



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

DEGRADACIÓN DEL FÁRMACO-CONTAMINANTE LEVOFLOXACINO POR  
FOTOCATALIZADOR MODIFICADO ( $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ /PUNTOS CUÁNTICOS)

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE MAESTRO EN INGENIERIA AMBIENTAL

PRESENTA:  
CRISTIAN BRAYAN PALACIOS CABRERA

TUTOR PRINCIPAL:  
DR. PANDIYAN THANGARASU, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM  
COMITÉ TUTORAL  
DRA. GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ, FACULTAD DE INGENIERÍA,  
UNAM  
DR. CARLOS ALBERTO HUERTA AGUILAR, ESCUELA DE INGENIERIA Y  
CIENCIAS, INSTITUTO TECNOLÓGICO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE  
MONTERREY

CIUDAD DE MÉXICO, OCTUBRE, 2021



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Monje Ramírez Ignacio

Secretario: Dra. Chávez Mejía Alma Concepción

1<sup>er.</sup> Vocal: Dr. Huerta Aguilar Carlos Alberto

2<sup>do.</sup> Vocal: Dra. Fernández Villagómez Georgina

3<sup>er.</sup> Vocal: Dr. Thangarasu Pandiyan

Lugar donde se realizó la tesis:

LABORATORIO 215 Y 221 DEL EDIFICIO F, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

**TUTOR DE TESIS:**

Dr. Pandiyan Thangarasu

-----  
**FIRMA**

## **Agradecimientos**

A mi Familia, que siempre me apoyo durante mi trayecto personal y académico.

Al Doctor Pandiyan y la Doctora Jayanthi por la oportunidad de ser su alumno, por brindarme su apoyo, conocimientos y experiencia.

A mi comité tutorial, por tenerme paciencia y su contribución constante para mejorar el presente trabajo de investigación.

A uno de mis mejores amigos Alan, por estar ahí siempre que lo necesite y que sin su apoyo no hubiera podido llegar a estar donde estoy. A mis amigos Daniel y Soledad, por ayudarme y enseñarme cada vez que lo requiera.

Al CONACYT por brindarme la beca para realizar mis estudios en este posgrado.

A la UNAM, por aceptarme como estudiante, por prestarme sus instalaciones, por la excelente formación que tuve y por los grandes profesores que conocí.

# Índice

Resumen .....	3
Abstract.....	4
1. Introducción.....	5
2. Marco teórico.....	7
2.1. Contaminación ambiental .....	7
2.2. Contaminación del agua.....	8
2.1.1. Contaminantes emergentes en agua.....	10
2.1.2. Contaminación del agua por fármacos .....	11
2.1.3. Problemática con los antibióticos .....	13
2.3. Procesos de oxidación avanzada.....	14
2.2.1. POA basada en ozono.....	16
2.2.2. POA basada en radiación UV .....	16
2.2.3. POA Electroquímicos .....	17
2.2.4. POA Físicos .....	17
2.2.5. POA Catalíticos .....	18
2.4. La nanotecnología y la nanociencia.....	19
2.3.1. Aplicaciones a nanomateriales de carbono.....	21
2.3.2. Nanotecnología ambiental .....	23
2.3.4. Análisis de riesgo de la nanotecnología .....	24
2.3.5. Legislación de la nanotecnología y los nanomateriales.....	27
3. Justificación del proyecto .....	30
3.1. Hipótesis .....	35
4. Objetivos y metas .....	36
4.1. Objetivo general: .....	36

4.2.	Objetivos específicos: .....	36
4.3.	Metas: .....	36
5.	Metodología experimental.....	37
5.1.	Metodología experimental y métodos.....	37
5.1.1.	Síntesis de nanocompositos .....	37
5.1.2.	Estudio de la degradación foto catalítica de levofloxacin utilizando nanocompositos bajo luz solar y UV .....	40
5.2.	Caracterización de los catalizadores .....	40
5.2.3.	Difracción de rayos X.....	41
5.2.4.	Microscopio de fuerza atómica.....	42
5.2.5.	Microscopía electrónica de barrido .....	43
5.2.6.	Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible .....	44
5.2.7.	Espectroscopía de fluorescencia.....	45
5.2.8.	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X .....	45
6.	Resultados y discusión .....	45
6.1.	Caracterización de los nanomateriales.....	45
6.1.1	Difracción de rayos X.....	45
6.1.2.	Microscopía de Fuerza atómica.....	48
6.1.3.	Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM).....	50
6.1.4.	Espectroscopía UV-VIS y Fluorescencia .....	53
6.1.5.	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X .....	55
6.2.	Investigación de la actividad foto catalítica de nanomateriales en presencia de luz solar, UV y variando parámetros.....	56
6.3.	Factibilidad ambiental y económica de fabricación del nano catalizador .....	66
7.	Conclusiones.....	72
Referencias	.....	73

## Resumen

En este trabajo se realizó la degradación del contaminante farmacéutico levofloxacino mediante el fotocatalizador  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{CQD}$ . Primero, se sintetizaron  $\text{TiO}_2$  como sol-gel,  $\text{ZnO}$  como solvotermal y puntos cuánticos de carbono como procesos hidrotermales, y estas nanopartículas (NPs) se utilizaron para obtener sus compuestos preparados como  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{CQD}$ . Todos estos materiales se caracterizaron completamente mediante técnicas analíticas (AFM, SEM, XRD, espectroscopia UV-Vis y fluorescencia), demostrando que todos los NP se presentan en alta cristalinidad, pureza y exhiben excelentes propiedades ópticas. Por tanto,  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{CQD}$  se empleó eficazmente para la degradación de levofloxacina a través de la luz solar activando las oxidaciones foto catalíticas. Además, se estudió la influencia de la cantidad de catalizadores, el pH del medio y la luz ultravioleta para optimizar la degradación del contaminante. Los resultados muestran que el levofloxacino (10 mg / L) se degradó al 78,32% en 120 minutos bajo la foto irradiación (luz solar de 65 klux) en presencia de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{CQD}$  a pH neutro. La eficacia de la foto degradación de levofloxacino se comparó con aquellos con y sin CQD. El estudio revela una mayor degradación de los productos farmacéuticos si el catalizador contiene CQD en el sistema como  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{CQD}$ . Esto significa, que la incorporación de CQD en los sitios fotoactivos en los catalizadores reduce la recombinación de portadores de carga, así como disminuye la energía de banda prohibida. Finalmente, se investigaron los análisis económicos y ecológicos para el uso de estos nanocompuestos y se mostró la posibilidad de su aplicabilidad como un nuevo sistema de limpieza de aguas residuales farmacéuticas.

## Abstract

In this work, the degradation of the pharmaceutical contaminant levofloxacin was performed by means of the  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{CQD}$  photocatalyst. First,  $\text{TiO}_2$  as a sol-gel,  $\text{ZnO}$  as a solvothermal and carbon quantum dots as hydrothermal processes were synthesized, and these nanoparticles (NPs) were used to obtain their composites like  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{CQD}$  prepared. All these materials were completely characterized by analytical techniques (AFM, SEM, XRD, UV-Vis spectroscopy and fluorescence), showing that all the NPs are presented in high crystallinity, purity, and exhibit excellent optical properties. Thus,  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{CQD}$  was effectively employed for the degradation of levofloxacin through sunlight activating the photocatalytic oxidations. Furthermore, the influence of catalysts amount, the medium pH, and ultraviolet light was studied in order to optimize the degradation of the pollutant. The results show that levofloxacin (10 mg / L) was degraded to 78.32% within 120 minutes under the photo-irradiation (sunlight of 65 klux) in the presence of  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{CQD}$  at neutral pH. The efficiency of photodegradation for levofloxacin was compared with those with and without by CQD. The study reveals that higher degradation for the pharmaceutical if the catalyst contains CQD in the system like  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{CQD}$ . This means, the incorporation of CQD into the photo active sites in the catalysts by reduce the recombination of charge carriers as well as decrease the bandgap energy. Finally, the economic and ecological analyzes for the use of these nanocomposites were investigated and showed the possibility of its applicability as a new cleaning system for pharmaceutical wastewater.

## **1. Introducción**

Los problemas ambientales actuales, como la pérdida de biodiversidad, la contaminación del agua, el aire y el suelo, por el agotamiento de los recursos y el uso excesivo de la tierra ponen cada vez más en peligro los sistemas de soporte vital de la Tierra [1]. claros ejemplos están la deforestación, la urbanización y la industrialización; que son actividades que el ser humano realiza de forma cotidiana sin contemplar el gran impacto que esta tiene en los ecosistemas y el medio ambiente. Todo esto ocasiona que los residuos generados en estas actividades se liberen en el medio ambiente en diferentes presentaciones, como por ejemplo los gases de efecto invernadero (óxidos de nitrógeno, de azufre o carbono, etc.) o como los contaminantes emergentes en aguas y suelos, como los agentes químicos, metales pesados, patógenos, etc. En virtud a ello se han tomado medidas con las cuales se puede tener un mejor control en estas actividades y que vayan más orientadas a un método de sustentabilidad, esto para que el daño al medio ambiente sea mínimo [2]. Sin embargo, las autoridades competentes pueden ser reacios a tomar medidas significativas, si su electorado no cree que el cambio climático está ocurriendo, sea antropogénico o sea una amenaza grave o simplemente no se tenga el apoyo hacia este tipo de prioridades y su carácter sea más económico o político [3].

Así mismo estas actividades humanas y sus efectos sobre el clima y el medio ambiente han provocado la extinción de animales y plantas sin precedentes, causando la pérdida de biodiversidad y ponen en peligro la vida animal y vegetal en la Tierra. Estas pérdidas de especies, comunidades y hábitats están relativamente bien investigadas, documentadas y publicitadas [4], pese a esto, la causa más preocupante es la contaminación a los recursos naturales, lo cual lleva a la poca disponibilidad de ellos y que el consumo o uso de estos provoque enfermedades y desequilibrio en los ecosistemas [5-7]. La contaminación es el más importante problema derivado del crecimiento y funcionamiento de las ciudades, en específico de los residuos de zonas urbanas e industriales, las cuales no han tenido la atención adecuada para que esto se pueda evitar.

Todo esto lleva a que las ciudades dependan y perturben a otros ecosistemas, afectando al ambiente, y en este caso al agua [8]. La simple alteración de un ciclo hidrológico puede ser perjudicial para todo el ecosistema implicado; por consiguiente, en el caso del agua, se ha desarrollado estrategias más específicas para tratar de cuidar y distribuir este elemento de la

mejor forma posible [9]. Ya que la demanda es cada vez más creciente del agua, ha dado lugar a investigaciones de cómo se puede usar este recurso vital de la mejor manera posible, de igual modo el cómo se puede recuperar mediante estas técnicas cada vez más avanzadas y especializadas para cada tipo de contaminación que se pueda tener en este medio[10]. Esto ha llevado a que los procesos y usos que utilizan el agua, cada vez sean más orientados a un desarrollo sostenible, desarrollando nuevas tecnologías que puede llevar acabo un ciclo de agua de “efluente cero”, el cual se caracteriza por la falta de contaminantes y por el reúso casi completo del agua [11-13]. Cabe resaltar a lo ya mencionado, que varios de estos procesos no pueden ser tratados de manera sostenible, a causa de que muchos contaminantes emergentes ya no se pueden eliminar de la manera tradicional [14, 15], es necesario el crear un nuevo sistema de limpieza que pueda degradar los compuestos de difícil eliminación y que a su vez no sea rentable, ecológico y fácilmente de usar.

## **2. Marco teórico**

### **2.1. Contaminación ambiental**

La creciente propagación continua de los procesos de industrialización y urbanización que implican transporte, fabricación, construcción, refinación de petróleo, minería, etc., agotan los recursos naturales y producen grandes cantidades de residuo peligrosos que causan contaminación del aire, el agua y el suelo y, en consecuencia, amenazan a la salud y al ambiente. Los residuos generados se liberan al medio ambiente en diferentes formas, por ejemplo, los contaminantes atmosféricos incluyen gases tóxicos (óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, óxidos de carbono, ozono, etc.), partículas suspendidas en el aire y compuestos orgánicos volátiles (COV), mientras que el suelo y Los contaminantes del agua pueden comprender sustancias orgánicas (plaguicidas, fenoles, hidrocarburos, etc.), metales pesados (plomo, cadmio, arsénico, mercurio, etc.), así como patógenos microbianos ya que pueden encontrar su camino en el cuerpo humano ya sea por inhalación, ingestión o absorción. Además de eso, algunos de estos tóxicos tienden a acumularse en las cadenas alimentarias, como la bioacumulación de metales pesados y contaminantes orgánicos persistentes [16]. Una de las preocupaciones prioritarias es la contaminación química generalizada del medio ambiente, debido a que es un problema grave en todo el mundo sin importar el desarrollo económico, político o social, ya que amenaza gravemente la salud humana y daña los ecosistemas vulnerables, y más aún porque los residuos químicos son cada vez más difíciles de controlar y degradar [17]. Esto ha llevado a que exista una demanda exigente para la mejora de tecnologías sostenibles, eficientes y de bajo costo para monitorear y tratar adecuadamente estos contaminantes ambientales tóxicos. Muchas de estas investigaciones están basándose en tecnología pioneras en el campo ya que los procesos de control y tratamiento convencionales ya no son eficientes en cuanto a la remediación que se busca [18, 19].

De las tecnologías que más se están investigando para la remediación ambiental es la creación de procesos electroquímicos para la degradación de metales en agua y suelos [20], materiales arcillosos para la absorción de contaminantes en aire, agua y suelo [21, 22] o usos del carbón activado para adsorción de sustancias tóxicas, metales y microorganismos [23-25], pero todos estos no alcanzan mecanismos de reutilización para llegar a un desarrollo sustentable.

Es por ello que la nanotecnología se ha investigado por más de 20 años para la utilización de sus técnicas para la remediación de contaminación en suelo, agua, y aire, además de que los nanomateriales pueden llegar a ser autosustentables, debido a sus propiedades extraordinarias en comparación a un material común y convencional [16, 26-28].

## **2.2. Contaminación del agua**

La disponibilidad del agua limpia siempre ha sido esencial tanto para la naturaleza como para el ser humano, pero desafortunadamente, en muchas regiones del mundo, la disponibilidad de agua limpia está en riesgo como resultado del crecimiento de la población y desarrollos económicos. Los cambios en la necesidad en cantidad y la calidad del agua limpia en estas regiones amenazan la disponibilidad de la misma. La contaminación del agua superficial a menudo es causada por nutrientes, patógenos, plásticos y productos químicos como antibióticos, metales pesados y plaguicidas [29]. La contaminación del agua se produce cuando los efluentes indeseables se dispersan en un sistema de agua y, por lo tanto, la calidad del agua cambia. La contaminación del agua se divide en tres fuentes principales, las naturales (todo contaminante que pertenece de forma natural a su ciclo hidrológico). En las áreas rurales y en algunas áreas suburbanas (generada en casas, apartamentos y otras viviendas), los residuos domésticos se manejan en la residencia individual y entran al medio ambiente a través del suelo, ya sea en forma parcialmente tratada o no tratada y finalmente en las zonas urbanas, los residuos domésticos e industriales que se colocan en tuberías de alcantarillado y se transmiten para controlar la ubicación, ya sea para tratamiento o descarga en un curso de agua sin tratamiento (esto se considera como la principal fuente potencial de contaminación del agua) [30, 31].

La presencia de una amplia variedad de micro contaminantes en las aguas superficiales y subterráneas, debido a las aguas residuales urbanas, industriales o agrícolas, es una fuente de preocupación debido a los posibles efectos en los humanos y el medio ambiente. El término "contaminantes emergentes", definido en la Directiva 2013/39 / UE del parlamento europeo y del consejo, incluye una amplia variedad de compuestos, como productos farmacéuticos, hormonas, plaguicidas, retardantes de flama, tensoactivos, productos para el cuidado personal, etc. Muchos de estos compuestos se producen y consumen comúnmente, por lo tanto, se introducen continuamente en el medio ambiente acuático. Los contaminantes

emergentes generalmente aparecen en aguas a bajas concentraciones (microgramos por litro o nanogramos por rango de litro). Algunos de estos compuestos son resistentes a la biodegradación y tienden a acumularse en los suelos, plantas o tejidos y actúan como agentes tóxicos o disruptores endocrinos en la vida acuática.[32].

En México existe la legislación oficial para controlar la naturaleza y las cantidades de residuos que emite las actividades humanas hacia los cuerpos de agua es promovida por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) y la secretaria de Salud (SSA), quienes han establecido una serie las normas para la reglamentación de la contaminación del agua, como se muestra a continuación:

- NOM-001-SEMARNAT-1996: Establece los límites máximos permisibles de contaminantes presentes en las descargas de aguas residuales hacia aguas y bienes nacionales.
- NOM-002-SEMARNAT-1996: Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.
- NOM-003-SEMARNAT-1997: Establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas tratadas que se reúsen en servicios al público.
- NOM-004-SEMARNAT-2002: Lodos y biosólidos. Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final.
- NOM-003-CONAGUA-1996: Establece los requisitos durante la construcción de pozos de extracción de agua para prevenir la contaminación de acuíferos.
- NOM-014-CONAGUA-2003: Requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada.
- NOM-127-SSA1-1994: Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.

Si bien se tiene estas regulaciones, las normas que anteriormente se mencionan están limitadas, ya que no contemplan una gran gama de contaminantes específicos para los cuerpos de agua, lo cual son una de las causas que las personas y o industrias descarguen columnas de agua contaminada de manera incontrolada, por ese sentido el poco monitoreo

de las descargas de efluentes con estos contaminantes no especificados en las normas ha dificultado los intentos por reducir la carga de contaminantes al ambiente o en el mejor de los casos a las plantas tratadoras de agua.

### **2.1.1. Contaminantes emergentes en agua**

El reciente crecimiento de la conciencia de los contaminantes emergentes probablemente debería atribuirse a Rachel Carson por su libro de 1962 "Primavera silenciosa". Ella demostró de manera convincente que el uso generalizado de dicloro difenil tricloroetano (DDT) para eliminar mosquitos y otras plagas había llevado a la muerte y desaparición de muchas aves, de ahí el título del libro. Carson fue muy criticado en ese momento por atreverse a desafiar todos los beneficios para la sociedad que surgieron del uso de plaguicidas en general y más específicamente DDT. La historia demostró que tenía razón y más tarde se prohibió el DDT y este es un buen ejemplo de cómo un ambientalista tocó el timbre de alarma y luego la investigación académica siguió para respaldar las cosas con datos reales y descubrir la verdad y los riesgos involucrados con el DDT, que nuevamente fue primero sintetizado unos cien años antes del libro de Carson y comenzó a difundirse generosamente durante los años de 1940 y los 1960. Se le debe el mensaje revelador de que los plaguicidas y los productos químicos en general pueden ser problemáticos [33].

Hoy en día las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) enfrentan grandes desafíos en la optimización de tecnologías para evitar problemas de salud humana y garantizar la sostenibilidad ambiental, en correlación directa con el crecimiento de la población, la menor disponibilidad de fuentes de agua, el deterioro debido al uso de la tierra y los cambios climáticos, la hidrología y los cambios en la calidad del agua. Estos problemas relacionados con el agua se entienden y controlan mejor a través de la detección aumentada y el mayor conocimiento de los efectos ambientales, toxicológicos y biológicos de una lista cada vez mayor de compuestos conocidos actualmente como: contaminantes emergentes, contaminantes de preocupación emergente, microcontaminantes, contaminantes persistentes, que se caracterizan por la persistencia ambiental y las amenazas a la salud humana [34].

En la actualidad, una gran variedad de productos farmacéuticos, plaguicidas, hormonas y productos para el cuidado personal a menudo se encuentran en el agua y las aguas residuales. Estos compuestos se denominan contaminantes emergentes y han llamado mucho la atención

debido a su potencial impacto ambiental y para la salud. Se consideran potencialmente peligrosos ya que muchos de ellos son tóxicos o afectan el organismo con el que entran en contacto. Así mismo su liberación no se puede controlar fácilmente porque se usan grandes cantidades en todo el mundo [35]. Ahora también se puede encontrar una gran cantidad de contaminantes de preocupación emergente en el ecosistema acuático y el número continúa aumentando a medida que miles de productos químicos diferentes se usan diariamente en una amplia variedad de productos diversos. Además, con los avances en la industria química, los nuevos compuestos con el potencial de contaminar el compartimento acuático se sintetizan y se comercializan cada año de manera desmedida, creando así nuevas fuentes de contaminantes emergentes [36].

### **2.1.2. Contaminación del agua por fármacos**

La protección y conservación de los recursos naturales constituye una prioridad social a nivel mundial. Sin embargo, las variadas actividades antropogénicas generan, inevitablemente, residuos de distinta naturaleza que modifican las propiedades fisicoquímicas de los cuerpos de agua. Por ejemplo, los medicamentos que se toman con regularidad (antibióticos de amplio espectro, analgésicos, antiinflamatorios, antiulcerosos, hipolipemiantes o ansiolíticos) no son absorbidos en su totalidad por el cuerpo, estos se excretan, pasando a aguas residuales y aguas superficiales tal como se muestran en la figura 2.1 [37-39]. Estos productos farmacéuticos contienen grupos aromáticos que pueden ser tóxicos para los sistemas biológicos y causan graves problemas ambientales. Desafortunadamente, el conocimiento sobre la persistencia química y toxicidad o resistencia microbiana de los fármacos sigue siendo insuficiente. Además, se sabe poco sobre los posibles efectos interactivos (toxicidad sinérgica o antagonista) de los productos farmacéuticos y otros compuestos xenobióticos, que ya por sí solos son peligrosos y tóxicos por el uso constante de los mismos como se muestra en la tabla 2.1 [40, 41], también no hay estudios de las consecuencias de tener a un gran grupo de ellos mezclados entre sí puedan ocasionar [42, 43]. Pero existen muchos estudios indican que la combinación de ciertos medicamentos pueden hacer que los efectos de cada uno de ellos puedan potencializarse [44, 45].

Se ha demostrado que los fármacos se distribuyen profusamente en el ambiente debido al desperdicio de hospitales y consumo doméstico. La preocupación por la conservación de los

ecosistemas acuáticos y la posibilidad de contaminación del agua potable, ha fomentado estudios que tienen como objetivo identificar y cuantificar estos compuestos. El principal problema de este tipo de contaminantes es que son difíciles de tratar por métodos convencionales, los cuales se basan en microorganismos, que son eficientes para el tratamiento de aguas residuales que contienen moléculas alifáticas simples, sin embargo, estos tratamientos son ineficaces para el tratamiento de moléculas aromáticas que generan toxicidad a microorganismos. Por tanto, la innovación en los procesos de depuración de aguas constituye una necesidad básica para el tránsito hacia un desarrollo sostenible de los recursos [45, 46].

**Tabla 2.1.** Fármacos frecuentemente encontrados en el medio ambiente [44-53]

<b>Fármaco</b>	<b>Efectos adversos en la salud</b>	<b>Ejemplos</b>
<b>Antibióticos de amplio espectro</b>	Daño renal, rompimiento de tendones, resistencia bacteriana, ototóxicos, hepatotóxicos, daño neuronal	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aminoglucósidos</li> <li>• Cefalosporinas</li> <li>• Flouroquinolas</li> </ul>
<b>Reguladores lipídicos</b>	Espasmos musculares, alteraciones gastrointestinales, fatiga, daño hepático	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bezafibrato</li> <li>• Pravastatina</li> <li>• Ácido bempedoico</li> </ul>
<b>Beta bloqueadores</b>	Daño renal, dolor articular, acidez estomacal, mareos, fatiga	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nadolol</li> <li>• Enalapril</li> <li>• Losartan</li> </ul>
<b>Agentes citostáticos y antiepilépticos</b>	Cancerígenos, vértigos, daño neuronal, dolor muscular, somnolencia, sarpullido	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ciclofosfamida</li> <li>• Ácido valproico</li> <li>• Clonazepam</li> </ul>
<b>Hormonas</b>	Alteraciones en el metabolismo, alteraciones endocrinas, daño renal	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estriol</li> <li>• Estrógeno</li> <li>• Glucocorticoides</li> </ul>

<b>Antiinflamatorios y analgésicos</b>	Daño pulmonar, renal, neuronal, epigástrico, hepático, erupciones en la piel	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Paracetamol</li> <li>• Diclofenaco</li> <li>• Ibuprofeno</li> </ul>
--	--	--

### 2.1.3. Problemática con los antibióticos

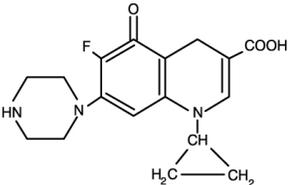
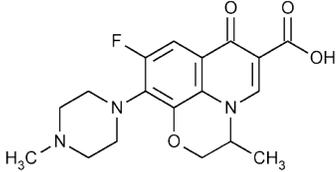
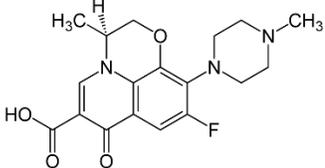
Grandes cantidades de antibióticos se han utilizado de manera extensa y efectiva en clínicas, agricultura, acuicultura y ganadería. Sin embargo, después de ser utilizados por humanos y animales, gran parte de los antibióticos utilizados son excretados como compuestos puros o metabolitos bioactivos, y podrían tomar varias rutas hacia los ecosistemas naturales [54]. Los antibióticos han recibido una atención creciente como contaminantes ambientales emergentes debido a su consumo creciente y la ocurrencia generalizada en el medio ambiente. La aparición de varias clases de antibióticos en el medio ambiente, como los suelos, lodos de depuradora, ríos, lagos e incluso agua potable han sido ampliamente informados, pero desafortunadamente estos fármacos no tienen un análisis de riesgo como tal, ya que se posee poca información de las interacciones que se tiene con el medio ambiente [49, 55].

Aunque la principal preocupación sobre los antibióticos se ha asociado con el desarrollo de mecanismos de resistencia por parte de las bacterias y las implicaciones para la salud humana, su liberación sostenida a diferentes compartimentos ambientales y sus propiedades bioactivas también generan serias preocupaciones sobre la toxicidad de los antibióticos para los organismos no. Se ha demostrado que algunos de los antibióticos en el agua tienen altos riesgos ecológicos para los organismos acuáticos. Por ejemplo, la eritromicina, la roxitromicina y el sulfametoxazol se identificaron como tres antibióticos prioritarios en aguas superficiales según las evaluaciones de riesgo ambiental. De manera similar, se seleccionaron amoxicilina, ciprofloxacina, ofloxacino, sulfadiazina, claritromicina y levofloxacina debido a riesgos ecológicos obvios en las aguas superficiales [48].

Las fluoroquinolonas (FQ) como la ciprofloxacina, ofloxacino y la levofloxacina (más comúnmente usadas), son una clase de productos farmacéuticos antibacterianos de amplio espectro, se usan comúnmente para tratar infecciones bacterianas Gram negativas y Gram positivas en todo el mundo (Tabla 2.1) [56]. Sin embargo, la mayoría de estos antibióticos se

excretan en heces y orina sin metabolizarlos completamente en cuerpos humanos y animales. Debido a que los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales apenas pueden eliminar los FQ, se detectan con frecuencia en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales. Además, los FQ presentes en las aguas residuales pueden ser fuertemente adsorbidos por el lodo activado, por lo que la eliminación del exceso de lodo también puede diseminarlos a las aguas superficiales y subterráneas, Sin embargo, hasta la fecha, se sabe muy poco de las consecuencias que estas tienen en el tratamiento de aguas residuales y el cómo ésta se puede degradar con sistemas de oxidación avanzada[57].

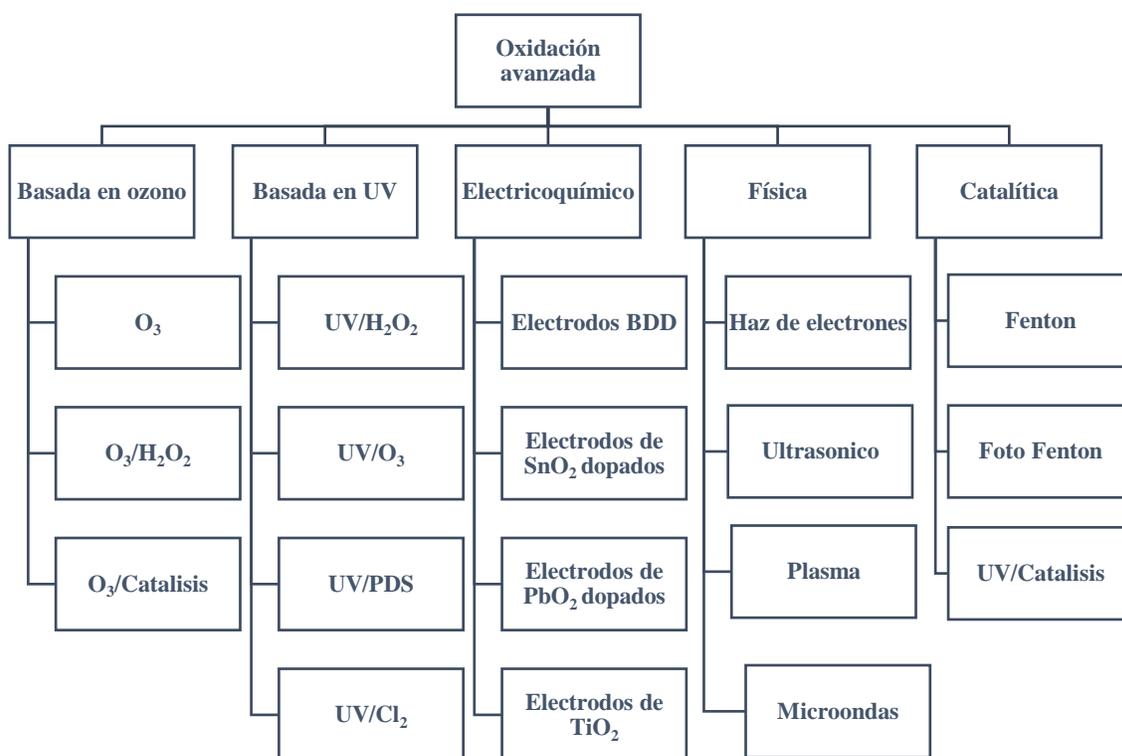
**Tabla 2.2.** Fluoroquinolonas usadas comúnmente

Nombre	Efectos adversos en humanos	Fórmula
<b>Ciprofloxacino</b>	Problemas metabólicos y de sistema nervioso central, reacciones alérgicas	
<b>Ofloxacino</b>	Dolor de cabeza, mareos, inflamación o ruptura de tendones, dificultad para respirar y sarpullidos	
<b>Levofloxacino</b>	Daño neuronal, alteración en sistema nervioso, deformación de fetos, aumento en presión intracraneal	

### 2.3. Procesos de oxidación avanzada

Existe una creciente preocupación sobre cómo minimizar el impacto de las descargas de aguas residuales en el medio ambiente. Por muchos años, la mejora en la eliminación de la contaminación mediante procesos convencionales de coagulación/floculación, biológicos y de filtración han sido un tema ampliamente estudiado y estandarizado. Sin embargo, en el último cuarto del siglo XX, tanto los tratamientos fisicoquímicos como los biológicos alcanzaron un estado de madurez considerable y comenzaron a desarrollarse nuevas tecnologías para llenar la brecha entre la máxima capacidad de tratamiento alcanzada por

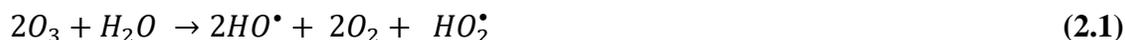
estos tratamientos convencionales y los más exigentes límites fijados por la normativa ambiental [58, 59]. Esta necesidad de nuevas formas y tecnologías para el tratamiento de agua residuales ha ido creciendo debido a las moléculas más complejas utilizadas en el día a día y que se van convirtiendo en contaminantes emergentes, ya que su degradación es casi nula por su falta de interacción con los microorganismos o por la gran estabilidad química que poseen [60]. Los procesos de oxidación avanzada (POA) tienen como objetivo generar radicales libres como hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ). Los cuales son agentes oxidantes muy reactivos y presentan una gran ventaja contra otro tipo de oxidación debido a que tienen la capacidad de oxidar contaminantes orgánicos persistentes, llegando a ser capaces de mineralizar estos contaminantes a través de una serie de reacciones [61, 62]. Por ese sentido cabe resaltar que este tipo de procesos han demostrado ser útil para los compuestos contaminantes farmacéuticos, esto por su alta eficiencia en la mineralización de los contaminantes en diferentes tipos de matrices de agua y con diferentes condiciones [63]. Estos procesos pueden clasificarse principalmente por homogéneos y heterogéneos, dependiendo de cuales sean sus requerimientos uso y su interacción que tiene con los contaminantes (figura 2.1).



**Figura 2.1** Clasificación de los procesos de oxidación avanzada [60]

### 2.2.1. POA basada en ozono

El ozono se ha utilizado durante mucho tiempo para la oxidación y la desinfección en el agua. En el caso de oxidante, el ozono es muy selectivo y ataca principalmente a grupos funcionales ricos en electrones como doble enlaces, aminas y anillos aromáticos activados (fenoles). Durante la ozonización, los contaminantes orgánicos se oxidan de dos maneras. El ozono en sí mismo puede reaccionar directamente con los productos químicos disueltos, a velocidades variables, y es un oxidante altamente selectivo. Además de la oxidación directa, el ozono se descompone a través de un mecanismo de reacción en cadena para formar radicales  $\bullet\text{OH}$ , que a su vez pueden oxidar el contaminante (ecuaciones 2.1-2.4) [64]. Las dos vías pueden conducir a productos diferentes y mostrar diferentes cinéticas de transformación. Los métodos para iniciar activamente la formación de radicales incluyen la ozonización a pH elevado y las combinaciones  $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$  (también llamado proceso de peroxona),  $\text{O}_3/\text{UV}$  y  $\text{O}_3/\text{catalizadores}$  [65].



### 2.2.2. POA basada en radiación UV

Estos procesos se efectúan bajo la radiación de luz UV y la combinación con los diferentes promotores radicales. Por sí sola tiene un gran potencial debido a su alta eficiencia de tratamiento y bajo costo entre una variedad de PAO. Algunos contaminantes orgánicos pueden absorber la luz UV directamente y ser destruidos debido a la absorción de esta irradiación de alta energía. Sin embargo, algunos contaminantes no pueden degradarse solo por la radiación UV. Irradiación UV en presencia de oxidantes comunes, tales como peroxodisulfato y peróxido de hidrógeno sería mucho más potente debido a la generación de los radicales reactivos  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  o  $\text{HO}\bullet$  [66](ecuaciones 2.5 y 2.6).





Recientemente, se han investigado y resumido las fuentes de luz de diodos emisores de luz UV (LED) con distribuciones de longitud de onda específicas para la desinfección propósitos. Las principales ventajas de los LED en comparación con las lámparas convencionales de media y baja presión son la eliminación del mercurio, las longitudes de onda de emisión pico únicas, el tamaño compacto y, por lo tanto, el diseño flexible de la aplicación, así como una breve fase de arranque. Sin embargo, a pesar de la predicción de futuras eficiencias del enchufe de pared UV-LED de aproximadamente el 75% en 2020 los diodos actuales emiten radiación UV a eficiencias de menor a 10%. Esto da como resultado que los LED que aún no son competitivos con los sistemas UV convencionales [67].

### 2.2.3. POA Electroquímicos

La clave de este proceso incluye la oxidación anódica, en la que se generan  $\bullet OH$  heterogéneos en la superficie del ánodo, así como electro-Fenton, foto-electro Fenton y sonoelectroquímica, en los que son homogéneos, que producen  $\bullet OH$  en la solución dentro del agua. Esto se logra gracias los electrodos de semiconductores tales como  $SnO_2$ ,  $PbO_2$ ,  $RuO_2$ , boro dopado de diamante (BDD) y dopado con  $TiO_2$ . Sin embargo, los electrodos BDD son el método más aplicado debido a sus costos de producción relativamente bajos en comparación con otros electrodos y la alta estabilidad de la capa de diamante bajo polarización anódica para producir  $\bullet OH$ , tanto heterogéneo como homogéneo (ecuaciones 2.7 y 2.8) [68]. La ventaja del tratamiento de aguas residuales con PAO electroquímicos es la posibilidad de degradar compuestos orgánicos persistentes aproximadamente un 99%. Algunas otras ventajas relacionadas con estos procesos son la posibilidad de combinar con métodos comunes para el tratamiento de aguas residuales para lograr una operación óptima y rentable y su fácil adaptación modular y ampliación [69].



### 2.2.4. POA Físicos

Los PAO físicos se basan principalmente en la irradiación altamente energética, Los campos eléctricos fuertes aplicados dentro del agua (descarga electrohidráulica) o entre la fase de

agua y gas (plasma no térmico) inician procesos químicos y físicos. Además de la oxidación directa de los contaminantes en el agua, se forman diversos radicales oxidantes o especies activas, radiación UV y ondas de choque durante la descarga, lo que puede promover la oxidación [70]. Estos sistemas de oxidación avanzada en conjunto con otros procesos de oxidación acoplados pueden mejorar de forma significativa la eficiencia en cuanto al gasto de energía y oxidación lograda [71]. Estos problemas se deben principalmente porque, al irradiar el agua con energía de altos niveles, se convierte en calor, el cual provoca la disminución de la eficiencia energética, se necesita un sistema de enfriamiento para evitar el sobre calentamiento del agua tratada [72].

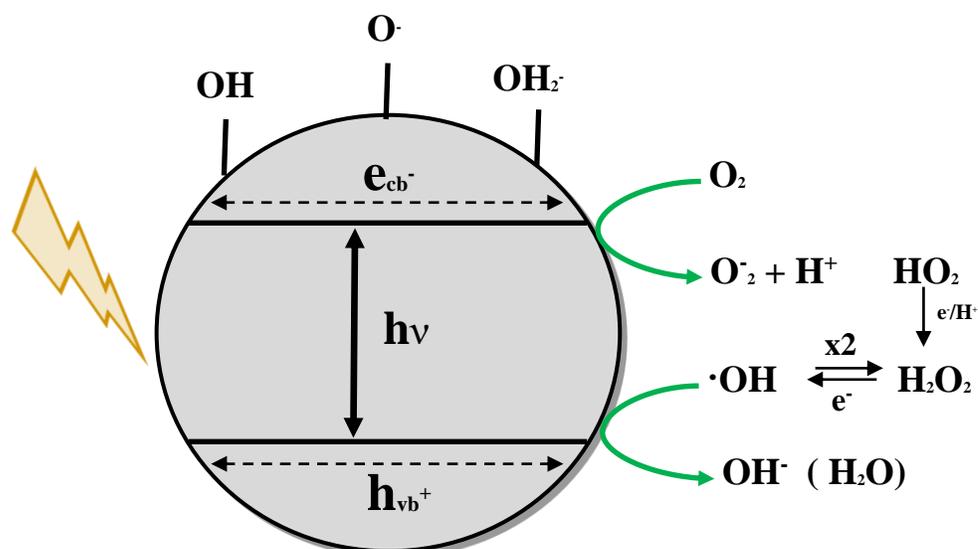
### **2.2.5. POA Catalíticos**

La oxidación catalítica es una de las técnicas más efectivas y económicamente viables para la oxidación de compuestos persistentes en CO<sub>2</sub>, agua y otros compuestos relativamente menos dañinos. La oxidación catalítica se dirige a la destrucción completa de los contaminantes en lugar de transferirla a otra fase como en otras técnicas, como la condensación y la adsorción [73].

Uno de los procesos más usados para este tipo de oxidación es la reacción fenton o foto fenton dado el caso (ecuación 2.9). La reacción tradicional es la combinación de hierro ferroso (Fe (II)) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en condiciones ácidas resultados en la formación radical hidroxilo, aunque también se tienen estudios de mejor eficiencia de la reacción sustituyendo el hierro con otros metales de transición [74, 75].



Pero la que está alcanzando gran popularidad por sus bajos costos y por la posibilidad de hacer varios ciclos con el mismo catalizador, son las nanopartículas (NPs) semiconductoras como el dióxido de titanio, el óxido de zinc o más actualmente nanopartículas de carbono (ecuaciones 2.10) [76-78]. Las ventajas que esta oxidación tienen entre las demás es que es muy barata su aplicación, puede tener varios ciclos de uso, no es tóxico, es foto químicamente estable y casi no genera lodos químicos (figura 2.2).



**Figura 2.2.** Comportamiento de NPs de  $\text{TiO}_2$



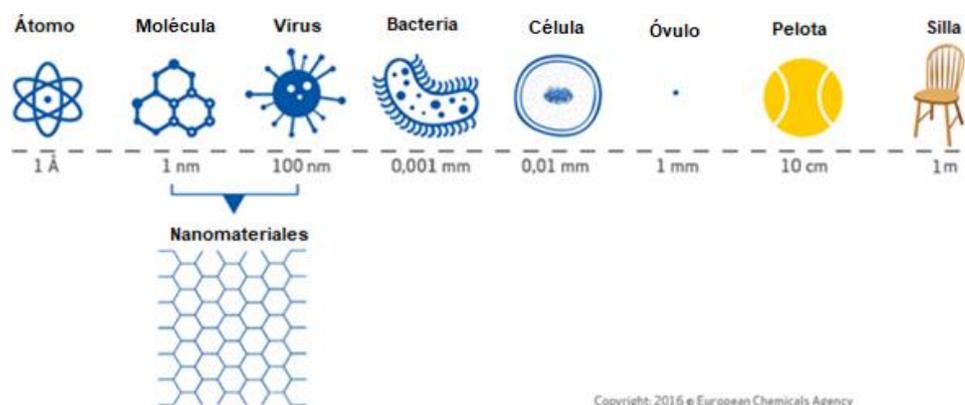
Desafortunadamente a pesar de los fuertes esfuerzos de investigación en el campo de la fotocatalisis, el proceso rara vez se aplica en instalaciones de tratamiento de aguas industriales o municipales debido al bajo rendimiento cuántico para la producción de radicales hidroxilos.

#### 2.4. La nanotecnología y la nanociencia

La nanotecnología como campo surgió en la década de 1980 a través de la divulgación y la convergencia del trabajo público y teórico de KE Drexler, ahora ha ganado una atención mundial entre la comunidad científica y pública. La nanotecnología se define como "la comprensión y el control de la materia en dimensiones entre 1 y 100 nm, donde los fenómenos únicos permiten aplicaciones novedosas". A partir de 2012, se estima que más de 1300 productos de nanotecnología identificados por el fabricante están disponibles

públicamente con nuevos productos que llegan al mercado a un ritmo de 3 a 4 por semana [79]. En los últimos años, la nanotecnología se ha extendido por todos los sectores de la ciencia y la tecnología. Incluyendo ingeniería, medicina, farmacia, agricultura, medio ambiente y muchos más. Entre varias aplicaciones generales de la nanotecnología, el uso de nanomateriales como el dióxido de titanio y el óxido de zinc en la producción de cosméticos, protectores solares, recubrimientos superficiales y algunos productos alimenticios representan aplicaciones exitosas de esta tecnología. Las nanopartículas de plata se están utilizando ampliamente en el envasado de alimentos, ropa, desinfectantes, electrodomésticos, vendajes y sistemas de purificación de agua. Además, el uso de nanotubos de carbono en paneles solares proporciona más pruebas del impacto comercial de la nanotecnología [80]. El florecimiento exponencial de la industria de la nanotecnología está produciendo rápidamente nanomateriales que se están incorporando a los productos de consumo. Actualmente, se están haciendo esfuerzos para utilizar la nanotecnología en el sector ambiental, lo que mejora la efectividad general de los métodos de remediación mediante la aplicación de partículas a nanoescala. Varios estudios e informes comerciales presentados hasta ahora han resaltado los beneficios de la nanotecnología para la limpieza ambiental sin embargo, los posibles riesgos ambientales y de salud asociados con esta tecnología de próxima generación se acaban de dar cuenta [81]. Las nanotecnologías se presentan como la solución a muchos problemas, entre ellos, la escasez de agua y la contaminación. El poder tecnológico de las nanotecnologías ocurre en la nanoescala ( $1 \times 10^{-9}$  m); como se muestra en la figura 2.3, donde los nanomateriales se comportan de manera diferente a sus contrapartes más voluminosas. En la nanoescala, se exhiben diferentes propiedades fisicoquímicas, lo que las hace adecuadas para diversas aplicaciones que involucran agua, incluyendo desalinización, purificación y remediación [82, 83]. Los nanomateriales tienen propiedades únicas dependientes del tamaño relacionadas con su área de superficie específica alta (disolución rápida, alta reactividad, sorción fuerte) y propiedades discontinuas (como superparamagnetismo, resonancia de plasmones de superficie localizada y efecto de confinamiento cuántico). Estas características específicas de base nanométrica permiten el desarrollo de nuevos materiales de alta tecnología para procesos de tratamiento de agua y aguas residuales más eficientes, a saber, membranas, materiales de adsorción,

nanocatalizadores, superficies funcionalizadas con otro elemento, recubrimientos y reactivos [84].

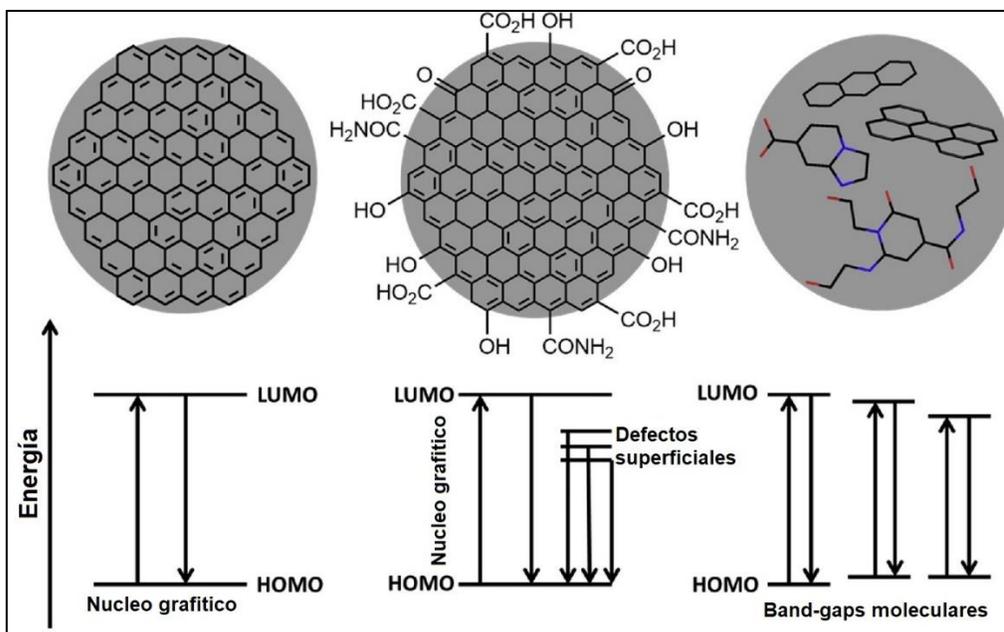


**Figura 2.3.** Comparación de tamaños con respecto a la nanoescala [85]

### 2.3.1. Aplicaciones a nanomateriales de carbono

El carbono se reconoce generalmente como un material negro y hasta hace años, era difícil de aceptar que pueda ser soluble en agua o que incluso exhiba alta fluorescencia (FL). La nanociencia crea oportunidades para el desarrollo científico y tecnológico, como sintetizar estructuras combinadas de carbono que posean propiedades completamente diferentes del material macroscópico [86-88]. Uno de estos materiales que están ganando más atención como materiales novedosos para aplicaciones ambientales es el grafeno y los nanotubos de carbono. Las propiedades fisicoquímicas únicas de estos materiales nanoestructurados, en particular su área de superficie excepcionalmente alta, movilidad de electrones, conductividad térmica y resistencia mecánica, pueden conducir a tecnologías nuevas o mejoradas para abordar los apremiantes desafíos ambientales globales. El uso más común para estos materiales son como bloques de construcción para el tratamiento de agua de última generación y membranas de desalinización, y como materiales de electrodos para monitoreo o eliminación de contaminantes [89, 90]. El propósito de usar carbón nanométrico como nuevo material es minimizar los impactos negativos de los procedimientos sintéticos, sus productos químicos y compuestos derivados. La explotación de diferentes biomateriales para la síntesis de nanopartículas se considera un enfoque valioso en nanotecnología verde [91]. Así mismo los puntos cuánticos de carbono (CQD; por sus siglas en inglés) son también una nueva clase de nanomateriales de carbono con tamaños por debajo de 10 nanómetros; gracias a sus propiedades, estos se han convertido en candidatos más atractivos para producir

materiales fotoluminiscentes (FL) a partir de materiales relativamente inofensivos [92, 93]. Los CQD poco a poco se han convertido en una valiosa estructura de la familia del carbono nanométrico, por ser de naturaleza atóxica, abundante y de bajo costo [94, 95]. La razón principal por qué los CQD recientemente han atraído grandes consideraciones es debido a su FL y su estabilidad comparada con nanoestructuras de carbono [96]. Los CQD poseen características superiores en términos de estabilidad química, fácil modificación y alta resistencia al foto blanqueo en contraste con puntos cuánticos de semiconductores tradicional y colorantes orgánicos [97]. Las propiedades biológicas de los CQD, tales como biocompatibilidad, baja toxicidad y sus propiedades eléctricas como portadores del electrón han dado por resultado su luminiscencia electroquímica (ECL; por sus siglas en inglés) y quimioluminiscencia, haciéndolos viables en aplicaciones en biodetección, fotocátalisis y liberación de fármacos (figura 2.4). Además, también se debe mencionar que su fabricación es relativamente fácil, a causa de que se ha demostrado que se pueden obtener con cualquier precursor químico que tenga grandes cantidades de carbono en su molécula, inclusive con materia orgánica se ha podido conseguir resultados favorables [98-101]. Debido a sus atributos, los CQD se han utilizado ampliamente como agentes modificadores para mejorar la eficiencia fotocatalítica de los semiconductores tradicionales para la degradación de contaminantes orgánicos bajo la irradiación solar. Las propiedades de fluorescencia de conversión ascendente de los CQD permiten la conversión de luz de longitud de onda más larga (visible o infrarroja cercana) a luz de longitud de onda más corta (luz ultravioleta o visible)[102, 103]. Existen estudios que revelan que la eficiencia de captación de luz del en nanocompuestos se puede mejorar aumentando la absorción de luz visible de los puntos cuánticos de carbono; esto mediante el desplazamiento de banda de absorción hacia la región visible variando la concentración de dopantes dentro de los CQD, como cloro, fósforo o nitrógeno [104-106], esto ocasiona que no solo mejora la absorción de luz ultravioleta y visible, sino que también suprime la recombinación del exciton al actuar como una trampa de electrones, y al distribuir la carga en la superficie que eventualmente atrapa una mayor cantidad de agujeros en la superficie de la partícula. El aumento del número de orificios favorece la formación de más radicales hidroxilos que eventualmente contribuyen a la degradación del contaminante foto inducido [107, 108].



**Figura 2.4.** Características de los puntos cuánticos de carbono (CQD) [109]

### 2.3.2. Nanotecnología ambiental

El impulso mundial de la nanotecnología está proliferando en virtud a sus aplicaciones potenciales que cubren muchos campos, por ejemplo, medicina, industria alimentaria, energía, tratamiento de la contaminación está ofreciendo perspectivas de salto en la mejora y transformación de las tecnologías convencionales de remediación [110]. La nanotecnología y la nanociencia hoy en día tiene un gran potencial para proporcionar nuevas soluciones innovadoras a un amplio espectro de problemas ambientales; estos incluyen métodos para mejorar los procesos industriales que a su vez reducen la contaminación, el tratamiento del agua, la detección de ambiental, la remediación y crear nuevas fuentes de energía alternativa que sean sustentables y rentables [111] como se explica a continuación:

- Agua: Este es el campo con mayor investigación en aplicaciones para la remediación de la contaminación, por lo que sus estudios se basan principalmente en la desinfección con nanopartículas de metales nobles (plata, oro, cobre) ya que son muy anti bacterias y antifúngicas [112, 113]. Los puntos cuánticos ya sean metálicos u orgánicos (CdSe, puntos de carbón, MoS<sub>2</sub>) para la detección de compuestos orgánicos o metales pesados, debido a sus propiedades de alta fluorescencias [114-116]. Por último, se tiene las nanopartículas de semiconductores (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO), con el propósito de

degradar compuestos orgánicos aromáticos, mediante un proceso de oxidación avanzada [117, 118].

- Suelo: En la remediación de suelos se utiliza mucho las nanopartículas de hierro de valencia cero, esto en virtud de que presentan características que permiten la estabilización de suelo y sedimentos que tengan sustancias muy reactivas o metales pesados que alteren propiedades fisicoquímicas de ellos [119, 120]. Otro de los materiales usados son los derivados del carbono (nanotubos, grafeno, fullerenos), ya que ayudan a la absorción de contaminantes tales como compuestos orgánicos y metales pesados [121, 122]. En los últimos años se ha investigado el uso de las magnetitas nanométricas junto con algún agente oxidante para la degradación de hidrocarburos contaminantes en el suelo [123].
- Aire: El uso de catalizadores para la descomposición de gases nocivos ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , etc.) ha sido muy estudiado a lo largo de los años, sin embargo, el avance tecnológico de estos catalizadores ha aumentado gracias a la nanotecnología, más que nada por su papel importante en la creación de nuevos catalizadores con mayor eficiencia, asequibles y con una mayor vida útil, logrando crear nanopartículas metálicas (Pt, Rh, Pd), que aumentan sus capacidades de forma exponencial [124, 125]. Igualmente, se han investigado los filtros inteligentes con nanopartículas de carbono (grafeno, nanotubos, carbón activado) para el encapsulamiento de gases, creando un filtro ultrafino [126]. Incluso se ha llegado a promover la investigación del  $\text{TiO}_2$  acoplado al cemento o a los vidrios para la limpieza del aire en carreteras o del aire en interiores [127, 128].

#### **2.3.4. Análisis de riesgo de la nanotecnología**

- *Evaluación Tecnológica*

Claro está que cualquier tecnología novedosa siempre tiene su lado malo en este caso el impacto ambiental que tiene la nanotecnología en los diferentes ámbitos de remediación ambiental y generación de nuevas energías renovables. Al momento de analizar cada una de las nanopartículas y nanomateriales para la remediación ambiental se obtuvo cómo son utilizados cada uno, para que los emplean y como estos pueden tener cierta toxicidad para plantas, animales, he inclusive a seres humanos, tal como se muestra en la tabla 2.3.

**Tabla 2.3.** Análisis del uso de nanotecnología, su impacto ambiental y salud humana [129-134]

Enfoque	Elemento o dispositivo empleado	Propósito	Impacto de salud y ambiental
Agua	NPs metales nobles (Au, Ag, Cu)	Desinfección de bacterias, hongos y virus	Bioacumulación e intoxicación por metales pesados en plantas y animales (entre más pequeña la partícula más toxica)
	Puntos cuánticos (CdSe, MoS <sub>2</sub> puntos de carbón,)	Detección de compuestos orgánicos o metales pesados	Intoxicación por metales pesados y alteraciones en el desarrollo e inhibidores de crecimiento de las plantas y animales
	Óxidos metálicos (TiO <sub>2</sub> , ZnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Degradación de compuestos orgánicos	Altamente tóxicos en peces, moluscos y crustáceos, inhibidores de crecimiento de plantas y algas
Suelo	NPs de hierro valencia 0	Estabilización de suelos y sedimentos	Alteración de sistema endocrino de animales
	Carbón nanométrico (nanotubos, grafeno, fullerenos)	Adsorción y absorción de contaminantes	Enfisema pulmonar y alteraciones neuronales en peces
	Óxidos metálicos (TiO <sub>2</sub> , ZnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Catálisis para degradar compuestos orgánicos	Toxico en plantas, algas y animales, puede generar bioacumulación
Aire	NPs de metales de transición (Pt, Rh, Pd)	Catalizadores (purificadores)	Genera respuestas proinflamatorias, homeostasis del calcio
	Carbón nanométrico (grafeno y nanotubos)	Filtros, adsorción y absorción	Enfisema pulmonar y alteraciones neuronales en peces
	Óxidos metálicos (TiO <sub>2</sub> y ZnO)	Degradación de gases nocivos	Altamente tóxicos en peces, moluscos y crustáceos, inhibidores de crecimiento de plantas y algas

- *Análisis del ciclo de vida de los nanomateriales*

El uso de nanomateriales de ingeniería ofrece ventajas y desventajas desde una perspectiva de sostenibilidad. Es importante identificar dichos puntos lo antes posible para poder construir sobre las fortalezas existentes, mientras se contrarrestan las desventajas. La

evaluación del ciclo de vida es un método adecuado para evaluar el desempeño ambiental de un producto o proceso; ya que al igual que el crecimiento de la nanotecnología, también está aumentando la preocupación de cómo se distribuyen las nanopartículas en todo su ciclo de vida, pero estos estudios que aplican en el área de nanociencias son escasos [135].

Hoy en día, la capacidad de realizar experimentos usando concentraciones de nanomateriales ambientalmente relevantes se ha visto obstaculizada por la dificultad de detectar nanomateriales en medios ambientales usando la tecnología actualmente disponible. En consecuencia, existe una mayor necesidad de modelos de exposición predictivos para determinar las concentraciones probables de nanomateriales en el medio ambiente. Se han desarrollado varios enfoques para modelar las emisiones ambientales de nanomateriales desde una perspectiva del ciclo de vida para una variedad de nanomateriales y ubicaciones geográficas. Estos estudios tienen en cuenta la posibilidad de liberación de nanomateriales durante la fabricación, el uso del producto y la eliminación; sin embargo estos modelos carecen de confiabilidad por la ausencia de datos experimentales, sobre todo con las proyecciones que se tienen en la fabricación de la nanotecnología desde hace una década [136], por lo tanto hay que tomar en cuenta diversos enfoques que deberían hacer una distinción en un análisis de ciclo de vida en cuanto al enfoque de un desarrollo sostenible; esto implicaría a la salud humana, el ambiente (flora y fauna), el equilibrio ecológico y los procesos de producción y consumo, teniendo en cuenta desarrollos de posibles mercados, legislaciones y marcos económicos.

- *Destino final de los nanomateriales.*

Se tiene entendido que un nanomaterial se libera al ambiente como agentes contaminantes de diversas maneras, pero las más representativas en su ciclo de vida serían [137]:

1. La síntesis y caracterización de nanopartículas aisladas.
2. La manufactura de un producto con nanotecnología.
3. El uso del nanoproducto y la interacción con su medio.
4. Fin de la vida útil de la nanopartícula y su disposición final.

Se ha estimado que las nanopartículas que más se utilizan en la actualidad son de metales de transición y metales nobles, tales como plata (coloidal), oro (coloidal), titanio ( $\text{TiO}_2$ ), hierro

(ferritas, hierro valencia 0), aluminio (óxido de aluminio) y zinc (óxido de zinc), ya que estos son utilizados ya de manera industrial [136]. Esto ha promovido una identificación de los impactos que tienen los nanomateriales en cada uno de sus procesos [138], como se menciona a continuación:

- Etapa de fabricación: Está conformada por emisiones y residuos que se tienen cuando se fabrican nanomateriales y como están reguladas con base en la depuración de efluentes y emisiones que cuenta la industria que los produce.
- Etapa del uso del nanomaterial en un producto: Está determinada por la composición del producto donde se quiere utilizar la nanopartícula o las características de las mismas.
- Etapa del uso final del nanoproducto: Es la liberación del nanomaterial al medio ambiente y como este interactúa con el mismo.
- Etapa de disposición final: Es el reciclaje o el tratamiento especial, que se le da a cada nanomaterial dependiendo de que naturaleza sea.
- Etapa económica: Si la demanda de este producto aumenta, la oferta también crecería a partir a las necesidades el mercado donde se quiere colocar este producto.

Este modelo no está sujeto completamente a los usos de los nanomateriales actuales; también se tiene que evaluar la asignación final de cada nanomaterial, por ejemplo, el uso de nanoproducto que se utilizan en otros dispositivos con el fin de protegerlos o mejorar otra característica como el uso de nanopartículas de plata que se adhieren a las superficies para que sean antibacteriales o el uso de nanopartículas de silicio en donde se pegan a un producto con el fin de protegerlos del agua o suciedad. Es por esto que el potencial de liberación de una nano- aplicación no depende de la categoría de producto a la que pertenece la aplicación que tenga de propósito el uso de esta [138].

### **2.3.5. Legislación de la nanotecnología y los nanomateriales**

#### ***Perspectiva global***

Uno de los primeros desafíos importantes que enfrentan las autoridades es la regulación existente y como esta se puede adaptar para hacer frente a las propiedades únicas de los nanomateriales. La mayoría de los países han adoptado el llamado enfoque incremental que se enfoca en adaptar las leyes existentes para regular las nanotecnologías y enmendarlas para

tratar con nanomateriales; sin embargo, algunas partes interesadas sostienen que se necesita un nuevo marco regulatorio completo para abordar la naturaleza transversal de la nanotecnología y el ritmo general de desarrollo en el campo. Una vez más, otros argumentan a favor de implementar una moratoria total en la investigación, desarrollo y comercialización de nanotecnología y adoptar una actitud de "laissez-faire" (Francés: dejen de hacer, dejen pasar) [139] pero realmente no es una solución de la cual sea muy conveniente por todos los usos que pudiera llegar a tener estos nanoproducidos. En Estados Unidos y el resto del mundo continúan haciendo inversiones significativas en avances a las nanotecnologías. A partir del año fiscal 2015, los EE. UU. Y la unión europea han realizado inversiones gubernamentales comparables, seguidas de Japón, China, Corea y Taiwán. La industria privada estadounidense ha gastado mucho más que otros países. Sin embargo, el resto del mundo, particularmente las economías emergentes como China, están aumentando la financiación a un ritmo acelerado. Basado en indicadores clave del desarrollo de la nanotecnología, que incluyen financiamiento de investigación y desarrollo del producto, capital de riesgo, documentos de control interno, solicitudes de patentes, mano de obra primaria y mercado de productos finales, se observa una tasa de crecimiento significativa en todos estos indicadores en todo el mundo [140].

### ***Legislación mexicana***

En noviembre del 2012 la Secretaría de Economía de México publicó los lineamientos para sobre las nanotecnologías. Se trató de la formalización hacia la regulación de las nanotecnologías en México. Este desarrollo de las nanotecnologías en el país, se ha dado al margen de cualquier proceso aprobatorio y/o regulatorio. En términos legislativos solo se observan ciertos ejemplos descritos en la tabla 2.3. En 2005 una propuesta de exhortación a la elaboración de un programa de emergencia en nanotecnología es aprobado por la Comisión de Ciencia y Tecnología del Senado. A finales del 2013 otra propuesta en la misma comisión exhorta a la elaboración de un programa de desarrollo y su regulación, por la necesidad de acelerar su desarrollo y habida cuenta de los potenciales riesgos a la salud humana y el medio ambiente de las nanopartículas manufacturadas y/o nanoestructuras. Desafortunadamente este impulso no provino de intereses o reclamos internos, sino de la demanda de E.U.A por homogeneizar los requisitos comerciales [141, 142].

**Tabla 2.4.** Regulación vigente de nanotecnologías y nanociencias en México

<b>Clave de norma</b>	<b>Descripción</b>	<b>Fecha de actualización</b>	<b>Estatus</b>
NMX-R-27687-SCFI-2014	Nanotecnologías-Terminología y definiciones para nano-objetos-Nanopartícula, nanofibra y nanoplaca	07/05/2014	vigente
NMX-R-10867-SCFI-2014	Nanotecnologías-Characterización de nanotubos de carbono de una capa (NTCUC) mediante espectroscopia de fotoluminiscencia en el infrarrojo cercano (EFL-IRC)	20/10/2014	vigente
NMX-R-10929-SCFI-2014	Nanotecnologías-Characterización de muestras de nanotubos de carbono de múltiples capas (NTCMC)	20/10/2014	vigente
NMX-R-80004-1-SCFI-2014	Nanotecnologías-Vocabulario-Parte 1: Conceptos básicos	20/10/2014	vigente
NMX-R-80004-3-SCFI-2014	Nanotecnologías-Vocabulario-Parte 3: Nano-objetos de carbono	20/10/2014	vigente
NMX-R-13830-SCFI-2014	Nanotecnologías-Guía para el etiquetado de nano-objetos manufacturados y de productos que contengan nano-objetos manufacturados.	11/08/2015	vigente
NMX-R-12901-1-SCFI-2015	Nanotecnologías-Gestión de riesgo ocupacional aplicado a nanomateriales manufacturados. Parte 1: Principios y enfoques.	01/02/2017	vigente
NMX-R-80004-5-SCFI-2015	Nanotecnologías-Vocabulario-Parte 5: Interfaz nano/bio	01/02/2017	vigente
NMX-R-80004-6-SCFI-2015	Nanotecnologías-vocabulario-parte 6: Caracterización de nano-objetos.	20/09/2019	vigente
NMX-R-12901-2-SCFI-2016	Nanotecnologías-Gestión de riesgo ocupacional aplicado a nanomateriales manufacturados. Parte 2: uso del enfoque de control por bandas.	25/09/2019	vigente
NMX-R-10798-SCFI-2016	Nanotecnologías-Characterización de nanotubos de carbono de una capa por microscopía de barrido con electrones y espectrometría de dispersión de energía de rayos x.	20/09/2019	vigente

### 3. Justificación del proyecto

Recientemente, el método sustentable de nano-fotocatálisis se está considerando como uno eficiente y aplicable para tratar los contaminantes mencionados anteriormente [39, 40, 143]. Esto significa que los materiales deben ser económicos, amigables con el medio ambiente y atóxicos para los sistemas biológicos; así mismo, este método debe manejarse fácilmente. En estos aspectos, se considera que los procesos de oxidación avanzada como la fotocatálisis heterogénea, es una alternativa eficiente para degradar fármacos en el campo de remediación ambiental, además de presentar oportunidades de regeneración de los catalizadores (convirtiéndolos en materiales reutilizables) [144]. Del mismo modo, las nanopartículas (NPs) de óxidos metálicos exhiben gran potencial para ser empleadas en procesos catalíticos debido a sus grandes áreas superficiales y propiedades optoelectrónicas. El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es el candidato más ampliamente investigado para la degradación foto catalítica de contaminantes orgánicos por su versatilidad en las aplicaciones como fotocatalizador debido a la baja temperatura de funcionamiento, naturaleza biológicamente inerte, bajo consumo de energía, insolubilidad en agua, facilidad de disponibilidad y fotoactividad, menos toxicidad, alta estabilidad química, potencial de banda plana adecuado, banda estrecha brecha y ambientalmente benigno. La aplicación exitosa y eficiente de la fotocatálisis depende de la calidad del fotocatalizador, la naturaleza de los contaminantes y la fuente de luz, que deben estar en contacto cercano entre sí [145].

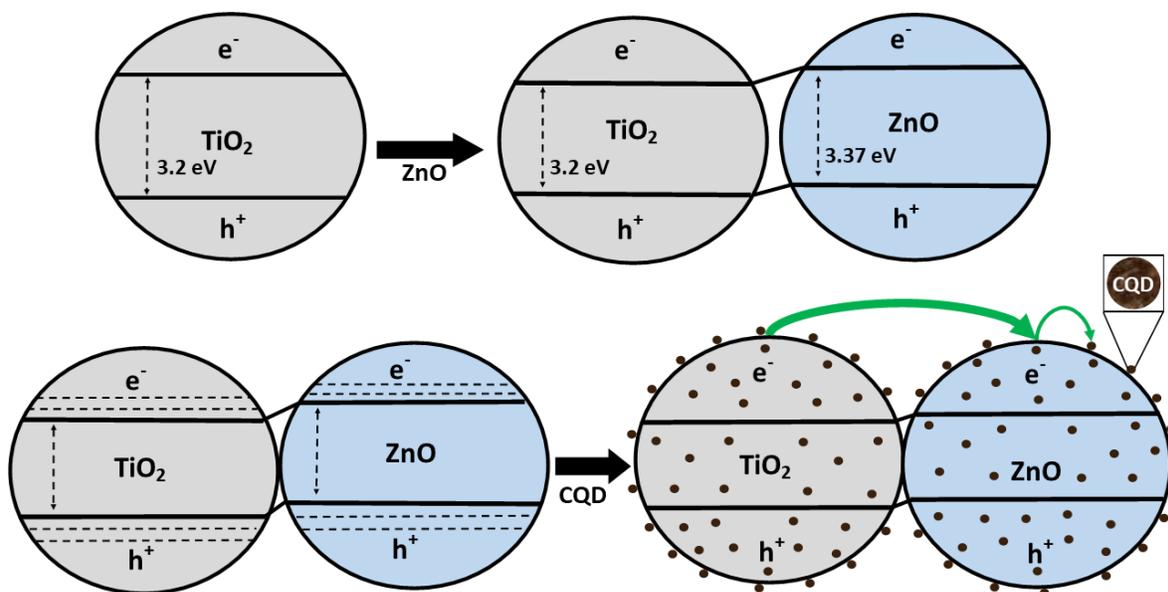
El  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador se utiliza para el tratamiento de efluentes de aguas residuales textiles en presencia de irradiación ultravioleta (UV). La fotocatálisis heterogénea UV- $\text{TiO}_2$  es capaz de eliminar contaminantes orgánicos de las aguas residuales textiles, que ha sido ampliamente estudiado y la tecnología también se comercializa en muchos países en desarrollo en el mundo, pero por si solo tiene sus limitaciones esto debido a que la aplicación heterogénea de fotocatálisis a gran escala se basa principalmente en dos factores: separación del catalizador coloidal de la suspensión de agua después del tratamiento y limitaciones de transferencia de masa a la superficie del catalizador inmovilizado en un sustrato [146], pero se ha investigado que combinando este material con otro y formando nanocompositos es posible mejorar todas estas deficiencias y abre una gran gama de posibilidad para futura investigación [147]. Recientemente, se han sintetizado muchos otros materiales fotocatalíticos, como el sulfuro de cadmio (CdS), el óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ), el óxido de

tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) y el óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), pero ninguno ha reemplazado al  $\text{TiO}_2$  y sus cualidades que lo diferencian del resto de nanopartículas. Sin embargo, solo puede explotar la luz ultravioleta, que representa solo el 2-3% del espectro solar, así mismo de que se necesita de un pH ácido (menor a 5) para que pueda tener un funcionamiento aceptable [148]. Como ya se había mencionado, actualmente, se ha intentado tremendamente mejorar el rendimiento del  $\text{TiO}_2$  bajo la irradiación de luz visible ( $\sim 45\%$  del espectro solar) al reducir su brecha de banda (3.2 eV para anatasa y 3.0 eV para rutilo) [149]. Se lograron mejoras dopando con metales (por ejemplo, metales de transición), sensibilizadores no metálicos (por ejemplo, S, I, C, N). Sin embargo, su eficiencia foto catalítica se ve afectada debido al rápido proceso de recombinación de los pares electrón-hueco generados en la reacción [148, 150-152].

En investigaciones recientes se pretende reducir los costos de energía que demanda este proceso, además de modificar la estructura del semiconductor a utilizar mediante nano compósitos de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  gracias a que el  $\text{ZnO}$  es el segundo catalizador más ampliamente estudiado para la descontaminación del agua, debido a su gran energía de unión de excitación (60 meV) a temperatura ambiente, alta fotosensibilidad, bajo costo y un intervalo de banda similar al  $\text{TiO}_2$  (3.37 eV), además de que su gama de compuestos que puede oxidar de manera más eficiente es más grande  $\text{TiO}_2$  [153, 154]. En principio,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  pueden formar pares de electrones foto generados ( $e^- / h^+$ ) cuando se irradian con una fuente de energía luminosa suficiente. Estos pares de agujeros de electrones pueden interactuar con las moléculas de agua absorbida y el oxígeno disuelto en el agua para producir especies de oxígeno altamente reactivas como los radicales hidroxilo y superóxido que pueden reaccionar con compuestos orgánicos y degradarlos a intermedios más simples [155, 156]. Pero este nanomaterial aún tiene la desventaja de que absorben solo una pequeña parte de la energía solar en la región UV [145, 157]. Además, la corta vida útil de los pares de electrones inducidos por la foto puede conducir a una pobre actividad foto catalítica tanto de  $\text{TiO}_2$  como de  $\text{ZnO}$  incluso en la región UV, tales como los ejemplos en la tabla 3.1. Por lo tanto, la combinación de varios semiconductores que poseen heteroestructuras p-n, puede aumentar la eficiencia de la fotocatalisis en comparación a sus estados individuales, debido a que el acoplamiento de óxidos metálicos genera un comportamiento sinérgico que modifica los estados electrónicos en sus superficies, aumentando la separación entre electrón-hueco [158-160], con el fin de

mejorar la separación de cargas y la recombinación de los excitones; transfiriendo con facilidad los electrones foto generados desde la banda de conducción de ZnO a la banda de conducción del TiO<sub>2</sub>, así, como los huecos foto generados son transferidos de la banda de valencia del TiO<sub>2</sub> a la banda de valencia del ZnO, obteniendo una mejora de la separación y vida útil de los pares electron hueco.

En este trabajo se reunirán el TiO<sub>2</sub>, ZnO y se le dopará con puntos cuánticos de carbono, estos últimos al tener grandes ventajas como las propiedades de fluorescencia de conversión ascendente de los CQD; el cual es un proceso en el que la secuencial absorción de dos o más fotones conduce a la emisión de luz a una más longitud de onda mas corta de la de excitación, permitiendo la conversión de luz de longitud de onda más larga (visible o infrarroja cercana) a luz de longitud de onda más corta (luz ultravioleta o visible), además de su capacidad de suprimir la recombinación del exciton al actuar como una trampa de electrones, por su recombinación retardada y escalonada. La transferencia de los electrones entre un semiconductor tipo n combinado con los CQD, se produce debido a los entre estos proporciona conmutaciones muy rápidas entre los estados de conducción directa e inversa, la cual se conoce como la barrera de Schottky y a la diferencia en los niveles de energía de Fermi[161]. Obteniendo como resultado un nanocompositos con propiedades mejoradas como una mejor adsorción de luz, una eficiencia de oxidación mayor, un tiempo de activación más prolongado y pueda usar la luz solar en vez de solo usar la irradiación UV [162-164], Todo esto con la finalidad de crear una nueva forma de degradar este tipo de contaminantes con mayor facilidad estos compuestos sin que sea tan complicada su elaboración e implementación y mucho menos que sea tan dañino para el medio ambiente.



**Figura 3.1.** Nanocompositos de TiO<sub>2</sub>/ZnO/CQDs



**Tabla 3.1** Comparativa de degradación de contaminantes con diferentes nanomateriales.

Nanomaterial	Tamaño	Contaminante	Tipo de luz	% Eficiencia	Ref.
TiO <sub>2</sub> P-25	20 nm	Rodamina B	UV	55	[165]
TiO <sub>2</sub> / Fe/ N	18-25 nm	Difenamida	LED	99.5	[166]
TiO <sub>2</sub> nano alambres	17 nm	P-cresol	UV	80	[167]
TiO <sub>2</sub> / nanotubos de carbono	10 – 20 nm	Azul de metileno	UV	97.5	[168]
TiO <sub>2</sub> /Fe/Ce/N	20-40 nm	Tintes aniónicos	LED	99	[169]

Nanomaterial	Tamaño	Contaminante	Tipo de luz	% Eficiencia	Ref.
Nanotubo de TiO <sub>2</sub>	6-10 x 80-200 nm	Naranja II	UV	89.46	[170]
Nano flor de TiO <sub>2</sub>	18.8	Azul de metileno	Solar	98.95	[171]
Nano fibra de TiO <sub>2</sub>	12.3 x 270 nm	Azul de metileno	UV	100	[172]
TiO <sub>2</sub> / Grafeno/N	100-200 nm	2-clorofeno	Solar	80	[173]
TiO <sub>2</sub> / Grafeno	25 nm	ácido tereftálico	UV-LED	100	[174]
TiO <sub>2</sub> / Grafeno	125-200 nm	Azul de bromotimol	UV y visible	86-90	[175]
TiO <sub>2</sub> / C	20-50 nm	Rodamina B	Visible	100	[176]
Ti <sup>3+</sup> /n-TiO <sub>2</sub>	<100 nm	Ciprofloxacino	LED	100	[177]
TiO <sub>2</sub> / Grafeno	250-350 nm	El bisfenol A	Visible	67.6	[178]
TiO <sub>2</sub> / N/ S	8-13 nm	Rojo Congo	Visible	92	[179]
TbxOy / TiO <sub>2</sub>	15-60 nm	Fenol	Visible	100	[180]
TiO <sub>2</sub> P-25 / ZnO	80 nm	Petróleo	Solar	76	[181]
TiO <sub>2</sub> / ZnO / H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	78-112 nm	Anilina	UV-LED	99	[182]
TiO <sub>2</sub> / ZnO	50 nm	Tinte azo	Visible	92.6-99.4	[183]
TiO <sub>2</sub> / ZnO / rGO	45-95 nm	Tintes aniónicos	Visible	85-99	[184]
TiO <sub>2</sub> /Fe/N/Cr	20-30 nm	Negro ácido 1	LED	99	[185]
TiO <sub>2</sub> /BiOI/CQD	100-300 nm	Naranja de metilo	Visible	90	[186]
ZnO / TiO <sub>2</sub>	20-50 nm	Diazinón	UV	99.5	[187]
ZnO / TiO <sub>2</sub>	20-40 nm	Metabenzotiazurón	UV	97	[188]
ZnO	30 nm	4-nitrofenol	Solar	97.7	[189]
ZnO	20 nm	Diazinón	LED	98	[190]
ZnO / TiO <sub>2</sub>	20-50 nm	Carbofurano	Solar	99.3	[191]
ZnO / Cu	35-45 nm	Paratión de metilo	UV	99	[192]
ZnO /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	25-45 nm	azul de metilo	LED	91	[193]
ZnO–Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30 nm	Lambda-cyhalothrin	Visible	85.7	[194]
ZnO / SnO <sub>2</sub>	50 nm	Triclopir	Solar	99	[195]
ZnO / Cu	35 nm	Monocrotofos	Visible	3	[196]
ZnO / Grafeno / Mn	20-40 nm	2,4-dicloro fenoxi-acético	LED	46.5	[197]
ZnO	18-38 nm	Pentaclorofenol	Solar	99.6	[198]
ZnO	20 nm	Acetofenona	Solar	30	[199]
ZnO / Grafeno	20-30 x 500-600 nm	Azul de metilo	UV-LED	87	[200]
ZnO / Fe	66.7 nm	Clorpirifós	Solar	93.5	[201]
ZnO / ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / perlita	100-300nm	Azul de metilo	LED	97	[202]
ZnO / CQD	15-20 nm	Azul de metilo	LED	99	[203]

Nanomaterial	Tamaño	Contaminante	Tipo de luz	% Eficiencia	Ref.
ZnO nanodiamante	10 nm	Tolueno	Visible	100	[204]
ZnO/ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	50-100 nm	Azul de metilo	Solar	99	[205]
CQD /Zn <sup>2+</sup> /CdS	5 nm	Cr (VI)	Visible	100	[206]
CQD /TiO <sub>2</sub>	10 nm	Azul de metilo	Visible	97	[207]
CQD /SnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> /BiOCl	10-20 nm	Benzocaína	LED	99	[208]
CQD /ZnO	10-30 nm	Rodamina B	UV	80	[102]
CQD /Cu/ N/Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	200-300 nm	Rodamina B	LED	95.5	[209]
CQD/Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	5-10 nm	Clorhidrato de tetraciclina	Visible	98	[210]
CQD/CdS	10-50 nm	Rodamina B	Visible	90	[211]
CQD /TiO <sub>2</sub>	4-12 nm	Levofloxacino	Solar	99	[212]
CQD/ g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SnO <sub>2</sub>	3 nm	Indometacina	LED	90.8	[213]
CQD/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4-10 nm	Ibuprofeno	Visible	96	[214]
CQD	5 nm	Tinte Crystal Violet	Solar	100	[215]
CQD/BiOCl/BiOBr	100 nm	Clorhidrato de tetraciclina	Visible	77	[216]
CQD/KNbO <sub>3</sub>	200-250 nm	Tinte Crystal Violet	Infrarroja	70	[217]
CQD/ CdS/BiOCl	5-10 nm	Fenol	UV	99.5	[218]
CQD/Ag/Ag <sub>2</sub> O	250-2500 nm	Azul de metilo	Visible	95	[219]

### 3.1. Hipótesis

La mezcla de óxidos metálicos de titanio y zinc modificada en con puntos cuánticos de carbono producirá un fotocatalizador de alta eficiencia catalítica bajo luz solar para la degradación de contaminantes emergentes.

## **4. Objetivos y metas**

### **4.1. Objetivo general:**

Degradar el fármaco levofloxacin utilizando el catalizador de  $\text{TiO}_2$  / $\text{ZnO}$ /puntos cuánticos de carbono (CQD) y fotocatalisis heterogénea auxiliada bajo luz solar para su aplicación en el tratamiento de agua residual.

### **4.2. Objetivos específicos:**

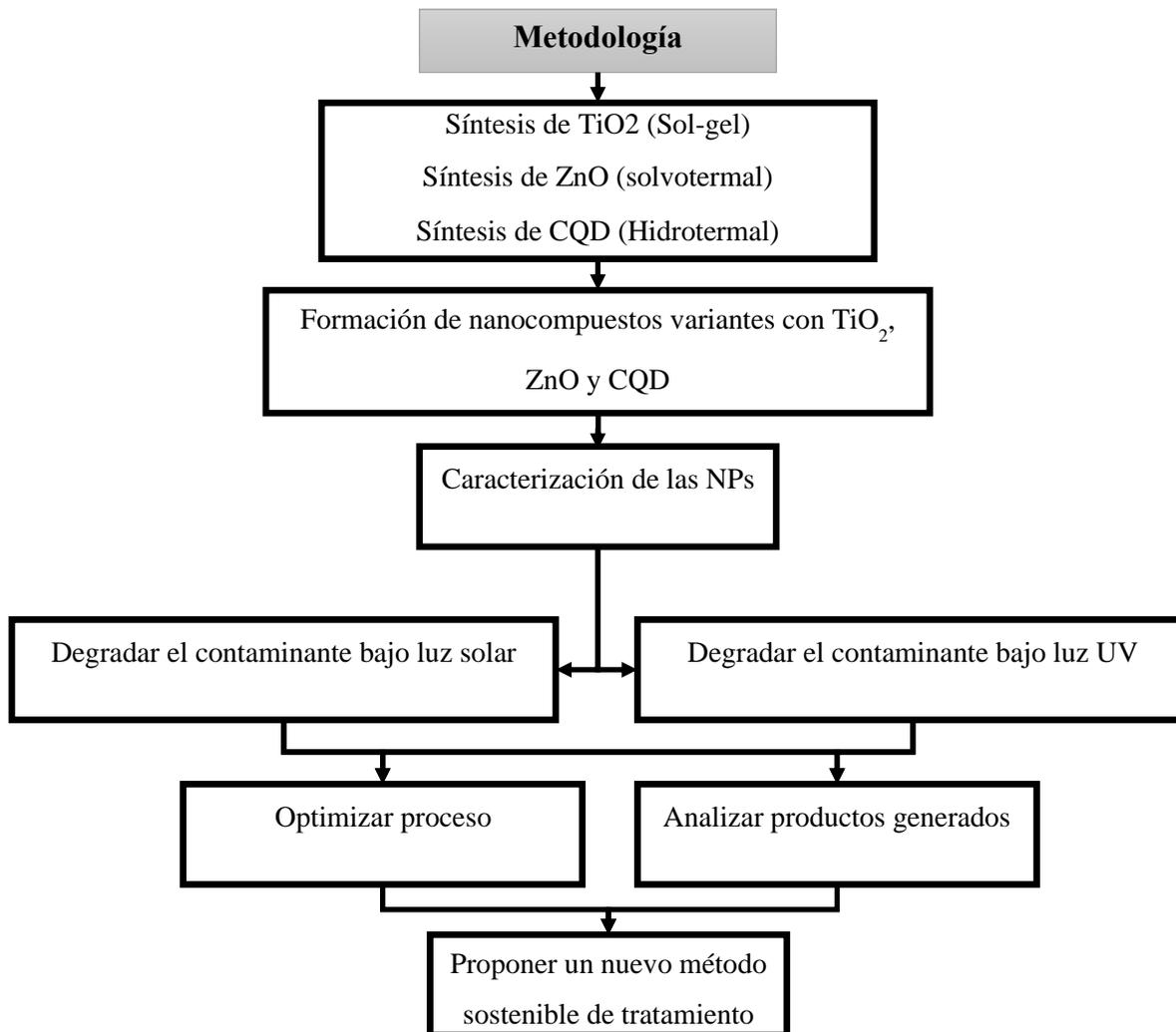
1. Sintetizar, caracterizar y analizar diferentes nanocatalizadores de óxidos metálicos y su actividad bajo luz UV y solar, a nivel laboratorio, para la degradación de degradar contaminantes emergentes.
2. Analizar las cinéticas de degradación del levofloxacin mediante los nanocatalizadores para la determinación de la eficiencia de estos mismos.
3. Determinar la eficiencia de degradación del fármaco bajo diferentes condiciones de operación del sistema fotocatalítico para la obtención de los parámetros óptimos.
4. Estimar un análisis de factibilidad ambiental y económica considerando los materiales estudiados para futuros estudios en donde intervenga la huella de carbono de este proceso en escalamiento de planta piloto.
5. Proponer un método de tratamiento tomando en cuenta los datos obtenidos en el estudio de la degradación del fármaco levofloxacin para futuros estudios utilizando aguas residuales provenientes de centros de salud.

### **4.3. Metas:**

- Degradar fármacos presentes en agua mediante fotocatalizadores.
- Analizar la aplicabilidad del tratamiento para los contaminantes emergentes con un nuevo proceso sostenible.
- Graduar en tiempo y forma.
- Divulgar los resultados obtenidos en revistas indexadas y/o seminarios especializados.

## 5. Metodología experimental

La metodología experimental se muestra en la figura 5.1, en 2 etapas la primera es la síntesis y la caracterización de todas las nanopartículas a estudiar y la segunda etapa es la evaluación y análisis de su fotoactividad y degradación de contaminantes.



**Figura 5.1.** Diagrama de la metodología experimental seguida en el proyecto.

### 5.1. Metodología experimental y métodos

#### 5.1.1. Síntesis de nanocompositos

Todos los reactivos fueron comprados a Sigma-Aldrich Co. y utilizados sin ninguna purificación adicional. Se prepararon diferentes catalizadores de CDQ con ZnO y TiO<sub>2</sub> por un método modificado a partir de una técnica reportada en la literatura [220].

### *Nanopartículas de dióxido de titanio*

La síntesis de TiO<sub>2</sub> fue realizada por método sol-gel anteriormente reportada [152]:- Brevemente, el Tetraisopropóxido de titanio, (TTIP a 6.4 mmol) se disolvió primero en propanol (50 ml) y esta mezcla se agitó por 24 h y se ajustó el pH a 4,0 usando HNO<sub>3</sub>. La mezcla se generó producto sol-gel y se secaron a 100 ° C por 24 horas para evaporar el disolvente. Los productos obtenidos se calcinaron en un crisol a 500 ° C durante 2 horas.

### *Nanopartículas de óxido de zinc*

La nanopartículas de ZnO se sintetizaron por método hidrotermal [221]. El acetato de zinc, Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (10 mmol) se añadió a una mezcla de etanol absoluto y etilenglicol (80 ml) con una relación en volumen de 2:1, además se le añadió 0.5 g de polietilenglicol. La mezcla resultante se agitó durante 30 minutos para formar una solución homogénea, y luego se transfirió a una autoclave de acero inoxidable, y se calentó a 150 ° C durante 20 horas. El producto recogido se dejó enfriar durante la noche, y el precipitado color blanco se lavó varias veces con etanol, finalmente se secó a 80 °C, por 12 horas.

### *Puntos cuánticos de carbono (CQD)*

Los CQD se sintetizaron siguiendo un procedimiento hidrotérmico estándar [222]:- El ácido ascórbico (6 mmol) y la etilendiamina (3 mmol) se disolvieron en 50 ml de agua dentro de un reactor de teflón. El revestimiento de teflón se colocó en una autoclave de acero inoxidable y se mantuvo a 180 ° C durante 5 hrs. Después la autoclave se dejó enfriar a temperatura ambiente, los productos de reacción se filtraron y centrifugaron a 5000 rpm durante 10 minutos para separarlos de las partículas aglomeradas más grandes.

### *Nanopartículas TiO<sub>2</sub>/CQD y ZnO/CQD*

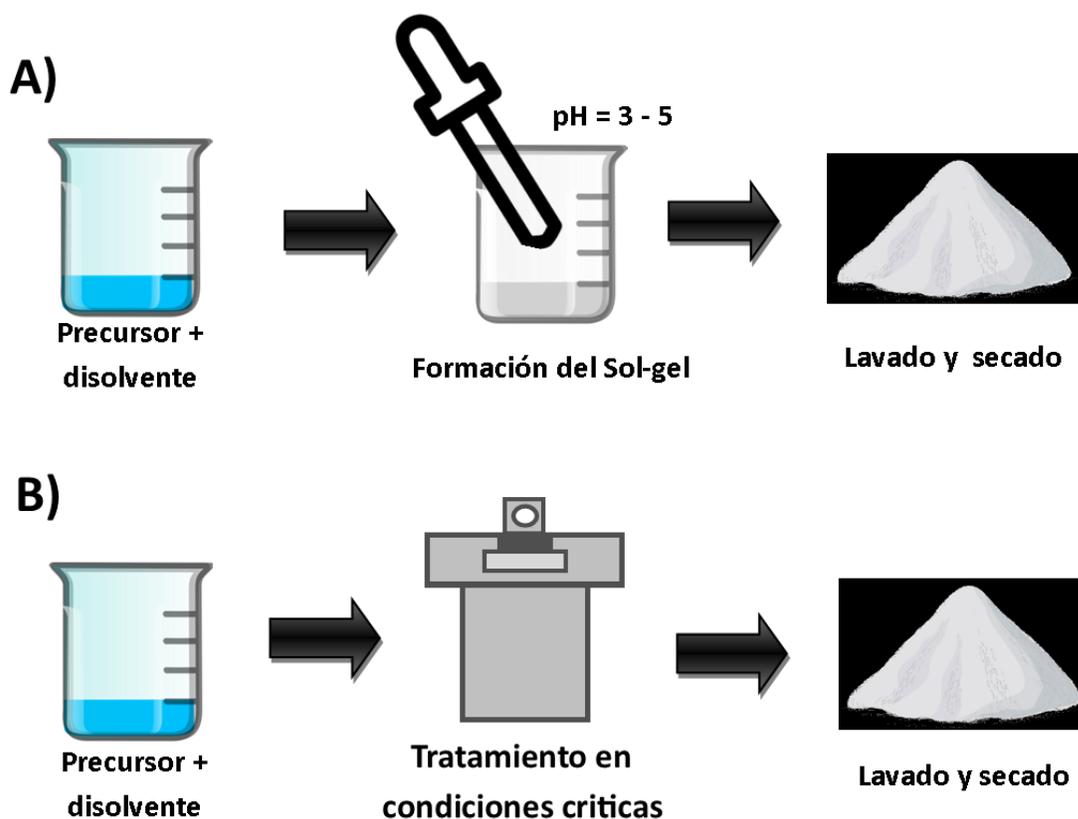
Las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>/CQD y ZnO/CQD fueron sintetizadas a partir del proceso modificado ya mencionado [212], donde 0.5 g de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> fueron dispersadas en 50 ml de etanol y posteriormente se le añadió 0.5 ml de CQD sintetizados previamente, esta mezcla se agitó por 30 minutos y se dejó secar a 80° C, por 12 horas.

### *Nanopartículas TiO<sub>2</sub>/ZnO*

La síntesis fue por un método modificado de solvotermal de la literatura [223]; el cual en 50 ml de isopropanol, el tetraisopropóxido de titanio (TTIP a 6.4 mmol) se añadió, se dispersó 0.5 gramos de partículas de ZnO sintetizadas previamente y esta mezcla se agitó por 24 horas, finalmente se añadió un 1 ml de agua gota a gota. La suspensión fue transferida a una autoclave con revestimiento de teflón y calentada a 180 por 8 horas. El producto final se lavó varias veces con etanol y finalmente de seco a 80 °C, por 12 horas.

### *Nanopartículas TiO<sub>2</sub>/ZnO / CQD*

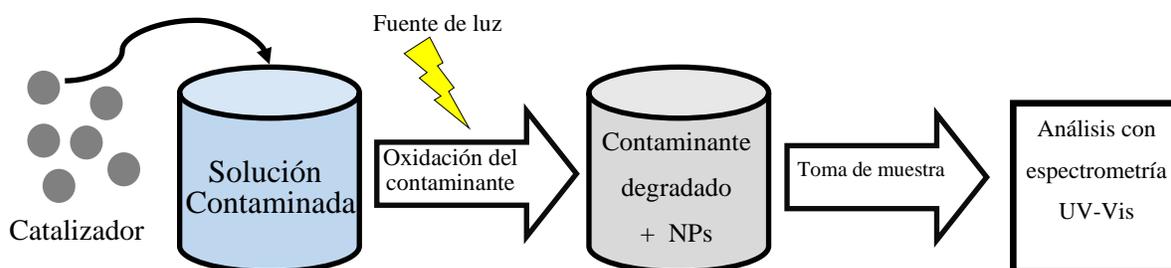
Se dispersaron 0.5 gramos de TiO<sub>2</sub> / ZnO en 50 ml de etanol, después se le añadieron 0.5 ml de CQD preparados anteriormente. La mezcla se agitó por 30 minutos y posteriormente se dejó secar a 80° C.



**Figura 5.2.** Síntesis estándar de A) Método sol-gel, B) Hidrotermal / solvotermal a condiciones críticas (180 °C, 3 MPa)

### 5.1.2. Estudio de la degradación foto catalítica de levofloxacin utilizando nanocompositos bajo luz solar y UV

Se estudió la oxidación foto catalítica del Levofloxacin mediante las tabletas de 500 mg (ANTIBIÓTICOS DE MÉXICO, S.A. DE C.V., “AMSA”) disueltas en agua que se sonicaron durante 15 minutos. Luego se filtró a través de un filtro de 0.5  $\mu\text{m}$ , se centrifugó durante 5 minutos a 6000 rpm y finalmente se almacenó como una solución madre a 1.0 ° C, bajo irradiación solar con una intensidad promedio de 65 Klux en una solución con agitación magnética, lo mismo se hizo bajo luz UV (lámpara de 120 W Hg, Ace Glas). En el experimento, todos los nanomateriales que se sintetizaron se usa una concentración de 0.5 g/L que se suspenden en 50 ml de solución acuosa del fármaco (10 mg / L) y se mantiene en agitación durante 30 minutos para establecer el equilibrio adsorción-desorción. Luego, la solución se irradió con luz durante 2 horas. Se retiraron alícuotas cada 30 min y se analizaron con un espectrofotómetro (Perkin Elmer, Lambda 25) en un rango de 250 a 500 nm (figura 5.3). La dosis de catalizador y el pH se modificaron para la degradación foto catalítica de levofloxacin.



**Figura 5.3.** Esquema del proceso de análisis de la foto actividad del catalizador.

### 5.2. Caracterización de los catalizadores

Todos los reactivos se compraron de Sigma-Aldrich Co. y se usaron sin ninguna purificación adicional. Se utilizó un equipo D8 Advance Davinvi (radiación Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.154$  nm) para obtener espectros de difracción de rayos X y determinar el tamaño promedio de las redes cristalinas utilizando la fórmula de Scherrer (ecuación 5.1). Para saber el tamaño aproximado y su morfología de superficie, se utilizó un microscopio de fuerza atómica multimodo (Bruker, 8-HR) con cantiléver de una punta piramidal modelo RTESP para obtener imágenes

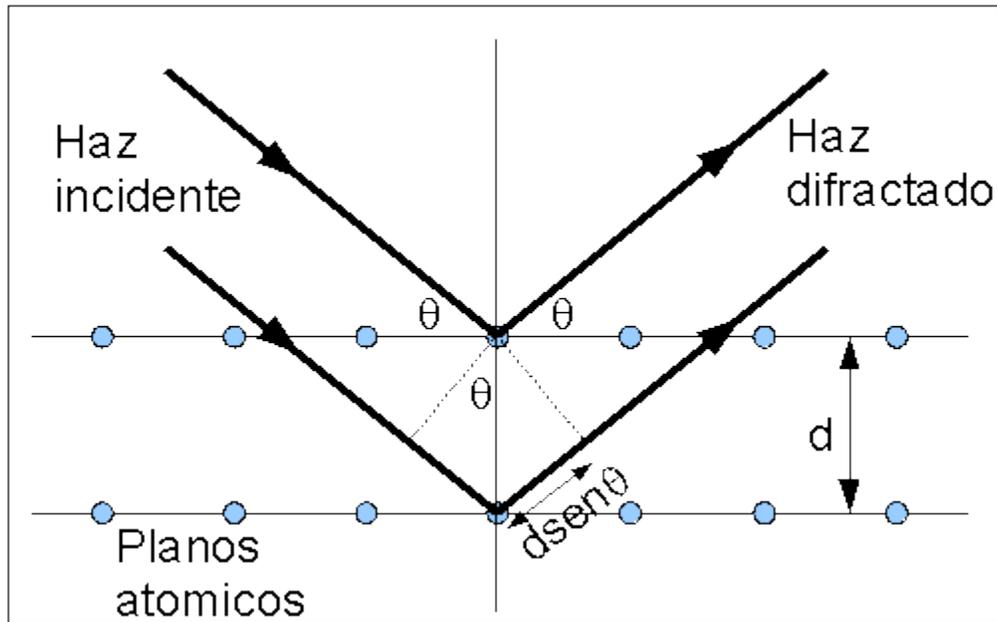
AFM en modo de derivación con frecuencia de 1,0 Hz en aire ambiental. Los espectros de difusión electrónica para los nanocompuestos se obtuvieron en un espectrofotómetro (Perkin Elmer, Lambda 25). El estudio de fluorescencia se llevó a cabo en un espectrofotómetro (BIOBASE, F96Pro), se midieron los espectros de fluorescencia con 2 filtros de 310 nm y de 365 nm.

$$D = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad (5.1)$$

donde  $k$  es una constante (0.9),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X con un valor de 0.154nm,  $\beta$  es el ancho completo medio máximo (FWHM, por sus siglas en inglés) y  $\theta$  es el ángulo de difracción del pico más representativo en radianes.

### 5.2.3. Difracción de rayos X

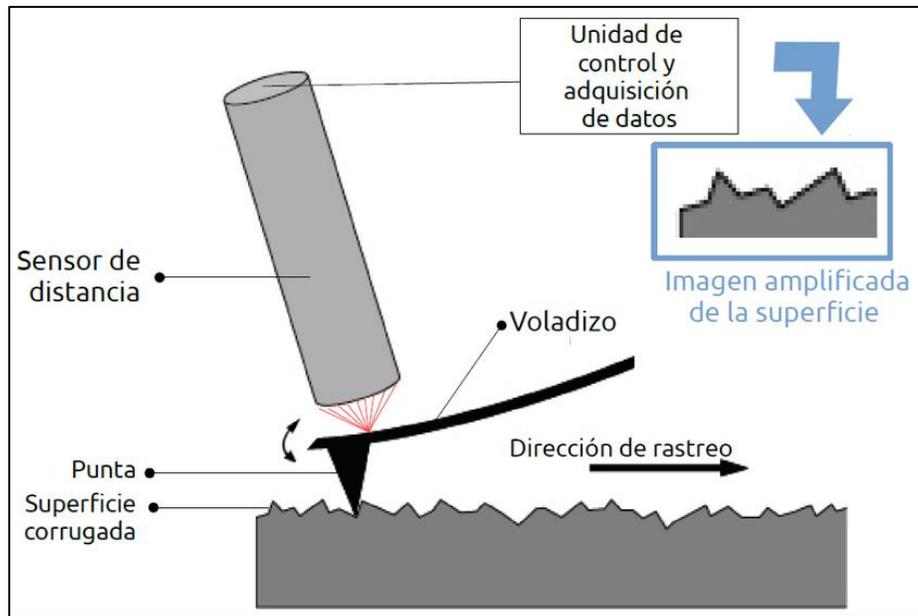
La difracción de rayos X (X-Ray Diffraction, XRD) es una de las técnicas más usadas para la caracterización y control de calidad de materiales con una estructura cristalina. El XRD está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación, en este caso a una escala de Angstroms. Los Rayos X tienen longitudes de onda del mismo orden que las distancias interatómicas de los materiales con redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los Rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas. Uno de los métodos más usados es el método analítico del Polvo al Azar o de Debye-Scherrer el cual consiste en irradiar con Rayos X sobre una muestra formada por multitud de cristales colocados al azar en todas las direcciones posibles. Toda esta caracterización se basa en Ley de Bragg:  $n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$ , en la que “d” es la distancia entre los planos interatómicos que producen la difracción (figura 5.4). Por ese sentido esta técnica muestra la forma en que los átomos están acomodados y da información acerca de la distancia interatómicas, su ángulo y ubicación, etc. Por lo tanto, el tamaño y la forma pueden ser calculados mediante el ángulo resultante.



**Figura 5.4.** Principio de difracción de rayos X basado en la Ley de Bragg.

#### 5.2.4. Microscopio de fuerza atómica

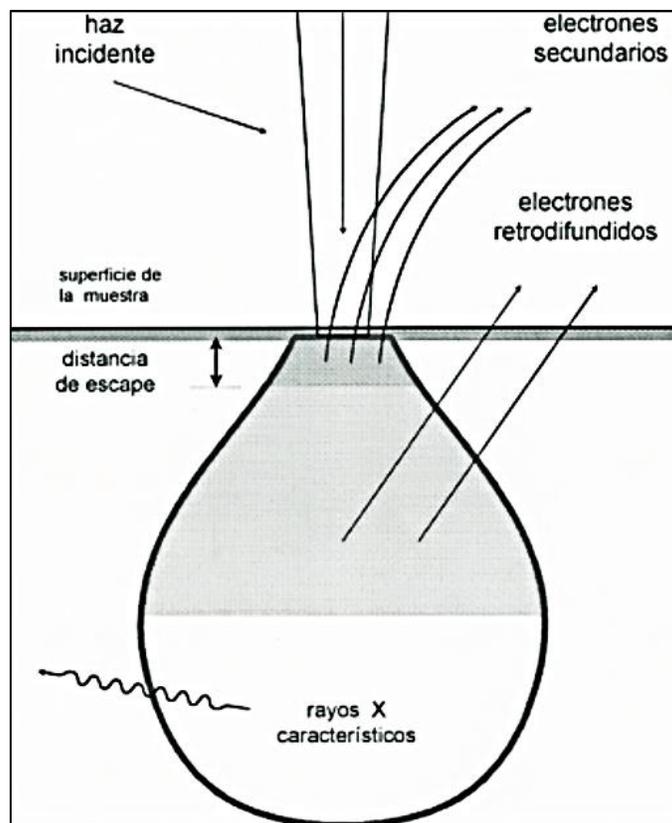
El microscopio de fuerza atómica (Atomic Force Microscope, AFM) es un instrumento mecano-óptico que forma imágenes de las superficies utilizando una sonda con un voladizo, esta explora la muestra haciendo un escaneo línea por línea, es decir genera una imagen de la muestra en función de la posición. Esta técnica nos permite obtener imágenes topográficas en dos dimensiones y tres dimensiones, hacer mediciones de escala nanométrica, detectar fuerzas de nano Newtons, hacer mediciones de visco-elasticidad y dureza de la muestra, entre otras. La punta de AFM se encuentra montada en una micro palanca o voladizo, a la cual se le hace incidir un láser (como se muestra en la figura 5.5), así, cada vez que la punta sube o baja debido al contacto con la superficie que se encuentra analizando, el voladizo refleja la desviación del láser a un fotodetector y es interpretada por un programa generando una imagen.



**Figura 5.5.** Principio de macano óptico del microscopio de fuerza atómica.

### 5.2.5. Microscopia electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM) es un tipo de microscopio con la capacidad de generar imágenes a una resolución de 5 nm de la superficie de la muestra aproximadamente. Se encuentra principalmente compuesto por un emisor de electrones, una columna y diferentes lentes electromagnéticas. El emisor tiene la función de generar un haz de electrones (electrones incidentes) con una aceleración entre 200 V y 30 keV, el atraviesa la columna que está al vacío de 4-10 Pa. En la columna el haz de electrones recorre las diferentes lentes electromagnéticas y un sistema de deflexión que permite manipular el haz de electrones para poder llevar a cabo un barrido o escaneo en la superficie de la muestra. Una vez que los electrones incidentes interactúan con la superficie de la muestra se generan diferentes señales: electrones secundarios, electrones retro-dispersados, rayos x, entre otras. Estas señales son capturadas por distintos tipos de detectores, ayudando a obtener información morfológica y de composición química superficial de la muestra.



**Figura 5.6.** Principio físico del microscopio electrónico de barrido.

### 5.2.6. Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible

La espectroscopía UV-Vis está basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible (radiación con longitud de onda comprendida entre los 200 a 780 nm) por una molécula. La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Debido a ello, la espectroscopía UV-Vis se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula. Las bandas que aparecen en un espectro UV-Vis son anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas.

### **5.2.7. Espectroscopía de fluorescencia**

La fluorescencia es un proceso de emisión en el cual las moléculas son excitadas por la absorción de radiación electromagnética. Las especies excitadas se relajan al estado fundamental, liberando su exceso de energía en forma de fotones. una de las características más atractivas de los métodos de fluorescencia es su sensibilidad inherente, la cual es, con frecuencia, de uno a tres órdenes de magnitud mejor que las de la Espectroscopía de absorción. No obstante, los métodos de fluorescencia se aplican mucho menos que los métodos de absorción debido al número relativamente limitado de sistemas químicos que se pueden hacer fluorecer.

### **5.2.8. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X**

Es una espectroscopia semicuantitativa y de baja resolución espacial que habitualmente se utiliza para estimar la estequiometría (con un error del 10% aproximadamente), estado químico y la estructura electrónica de los elementos que existen en un material. Los espectros XPS son obtenidos cuando una muestra es irradiada por rayos X (habitualmente el ánodo puede ser de Al o Mg) al tiempo que se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material analizado. Para una medición de XPS se requieren condiciones de ultra alto vacío debido a que a presiones mayores la tasa de adsorción de contaminación sobre la muestra puede ser del orden de varias monocapas atómicas por segundo, impidiendo la medición de la superficie que realmente se quiere analizar.

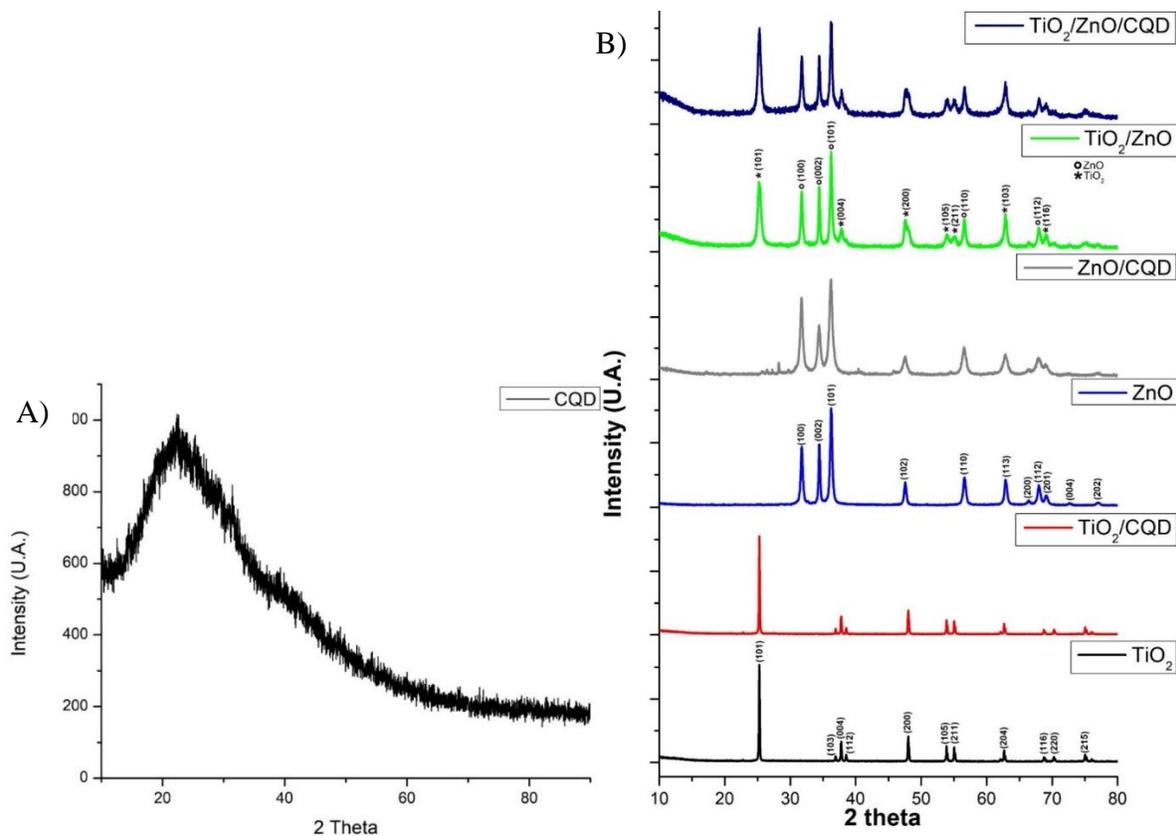
## **6. Resultados y discusión**

### **6.1. Caracterización de los nanomateriales**

#### **6.1.1 Difracción de rayos X**

Las muestras se analizaron por Difracción de Rayos X en polvo (XRD) usando radiación Cu  $K\alpha$  a  $2\theta$  entre  $20^\circ$  -  $80^\circ$  (ver figura 6.1, tabla 6.1), y los resultados de XRD se compararon con los reportados en el índice de datos cristalográficos de Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Se analizó el patrón de difracción de rayos x en las muestras preparadas, para los CQD se utilizó un escaneo a baja intensidad (figura 6.1A), esto para poder identificar el patrón, ya que al ser muy pequeños es difícil que el patrón se presente en intensidades altas [224]. Los patrones de difracción típicos correspondientes a la fase anatasa del  $TiO_2$  fueron observados en  $2\theta = 25.33$  (101),  $33.96$  (103),  $37.81$  (004),  $38.6$  (112),  $48.06$

(200), 53.91 (105), 55.08 (211), 62.71 (204), 68.78 (116), 70.31 (220), 75.07 (215), concordando con el JCPDS 84-1286 (tabla 6.2). En el análisis de la muestra de ZnO, los patrones de difracción típicos correspondientes a la fase cristalina, fueron observados en  $2\theta = 31.75$  (100), 34.44 (002), 36.26 (101), 47.57 (102), 56.55 (110), 62.84 (113), 66.30 (200), 67.92 (112), 69 (201), 72.45 (004), 77.04 (202), confirmando por el JCPDS 36-1451. Para el material  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  hubo una mezcla de ambos materiales, pues los patrones XRD de los dos materiales estén presentes en una forma mixta (figura 6.1B) confirmando la unión efectiva de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  con las de ZnO. Para los difractogramas con CQD hubo un ligero corrimiento a ángulos mayores para las señales correspondientes a la anatasa, confirmando pequeñas adiciones de CQD integradas a la matriz de cada nanopartícula. En el caso de  $\text{TiO}_2$  un corrimiento en el plano más representativo (101) y en el ZnO tiene un corrimiento en el plano (101). Al finalizar, se hicieron los cálculos en los difractogramas con la ecuación de Scherrer, para saber el tamaño aproximado del cristal de cada nanomaterial (tabla 6.1).



**Figura 6.1.** Patrón de difracción de rayos x de A) CQD, B) Nanopartículas metálicas

**Tabla 6.1.** El análisis de cada patrón en los difractogramas de las muestras

TiO <sub>2</sub>	2θ	JCPDS 84-1286	Δ2θ	TiO <sub>2</sub> - CQD	ZnO	2θ	JCPDS 36-1451	Δ2θ	ZnO- CQD
(101)	25.33	25.32	0.01	25.33	(100)	31.78	31.77	0.01	31.78
(103)	36.96	36.95	0.01	36.98	(002)	34.43	34.44	-0.01	34.43
(004)	37.81	37.8	0.01	37.81	(101)	36.25	36.25	0	36.27
(112)	38.6	38.57	0.03	38.58	(102)	47.58	47.53	0.05	47.48
(200)	48.06	48.05	0.01	48.06	(110)	56.6	56.6	0	56.62
(105)	53.91	53.89	0.02	53.91	(113)	62.87	62.6	0.27	62.85
(211)	55.08	55.06	0.02	55.08	(200)	66.45	66.38	0.07	66.39
(204)	62.71	62.69	0.02	62.71	(112)	67.95	67.96	-0.01	67.95
(116)	68.78	68.76	0.02	68.76	(201)	69.08	69.1	-0.02	69.08
(220)	70.31	70.31	0	70.31	(004)	72.66	72.56	0.1	72.52
(215)	75.07	75.03	0.04	75.07	(202)	76.99	76.95	0.04	76.89

**Tabla 6.2.** Cálculo del tamaño de cristal

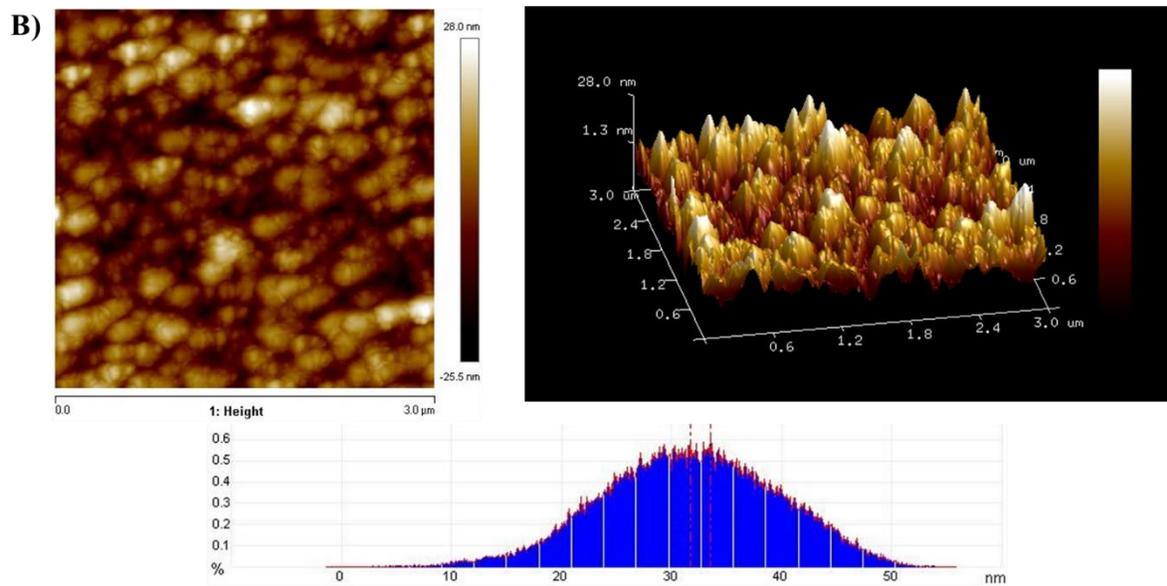
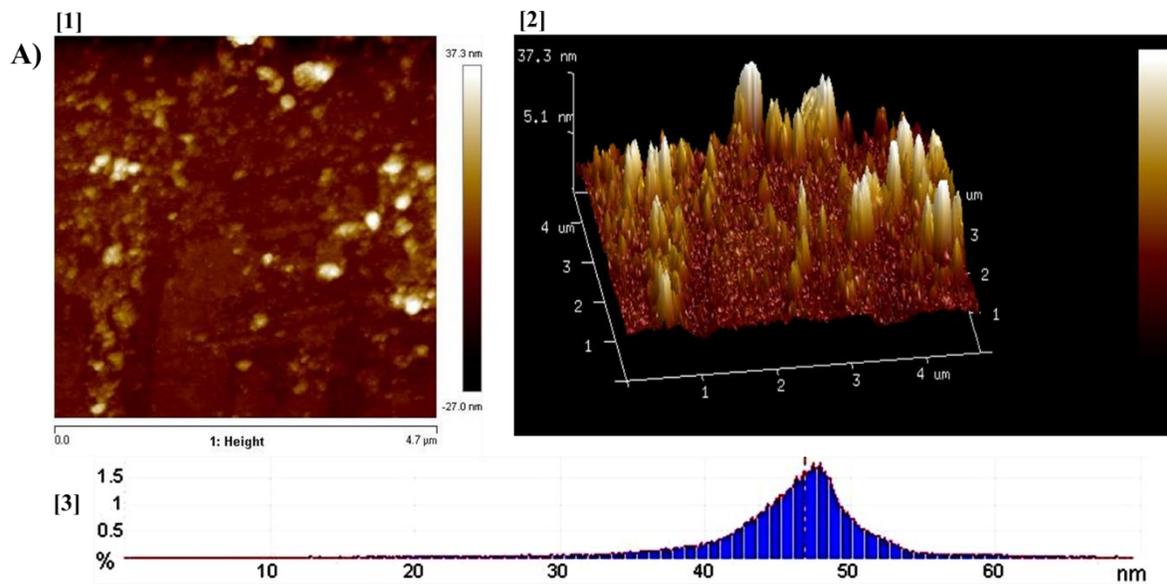
Nanopartícula	Tamaño teórico de cristal (nm)
TiO <sub>2</sub>	27.10
TiO <sub>2</sub> /CQD	28.518
ZnO	26.045
ZnO/CQD	26.196
TiO <sub>2</sub> /ZnO	27.478
TiO <sub>2</sub> /ZnO/CQD	28.587

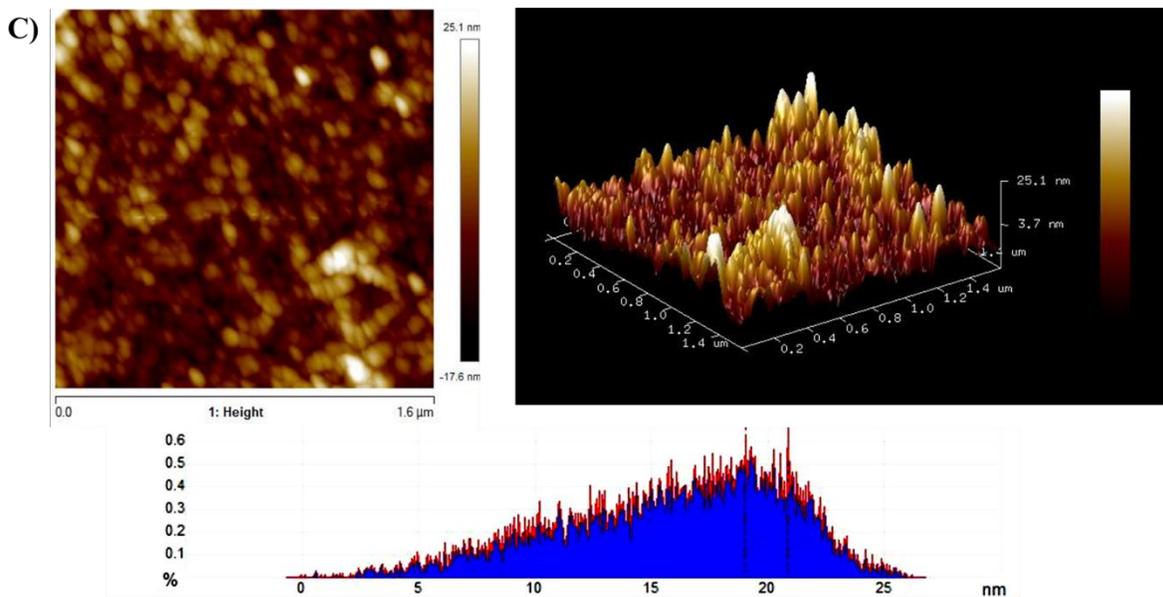
En cualquiera de los casos con CQD podría ser claramente demostrado que no hay picos característicos de CQD los cuales fueron encontrados a  $2\theta = 24^\circ$  y su presencia no afecta a la estructura cristalina de los óxidos metálicos, que podría ser debido a un bajo contenido de CQD. La ausencia de los picos característicos de la CQD confirmó que fueron distribuidos de manera uniforme y su difracción de intensidad fue relativamente menor en comparación con TiO<sub>2</sub> o al ZnO. Ningún otro pico de impureza se observó en el patrón de difracción en ningún difractograma, revelando la alta pureza de los nanocompuestos. Las características morfológicas resultantes indican que los CQD fueron distribuidos de manera uniforme sobre

las nanopartículas metálicas y los nanocompuestos tener un tamaño de  $28 \pm 1$  nm. Se pudo observar que el  $\text{TiO}_2$  /CQD exhibió una nanopartícula como la morfología y las nanopartículas son de forma esférica y con un crecimiento en alta densidad. Debido a su crecimiento en altas densidades, la aglomeración normalmente podría ser observado. Podría ser visto claramente que el C-los puntos se distribuyen de manera uniforme sobre la superficie de  $\text{TiO}_2$ . Por otra parte, el  $\text{ZnO}$ /CQD nanocompuestos tenía una orientación preferida a lo largo de la (101) plano cristalino, pero no afectando su estructura cristalina hexagonal típica del  $\text{ZnO}$ .

### **6.1.2. Microscopia de Fuerza atómica**

En los resultados de microscopio de fuerza atómica se aprecia un tamaño y morfologías correspondiente a la literatura de cada nanopartícula individual. En la figura 6.2 se muestran las partículas de  $\text{TiO}_2$  individuales una distribución moderada y una aglomeración considerable en el escaneo, pero con un tamaño uniforme. Esto es consistente con el histograma del grosor de partícula, donde el tamaño de la partícula estaba por debajo de 60 nm con una dimensión promedio de alrededor de 48 nm. Los resultados muestran partículas de  $\text{ZnO}$  individuales distribuidas uniformemente en el escaneado y no implican aglomeración. Además, se puede observar que el tamaño es uniforme, esto es consistente con el histograma del grosor de partícula, donde el tamaño de la partícula estaba por debajo de 50 nm con una dimensión promedio de alrededor de 33 nm. En las imágenes mostradas en la figura 6.2.B, se observa una aglomeración considerable, esto debido a la falta de purificación que tuvieron los CQD, aun así, se puede ver que su tamaño de partícula es uniforme, aproximado de 20 nm, como dice la tabla 6.3.





**Figura 6.2.** Imágenes de AFM [1] 2D, [2] 3D y [3] histograma de tamaño de A) TiO<sub>2</sub>, B) ZnO, C) CQD

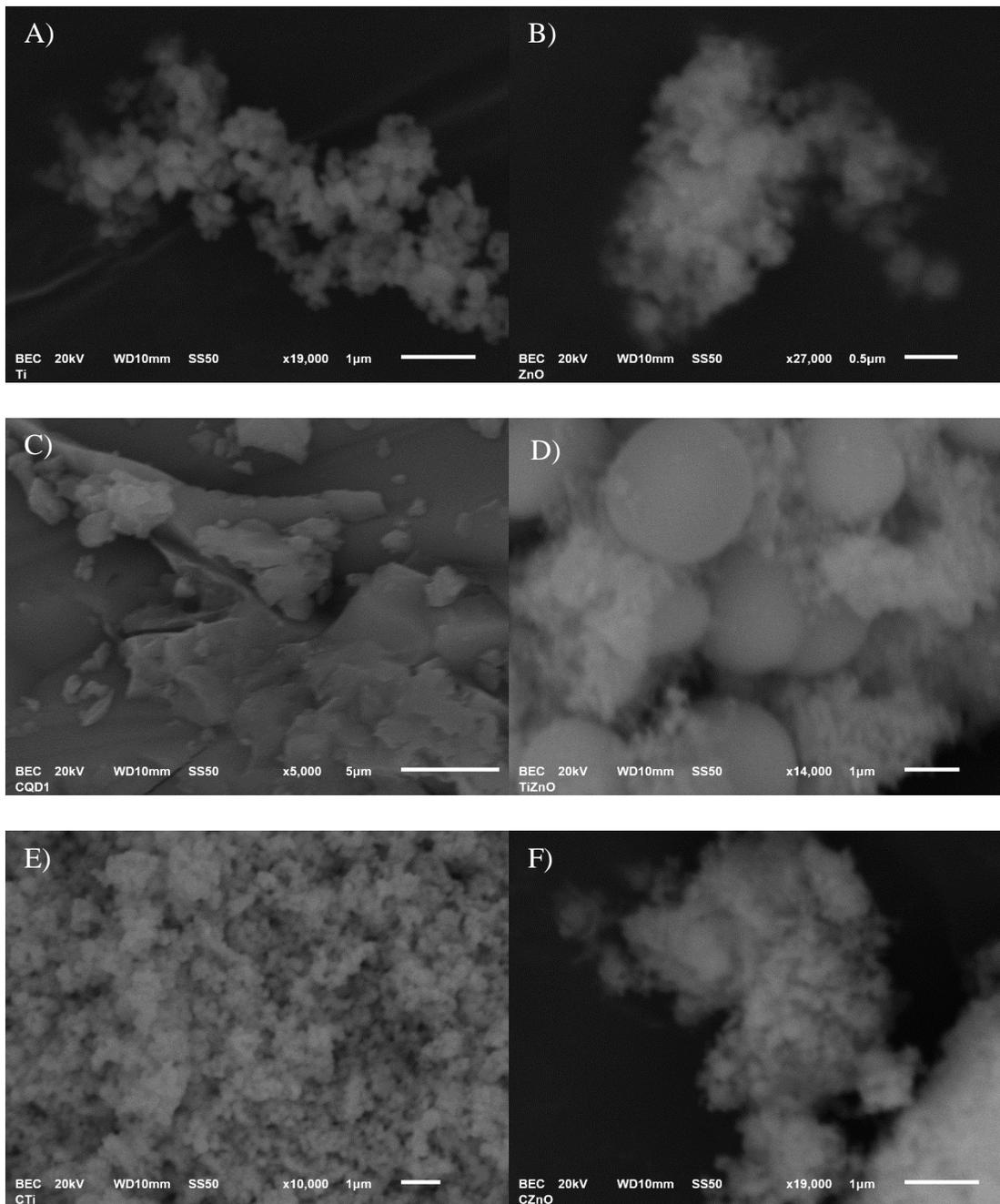
**Tabla 6.3.** Promedio de tamaño de nanomaterial

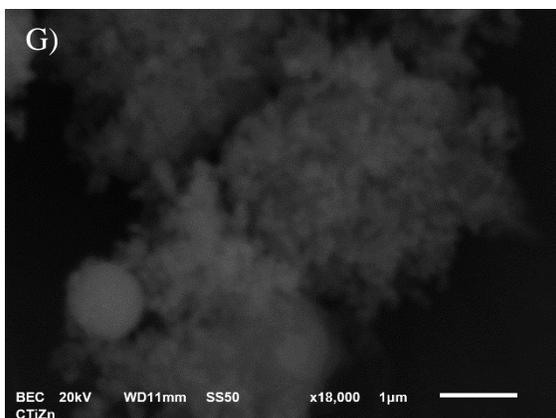
Nanopartícula	Tamaño promedio en el histograma (nm)
TiO <sub>2</sub>	48
ZnO	20
CQD	30

### 6.1.3. Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de todas las partículas fue analizada por SEM (figura 6.3), mostrando que el TiO<sub>2</sub> presentan un tamaño menor con un rango de 100-200 nm (figura 6.3A). En las de ZnO (60 a 100 nm), donde se denota que las partículas están involucradas en una aglomeración (figura 6.3B). Para TiO<sub>2</sub>/ZnO, debido a la existencia de una interacción de red cristalina entre dos óxidos metálicos, se ha visto que las partículas están unidas; el tamaño de grano individual tanto para Titania como para ZnO es similar con un rango de 80-100 nm (figura 6.3D), pero a diferencia del ZnO puro, éstas están recubriendo aglomeraciones de TiO<sub>2</sub> en formas esféricas de 2-3 micras, probablemente estos son factores cruciales para los fenómenos de transferencia de carga efectivos para óxidos hetero mixtos. Se observó el

mismo perfil morfológico para  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{CQD}$  (figura 6.3G) que para  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , pero la distribución de partículas más pequeñas correspondientes a CQD se ha observado exclusivamente en el primero.





**Figura 6.3.** Análisis de SEM de A) TiO<sub>2</sub>, B) ZnO, C) CQD, D) TiO<sub>2</sub>/ZnO E) TiO<sub>2</sub>/CQD, F) ZnO/CQD, G) TiO<sub>2</sub>/ZnO/CQD

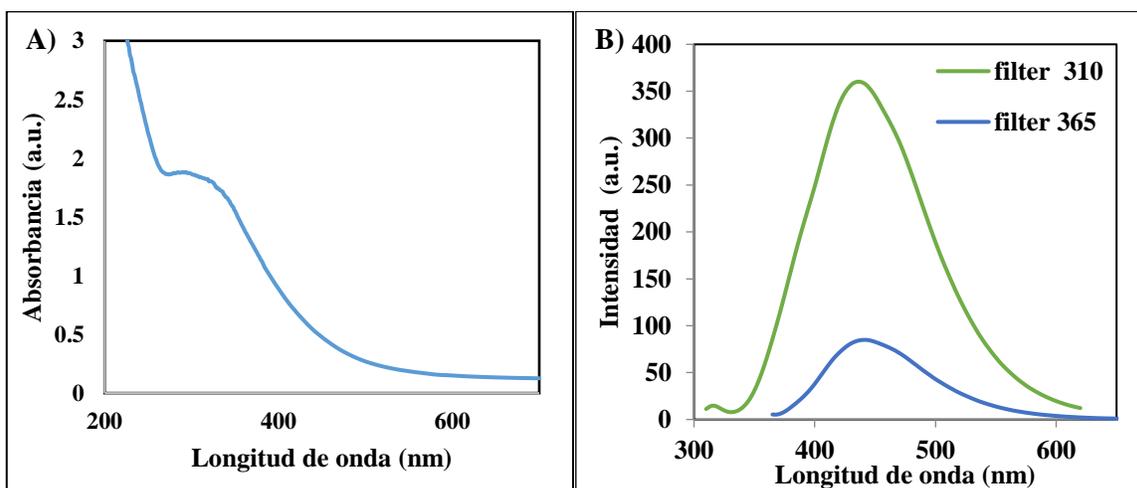
Asimismo, el análisis de la composición elemental de cada muestra se realizó con espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS). La medición de EDS confirmó que esta área seleccionada contiene elementos principales (Ti, Zn, C y O) con un porcentaje cercano al valor teórico esperado para cada nanomaterial, cabe mencionar que este análisis se realizó a través de 15 mediciones sobre la rejilla de observación, el promedio de las mediciones obtenidas fue tomado como un resultado representativo de la composición química de la muestra (Tabla 6.4), en donde se corrobora que para el material híbrido de TiO<sub>2</sub>/ZnO y el híbrido modificado de TiO<sub>2</sub>/ZnO/CQD, la mayor composición elemental corresponde al ZnO, el cual está en el núcleo y, en el último caso también para los nanocompuestos con CQD, en menor medida el carbono, debido a que solo se encuentra depositado en la superficie de los óxidos metálicos.

**Tabla 6.4.** Análisis elemental de cada nanopartícula (EDS)

Elemento	TiO <sub>2</sub>		ZnO		CQD		TiO <sub>2</sub> /ZnO		TiO <sub>2</sub> /CQD		ZnO/CQD		TiO <sub>2</sub> /ZnO/CQD	
	%W	%T	%W	%T	%W	%T	%W	%T	%W	%T	%W	%T	%W	%T
Ti	66.39	39.79	-	-	-	-	23.85	19.08	47.26	22.57	-	-	8.52	2.86
Zn	-	-	66.96	33.16	-	-	56.08	32.87	-	-	59.57	21.89	14.77	3.64
C	-	-	-	-	56.84	63.4	-	-	4.28	8.16	34.85	69.72	49	65.64
O	33.61	60.24	33.04	66.84	36.39	30.47	20.06	48.05	48.45	69.27	5.58	8.38	27.71	27.87
N	-	-	-	-	6.18	5.92	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

#### 6.1.4. Espectroscopia UV-VIS y Fluorescencia

La muestra de puntos cuánticos de carbono sintetizados a partir del ácido ascórbico y etilendiamina (ED) como fuente de nitrógeno, tiene una longitud de onda de 270 nm a 500 nm con una absorbancia máxima en 310 nm, que se atribuye a la transición de los electrones  $\pi-\pi^*$ , típicos en los CQD. En un espectrómetro de fluorescencia F96Pro de Drawell, se observa una emisión de 330 nm a 620 nm con un filtro de 310 nm y en un rango de 370 nm a 600 nm con un filtro de 365 nm; en ambas con una emisión máxima en 430 nm. Esto indica que los CQD obtenidos exhiben un carácter de fluorescencia en el rango visible debido a los electrones y agujeros fotogenerados atrapados en los sitios de la superficie y su recombinación radiactiva asociada, mostrando que CQD exhibieron una buena característica fluorescente que puede mejorar las propiedades ópticas [100, 215, 222].



**Figura 6.4.** Caracterización de CQD, A) Espectroscopia UV-Vis, B) Fluorescencia

Los estudios de foto actividad de los catalizadores se estudiaron por medio de espectrofotometría UV-Visible de estado sólido (figura 6.5). Donde se obtuvo el espectro de absorción en el espectro ultravioleta visible con el fin de calcular su banda prohibida de energía utilizando la ecuación de Einstein-Planck (ecuación 6.1). La cual sirve para encontrar la energía de un fotón al correlacionar su energía con la longitud de onda.

$$E = h\nu \quad 6.1$$

Donde  $E$ =Energía ( $J=1.602 \cdot 10^{-19}$  eV),  $h$ =constante de Planck ( $6.626 \cdot 10^{-34}$  J/s) y  $\nu$ =frecuencia (Hz). Con ello, utilizando a su vez la correlación para radiación

electromagnética viajando a través del aire, tomando en cuenta el factor de corrección para la luz viajando a través de la atmósfera como se ve en la ecuación 6.2, se sustituye esta relación con la ecuación 6.1, obteniendo la ecuación 6.3.

$$v = c/\lambda \quad 6.2$$

Donde  $c$  = Velocidad de la luz en la atmosfera en el vacío ( $2.997 \cdot 10^8$  m/s) y  $\lambda$  = longitud de onda (m)

$$E = hc/\lambda \quad 6.3$$

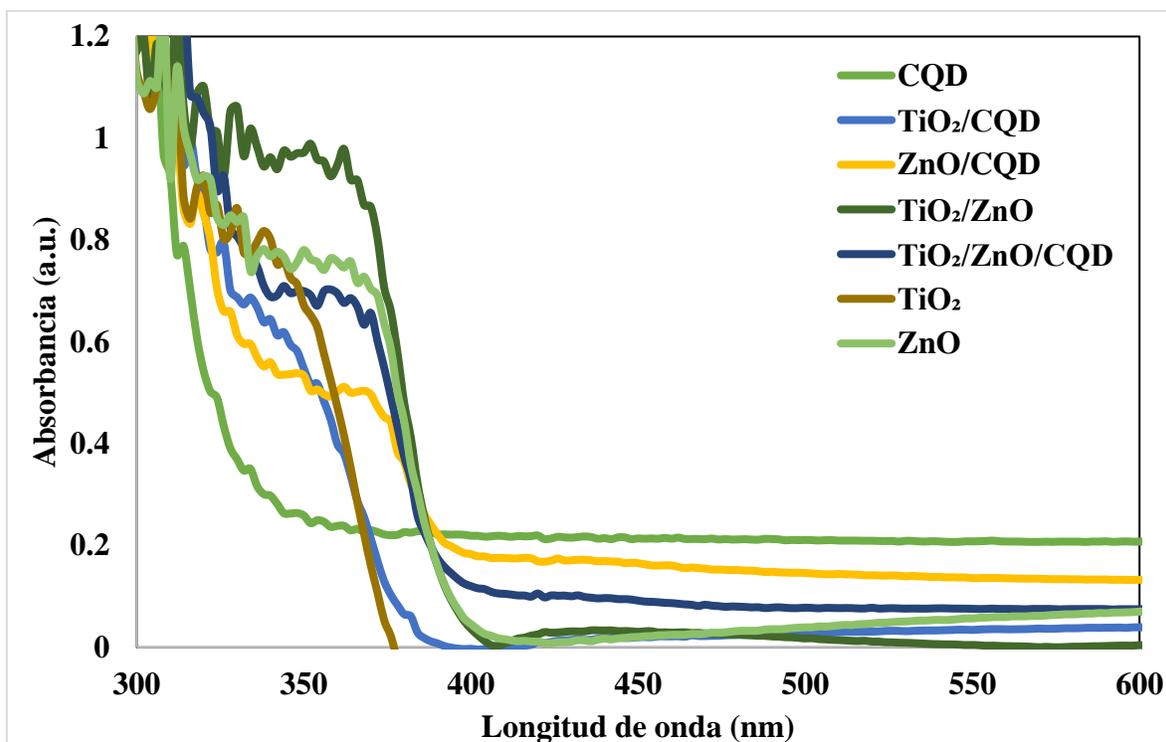
Con estas ecuaciones, se puede apreciar que la energía de un fotón es directamente proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda [225]. A partir de estos cálculos, fue posible obtener un valor aproximado para la energía de banda prohibida (band gap) de los diferentes catalizadores preparados (tabla 6.5).

**Tabla 6.5.** Cálculo de banda prohibida para los catalizadores

Material	Longitud de onda (nm)	Band gap (eV)
CQD	310	3.99
TiO <sub>2</sub>	340	3.64
TiO <sub>2</sub> /CQD	350	3.54
ZnO	360	3.44
ZnO/CQD	368	3.36
TiO <sub>2</sub> /ZnO	370	3.35
TiO <sub>2</sub> /ZnO/CQD	374	3.31

Con los datos de los espectros de absorción, se observó que tanto el TiO<sub>2</sub> y ZnO individuales poseen una banda típica, pero con la adición de los CQD esta banda aumenta un poco en su longitud de onda, sin embargo, afecta la intensidad en estos compuestos. Por ese sentido, la unión del TiO<sub>2</sub> y ZnO favoreció en la intensidad y en la longitud de onda que absorbe, corroborando una buena hetero unión de estos dos compuestos. Al obtener el espectro del nanocatalizador final (TiO<sub>2</sub>/ZnO/CQD), Se obtuvo una pequeña mejoría en el rango de absorción, pero de igual manera desfavoreció un poco su intensidad. A pesar de eso se obtuvo

una banda de energía superior a la del TiO<sub>2</sub> comercial (Degussa P-25), la cual es 3.5 eV y el catalizador final posee una banda de 3.31 eV.

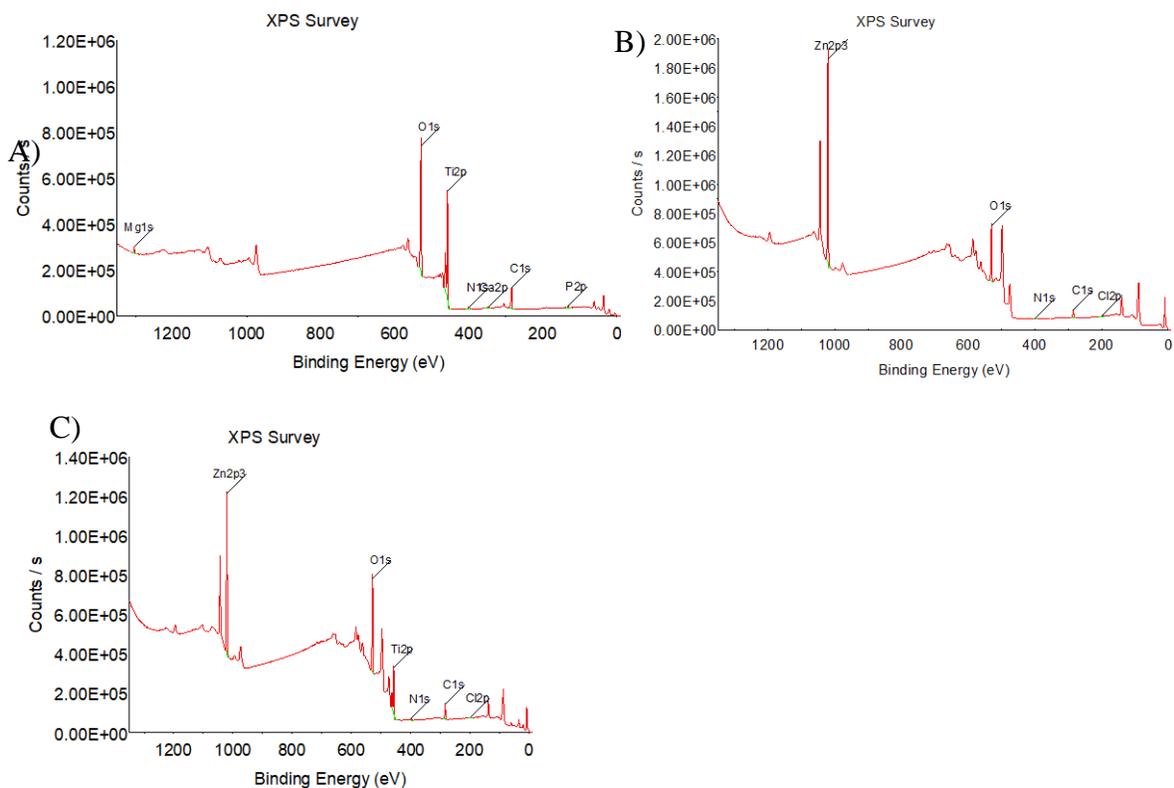


**Figura 6.5.** Espectros de absorción UV-Vis de catalizadores.

### 6.1.5. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X

Finalmente se hizo el análisis por XPS para los materiales compuestos de TiO<sub>2</sub>/CQD ZnO/CQD y TiO<sub>2</sub>/ZnO/CQD. Los resultados del espectro confirman la presencia de los elementos Ti, Zn, O, y C, provenientes de los compuestos de TiO<sub>2</sub>, ZnO y CQD (figura 6.6). El pico de carbono a 287 eV corresponde con los puntos de carbono y del carbono residual de los precursores de los grupos de acetato y alcóxido utilizados para la creación del ZnO y TiO<sub>2</sub> respectivamente. La existencia del compuesto TiO<sub>2</sub> se confirma en los nanocompuestos con CQD, pues se observaron los picos en 464 y 459 eV, los cuales corresponde a 2p<sub>1/2</sub> y 2p<sub>3/2</sub> respectivamente. Debido a la diferencia de energía observada equivalente a 5 eV entre los picos del titanio, se confirma la presencia de Ti<sup>4+</sup>, a su vez indicando la formación de TiO<sub>2</sub> con el pico 529 eV, el cual corresponde al oxígeno unido al TiO<sub>2</sub>. La aparición de los 2 picos característicos para Zn a 1021 eV y 1044 eV para Zn 2p<sub>3/2</sub> y Zn p<sub>1/2</sub>, respectivamente, corrobora la presencia del zinc en un estado de oxidación +2, debido a que la diferencia de

la energía de unión entre esos dos picos es de alrededor de 23 eV, originada por la división de la órbita de giro del ion  $Zn^{2+}$ . Finalmente, en los tres espectros tenemos la presencia del carbono con el pico característico en 285 eV, el cual corrobora la al C 1s y la de 402 eV para nitrógeno (N 1s), confirmando la deposición de los CQD en la superficie de estos óxidos metálicos.



**Figura 6.6.** Composición elemental de los nanocompuestos con CQD.

## 6.2. Investigación de la actividad foto catalítica de nanomateriales en presencia de luz solar, UV y variando parámetros.

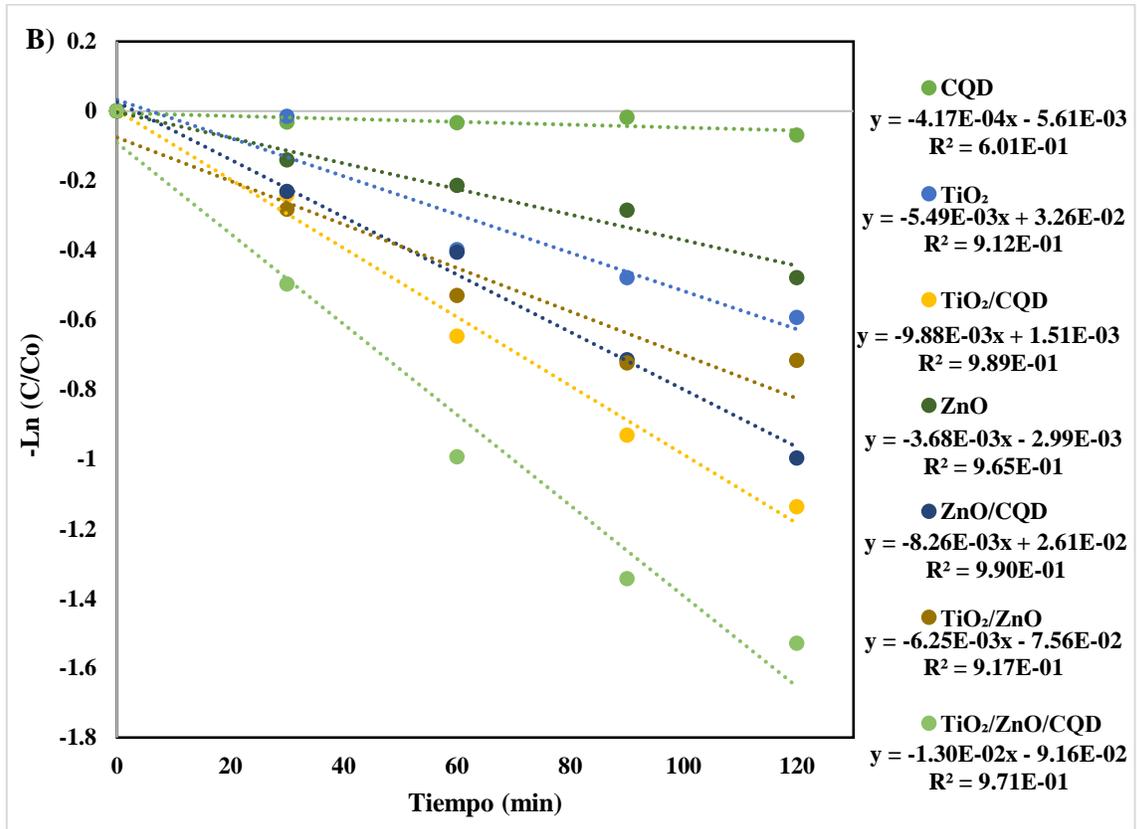
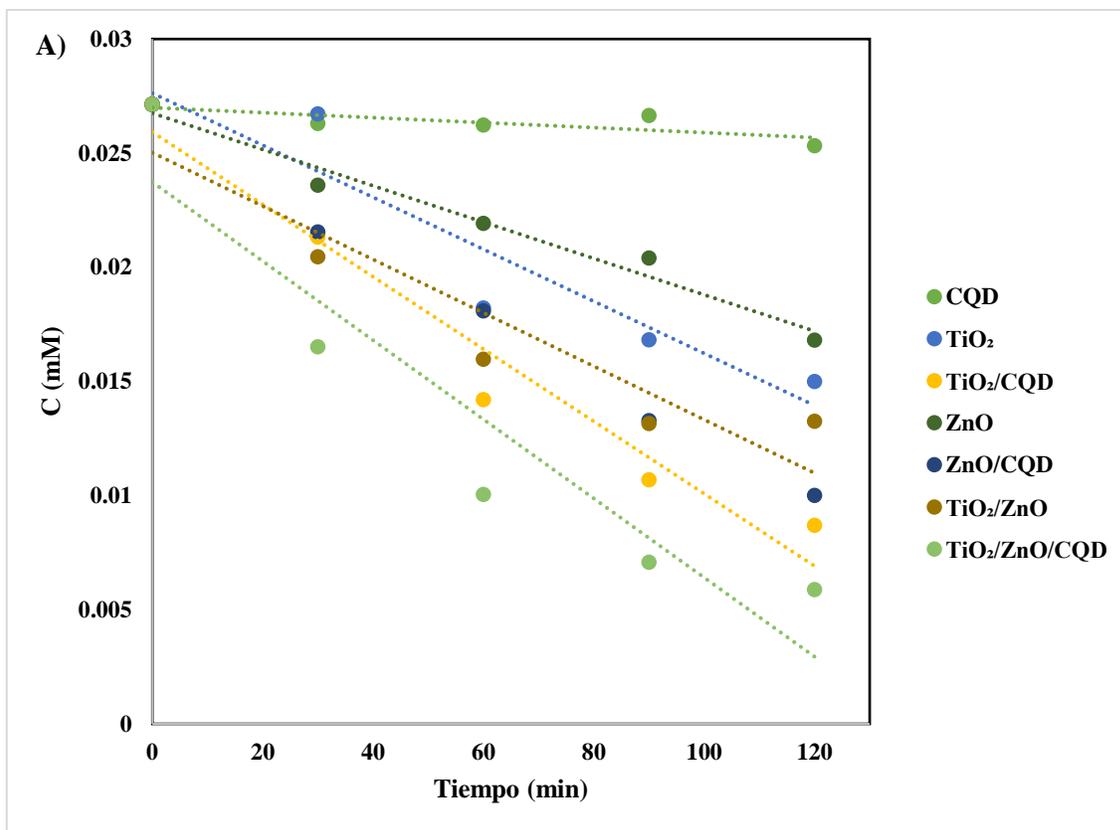
La actividad foto catalítica de los catalizadores sintetizados se examinó controlando la degradación del antibiótico de amplio espectro de la familia de las fluoroquinolonas (levofloxacin) en fase acuosa, donde presentaba una absorbancia máxima de  $\lambda_{max} = 288$  nm. Se observó que la concentración del fármaco cambiaba con respecto al tiempo y que los datos experimentales obtenidos mostraban un comportamiento exponencial decreciente. Por lo tanto, se calcularon los logaritmos naturales de los datos para convertir el gráfico en uno que

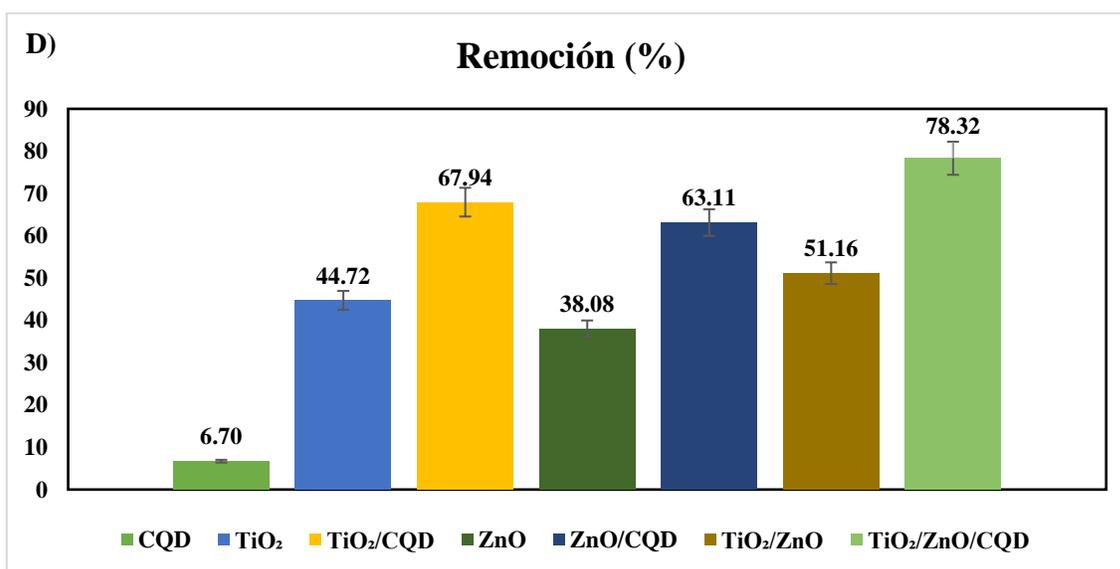
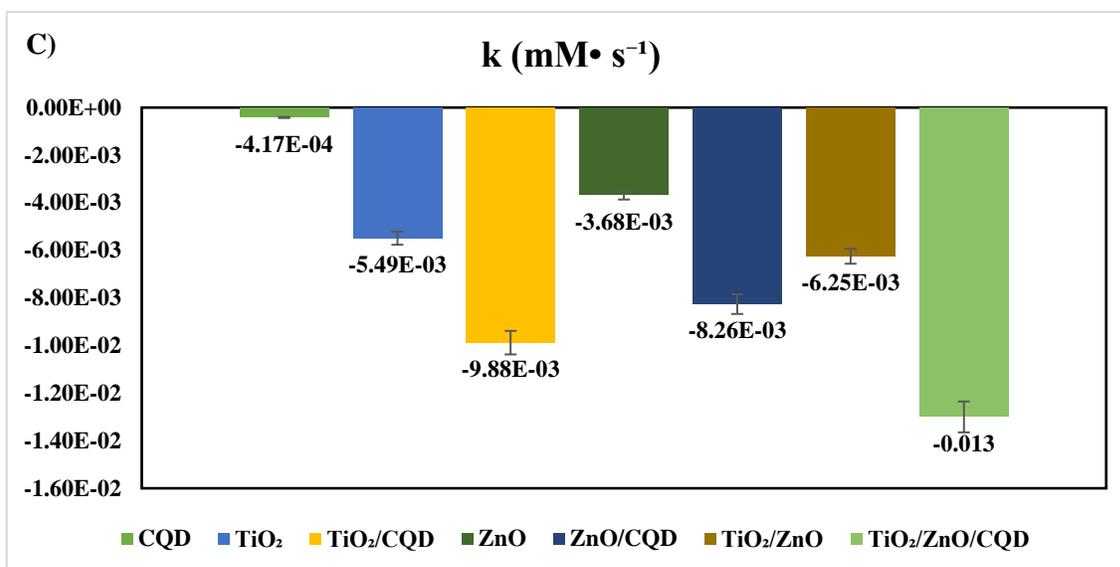
obedeciera un comportamiento lineal, lo cual permitió conocer la velocidad de reacción a través de un método gráfico (figura 6.7) mediante la determinación de la pendiente del gráfico dado por la relación establecida en la ecuación 6.5:

$$-kt = Ln * \frac{C}{C_0} \quad 6.5$$

La pendiente del gráfico indica que la constante de velocidad de reacción es de pseudo primer orden, debido a que solo se evaluó el cambio en la concentración del contaminante, considerando que la concentración de especies reactivas de oxígeno permanece constante por su continua formación en el proceso de fotocátalisis.

En la figura 6.7A se muestra la concentración de fármaco a diferentes intervalos de tiempo y con los diferentes nanomateriales irradiados con luz solar. Se puede observar que el fármaco se va reduciendo su concentración con el paso del tiempo, comparándolo con el resto de nanomateriales se puede observar que el nanocompuesto  $TiO_2 / ZnO / CQD$  es el que presenta mayor degradación (78.32%) en las 2 horas de reacción. En la figura 6.7B se puede observar la velocidad de reacción de los nanomateriales, donde también se puede ver que el nanomaterial  $TiO_2 / ZnO / CQD$  tiene la mayor velocidad. La Figura 6.7C muestra las velocidades alcanzadas con cada nanomaterial y la figura 6.7D muestra el porcentaje de remoción de cada nanomaterial, donde los nanocompuestos con CQD son los más eficientes, comenzando con  $TiO_2 / ZnO / CQD$  (78.32%), seguido de  $TiO_2 / CQD$  (67.93%) y finalmente  $ZnO / CQD$  (63.11%).

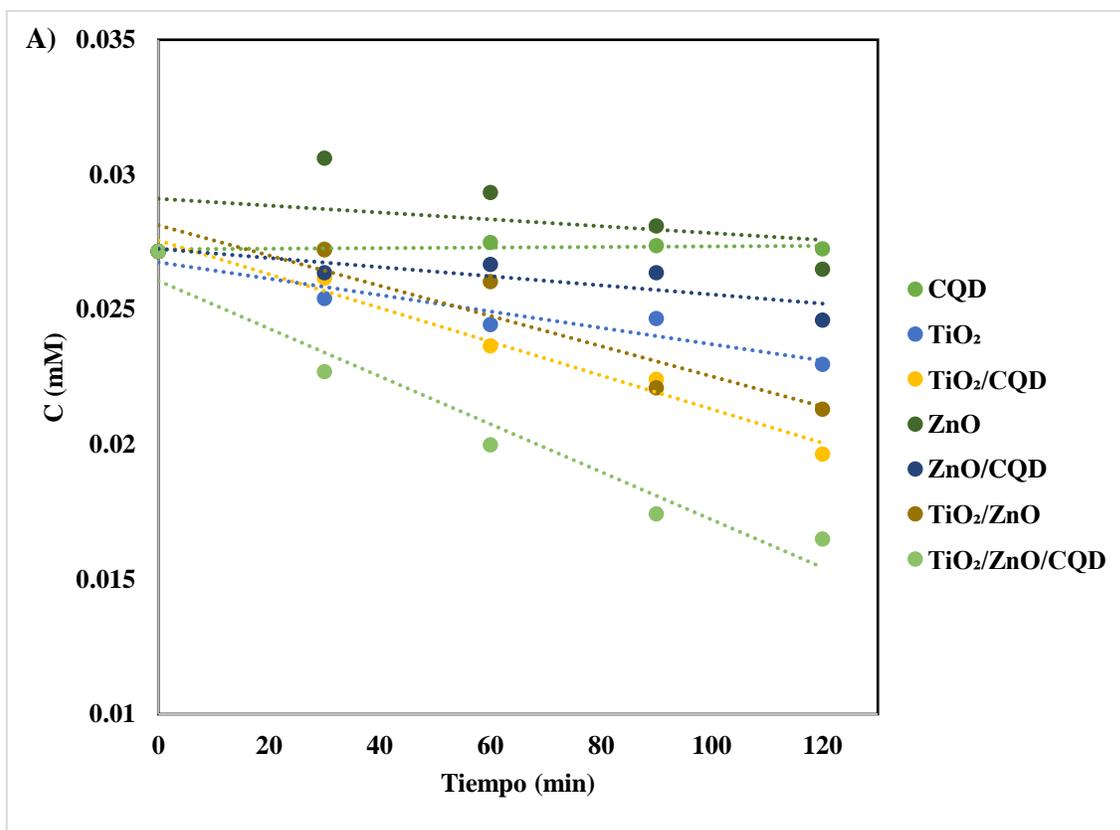


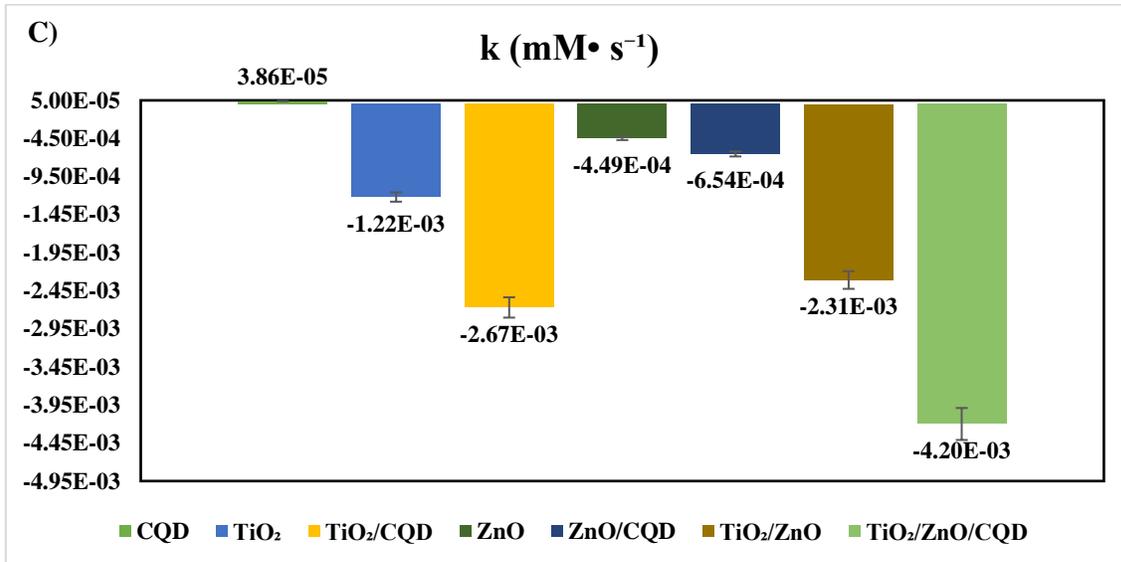
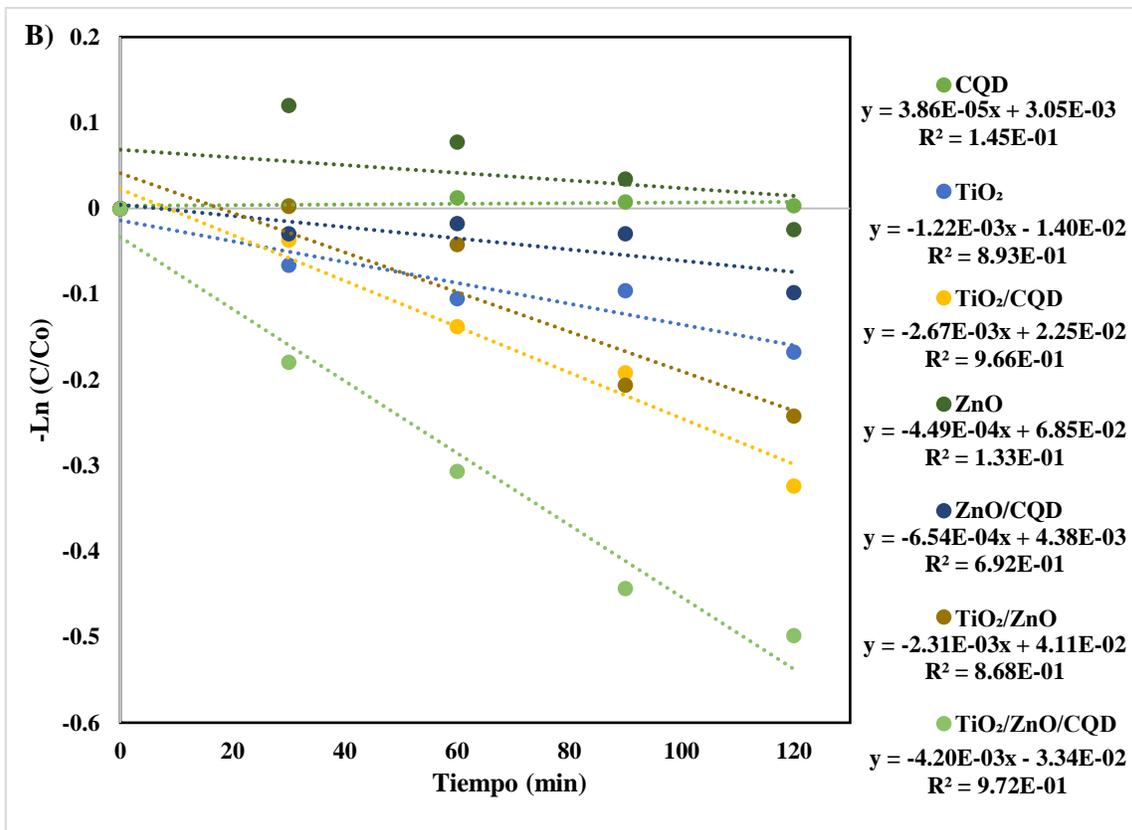


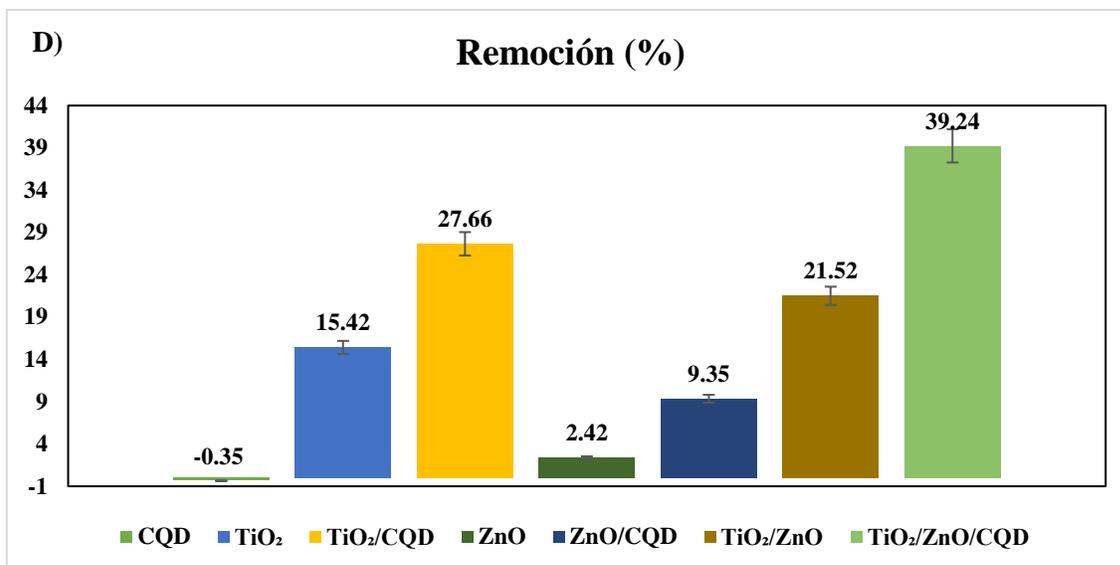
**Figura 6.7.** Comparación de foto catálisis con luz solar con respecto a A) Variación de la concentración a lo largo del tiempo B) Cinética de primer orden C) Constantes de velocidad de reacción, D) % de remoción del fármaco.

Se repitió el experimento, irradiando luz UV sobre las muestras obteniendo los resultados que se muestran en la figura 6.8. Asimismo, en la figura 6.8A se puede observar las variaciones de concentraciones con respecto al tiempo, y también se aprecia que el TiO<sub>2</sub>/ZnO/CQD es el más eficiente. En 6.8B muestra las velocidades de reacción y que además el nanomaterial final es el más rápido, en la figura 6.8C se confirma que TiO<sub>2</sub> / ZnO

/ CQD es el más rápido, finalmente en la figura 6.8D muestra el porcentaje de remoción del contaminante, de la misma forma, se ve que el más eficiente con un 39,24% de remoción.

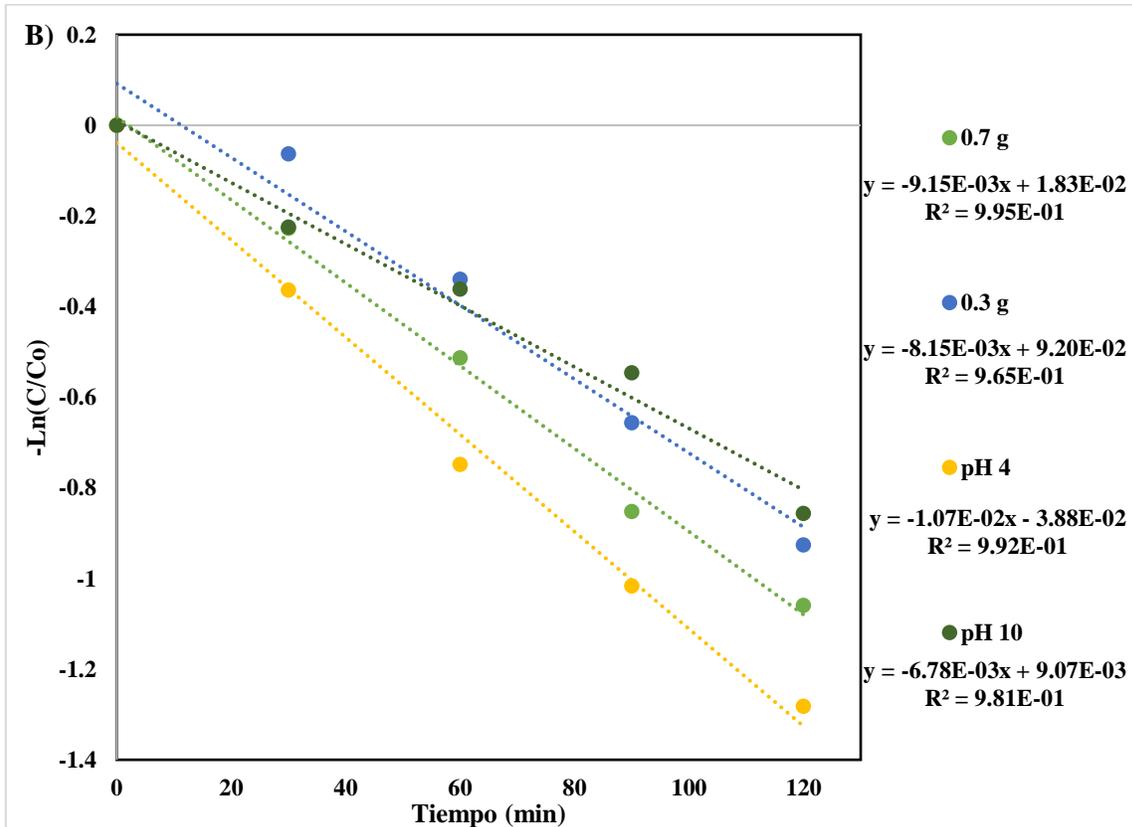
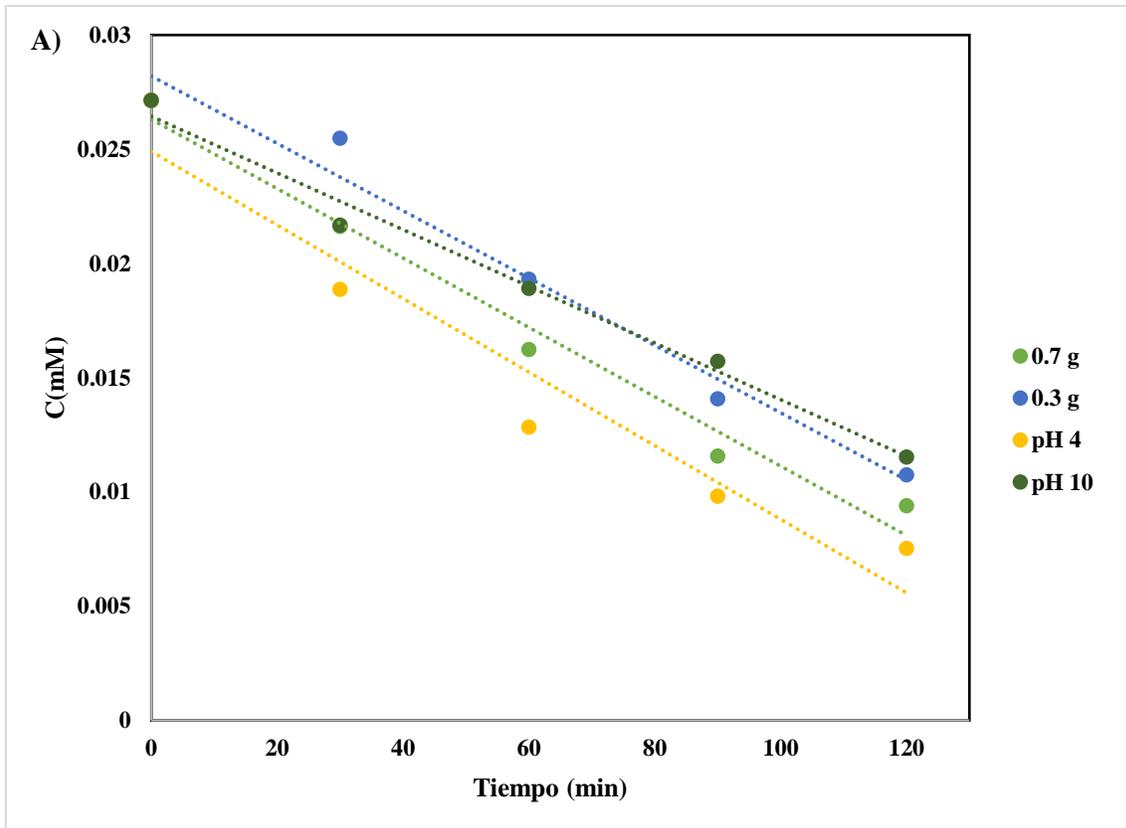


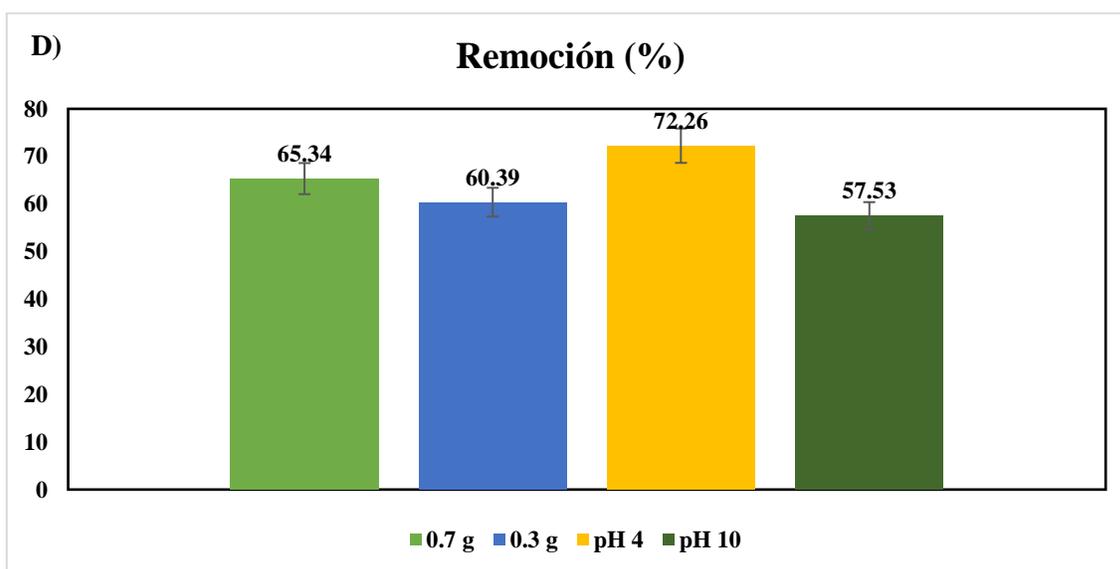
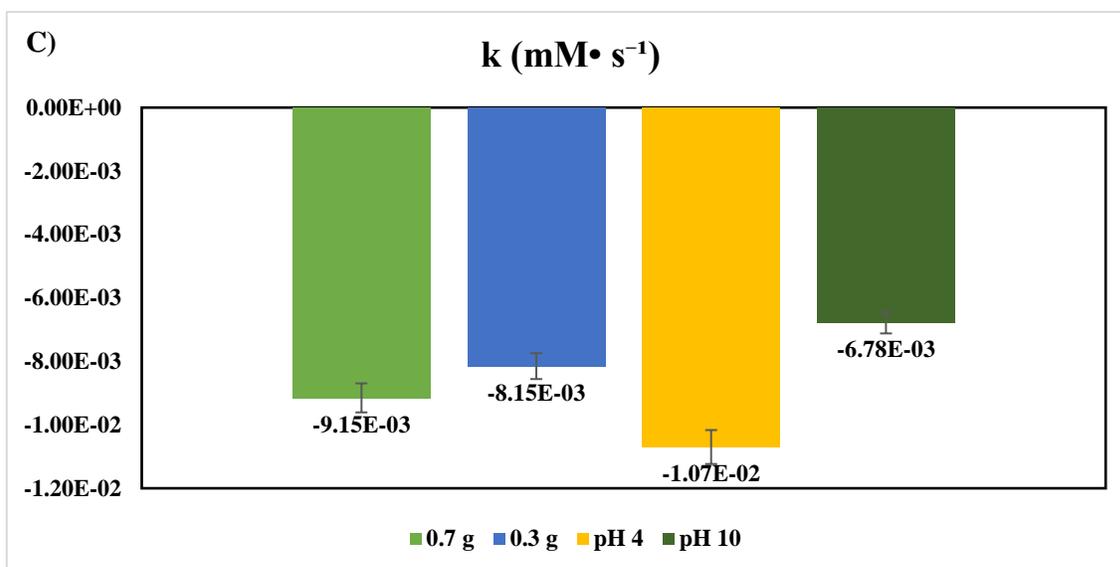




**Figura 6.8.** Comparación de foto catálisis con UV con respecto a A) Variación de la concentración a lo largo del tiempo B) Cinética de primer orden C) Constantes de velocidad D) % de remoción del fármaco.

Finalmente, se varió los parámetros pH y concentración de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>/ZnO/CQD, con el fin de conocer si había variación en la cinética de reacción en cada una de ellas. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 6.9. En la figura 6.9A se puede observar que la mejor concentración es de 7 mg y la de pH es 10. De igual forma, en la figura 6.9C las constantes de velocidad y 6.9D se muestra la cantidad en porcentaje de remoción que se obtuvo demostrando que entre en una concentración mayor es mejor el catalizador y que tiene un mejor funcionamiento bajo pH básico que uno ácido, pero aun así con el pH de 7 es aún mejor.





**Figura 6.9.** Comparación de foto catálisis variando pH y concentración con respecto a A) Variación de la concentración a lo largo del tiempo B) Cinética de primer orden C) Constantes de velocidad D) % de remoción del fármaco.

Se observó que bajo luz UV, existe una degradación considerable del fármaco para todos los casos, ya que la fuente de energía UV (UVA 315-400 nm y UVB 280-315 nm) es suficiente para la promoción de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción para todos los catalizadores analizados. Sin embargo, bajo luz solar el TiO<sub>2</sub> y el ZnO mostraron una degradación significativa de la molécula del fármaco, esto corroborando que la luz solar aún mantiene un poco de irradiación UV (5%), lo cual significa que la energía luminosa de la luz

solar es suficiente para la excitación del electrón para llevar a cabo la oxidación del fármaco levofloxacino (tabla 6.6). Por otra parte, se ha encontrado que, en ambas irradiaciones, tanto en luz UV y luz solar, el porcentaje de degradación ha sido mayor para los nanocompuestos con CQD, esto corrobora que los CQD ayudan a la fotocatalisis, al retardar la recombinación de los electrones, al aumentar los niveles energéticos en la banda de conducción, haciendo una trampa de electrones.

**Tabla 6.6.** Comparativa de eficiencia de degradación con luz solar y luz ultravioleta.

Nanomaterial	Degradación con luz solar	Degradación con ultravioleta
CQD	6.70 %	-0.35 %
TiO <sub>2</sub>	44.72 %	15.42 %
TiO <sub>2</sub> /CQD	67.94 %	27.66 %
ZnO	38.08 %	2.42 %
ZnO/CQD	63.11 %	9.35 %
TiO <sub>2</sub> /ZnO	51.16 %	21.52 %
TiO <sub>2</sub> /ZnO/CQD	78.32 %	39.24 %

Con la variación de la concentración de catalizadores (figura 6.7) se observó que el contenido del agente oxidante formado en la interfase H<sub>2</sub>O-Semiconductor (principalmente OH) está directamente relacionada con la concentración del catalizador, cambiando la velocidad de reacción de la oxidación. Del mismo modo, para el pH dependiente se observó que con un pH 4 se llega a una degradación de 72.26 % y con un pH 10 una de 57.53%, dando a entender que ayuda el pH ácido a la donación de electrones hacia los catalizadores, sin embargo, a un pH 7 se obtuvo que tenía una mejor eficiencia. Esto podría ser debido a que la producción de radicales hidroxilos por el catalizador fue alcanzada en un medio neutro y la existencia de una cantidad óptima de radicales hidroxilos demuestra ser beneficioso para la degradación foto catalítica de levofloxacina bajo la luz del sol. En todos los casos con la presencia de luz solar, un pH neutro y una concentración de 0.5 g/L (tabla 6.7), presentó mayores tasas de reacción debido a su energía, y sus condiciones fueron indicados para activar a cada nanocatalizador. Por lo tanto, este nuevo material se podría usar para la degradación de contaminantes emergentes, por lo que es reciclable, sencillo de sintetizar, de manejo

relativamente fácil, y sin utilizar materiales contaminantes en el proceso, como en otros casos mencionados en la tabla 6.8.

**Tabla 6.7.** Degradación de levofloxacin con TiO<sub>2</sub>/ZnO/CQD, variando condiciones en el sistema.

Condición en el sistema	% de degradación
pH 4	72.26 %
pH 7	78.32 %
pH 10	57.53 %
0.3 g/L de catalizador	60.39 %
0.5 g/L de catalizador	78.32 %
0.7 g/L de catalizador	65.34 %

**Tabla 6.8.** Comparativa de degradación de levofloxacin con otros nanomateriales.

Nanomaterial	Tamaño	Tiempo de reacción	Tipo de luz	% Eficiencia	Ref.
W/BaZrO <sub>3</sub>	5 μm	180 min	UV	89.9	[226]
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /rGO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100-300 nm	90 min	LED	90.7	[227]
rGO-Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	50-100 nm	120 min	Visible	74.3	[228]
Ag/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Ag-Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5 nm	100 min	Visible	79.74	[229]
Ti/MMO/ZnO	0.5-3 μm	240 min	UV	97.1	[230]
TiO <sub>2</sub>	21-100 nm	120 min	UV	73	[231]
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> /AgBr	1-2 μm	60 min	Visible	87.63	[232]
Ag/AgBr/BiOBr	45-49 nm	90 min	Visible	74	[233]
Fe-BiOCl	46 nm	60 min	LED	95	[234]
Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	62.3 nm	150 min	Visible	80	[235]

### 6.3. Factibilidad ambiental y económica de fabricación del nano catalizador

El costo de todos los reactivos empleados para la obtención de los nanomateriales y el costo de la carga energética de electricidad utilizada para la elaboración de ellos, se calculó considerando las cantidades de reactivos utilizados para cada una las síntesis, así como su costo por cada gramo que se obtiene, teniendo en cuenta los rendimientos finales. Así mismo, los reactivos se cotizaron de acuerdo con el precio al público, considerando que la producción

de estos se ha hecho a escala laboratorio. Como se puede mostrar en la tabla 6.9, la columna “Presentación” corresponde a la presentación del envasado del reactivo (mililitro o gramo), la columna “Precio” indica el precio de los reactivos cotizado en Sigma-Aldrich, la columna “Material requerido” es la cantidad usada para la síntesis del nanomaterial, en cuanto a la columna “Costo por síntesis” (Ecuación 6.6) nos dice el costo de cada reactivo utilizado por cada síntesis realizada, finalmente el “Costo por gramo” (Ecuación 6.7) es el precio de todos los reactivos por cada gramo de nanomaterial obtenido.

$$(\text{Precio} / \text{Presentación}) * \text{Material requerido} = \text{Costo por síntesis} \quad (6.6)$$

$$\text{Costo por síntesis} / \text{gramos obtenidos} = \text{Costo por gramo} \quad (6.7)$$

El consumo de energía eléctrica utilizada para cada uno de los equipos usados para las síntesis de los materiales se calculó considerando las tarifas de la Comisión Federal de Electricidad (CFE) para la demanda de energía en baja tensión a cualquier uso (GDBT), la cual indica un precio en la región de la Ciudad de México de 1.874 MXN /kilo Watt hora (kWh). El estimado utilizado para esta cantidad fue realizado para la ciudad de México región de Valle sur en el mes de febrero del año 2021. En la tabla 6.10 se muestran todos los equipos utilizados para cada nanopartícula, del mismo modo, en las columnas “Potencia” y “Tiempo de operación” contienen las especificaciones eléctricas y el tiempo de uso en cada uno de los procesos utilizados para la síntesis de cada nanomaterial. Para la columna “Consumo” (Ecuación 6.8) es el consumo en final del equipo en kWh, en la columna “Costo por síntesis” (Ecuación 6.9) indica el precio de la electricidad de ese equipo en cada síntesis, y para finalizar el “Costo por gramo” es el precio final que se obtiene por cada gramo sintetizado del nanomaterial (Ecuación 6.10).

$$(\text{Potencia} * \text{Tiempo de operación}) / 1000 = \text{Consumo} \quad (6.8)$$

$$\text{Precio} * \text{Consumo} = \text{Costo por síntesis} \quad (6.9)$$

$$\text{Costo por síntesis} / \text{gramos obtenidos} = \text{Costo por gramo} \quad (6.10)$$

El cálculo de estos costos solo son cálculos a grosso modo, pues la producción a gran escala de estos materiales permite utilizar la misma cantidad de energía para generar cantidades mayores del material, por lo que se considera una aproximación que puede reducirse si se optimizan las horas y la parte operativa de estos equipos.

En cuanto a las emisiones de CO<sub>2</sub> equivalente que se generan por la cantidad de energía que consumieron los equipos eléctricos para la síntesis de los nanomateriales fueron calculadas a través de la calculadora de emisiones para el Registro Nacional de Emisiones (RENE) de la SEMARNAT, el que considera que un factor de emisión de electricidad de 0.454 kg CO<sub>2</sub>/kWh. Hay que entender como el CO<sub>2</sub> equivalente como la medida en tonelada de la huella de carbono, que a su vez es un indicador que pretende reflejar la cantidad de gases de efecto invernadero emitidos por efecto directo o indirecto por un individuo, producto, organismo o evento [236]. En la tabla 6.11 se puede apreciar el consumo de energía final requerida para cada nanopartícula sintetizada, así como, las emisiones de toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente (tCO<sub>2</sub>eq).

**Tabla 6.9.** Precios de síntesis por reactivo de nanopartículas.

Reactivo	Presentación	Precio (MXN)	Material Requerido	Costo por síntesis	Costo por gramo	
<b>TiO<sub>2</sub></b>						
Tetraisopropoxido de titanio 97 %	500 ml	1714	2.5 ml	8.57	<b>\$135.45</b>	
Propanol	1000 ml	1800	50 ml	90		
Ácido nítrico 65 %	1000 ml	3017	1 ml	3.017		
				Total	\$101.59	
<b>ZnO</b>						
Acetato de Zinc dihidratado	500 g	1379	2.2 g	6.0676	<b>\$117.19</b>	
Etanol 96 %	20000 ml	898	53 ml	2.3797		
Etilenglicol	2000 ml	3161	27 ml	42.6735		
polietilenglicol	1000 g	3645	0.5 g	1.8225		
				Total	\$46.88	
<b>CQD</b>						
Ácido ascórbico 98 %	2000 g	5250	5.3 g	13.9125	<b>\$102.66</b>	

Fenilendiamina 98 %	1000 g	2313	2.7 g	6.2451	
Agua destilada	20000 ml	150	50 ml	0.375	
					<u>20.53</u>
<b>TiO<sub>2</sub>/ZnO</b>					
tetraisopropoxido de titanio 97 %	500 ml	1714	2 ml	6.856	
Propanol	1000 ml	1800	50 ml	90	<b>\$259.08</b>
ZnO	1 g	117.19	0.5 g	58.594	
Agua destilada	20000 ml	150	1 ml	0.0075	
					<u>155.45</u>
<b>TiO<sub>2</sub>/CQD</b>					
TiO <sub>2</sub>	1 g	135.449	0.5 g	67.724	
CQD	50 ml	20.532	0.5 ml	0.205	<b>\$140.35</b>
Etanol 96 %	20000 ml	898	50 ml	2.245	
					<u>70.17</u>
<b>ZnO/CQD</b>					
ZnO	1 g	117.189	0.5 g	58.594	
CQD	50 ml	20.532	0.5 ml	0.2056	<b>\$122.09</b>
Etanol 96 %	20000 ml	898	50 ml	2.245	
					<u>61.04</u>
<b>TiO<sub>2</sub>/ZnO/CQD</b>					
TiO <sub>2</sub> /ZnO	1 g	259.084	0.5 g	129.542	
CQD	50 ml	20.532	0.5 ml	0.205326	<b>\$263.99</b>
Etanol 96 %	20000 ml	898	50 ml	2.245	
					<u>131.99</u>

**Tabla 6.10.** Precios de síntesis por consumo energético de los equipos utilizados.

Equipo	Potencia (W)	Tiempo de operación (horas)	Consumo (kWh)	Costo por síntesis	Costo por gramo
<b>TiO<sub>2</sub></b>					
Parrilla (agitación)	850	24	20.4	38.2296	
Horno (secado)	2640	24	63.36	118.73664	<b>\$216.78</b>
Mufla (calcinado)	1500	2	3	5.622	
					<u>162.59</u>
<b>ZnO</b>					

Parrilla (agitación)	850	0.5	0.425	0.79645	
Horno (síntesis)	2640	20	52.8	98.9472	<b>\$400.36</b>
Centrifugadora	550	1	0.55	1.0307	
Horno (secado)	2640	12	31.68	<u>59.36832</u>	
					\$160.14
<b>CQD</b>					
Parilla (agitación)	850	5	4.25	7.9645	
Horno (síntesis)	2640	8	21.12	39.57888	<b>\$238.75</b>
Centrifugadora	550	0.2	0.11	<u>0.20614</u>	
					\$47.75
<b>TiO<sub>2</sub>/ZnO</b>					
Parrilla (agitación)	850	0.5	0.425	0.79645	
Horno (síntesis)	2640	20	52.8	98.9472	
Centrifugadora	550	1	0.55	1.0307	
Horno (secado)	2640	12	31.68	59.36832	<b>\$894.50</b>
Parrilla (agitación)	850	24	20.4	38.2296	
Horno (síntesis)	2640	8	21.12	39.57888	
Centrifugadora	550	1	0.55	1.0307	
Horno (secado)	2640	12	31.68	<u>59.36832</u>	
					\$298.35
<b>TiO<sub>2</sub>/CQD</b>					
Parrilla (agitación)	850	24	20.4	38.2296	
Horno (secado)	2640	24	63.36	118.73664	
Mufla (calcinado)	1500	2	3	5.622	
Parilla (agitación)	850	5	4.25	7.9645	<b>\$634.99</b>
Horno (síntesis)	2640	8	21.12	39.57888	
Centrifugadora	550	0.2	0.11	0.20614	
Parrilla (agitación)	850	30	25.5	47.787	
Horno (secado)	2640	12	31.68	<u>59.36832</u>	
					\$317.49
<b>ZnO/CQD</b>					
Parrilla (agitación)	850	0.5	0.425	0.79645	<b>\$630.10</b>
Horno (síntesis)	2640	20	52.8	98.9472	

Centrifugadora	550	1	0.55	1.0307	
Horno (secado)	2640	12	31.68	59.36832	
Parilla (agitación)	850	5	4.25	7.9645	
Horno (síntesis)	2640	8	21.12	39.57888	
Centrifugadora	550	0.2	0.11	0.20614	
Parrilla (agitación)	850	30	25.5	47.787	
Horno (secado)	2640	12	31.68	59.36832	
				<u>59.36832</u>	
				\$315.05	
<b>TiO<sub>2</sub>/ZnO/CQD</b>					
Parrilla (agitación)	850	24	20.4	38.2296	
Horno (secado)	2640	24	63.36	118.73664	
Mufla (calcinado)	1500	2	3	5.622	
Parrilla (agitación)	850	0.5	0.425	0.79645	
Horno (síntesis)	2640	20	52.8	98.9472	
Centrifugadora	550	1	0.55	1.0307	<b>\$955.27</b>
Horno (secado)	2640	12	31.68	59.36832	
Parilla (agitación)	850	5	4.25	7.9645	
Horno (síntesis)	2640	8	21.12	39.57888	
Centrifugadora	550	0.2	0.11	0.20614	
Parrilla (agitación)	850	30	25.5	47.787	
Horno (secado)	2640	12	31.68	59.36832	
				<u>59.36832</u>	
				\$477.64	

**Tabla 6.11.** Huella de carbono por consumo eléctrico.

Nanomaterial	Consumo eléctrico (kWh)	tCOeq
TiO <sub>2</sub>	86.76	0.030
ZnO	85.455	0.035
CQD	4.36	0.001
TiO <sub>2</sub> /ZnO	159.205	0.065
TiO <sub>2</sub> /CQD	148.3	0.060
ZnO/CQD	146.995	0.060

TiO <sub>2</sub> /ZnO/CQD	176.575	0.070
---------------------------	---------	-------

## 7. Conclusiones

Se realizó la síntesis y la preparación de los diferentes nanomateriales basados en el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y el óxido de zinc (ZnO). Por un lado, se sintetizó el dióxido de titanio sencillo en su fase cristalina de anatasa por medio del método de síntesis sol-gel, el cual fue utilizado como referencia del TiO<sub>2</sub>, posteriormente se sintetizó el ZnO por método de solvotermal, esto para alcanzar un tamaño menor al reportado por otros métodos, posteriormente se realizó la síntesis de los puntos cuánticos de carbono (CQD) por el método hidrotérmico. Finalmente, se prepararon los nanocompuestos de estas 3 nanopartículas principales, para llegar al nanomaterial de interés (TiO<sub>2</sub>/ZnO/CQD). Todos los materiales fueron adecuadamente caracterizados por técnicas analíticas como microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía electrónica de barrido (SEM) para análisis de tamaño y forma de las nanopartículas, EDS para estudiar su composición química elemental, y difracción de rayos x (XRD) para la identificación de fases cristalinas que se encuentran presentes en cada nanomaterial; todos estos estudios demostraron que la creación de cada nanomaterial sintetizado, fue de manera correcta, y con características esperadas en cada caso.

Adicionalmente se llevó a cabo la oxidación del fármaco-contaminante Levofloxacino bajo luz solar y luz UV, variando las concentraciones del catalizador en 0.3 g/L, 0.5 g/L y 0.7 g/L y el pH de la solución a 4, 7 y 10. La mayor degradación de levofloxacina (10 mg/L) se logró en 120 minutos con iluminación luz solar, 0.5 g/L de catalizador y a pH neutro, con un porcentaje de un 78.32 % a una velocidad de  $1.3 \cdot 10^{-2} \text{ (mM} \cdot \text{s}^{-1})$ . Los radicales hidroxilos, los electrones y los huecos fueron las especies predominantemente responsables de la degradación foto catalítica impulsada por la luz solar del compuesto farmacéuticamente activo levofloxacino. Por lo tanto, se determinó que la actividad foto catalítica de los puntos TiO<sub>2</sub>/ZnO/CQD estaba mejorada en comparación con el TiO<sub>2</sub>, el ZnO convencionales y las otras nanopartículas que se prepararon, por consecuencia, se acepta la hipótesis planteada. La actividad foto catalítica mejorada se atribuyó principalmente a la presencia de CQD sobre los nanomateriales al aumentar la capacidad de absorción de luz y la separación eficiente de los portadores de carga foto inducidos. Otros fenómenos como la conversión ascendente de

fluorescencia de los CQD también facilitaron la utilización de la luz visible y del infrarrojo cercano del espectro solar, lo que resultó en la mejora de la foto actividad del material.

Finalmente se desarrolló un análisis de factibilidad ambiental y económica considerando los materiales estudiados y a la propuesta de emplear nanotecnología auxiliada con energía solar para la degradación de contaminantes emergentes. Los criterios económicos fueron evaluados por medio del gasto de la materia prima (reactivos químicos) y el gasto de consumo energético (kWh) en todo el proceso llevado a cabo para la creación de esta nanotecnología. A su vez, se analizó mediante la emisión de gases de efecto invernadero en el consumo total de kWh, obteniendo su huella de carbono de cada proceso de síntesis en este estudio.

Basado en los resultados y análisis obtenidos en esta investigación se logró obtener un viable fotocatalizador activado por luz solar, es decir,  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{CQD}$ , para la degradación fotocatalítica del fármaco levofloxacino en fase acuosa, debido a que este nuevo material es un catalizador más eficiente que otros, como el  $\text{TiO}_2$  en estado puro. El nanomaterial desarrollado se podría utilizar como un catalizador para la degradación no solamente del fármaco levofloxacino, sino para aguas residuales de centros hospitalarios o de salud, con la posibilidad de usarse también para otros contaminantes emergentes de difícil degradación, como pigmentos, pesticidas, retardantes de flama, u otros compuestos aromáticos. A su vez, de que lo convierte en un método sostenible, debido a que posee características como la fácil preparación, el bajo costo de síntesis y la posibilidad de reutilización, debido a su recuperación relativamente fácil, por medio del precipitado del mismo.

## Referencias

1. Geissdoerfer, M., et al., *The Circular Economy—A new sustainability paradigm?* Journal of cleaner production, 2017. **143**: p. 757-768.
2. UNFCCC, *The Paris Agreement. United Nations Framework Convention on Climate Change*. 2015.
3. Poortinga, W., et al., *Climate change perceptions and their individual-level determinants: A cross-European analysis*. Global environmental change, 2019. **55**: p. 25-35.

4. Cavicchioli, R., et al., *Scientists' warning to humanity: microorganisms and climate change*. Nature Reviews Microbiology, 2019. **17**(9): p. 569-586.
5. Münzel, T., et al., *Environmental stressors and cardio-metabolic disease: part I—epidemiologic evidence supporting a role for noise and air pollution and effects of mitigation strategies*. European heart journal, 2017. **38**(8): p. 550-556.
6. Fuks, K.B., et al., *Long-term exposure to ambient air pollution and traffic noise and incident hypertension in seven cohorts of the European study of cohorts for air pollution effects (ESCAPE)*. European heart journal, 2017. **38**(13): p. 983-990.
7. Jung, S.J., J.S. Mehta, and L.J.T.o.s. Tong, *Effects of environment pollution on the ocular surface*. The ocular surface, 2018. **16**(2): p. 198-205.
8. Robertson, M., *Sustainability principles and practice*. Second edition ed. 2017: Taylor & Francis.
9. México, O., *Agenda 2030*. 2017, México: ONU México. Obtenido de <http://www.onu.org.mx/agenda-2030>.
10. Crini, G. and E.J.E.C.L. Lichtfouse, *Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment*. Environmental Chemistry Letters, 2019. **17**(1): p. 145-155.
11. Zhang, M., J. Gu, and Y.J.B.t. Liu, *Engineering feasibility, economic viability and environmental sustainability of energy recovery from nitrous oxide in biological wastewater treatment plant*. Environment international, 2019. **282**: p. 514-519.
12. Bakar, S.N.H.A., et al., *A review of moving-bed biofilm reactor technology for palm oil mill effluent treatment*. Journal of Cleaner Production, 2018. **171**: p. 1532-1545.
13. Damtie, M.M., et al., *Membrane-based technologies for zero liquid discharge and fluoride removal from industrial wastewater*. Chemosphere, 2019. **236**: p. 124288.
14. Rizzi, V., et al., *A "classic" material for capture and detoxification of emergent contaminants for water purification: The case of tetracycline*. Environmental Technology & Innovation, 2020: p. 100812.
15. Menon, N.G., et al., *Review on Occurrence and Toxicity of Pharmaceutical Contamination in Southeast Asia*, in *Emerging Issues in the Water Environment during Anthropocene*. 2020, Springer. p. 63-91.
16. Ibrahim, R.K., et al., *Environmental application of nanotechnology: air, soil, and water*. Environmental Science and Pollution Research, 2016. **23**(14): p. 13754-13788.
17. Wang, H., et al., *Bioelectrochemical system platform for sustainable environmental remediation and energy generation*. Biotechnology Advances, 2015. **33**(3-4): p. 317-334.
18. Maleki, H.J.C.E.J., *Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: A review*. Chemical Engineering Journal, 2016. **300**: p. 98-118.
19. Duan, X., et al., *Nonradical reactions in environmental remediation processes: uncertainty and challenges*. Applied Catalysis B: Environmental, 2018. **224**: p. 973-982.
20. Jin, W., et al., *Electrochemical processes for the environmental remediation of toxic Cr (VI): A review*. Electrochimica Acta, 2016. **191**: p. 1044-1055.
21. Ismadji, S., F.E. Soetaredjo, and A. Ayucitra, *Natural clay minerals as environmental cleaning agents*, in *Clay materials for environmental remediation*. 2015, Springer. p. 5-37.

22. Tiwari, D.J.C.E.J., *Efficient use of hybrid materials in the remediation of aquatic environment contaminated with micro-pollutant diclofenac sodium*. Chemical Engineering Journal, 2015. **263**: p. 364-373.
23. Hassan, S., T.J.I.j.o.e.s. Yasin, and technology, *Role of tailored surface of activated carbon for adsorption of ionic liquids for environmental remediation*. International journal of environmental science and technology, 2015. **12**(8): p. 2711-2722.
24. Hua, S., et al., *Remediation of organochlorine pesticides contaminated lake sediment using activated carbon and carbon nanotubes*. Chemosphere, 2017. **177**: p. 65-76.
25. Fan, D., E.J. Gilbert, and T.J.J.o.e.m. Fox, *Current state of in situ subsurface remediation by activated carbon-based amendments*. Journal of environmental management, 2017. **204**: p. 793-803.
26. Ong, W.L., et al., *Light-induced remediation of environmental pollutants by highly adsorptive activated carbon centered TiO<sub>2</sub> nanoflowers*. Procedia engineering, 2017. **215**: p. 152-162.
27. Wu, L., et al., *Plasmon-induced photoelectrocatalytic activity of Au nanoparticles enhanced TiO<sub>2</sub> nanotube arrays electrodes for environmental remediation*. Applied catalysis B: environmental, 2015. **164**: p. 217-224.
28. Wu, Y., et al., *Environmental remediation of heavy metal ions by novel-nanomaterials: a review*. Environmental pollution, 2019. **246**: p. 608-620.
29. Kroeze, C., et al., *Global modelling of surface water quality: a multi-pollutant approach*. 2016. **23**: p. 35-45.
30. Cheikh, A., et al., *Denitrification of water in packed beds using bacterial biomass immobilized on waste plastics as supports*. 2013. **53**: p. 329-334.
31. Alrumman, S., S. Keshk, and A.J.A.J.o.E.E. El Kott, *Water pollution: source & treatment*. 2016: p. 88-98.
32. Bernal, M.Á., N. Boluda Botella, and D. Prats, *Removal of emerging pollutants in water treatment plants: adsorption of methyl and propylparaben onto powdered activated carbon*. 2019.
33. Sauv e, S. and M.J.C.C.J. Desrosiers, *A review of what is an emerging contaminant*. Chemistry Central Journal, 2014. **8**(1): p. 1-7.
34. Teodosiu, C., et al., *Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: a review on processes and environmental performances assessment*. Journal of Cleaner Production, 2018. **197**: p. 1210-1221.
35. Tobajas, M., C. Belver, and J.J.C.E.J. Rodriguez, *Degradation of emerging pollutants in water under solar irradiation using novel TiO<sub>2</sub>-ZnO/clay nanoarchitectures*. Chemical Engineering Journal, 2017. **309**: p. 596-606.
36. Borrull, J., et al., *Liquid Chromatography tandem Mass Spectrometry determination of 34 priority and emerging pollutants in water from the influent and effluent of a drinking water treatment plant*. Journal of Chromatography A, 2020: p. 461090.
37. Castro-Pastrana, L.I., et al., *Ecofarmacovigilancia en México: perspectivas para su implementación*. Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas, 2015. **46**(3): p. 16-40.
38. Canal, I.G., et al., *Contaminantes emergentes en aguas residuales urbanas y efluentes hospitalarios*. TECNOAGUA, 2018.
39. Alonso, J.M.Q., M.J. Quero-Pastor, and A.A. Merino, *Tratamientos avanzados para la eliminación de fármacos en aguas superficiales*. Revista de Salud Ambiental, 2015. **15**: p. 18-21.

40. Cai, Z., et al., *Application of nanotechnologies for removing pharmaceutically active compounds from water: development and future trends*. Environmental Science: Nano, 2018. **5**(1): p. 27-47.
41. Peña-Álvarez, A. and A. Castillo-Alanís, *Identificación y cuantificación de contaminantes emergentes en aguas residuales por microextracción en fase sólida-cromatografía de gases-espectrometría de masas (MEFS-CG-EM)*. TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas, 2015. **18**(1): p. 29-42.
42. Desbiolles, F., et al., *Occurrence and ecotoxicological assessment of pharmaceuticals: is there a risk for the Mediterranean aquatic environment?* 2018. **639**: p. 1334-1348.
43. Torabi, P., et al., *The frequency of bacterial contamination and diversity of drug resistance patterns in devices and staff of endoscopy and colonoscopy units*. 2017. **31**: p. 104.
44. Martinez-Sena, T., et al., *Determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in water and urine using selective molecular imprinted polymer extraction and liquid chromatography*. Journal of pharmaceutical and biomedical analysis, 2016. **131**: p. 48-53.
45. Bagheri, H., A. Afkhami, and A. Noroozi, *Removal of pharmaceutical compounds from hospital wastewaters using nanomaterials: a review*. Analytical and Bioanalytical Chemistry Research, 2016. **3**(1): p. 1-18.
46. Guitaya, L., et al., *Electrochemical Oxidation as Treatment for Contaminated Wastewaters by Carbamazepine: Process Optimization Through Response Surface Methodology*. Water, Air, & Soil Pollution, 2017. **228**(10): p. 384.
47. Kumirska, J., et al., *Determination of twenty pharmaceutical contaminants in soil using ultrasound-assisted extraction with gas chromatography-mass spectrometric detection*. Chemosphere, 2019. **232**: p. 232-242.
48. Zhou, S., et al., *Optimization of screening-level risk assessment and priority selection of emerging pollutants—The case of pharmaceuticals in European surface waters*. Environment international, 2019. **128**: p. 1-10.
49. Li, F., et al., *Antibiotics in coastal water and sediments of the East China Sea: Distribution, ecological risk assessment and indicators screening*. Marine Pollution Bulletin, 2020. **151**: p. 110810.
50. Ravi, S., Y. Choi, and J.K.J.C.E.J. Choe, *Novel phenyl-phosphate-based porous organic polymers for removal of pharmaceutical contaminants in water*. 2020. **379**: p. 122290.
51. Camiré, A., et al., *Development of electrospun lignin nanofibers for the adsorption of pharmaceutical contaminants in wastewater*. 2020. **27**(4): p. 3560-3573.
52. Gogoi, A., et al., *Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: a review*. 2018. **6**: p. 169-180.
53. *Progress on drinking water, sanitation and hygiene: 2017 update and SDG baselines*. 2017, Geneva: World Health Organization. v + 110 pp.
54. Carvalho, I.T. and L.J.E.I. Santos, *Antibiotics in the aquatic environments: a review of the European scenario*. Environment International, 2016. **94**: p. 736-757.
55. Wang, H., et al., *Antibiotics in drinking water in Shanghai and their contribution to antibiotic exposure of school children*. Environmental science & technology, 2016. **50**(5): p. 2692-2699.

56. Ling, W., et al., *Ozonation of norfloxacin and levofloxacin in water: specific reaction rate constants and defluorination reaction*. Chemosphere, 2018. **195**: p. 252-259.
57. Yu, Y., et al., *Enhanced levofloxacin removal from water using zirconium (IV) loaded corn bracts*. Environmental Science and Pollution Research, 2017. **24**(11): p. 10685-10694.
58. Dewil, R., et al., *New perspectives for advanced oxidation processes*. Journal of environmental management, 2017. **195**: p. 93-99.
59. Boczkaj, G. and A.J.C.E.J. Fernandes, *Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: a review*. Chemical Engineering Journal, 2017. **320**: p. 608-633.
60. Miklos, D.B., et al., *Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review*. Water research, 2018. **139**: p. 118-131.
61. Ike, I.A., et al., *Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes*. Chemical Engineering Journal, 2018. **338**: p. 651-669.
62. Poyatos, J.M., et al., *Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art*. Water, Air, and Soil Pollution, 2010. **205**(1-4): p. 187.
63. Kanakaraju, D., B.D. Glass, and M.J.J.o.e.m. Oelgemöller, *Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review*. Journal of environmental management, 2018. **219**: p. 189-207.
64. Oh, B.-T., et al., *Oxidative degradation of endotoxin by advanced oxidation process (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> & UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)*. Journal of hazardous materials, 2014. **279**: p. 105-110.
65. Lee, M., et al., *Abatement of polychoro-1, 3-butadienes in aqueous solution by ozone, UV photolysis, and advanced oxidation processes (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)*. Environmental science & technology, 2017. **51**(1): p. 497-505.
66. Xu, Y., Z. Lin, and H.J.C.E.J. Zhang, *Mineralization of sucralose by UV-based advanced oxidation processes: UV/PDS versus UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. Chemical Engineering Journal, 2016. **285**: p. 392-401.
67. Song, K., M. Mohseni, and F.J.W.r. Taghipour, *Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection: A review*. Water research, 2016. **94**: p. 341-349.
68. Chaplin, B.P.J.E.S.P. and Impacts, *Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications*. Environmental Science: Processes & Impacts, 2014. **16**(6): p. 1182-1203.
69. Sirés, I., et al., *Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review*. Environmental Science and Pollution Research, 2014. **21**(14): p. 8336-8367.
70. Jiang, B., et al., *Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation*. Chemical Engineering Journal, 2014. **236**: p. 348-368.
71. Borea, L., V. Naddeo, and V. Belgiorno, *Influence of Membrane Flux, Ultrasonic Frequency and Recycle Ratio in the Hybrid Process USAMe*, in *Frontiers in Water-Energy-Nexus—Nature-Based Solutions, Advanced Technologies and Best Practices for Environmental Sustainability*. 2020, Springer. p. 133-135.
72. Hijosa-Valsero, M., R. Molina, and J.M.J.E.t. Bayona, *Assessment of a dielectric barrier discharge plasma reactor at atmospheric pressure for the removal of bisphenol A and tributyltin*. Environmental Technology & Innovation, 2014. **35**(11): p. 1418-1426.

73. Konsolakis, M., et al., *Redox properties and VOC oxidation activity of Cu catalysts supported on Ce<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>δ</sub> mixed oxides*. Journal of hazardous materials, 2013. **261**: p. 512-521.
74. Ebrahiem, E.E., M.N. Al-Maghrabi, and A.R.J.A.J.o.C. Mobarki, *Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology*. Arabian Journal of Chemistry, 2017. **10**: p. S1674-S1679.
75. Pouran, S.R., A.A.A. Raman, and W.M.A.W.J.J.o.C.P. Daud, *Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions*. Journal of Cleaner Production, 2014. **64**: p. 24-35.
76. Amil Usmani, M., et al., *Current trend in the application of nanoparticles for waste water treatment and purification: a review*. Current Organic Synthesis, 2017. **14**(2): p. 206-226.
77. Bhanvase, B., T. Shende, and S.J.E.T.R. Sonawane, *A review on graphene–TiO<sub>2</sub> and doped graphene–TiO<sub>2</sub> nanocomposite photocatalyst for water and wastewater treatment*. Environmental Technology Reviews, 2017. **6**(1): p. 1-14.
78. Pirsahab, M., et al., *Application of carbon dots as efficient catalyst for the green oxidation of phenol: Kinetic study of the degradation and optimization using response surface methodology*. Journal of hazardous materials, 2018. **353**: p. 444-453.
79. Bondarenko, O., et al., *Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells in vitro: a critical review*. Archives of toxicology, 2013. **87**(7): p. 1181-1200.
80. Patil, S.S., et al., *Nanoparticles for environmental clean-up: a review of potential risks and emerging solutions*. Environmental Technology & Innovation, 2016. **5**: p. 10-21.
81. Shatkin, J.A., *Nanotechnology: health and environmental risks*. Second edition ed. 2017: Crc Press.
82. Olvera, R.C., et al., *Review of nanotechnology value chain for water treatment applications in Mexico*. 2017. **3**(1): p. 1-11.
83. Kharisov, B.I., et al., *Iron-containing nanomaterials: synthesis, properties, and environmental applications*. RSC Advances, 2012. **2**(25): p. 9325-9358.
84. Gehrke, I., et al., *Innovations in nanotechnology for water treatment*. 2015. **8**: p. 1.
85. Camboni, M., et al., *A state of play study of the market for so called" next generation" nanomaterials*. European Chemicals Agency, 2019.
86. Lim, S.Y., W. Shen, and Z. Gao, *Carbon quantum dots and their applications*. Chemical Society Reviews, 2015. **44**(1): p. 362-381.
87. Wang, F., et al., *Study on ultrasonic single-step synthesis and optical properties of nitrogen-doped carbon fluorescent quantum dots*. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2015. **23**(9): p. 769-776.
88. Mitra, S., et al., *Room temperature and solvothermal green synthesis of self passivated carbon quantum dots*. RSC Advances, 2013. **3**(10): p. 3189-3193.
89. Perreault, F., A.F. De Faria, and M.J.C.S.R. Elimelech, *Environmental applications of graphene-based nanomaterials*. Chemical Society Reviews, 2015. **44**(16): p. 5861-5896.
90. Dasgupta, A., et al., *Covalent three-dimensional networks of graphene and carbon nanotubes: synthesis and environmental applications*. Nano Today, 2017. **12**: p. 116-135.

91. Zaytseva, O., G.J.C. Neumann, and B.T.i. Agriculture, *Carbon nanomaterials: production, impact on plant development, agricultural and environmental applications*. Chemical and Biological Technologies in Agriculture, 2016. **3**(1): p. 17.
92. Park, S.Y., et al., *Photoluminescent green carbon nanodots from food-waste-derived sources: large-scale synthesis, properties, and biomedical applications*. ACS applied materials & interfaces, 2014. **6**(5): p. 3365-3370.
93. Liu, Y. and S. Han, *A chemiluminescence resonance energy transfer for the determination of indolyl acetic acid using luminescent nitrogen-doped carbon dots as acceptors*. New Journal of Chemistry, 2018. **42**(1): p. 388-394.
94. Tyagi, A., et al., *Green synthesis of carbon quantum dots from lemon peel waste: applications in sensing and photocatalysis*. RSC Advances, 2016. **6**(76): p. 72423-72432.
95. Zhang, R. and W. Chen, *Nitrogen-doped carbon quantum dots: Facile synthesis and application as a "turn-off" fluorescent probe for detection of Hg<sup>2+</sup> ions*. Biosensors and Bioelectronics, 2014. **55**: p. 83-90.
96. Saud, P.S., et al., *Carbon quantum dots anchored TiO<sub>2</sub> nanofibers: Effective photocatalyst for waste water treatment*. Ceramics International, 2015. **41**(9): p. 11953-11959.
97. Yu, X., et al., *Preparation and visible light photocatalytic activity of carbon quantum dots/TiO<sub>2</sub> nanosheet composites*. Carbon, 2014. **68**: p. 718-724.
98. Kazemifard, N., A.A. Ensafi, and B.J.F.c. Rezaei, *Green synthesized carbon dots embedded in silica molecularly imprinted polymers, characterization and application as a rapid and selective fluorimetric sensor for determination of thiabendazole in juices*. Food chemistry, 2020. **310**: p. 125812.
99. Wang, M., et al., *Sensitivity fluorescent switching sensor for Cr (VI) and ascorbic acid detection based on orange peels-derived carbon dots modified with EDTA*. Food Chemistry, 2020: p. 126506.
100. Lv, X., et al., *Preparation of highly crystalline nitrogen-doped carbon dots and their application in sequential fluorescent detection of Fe<sup>3+</sup> and ascorbic acid*. Food Chemistry, 2020: p. 126935.
101. Iravani, S. and R.S.J.E.C.L. Varma, *Green synthesis, biomedical and biotechnological applications of carbon and graphene quantum dots. A review*. Environmental Chemistry Letters, 2020: p. 1-25.
102. Li, Y., et al., *ZnO/carbon quantum dots heterostructure with enhanced photocatalytic properties*. Applied Surface Science, 2013. **279**: p. 367-373.
103. Sharma, S., et al., *N doped ZnO/C-dots nanoflowers as visible light driven photocatalyst for the degradation of malachite green dye in aqueous phase*. Journal of Alloys Compounds, 2017. **699**: p. 323-333.
104. Wang, H., et al., *Nitrogen-doped carbon dots for "green" quantum dot solar cells*. Nanoscale research letters, 2016. **11**(1): p. 1-6.
105. Ye, K.-H., et al., *Carbon quantum dots as a visible light sensitizer to significantly increase the solar water splitting performance of bismuth vanadate photoanodes*. Energy Environmental Science, 2017. **10**(3): p. 772-779.
106. Hu, S., et al., *Tailoring surface charge distribution of carbon dots through heteroatoms for enhanced visible-light photocatalytic activity*. Carbon, 2016. **105**: p. 484-489.

107. Ma, Z., et al., *Bioinspired photoelectric conversion system based on carbon-quantum-dot-doped dye–semiconductor complex*. ACS applied materials interfaces, 2013. **5**(11): p. 5080-5084.
108. Hutton, G.A., et al., *Carbon dots as versatile photosensitizers for solar-driven catalysis with redox enzymes*. Journal of the American Chemical Society, 2016. **138**(51): p. 16722-16730.
109. Barman, M.K., A.J.J.o.P. Patra, and P.C.P. Reviews, *Current status and prospects on chemical structure driven photoluminescence behaviour of carbon dots*. Journal of Photochemistry Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2018. **37**: p. 1-22.
110. Padil, V.V., et al., *Tree gum-based renewable materials: Sustainable applications in nanotechnology, biomedical and environmental fields*. Biotechnology advances, 2018. **36**(7): p. 1984-2016.
111. Pathakoti, K., M. Manubolu, and H.-M. Hwang, *Nanotechnology applications for environmental industry*, in *Handbook of nanomaterials for industrial applications*. 2018, Elsevier. p. 894-907.
112. Oh, E., et al., *Utility of PEGylated dithiolane ligands for direct synthesis of water-soluble Au, Ag, Pt, Pd, Cu and AuPt nanoparticles*. Chemical communications, 2018. **54**(16): p. 1956-1959.
113. Rosbero, T.M.S. and D.H.J.J.o.e.c.e. Camacho, *Green preparation and characterization of tentacle-like silver/copper nanoparticles for catalytic degradation of toxic chlorpyrifos in water*. Journal of environmental chemical engineering, 2017. **5**(3): p. 2524-2532.
114. Guo, Y., et al., *Hydrothermal synthesis of nitrogen and boron doped carbon quantum dots with yellow-green emission for sensing Cr (VI), anti-counterfeiting and cell imaging*. RSC advances, 2017. **7**(76): p. 48386-48393.
115. Haldar, D., D. Dinda, and S.K.J.J.o.M.C.C. Saha, *High selectivity in water soluble MoS<sub>2</sub> quantum dots for sensing nitro explosives*. Journal of Materials Chemistry C, 2016. **4**(26): p. 6321-6326.
116. Zhong, D., et al., *Insights into the synergy effect of anisotropic {001} and {230} facets of BaTiO<sub>3</sub> nanocubes sensitized with CdSe quantum dots for photocatalytic water reduction*. Applied Catalysis B: Environmental, 2018. **227**: p. 1-12.
117. Youssef, Z., et al., *Dye-sensitized nanoparticles for heterogeneous photocatalysis: Cases studies with TiO<sub>2</sub>, ZnO, fullerene and graphene for water purification*. Dyes and Pigments, 2018. **159**: p. 49-71.
118. Kefeni, K.K., et al., *Ferrite nanoparticles: synthesis, characterisation and applications in electronic device*. Materials Science and Engineering, 2017. **215**: p. 37-55.
119. Zhao, X., et al., *An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation*. Water research, 2016. **100**: p. 245-266.
120. Zouzelka, R., et al., *Photocatalytic activity of porous multiwalled carbon nanotube-TiO<sub>2</sub> composite layers for pollutant degradation*. Journal of hazardous materials, 2016. **317**: p. 52-59.
121. Zhao, L., et al., *Advances in the applications of graphene adsorbents: From water treatment to soil remediation*. Reviews in Inorganic Chemistry, 2019. **39**(1): p. 47-76.

122. Zhang, Y., et al., *Effect of multi-wall carbon nanotubes on Cr (VI) reduction by citric acid: Implications for their use in soil remediation*. Environmental Science and Pollution Research, 2018. **25**(24): p. 23791-23798.
123. Mirzaee, E., et al., *Optimization of total petroleum hydrocarbons removal from Mahshahr contaminated soil using magnetite nanoparticle catalyzed Fenton-like oxidation*. Environmental Earth Sciences, 2017. **76**(4): p. 165.
124. Fujiwara, K., K. Okuyama, and S.E.J.E.S.N. Pratsinis, *Metal–support interactions in catalysts for environmental remediation*. Environmental Science: Nano, 2017. **4**(11): p. 2076-2092.
125. Jiang, B., et al., *Mesoporous metallic rhodium nanoparticles*. Nature communications, 2017. **8**(1): p. 1-8.
126. Tuček, J., et al., *Air-stable superparamagnetic metal nanoparticles entrapped in graphene oxide matrix*. Nature communications, 2016. **7**: p. 12879.
127. Mahy, J.G., et al., *Large scale production of photocatalytic TiO<sub>2</sub> coating for volatile organic compound (VOC) air remediation*. AIMS Materials Science, 2018. **5**(5): p. 945.
128. Liu, M., H. Li, and W.J.C.T. Wang, *Defective TiO<sub>2</sub> with oxygen vacancy and nanocluster modification for efficient visible light environment remediation*. Catalysis Today, 2016. **264**: p. 236-242.
129. Bhakta, J.N., et al., *Impact of nanomaterial in environmental remediation and toxicity*. Int J Env Tech Sci, 2016. **2**: p. 38-52.
130. Wang, P., et al., *Characterizing the uptake, accumulation and toxicity of silver sulfide nanoparticles in plants*. Environmental Science: Nano, 2017. **4**(2): p. 448-460.
131. Hu, G. and J.J.C. Cao, *Metal-containing nanoparticles derived from concealed metal deposits: An important source of toxic nanoparticles in aquatic environments*. Chemosphere, 2019. **224**: p. 726-733.
132. Minetto, D., A.V. Ghirardini, and G.J.E.i. Libralato, *Saltwater ecotoxicology of Ag, Au, CuO, TiO<sub>2</sub>, ZnO and C<sub>60</sub> engineered nanoparticles: an overview*. Environment international, 2016. **92**: p. 189-201.
133. Ghaderi, S., B. Ramesh, and A.M.J.J.o.d.t. Seifalian, *Fluorescence nanoparticles “quantum dots” as drug delivery system and their toxicity: a review*. Journal of drug targeting, 2011. **19**(7): p. 475-486.
134. Huang, Y.-W., C.-h. Wu, and R.S.J.M. Aronstam, *Toxicity of transition metal oxide nanoparticles: recent insights from in vitro studies*. Materials, 2010. **3**(10): p. 4842-4859.
135. Hischer, R., et al., *Life cycle assessment of façade coating systems containing manufactured nanomaterials*. Journal of nanoparticle research, 2015. **17**(2): p. 68.
136. Lazareva, A., A.A.J.A.S.C. Keller, and Engineering, *Estimating potential life cycle releases of engineered nanomaterials from wastewater treatment plants*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014. **2**(7): p. 1656-1665.
137. Salieri, B., et al., *Life cycle assessment of manufactured nanomaterials: Where are we?* NanoImpact, 2018. **10**: p. 108-120.
138. Caballero-Guzman, A. and B.J.E.P. Nowack, *A critical review of engineered nanomaterial release data: are current data useful for material flow modeling?* Environmental Pollution, 2016. **213**: p. 502-517.

139. Hansen, S.F.J.W.I.R.N. and Nanobiotechnology, *A global view of regulations affecting nanomaterials*. Nanomedicine and Nanobiotechnology, 2010. **2**(5): p. 441-449.
140. Bhushan, B.J.M.T., *Governance, policy, and legislation of nanotechnology: a perspective*. Microsystem Technologies, 2015. **21**(5): p. 1137-1155.
141. Foladori, G. and É.Z.J.R.l.d.e.s.y.d.o.p. Lau, *La regulación de las nanotecnologías en México*. Revista legislativa de estudios sociales y de opinión pública, 2014. **7**(14): p. 123-146.
142. Foladori, G., et al., *La política pública de nanotecnología en México*. Revista Iberoamericana de Ciencia, Tecnología y Sociedad-CTS, 2017. **12**(34).
143. Prasannan, A. and T. Imae, *One-pot synthesis of fluorescent carbon dots from orange waste peels*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(44): p. 15673-15678.
144. Samanta, H., R. Das, and C.J.A.C.E. Bhattachajee, *Influence of nanoparticles for wastewater treatment-a short review*. Austin Chem Eng, 2016. **3**(3): p. 1036.
145. Al-Mamun, M., et al., *Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO<sub>2</sub> photocatalysis in textile wastewater treatment: a review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019.
146. Qu, X., P.J. Alvarez, and Q.J.W.r. Li, *Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment*. Water research, 2013. **47**(12): p. 3931-3946.
147. Xing, Z., et al., *Recent advances in floating TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts for environmental application*. Applied Catalysis B: Environmental, 2018. **225**: p. 452-467.
148. Butnariu, I.C., et al., *NANOMATERIALS USED IN TREATMENT OF WASTEWATER: A REVIEW*. Annals of the Faculty of Engineering Hunedoara, 2019. **17**(2): p. 175-179.
149. Kumar, A., et al., *Visible-light-driven N-TiO<sub>2</sub>@ SiO<sub>2</sub>@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanophotocatalysts: synthesis, characterization, and photocatalytic degradation of PPCPs*. Journal of hazardous materials, 2017.
150. Yen, Y.-C., et al., *Green synthesis of carbon quantum dots embedded onto titanium dioxide nanowires for enhancing photocurrent*. Royal Society open science, 2017. **4**(5): p. 161051.
151. Menon, N.G., S.S.V. Tatiparti, and S. Mukherji, *Synthesis, characterization and photocatalytic activity evaluation of TiO<sub>2</sub>-ZnO nanocomposites: Elucidating effect of varying Ti: Zn molar ratio*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019. **565**: p. 47-58.
152. Huerta-Aguilar, C.A., et al., *Visible light driven photo-degradation of Congo red by TiO<sub>2</sub>ZnO/Ag: DFT approach on synergetic effect on band gap energy*. Chemosphere, 2018. **213**: p. 481-497.
153. Gnanaprakasam, A., et al., *Characterization of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles and their applications in photocatalytic degradation of azodyes*. Ecotoxicology and environmental safety, 2015. **121**: p. 121-125.
154. Maučec, D., et al., *Titania versus zinc oxide nanoparticles on mesoporous silica supports as photocatalysts for removal of dyes from wastewater at neutral pH*. Catalysis Today, 2018. **310**: p. 32-41.

155. Jo, W.-K., et al., *Cobalt promoted TiO<sub>2</sub>/GO for the photocatalytic degradation of oxytetracycline and Congo Red*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **201**: p. 159-168.
156. Ozturk, B. and G.S.P.J.C.I. Soylu, *Promoting role of transition metal oxide on ZnTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposites for the photocatalytic activity under solar light irradiation*. Ceramics International, 2016. **42**(9): p. 11184-11192.
157. Habib, M.A., et al., *Synthesis and characterization of ZnO-TiO<sub>2</sub> nanocomposites and their application as photocatalysts*. International nano letters, 2013. **3**(1): p. 5.
158. Ge, H., et al., *S-scheme heterojunction TiO<sub>2</sub>/CdS nanocomposite nanofiber as H<sub>2</sub>-production photocatalyst*. ChemCatChem, 2019. **11**(24): p. 6301-6309.
159. Lettieri, S., et al., *Charge carrier processes and optical properties in TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-based heterojunction photocatalysts: A review*. Materials, 2021. **14**(7): p. 1645.
160. Kumar, A., et al., *Recent developments and challenges in practical application of visible-light-driven TiO<sub>2</sub>-based heterojunctions for PPCP degradation: a critical review*. Water research, 2020. **170**: p. 115356.
161. Geng, C., et al., *Carbon quantum dots interfacial modified graphene/silicon Schottky barrier solar cell*. 2020. **835**: p. 155268.
162. Zangeneh, H., et al., *Preparation ultrafine L-Methionine (C, N, S triple doped)-TiO<sub>2</sub>-ZnO nanoparticles and their photocatalytic performance for fouling alleviation in PES nanocomposite membrane*. Composites Part B: Engineering, 2019. **176**: p. 107158.
163. Taghavi, M., et al., *Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/ZnO-supported phosphomolybdic acid nanocomposites*. Journal of Molecular Liquids, 2018. **249**: p. 546-553.
164. Selahle, S.K., P.N.J.T. Nomngongo, and E. Chemistry, *Quantification of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles in wastewater using inductively coupled plasma optical emission spectrometry*. Toxicological & Environmental Chemistry, 2019. **101**(3-6): p. 204-214.
165. Bagbi, Y., et al., *Lead and chromium adsorption from water using L-cysteine functionalized magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles*. Scientific reports, 2017. **7**(1): p. 1-15.
166. Abdelhaleem, A., W. Chu, and X.J.A.C.B.E. Liang, *Diphenamid degradation via sulfite activation under visible LED using Fe (III) impregnated N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. **244**: p. 823-835.
167. Khunphonoi, R. and N.J.C.E.J. Grisdanurak, *Mechanism pathway and kinetics of p-cresol photocatalytic degradation over titania nanorods under UV-visible irradiation*. Chemical Engineering Journal, 2016. **296**: p. 420-427.
168. Shaban, M., A.M. Ashraf, and M.R.J.S.r. Abukhadra, *TiO<sub>2</sub> nanoribbons/carbon nanotubes composite with enhanced photocatalytic activity; fabrication, characterization, and application*. Scientific reports, 2018. **8**(1): p. 1-17.
169. Maki, L.K., et al., *LED-activated immobilized Fe-Ce-N tri-doped TiO<sub>2</sub> nanocatalyst on glass bed for photocatalytic degradation organic dye from aqueous solutions*. Environmental Technology Innovation, 2019. **15**: p. 100411.
170. Zulfiqar, M., et al., *Enhanced photocatalytic activity of Orange II in aqueous solution using solvent-based TiO<sub>2</sub> nanotubes: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies*. Journal of Cleaner Production, 2018. **203**: p. 848-859.

171. Alias, S.S., et al., *Comparison between commercial and synthesised nano flower-like rutile TiO<sub>2</sub> immobilised on green super adsorbent towards dye wastewater treatment*. Journal of Cleaner Production, 2020. **251**: p. 119448.
172. Dong, G., et al., *Hierarchical mesoporous titania nanoshell encapsulated on polyimide nanofiber as flexible, highly reactive, energy saving and recyclable photocatalyst for water purification*. Journal of Cleaner Production, 2020. **253**: p. 120021.
173. Barakat, M., et al., *Design of ternary Ni (OH)<sub>2</sub>/graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of organic, microbial contaminants, and aerobic digestion of dairy wastewater*. Journal of Cleaner Production, 2020. **258**: p. 120588.
174. Fattahi, A., et al., *Photocatalytic degradation using TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposite under UV-LED illumination: Optimization using response surface methodology*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019. **7**(5): p. 103366.
175. Abadikhah, H., et al., *High flux thin film nanocomposite membrane incorporated with functionalized TiO<sub>2</sub>@ reduced graphene oxide nanohybrids for organic solvent nanofiltration*. Chemical Engineering Science, 2019. **204**: p. 99-109.
176. Munikrishnappa, C., et al., *The TiO<sub>2</sub>-graphene oxide-Hemin ternary hybrid composite material as an efficient heterogeneous catalyst for the degradation of organic contaminants*. Journal of Science: Advanced Materials Devices, 2019. **4**(1): p. 80-88.
177. Sarafraz, M., et al., *Enhanced photocatalytic degradation of ciprofloxacin by black Ti<sub>3+</sub>/N-TiO<sub>2</sub> under visible LED light irradiation: Kinetic, energy consumption, degradation pathway, and toxicity assessment*. Process Safety Environmental Protection, 2020.
178. Lai, C., et al., *Synthesis of surface molecular imprinted TiO<sub>2</sub>/graphene photocatalyst and its highly efficient photocatalytic degradation of target pollutant under visible light irradiation*. Applied Surface Science, 2016. **390**: p. 368-376.
179. Brindha, A., T.J.J.o.P. Sivakumar, and P.A. Chemistry, *Visible active N, S co-doped TiO<sub>2</sub>/graphene photocatalysts for the degradation of hazardous dyes*. Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry, 2017. **340**: p. 146-156.
180. Lu, D., et al., *Enhanced photocatalytic degradation of aqueous phenol and Cr (VI) over visible-light-driven TbxOy loaded TiO<sub>2</sub>-oriented nanosheets*. Applied Surface Science, 2017. **399**: p. 167-184.
181. Aljuboury, D.a.d.A., et al., *Evaluating photo-degradation of COD and TOC in petroleum refinery wastewater by using TiO<sub>2</sub>/ZnO photo-catalyst*. Water Science Technology, 2016. **74**(6): p. 1312-1325.
182. Taghavi, M., et al., *Feasibility of applying the LED-UV-induced TiO<sub>2</sub>/ZnO-supported H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> nanoparticles in photocatalytic degradation of aniline*. Environmental monitoring assessment, 2018. **190**(4): p. 188.
183. Çalışkan, Y., et al., *Photocatalytic oxidation of high concentrated dye solutions enhanced by hydrodynamic cavitation in a pilot reactor*. Process Safety Environmental Protection, 2017. **111**: p. 428-438.
184. Nguyen, C.H., et al., *Enhanced removal of various dyes from aqueous solutions by UV and simulated solar photocatalysis over TiO<sub>2</sub>/ZnO/rGO composites*. Separation Purification Technology, 2020. **232**: p. 115962.

185. Pirinejad, L., et al., *Synthesis and application of Fe-N-Cr-TiO<sub>2</sub> nanocatalyst for photocatalytic degradation of Acid Black 1 under LED light irradiation*. Journal of Molecular Liquids, 2019. **279**: p. 232-240.
186. Qu, X., et al., *TiO<sub>2</sub>/BiOI/CQDs: enhanced photocatalytic properties under visible-light irradiation*. 2018. **44**(2): p. 1348-1355.
187. Jonidi-Jafari, A., et al., *Photocatalytic degradation of diazinon with illuminated ZnO–TiO<sub>2</sub> composite*. Journal of the Taiwan institute of chemical engineers, 2015. **50**: p. 100-107.
188. Fenoll, J., et al., *Minimization of methabenzthiazuron residues in leaching water using amended soils and photocatalytic treatment with TiO<sub>2</sub> and ZnO*. Journal of Environmental Sciences, 2014. **26**(4): p. 757-764.
189. Rajamanickam, D. and M.J.A.J.o.C. Shanthi, *Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide–solar process*. Arabian Journal of Chemistry, 2016. **9**: p. S1858-S1868.
190. Hossaini, H., et al., *Oxidation of diazinon in cns-ZnO/LED photocatalytic process: Catalyst preparation, photocatalytic examination, and toxicity bioassay of oxidation by-products*. Separation Purification Technology, 2017. **174**: p. 320-330.
191. Fenoll, J., et al., *Degradation intermediates and reaction pathway of carbofuran in leaching water using TiO<sub>2</sub> and ZnO as photocatalyst under natural sunlight*. Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry, 2013. **251**: p. 33-40.
192. Aulakh, M.K., et al., *Morphological influence of ZnO nanostructures and their Cu loaded composites for effective photodegradation of methyl parathion*. Solid State Sciences, 2020. **99**: p. 106045.
193. Taheri-Ledari, R., et al., *Synergistic photocatalytic effect between green LED light and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO-modified natural pumice: A novel cleaner product for degradation of methylene blue*. Materials Research Bulletin, 2020: p. 110946.
194. Premalatha, N. and L.R.J.J.o.e.m. Miranda, *Surfactant modified ZnO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite for degradation of lambda-cyhalothrin pesticide in visible light: A study of reaction kinetics and intermediates*. Journal of environmental management, 2019. **246**: p. 259-266.
195. Yadav, S., et al., *Photocatalytic degradation of Triclopyr, a persistent pesticide by ZnO/SnO<sub>2</sub> nano-composities*. Materials Today: Proceedings, 2019. **19**: p. 642-645.
196. Hanh, N.T., et al., *Monocrotophos pesticide effectively removed by novel visible light driven Cu doped ZnO photocatalyst*. Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry, 2019. **382**: p. 111923.
197. Ebrahimi, R., et al., *Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution using Mn-doped ZnO/graphene nanocomposite under LED radiation*. Journal of Inorganic Organometallic Polymers Materials, 2020. **30**(3): p. 923-934.
198. Ba-Abbad, M.M., et al., *Photocatalytic degradation of pentachlorophenol using ZnO nanoparticles: study of intermediates and toxicity*. International Journal of Environmental Research, 2017. **11**(4): p. 461-473.
199. Rajeev, B., S. Yesodharan, and E.J.I.J.A.C. Yesodharan, *Sunlight activated ZnO mediated photocatalytic degradation of acetophenone in water*. IOSR J Appl. Chem., 2016: p. 55-70.

200. Dai, K., et al., *Graphene oxide modified ZnO nanorods hybrid with high reusable photocatalytic activity under UV-LED irradiation*. *Materials Chemistry Physics*, 2014. **143**(3): p. 1410-1416.
201. Khan, S.H., B. Pathak, and M.J.N.f.E.E. Fulekar, *Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of chlorpyrifos by novel Fe: ZnO nanocomposite material*. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 2018. **3**(1): p. 13.
202. Bayat, R., et al., *A magnetic ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO/perlite nanocomposite for photocatalytic degradation of organic pollutants under LED visible light irradiation*. *Solid State Sciences*, 2019. **89**: p. 167-171.
203. Omer, K.M., N.N. Mohammad, and S.O.J.C.L. Baban, *Up-conversion fluorescence of phosphorous and nitrogen co-doped carbon quantum dots (CDs) coupled with weak LED light source for full-spectrum driven photocatalytic degradation via ZnO-CDs nanocomposites*. *Catalysis Letters*, 2018. **148**(9): p. 2746-2755.
204. Liu, J., et al., *Nanodiamond-decorated ZnO catalysts with enhanced photocorrosion-resistance for photocatalytic degradation of gaseous toluene*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019. **257**: p. 117880.
205. Chandel, N., et al., *Magnetically separable ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocatalysts supported onto nitrogen doped graphene for photocatalytic degradation of toxic dyes*. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020. **13**(2): p. 4324-4340.
206. Chai, Y.-Y., et al., *Carbon quantum dots/Zn<sup>2+</sup> ions doped-CdS nanowires with enhanced photocatalytic activity for reduction of 4-nitroaniline to p-phenylenediamine*. *Applied Surface Science*, 2018. **450**: p. 1-8.
207. Miao, R., et al., *Mesoporous TiO<sub>2</sub> modified with carbon quantum dots as a high-performance visible light photocatalyst*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016. **189**: p. 26-38.
208. Jiang, R., et al., *Insights into a CQD-SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/BiOCl Z-scheme system for the degradation of benzocaine: Influence factors, intermediate toxicity and photocatalytic mechanism*. *Chemical Engineering Journal*, 2019. **374**: p. 79-90.
209. Mu, Z., et al., *Visible light photocatalytic activity of Cu, N co-doped carbon dots/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nanocomposites for neutral red under green LED radiation*. *Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 2019. **578**: p. 123643.
210. Di, J., et al., *Novel visible-light-driven CQDs/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> hybrid materials with enhanced photocatalytic activity toward organic pollutants degradation and mechanism insight*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015. **168**: p. 51-61.
211. Liu, Y., et al., *Carbon quantum dots-doped CdS microspheres with enhanced photocatalytic performance*. *Journal of alloys compounds*, 2013. **569**: p. 102-110.
212. Sharma, S., et al., *Solar light driven photocatalytic degradation of levofloxacin using TiO<sub>2</sub>/carbon-dot nanocomposites*. *New Journal of Chemistry*, 2018. **42**(9): p. 7445-7456.
213. Li, D., et al., *Synthesis of a carbon dots modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> Z-scheme photocatalyst with superior photocatalytic activity for PPCPs degradation under visible light irradiation*. *Journal of Hazardous Materials*, 2020. **401**: p. 123257.
214. Zhang, B.-T., et al., *Degradation of ibuprofen in the carbon dots/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ carbon sphere pomegranate-like composites activated persulfate system*. *Separation Purification Technology*, 2020: p. 116820.

215. Aggarwal, R., et al., *Bitter apple peel derived photoactive carbon dots for the sunlight induced photocatalytic degradation of crystal violet dye*. Solar Energy, 2020. **197**: p. 326-331.
216. Hu, Q., et al., *Ionic liquid-induced double regulation of carbon quantum dots modified bismuth oxychloride/bismuth oxybromide nanosheets with enhanced visible-light photocatalytic activity*. Journal of colloid interface science, 2018. **519**: p. 263-272.
217. Qu, Z., et al., *Carbon quantum dots/KNbO<sub>3</sub> hybrid composites with enhanced visible-light driven photocatalytic activity toward dye waste-water degradation and hydrogen production*. Molecular Catalysis, 2018. **445**: p. 1-11.
218. Pan, J., et al., *Structure of Z-scheme CdS/CQDs/BiOCl heterojunction with enhanced photocatalytic activity for environmental pollutant elimination*. Applied Surface Science, 2018. **444**: p. 177-186.
219. Chen, J., et al., *Fabrication of a ternary plasmonic photocatalyst CQDs/Ag/Ag<sub>2</sub>O to harness charge flow for photocatalytic elimination of pollutants*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **192**: p. 134-144.
220. Wang, C., et al., *One-pot solvothermal synthesis of carbon dots/Ag nanoparticles/TiO<sub>2</sub> nanocomposites with enhanced photocatalytic performance*. Ceramics International, 2018. **44**(18): p. 22481-22488.
221. Lian, J., et al., *Template-free solvothermal synthesis of ZnO nanoparticles with controllable size and their size-dependent optical properties*. Materials Letters, 2012. **66**(1): p. 318-320.
222. Cai, W., et al., *Full color carbon dots through surface engineering for constructing white light-emitting diodes*. Journal of Materials Chemistry C, 2019. **7**(8): p. 2212-2218.
223. Vlazan, P., et al., *Structural and electrical properties of TiO<sub>2</sub>/ZnO core-shell nanoparticles synthesized by hydrothermal method*. Materials Characterization, 2015. **101**: p. 153-158.
224. Safardoust-Hojaghan, H., et al., *Performance improvement of dye sensitized solar cells based on cadmium sulfide/S, N co doped carbon dots nanocomposites*. Journal of Molecular Liquids, 2020. **301**: p. 112413.
225. Babu, L.K. and Y.V.R. Reddy, *A Novel Thermal Decomposition Approach for the Synthesis and Properties of Superparamagnetic Nanocrystalline NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Its Antibacterial, Electrocatalytic Properties*. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2020. **33**(4): p. 1013-1021.
226. Gulen, B., et al., *UV-A light irradiated photocatalytic performance of hydrothermally obtained W doped BaZrO<sub>3</sub> catalyst against the degradation of levofloxacin and tetracycline antibiotic*. Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry, 2021. **404**: p. 112869.
227. Hu, Z., M. Ge, and C.J.C. Guo, *Efficient removal of levofloxacin from different water matrices via simultaneous adsorption and photocatalysis using a magnetic Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/rGO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst*. Chemosphere, 2021. **268**: p. 128834.
228. Arya, M., et al., *Hydrothermal synthesis of rGO-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterostructure for the photocatalytic degradation of levofloxacin*. Optical Materials, 2020. **107**: p. 110126.
229. Li, S., et al., *Fabrication of highly active Z-scheme Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Ag-Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1 1 0) photocatalyst photocatalyst for visible light photocatalytic degradation of*

- levofloxacin with simultaneous hydrogen production*. Chemical Engineering Journal, 2020. **382**: p. 122394.
230. Goulart, L.A., et al., *Photocatalytic performance of Ti/MMO/ZnO at degradation of levofloxacin: Effect of pH and chloride anions*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021. **880**: p. 114894.
231. Lin, X., et al., *Hydrothermally regulating phase composition of TiO<sub>2</sub> nanocrystals toward high photocatalytic activity*. Journal of Alloys Compounds, 2021. **850**: p. 156653.
232. Wen, X.-J., et al., *Photocatalytic degradation of levofloxacin by ternary Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>/AgBr photocatalyst under visible-light irradiation: Degradation pathways, mineralization ability, and an accelerated interfacial charge transfer process study*. Journal of catalysis, 2018. **358**: p. 211-223.
233. Gupta, G., et al., *Photocatalytic degradation of levofloxacin in aqueous phase using Ag/AgBr/BiOBr microplates under visible light*. Materials Research Bulletin, 2017. **88**: p. 148-155.
234. Zhong, X., et al., *Enhanced photocatalytic degradation of levofloxacin by Fe-doped BiOCl nanosheets under LED light irradiation*. Chemical Engineering Journal, 2020. **383**: p. 123148.
235. Kaur, A. and S.K.J.C.e.j. Kansal, *Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanocuboids: an efficient visible light active photocatalyst for the degradation of levofloxacin drug in aqueous phase*. Chemical engineering journal, 2016. **302**: p. 194-203.
236. Mundial, B.J.R.d.d.m., *Desarrollo y cambio climático*. Reporte de desarrollo mundial, 2010.