. Fujishima A., Rao T., Tryk D. (2000). *Titanium dioxide photocatalysis*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1-21.
44. Gaya I. U. (2014). *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*. *Springer Science & Business Media*, 1, 213.
45. Giraldo G. L. & Peñuela M. G. (2004). *Photodegradation with TiO<sub>2</sub> from the amaranth red dye in water*. *Lasallista Invest*, 2004, 9-16

46. Girardi C., Greve J., Lamshöft M., Fetzer I., Miltner A., Schäffer A., Kästner M. (2011). *Biodegradation of ciprofloxacin in water and soil and its effects on the microbial communities. Journal of Hazardous Materials*, 198, 22–30.
47. Grabowska E., Zaleska A., Sobczak J.W., Gazda M., Hupka J. (2009). *Procedia Chemistry*, 1(2), 1553-1559
48. Grassi M., Kaykioglu G., Belgiorno V. and Lofrano G. (2012). *Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process. Natural and Solar Based Treatments*, 18, 15-27
49. Gribb A. and Banfield J. (1997). *Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. American Mineralogist*, 82, 717–728.
50. Grzmil B., Gleń M., Kic B., and Lubkowski K. (2011). *Preparation and Characterization of Single-Modified TiO<sub>2</sub> for Pigmentary Applications. Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 6535–6542.
51. He D. and Lin F. (2007) *Preparation and photocatalytic activity of anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystallites with high thermal stability. Materials Letters*, 61, 3385–3387
52. Heindel J., Schug T., Janesick A., Blumberg B. (2011). *Endocrine disrupting chemicals and disease susceptibility. J Steroid Biochem. Mol. Biol.*, 127, 204-215.
53. Hsu H., Lin Y. and Lin Y. (2016). *The Characteristics and Photocatalytic Activity of Visible Light Driven N-doped TiO<sub>2</sub>. Nanotechnology 2011: Advanced Materials, CNTs, Particles, Films and Composites. Nanotech.* 1, 817 – 820.
54. Hua X., Rosaria Anna P., Luisa De Marco. (2013). *Nonhydrolytic Route to Boron-Doped TiO<sub>2</sub> Nanocrystals. Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 364–374.
55. Ihara T., Miyoshi M., Iriyama Y., Matsumoto O., Sugihara S. (2003). *Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping. Applied Catalysis B: Environmental*, 42, 403–409.
56. Ikehata K., Naghashkar N. & El-Din M. (2006). *Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, 28, 353-414.
57. In S., Orlov A., Berg R., García F., Pedrosa-Jimenez S., Tikhov M., Wright D., and Lambert R. (2007). *Effective Visible Light-Activated B-Doped and B, N-Co doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. J. Am. Chem. Soc.*, 129, 13790–13791
58. Jacoby G.A., (2005). *Mechanisms of resistance to quinolones. Clin Infect Dis.*, 41, 120-126
59. Jelić A., Gros M., Petrović M., Ginebreda A., Barceló D. (2012). *Occurrence and Elimination of Pharmaceuticals during Conventional Wastewater Treatment. Emerging and Priority Pollutants in Rivers*, 19, 1-23.
60. Johnson A., Sumpter J., (2001). *Removal of Endocrine-Disrupting Chemicals in Activated Sludge Treatment Works. Environ. Sci. Technol.*, 35, 4697–4703.
61. Karnjanapiboonwong A, Suski J., Shah A., Cai Q., Morse A. (2011) *Occurrence of PPCPs at a wastewater treatment plant and in soil and groundwater at a land application site. Water, Air, & Soil Pollution.* 216, 257-273.
62. Khan J., Han C., Shah N., Khan H., Nadagouda M., Likodimos V., Falaras P., O'Shea K., and Dionysiou D. (2014). *Ultraviolet–Visible Light–Sensitive High Surface*

- Area Phosphorous-Fluorine–Co-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for the Degradation of Atrazine in Water. Environmental Engineering Science. 31(7). 435-446.*
63. Khan M., Chuan T., Yousuf A., Chowdhurya M. and Cheng C. (2015) *Schottky barrier and surface plasmonic resonance phenomena towards the photocatalytic reaction: study of their mechanisms to enhance photocatalytic activity. Catalysis Science & Technology. 5, 2522-2531*
65. Kidambi P., Blume R., Kling J., Wagner J., Baetz C., Weatherup R., Schloegl R., Bayer B., and Hofmann S. (2014). *In Situ Observations during Chemical Vapor Deposition of Hexagonal Boron Nitride on Polycrystalline Copper. Chemistry of Materials. 26, 6380–6392*
66. Kim T., Lim J. (2014). *Applicability and trends of anaerobic granular sludge treatment processes. Biomass and Bioenergy, 60, 189–202.*
67. Kittel, C., (1986) *Introduction to Solid State Physics, 6th Ed., New York. John Wiley, 185.*
68. Kushwaha H., Madhar N., Ilahi, B., Thomas P., Halder A., Vaish R. (2016). *Efficient Solar Energy Conversion Using CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> Photoanode for Photocatalysis and Photoelectrocatalysis. Nature Scientific Reports, 6*
69. Kumarasamy K., Toleman M., Walsh T., Bagaria J., Butt F., Balakrishnan R., Chaudhary U., Doumith M., Giske C., Irfan S., Krishnan P., Kumar A., Maharjan S., Mushtaq S. (2010). *Emergence of a new antibiotic resistance mechanism in India, Pakistan, and the UK: a molecular, biological, and epidemiological study. The Lancet Infectious Diseases, 10, 597–602.*
70. Kümmerer K. (2009). *The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. Journal of Environmental Management, 90, 2354–2366.*
71. Langdon K., Warne M., Kookana R. (2010). *Aquatic hazard assessment for pharmaceuticals, personal care products, and endocrine-disrupting compounds from biosolids-amended land. Integr Environ Assess Manag. 6, 663-676.*
72. Li D., Yu T., Zhang Y., Yang M., Li Z., Liu M. and Qi R. (2010). *Antibiotic Resistance Characteristics of Environmental Bacteria from an Oxytetracycline Production Wastewater Treatment Plant and the Receiving River. Appl. Environ Microbiol. 76, 3444–3451.*
73. Li R., Dong G. and Chen G. (2015) *Synthesis, characterization and performance of ternary doped Cu–Ce–B/TiO<sub>2</sub> nanotubes on the photocatalytic removal of nitrogen oxides. New Journal of Chemistry. 39, 6854-6863.*
74. Mastrup M., Jensen R., Schafer A., Khan S. (2001) *Fate modelling - an important tool for water recycling. Recent Advances in Water Recycling Technologies Workshop, 1, 103-112*
75. Miliani K., L'Hériteau F., Lacavé L., Carbonne A., Astagneau P. (2011). *Imipenem and ciprofloxacin consumption as factors associated with high incidence rates of resistant Pseudomonas Aeruginosa in hospitals in northern France. J. Hosp. Infect., 77, 343-347.*

76. Mills J. & Chichester C. (2005). *Review of evidence: Are endocrine-disrupting chemicals in the aquatic environment impacting fish populations*. *Science of the Total Environment*, 343, 1-34.
77. Moon S., Mametsuka H., Tabata S., Suzuli E. (2000). *Photocatalytic production of hydrogen from water using TiO<sub>2</sub> and B/TiO<sub>2</sub>*. *Catalysis Today*, 58, 125–132.
78. Muneer M., Bahnemann D., Qamar M., Tariq M., Faisal M. (2005). *Photocatalysed reaction of few selected organic systems in presence of titanium dioxide*. *Applied Catalysis A. General*, 289, 224–230.
79. Murphy A. (2007). *Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91, 1326–1337.
80. Nakada N., Shinohara H., Murata A., Kiria K., Managaki S., Sato N., Takada H. (2007). *Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant*. *Water Research*, 41, 4373–4382.
81. Obasi I., Amaeze H., & Osoko D. (2014). *Microbiological and Toxicological Assessment of Pharmaceutical Wastewater from the Lagos Megacity, Nigeria*. *Chinese Journal of Biology*, 2014, 1-9.
82. Onesios K., Yu J., Bouwer E. (2009). *Biodegradation and removal of pharmaceuticals and personal care products in treatment systems: A review*. *Biodegradation*, 20, 441-466.
83. Orlov A., Chan M., Jefferson D., Zhou D., Lynch R. & Lambert R. (2006) *Photocatalytic Degradation of Water-Soluble Organic Pollutants on TiO<sub>2</sub> Modified with Gold Nanoparticles*. *Environmental Technology*, 27, 747-752.
84. Oros-Ruiz S., Zanella R., López R., Hernández-Gordillo A. y Gómez R. (2013) *Photocatalytic hydrogen production by water/methanol decomposition using Au/TiO<sub>2</sub> prepared by deposition-precipitation with urea*. *J. Hazard. Mater.* 263, 2-10.
85. Oros-Ruiz S., Santacruz-Chávez J., Prado B. and Zanella R. (2015) *Photocatalytic Degradation of Atrazine Using TiO<sub>2</sub> Superficially Modified with Metallic Nanoparticles* *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 3, 3055-3061
86. Ou H. & Shang L. (2007). *Effect of Pt/Pd-doped TiO<sub>2</sub> on the photocatalytic degradation of trichloroethylene*. *Journal of Molecular Catalysis A*. 275, 200-205.
87. Paul T., Dodd M., Strathmann T. (2010). *Photolytic and photocatalytic decomposition of aqueous ciprofloxacin: transformation products and residual antibacterial activity*. *Water Research*. 44 (10), 3121-3132.
88. Paul T., Miller P., Strathmann T. (2007). *Visible-light-Mediated TiO<sub>2</sub> photocatalysis of fluoroquinolone antibacterial agents*. *Environmental Science & Technology*. 4720-4727.
89. Pocostales J., Álvarez P., Beltrán F. (2012). *Kinetic modeling of granular activated carbon promoted ozonation of a food-processing secondary effluent*. *Chemical Engineering Journal*, 183, 395–401.

90. Poyatos J., Muñio M., Almecija M., Torres J., Hontoria E., Osorio F. (2010). *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. Water, Air, and Soil Pollution*, 205, 187-204.
91. Primo A., Marino T., Corma A., Molinari R. & García H. (2011). Efficient Visible-Light Photocatalytic Water Splitting by Minute Amounts of Gold Supported on Nanoparticulate CeO<sub>2</sub> Obtained by a Biopolymer Templating Method. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 133, pp. 6930–6933.
92. Ramezani S. (2014). *Analysis of optoelectronic properties of TiO<sub>2</sub> nanowires/Si heterojunction arrays. Chinese Physics B*. 23(10). 107302(1-3)
93. Sande-Bruinsma N., Grundmann H., Verloo D., Tiemersma E., Monen J., Goossens H., Ferech M. (2008) *Antimicrobial drug use and resistance in Europe. Emerging Infectious Diseases journal*, 14, 1722-1730.
94. Sandoval A., Louis C., Zanella R. (2013). *Improved activity and stability in CO oxidation of bimetallic Au–Cu/TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by deposition–precipitation with urea. Applied Catalysis B: Environmental*. 140-141, 363–377.
95. Sclafani A., Hermann J. (1998) *Influence of metallic silver and of platinum-silver bimetallic deposits on the photocatalytic activity of titania (anatase and rutile) in organic aqueous media, Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry*. 113, 181-188
96. Selli E., Bianchi C., Pirola C., Cappelletti G., Ragaini V. (2008) *Efficiency of 1,4-dichlorobenzene degradation in water under photolysis, photocatalysis on TiO<sub>2</sub> and sonolysis. Journal of Hazardous Materials*, 153, 1136-1141
97. Servos M., Bennie D., Burnison B., Jurkovic A., McInnis R., Neheli T., Schnell A., Seto P., Smyth S., Ternes T. (2005) *Distribution of estrogens, 17beta-estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. Science of the Total Environment*. 336, 155-170
98. Shanks C. & Peteroy M. (2009). *Analysis of Antimicrobial Resistance in Bacteria Found at Various Sites on Surfaces in an Urban University*. 80, 105-113.
99. Singh G., Gupta K. (2014). *Photo and UV degradation of Ciprofloxacin Antibiotic. International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*. 3(6). 641-648.
100. Sonune A., Ghate R. (2004). *Developments in wastewater treatment methods. Desalination*, 167, 55-63.
101. Spongberg A., Witter J. (2008). *Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in Northwest Ohio. Science of the Total Environment*. 397, 148-157.
102. Stottmeister U., Wiener A., Kusch P., Kappelmeyer U., Kästner M., Bederski O., Müller R. (2003). *Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment. Biotechnology Advances*, 22, 93–117.
103. Stengl V., Houskova V., Bakardjieva S., & Murafa N. (2010). *Photocatalytic Activity of Boron-Modified Titania under UV and Visible-Light Illumination. ACS Applied Materials & Interfaces*. 2(2), 575–580
104. Summers A. (2006) *Genetic linkage and horizontal gene transfer, the roots of the antibiotic multi-resistance problem. Animal Biotechnology*, 17, 125-135.

105. Taléns-V., Garrigues T. & Cantón E. (2002). Quinolonas y *Streptococcus pneumoniae*. Mecanismo de acción y resistencia. *Revista Española de Quimioterapia*, 15, 313-324.
106. Ternes T., Stumpf M., Mueller J., Haberer K., Wilken R., Servos A. (1999) *Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants. Investigations in Germany, Canada and Brazil. Science of the Total Environment*, 225, 81–90.
107. Torres M., Ruiz G. (2011) Estudio de las propiedades estructurales, texturales y catalíticas del TiO<sub>2</sub> dopado con indio y níquel. *Ingenierías*, 14 (53), 23-34.
108. Tran J. & Jacoby G. (2001) *Mechanism of plasmid-mediated quinolone resistance. PNAS*. 99, 5638–5642.
109. Van B., Michot J., Van E. & Tulkens P. (2013) *Clinical Microbiology and Infection. ISI Journal Citation Reports*, 22, 293-396
110. Van Doorslaer X., Philippe H., Kristof D., and Herman Van L. (2011) “TiO<sub>2</sub> Mediated Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Moxifloxacin: Operational Variables Study.” *In Proceedings of the 1st International Conference on Photocatalytic and Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air, Soil and Surfaces*.
111. Van Doorslaer X., Philippe H., Kristof D., Kevin D., Herman Van L., & Jo D. 2012. “TiO<sub>2</sub> Mediated Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Moxifloxacin: Operational Variables and Scavenger Study” *Applied Catalysis B environmental*. 111–112, 150-156
112. Vystavna Y. & Diadin D. (2014). *Water scarcity and contamination in eastern Ukraine. Hydrological Sciences and Water Security: Past, Present and Future*, 366, 149-150.
113. Xekoukoulotakis N., Mantzavinos D., Dillert R., Bahnemann D. (2010) *Synthesis and photocatalytic activity of boron-doped TiO<sub>2</sub> in aqueous suspensions under UV-A irradiation. IWA Publishing*, 61, 2501-2506.
114. Xu H., Picca R., De Marco L., Carlucci C., Scarscia A., Papadia P., Federica S., Carlino E., Giannini C., Malitesta C., Mazzeo M., Gigli G., & Ciccarella G. (2013) *Nonhydrolytic Route to Boron-Doped TiO<sub>2</sub> Nanocrystals. European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 364–374.
115. Yazdanbakhsh A., Sardar M., Eliasi S. & Mohammadi A. (2015) *Comparison of Azithromycin COD removal from wastewater by Fenton, Fenton like and Electro-Fenton processes. Sustainable Environment Research*. 25, 331-337.
116. Yuan H., Lin J., Wang H. (2015) *Characteristics of Boron Decorated TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Dye-Sensitized Solar Cell Photoanode. International Journal of Photoenergy*, 2015, 1-8.
117. Yu Chang P., Chu Kung H. (2009) *Occurrence of pharmaceuticals and personal care products along the West Prong Little Pigeon River in east Tennessee, USA. Chemosphere*, 75, 1281-1286.
118. Yu X., Bhatta G., Duffy C. (2013). *Parameterization for distributed watershed modeling using national data and evolutionary algorithm. Computers & Geosciences*, 58, 80-90.

119. Yu Y., He T., Guo L., Yang Y., Guo L., Tang Y. & Cao Y. (2015). *Efficient visible-light photocatalytic degradation system assisted by conventional Pd catalysis*. *Nature Scientific Reports*, 5, 9561.
120. Zafra S. (2008). Efectos de los trihalometanos sobre la salud. *Higiene y Sanidad Ambiental*, 8, 280-290.
121. Zanella R., Giorgio S., Henry C., Louis C. (2002) *Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO<sub>2</sub>*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106, 7634–7642.
122. Zhang W., Yang B., and Chen J. (2012). *Effects of Calcination Temperature on Preparation of Boron-Doped TiO<sub>2</sub> by Sol-Gel Method*. *International Journal of Photoenergy*, 2012, 1-8
123. Zhang Z., Wang C., Zakaria R., Ying J. (2014) *Is Surface Doping or Bulk Doping More Beneficial to the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>*. *Green Catalysts for Energy Transformation and Emission Control*. Chapter 7, 121–131.
124. Zielińska J. (2014) *Progress, Challenge, and Perspective of Bimetallic TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts*. *Journal of Nanomaterials*. 2014, ID 208920, 1-17