



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE AGUASCALIENTES**

**CENTRO DE CIENCIAS BÁSICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

TESIS

**EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTO-CATALÍTICA Y TOXICOLÓGICA DE
MATERIALES NANO-ESTRUCTURADOS DE DIÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON
COBRE**

PRESENTA

Lic. A. Q. B. GLADIS PEDROZA HERRERA

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS ÁREA TOXICOLOGÍA

COTUTORAS

DRA. ILIANA E. MEDINA RAMÍREZ

DRA. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA

ASESOR

DR. JUAN ANTONIO LOZANO ÁLVAREZ

AGUASCALIENTES, AGUASCALIENTES A NOVIEMBRE DE 2016



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE AGUASCALIENTES

M EN C JOSÉ DE JESÚS RUIZ GALLEGOS
DECANO DEL CENTRO DE CIENCIAS BÁSICAS
P R E S E N T E

Por medio del presente como Cotutor designado del estudiante **GLADIS PEDROZA HERRERA** con ID 107375 quien realizó la tesis titulada: **EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTO-CATALÍTICA Y TOXICOLÓGICA DE MATERIALES NANO-ESTRUCTURADOS DE DIÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON COBRE**, y con fundamento en el Artículo 175, Apartado II del Reglamento General de Docencia, me permito emitir el **VOTO APROBATORIO**, para que ella pueda proceder a imprimirla, y así como continuar con el procedimiento administrativo para la obtención del grado.

Pongo lo anterior a su digna consideración y sin otro particular por el momento, me permito enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE

"Se Lumen Proferre"

Aguascalientes, Ags., a 4 de octubre de 2016.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'IEM'.

Dra. Iliana Ernestina Medina Ramírez
Cotutor de tesis

c.c.p.- Gladis Pedroza Herrera
c.c.p.- Dr. Juan Jáuregui Rincón - Secretaria de Investigación y Posgrado
c.c.p.- Consejero Académico Dr. Martín Gerardo Rodríguez -Área terminal Toxicología
c.c.p.- Dr. Eugenio Pérez Molphe Balch - Secretario Técnico



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES / DPTO. MATERIALES DE BAJA DIMENSIONALIDAD

M EN C JOSÉ DE JESÚS RUIZ GALLEGOS
DECANO DEL CENTRO DE CIENCIAS BÁSICAS
P R E S E N T E

Por medio del presente como Cotutor designado del estudiante **GLADIS PEDROZA HERRERA** con ID 107375 quien realizó la tesis titulada: **EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTO-CATALÍTICA Y TOXICOLÓGICA DE MATERIALES NANO-ESTRUCTURADOS DE DIÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON COBRE**, y con fundamento en el Artículo 175, Apartado II del Reglamento General de Docencia, me permito emitir el **VOTO APROBATORIO**, para que ella pueda proceder a imprimirla, y así como continuar con el procedimiento administrativo para la obtención del grado.

Pongo lo anterior a su digna consideración y sin otro particular por el momento, me permito enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE
Ciudad de México, a 4 de octubre de 2016.

Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada
Cotutor de tesis

c.c.p.- Gladis Pedroza Herrera
c.c.p.- Dr. Juan Jáuregui Rincón - Secretaría de Investigación y Posgrado
c.c.p.- Consejero Académico Dr. Martín Gerardo Rodríguez - Área terminal Toxicología
c.c.p.- Dr. Eugenio Pérez Molphe Balch - Secretario Técnico



M EN C JOSÉ DE JESÚS RUIZ GALLEGOS
DECANO DEL CENTRO DE CIENCIAS BÁSICAS
P R E S E N T E

Por medio del presente como Asesor designado del estudiante **GLADIS PEDROZA HERRERA** con ID 107375 quien realizó la tesis titulada: **EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTO-CATALÍTICA Y TOXICOLÓGICA DE MATERIALES NANO-ESTRUCTURADOS DE DIÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON COBRE**, y con fundamento en el Artículo 175, Apartado II del Reglamento General de Docencia, me permito emitir el **VOTO APROBATORIO**, para que ella pueda proceder a imprimirla, y así como continuar con el procedimiento administrativo para la obtención del grado.

Pongo lo anterior a su digna consideración y sin otro particular por el momento, me permito enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE

"Se Lumen Proferre"

Aguascalientes, Ags., a 4 de octubre de 2016.



Dr. Juan Antonio Lozano Álvarez
Asesor de tesis

c.c.p. - Gladis Pedroza Herrera
c.c.p. - Dr. Juan Jáuregui Rincón - Secretaría de Investigación y Posgrado
c.c.p. - Consejero Académico Dr. Martín Gerardo Rodríguez - Área terminal Toxicología
c.c.p. - Dr. Eugenio Pérez Molphe Balch - Secretario Técnico



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE AGUASCALIENTES

CENTRO DE CIENCIAS BÁSICAS

GLADIS PEDROZA HERRERA
MAESTRÍA EN CIENCIAS ÁREA TOXICOLOGÍA
PRESENTE.

Estimada alumna:

Por medio de este conducto me permito comunicar a Usted que habiendo recibido los votos aprobatorios de los revisores de su trabajo de tesis y/o caso práctico titulado: **"Evaluación de la actividad foto-catalítica y toxicológica de materiales nano-estructurados de dióxido de titanio dopado con cobre"**, hago de su conocimiento que puede imprimir dicho documento y continuar con los trámites para la presentación de su examen de grado.

Sin otro particular me permito saludarle muy afectuosamente.

ATENTAMENTE

Aguascalientes, Ags., a 05 de octubre de 2016

"Se lumen proferre"

EL DECANO

M. en C. JOSÉ DE JESÚS RUIZ GALLEGOS



Agradecimientos

Agradezco a CONACYT por el apoyo económico brindado en la realización de este proyecto.

A la Doctora Sandra, gracias por todo su apoyo y observaciones realizadas, al Doctor Juan Antonio por toda la ayuda y tiempo que me dedicó y de manera muy especial a la Doctora Iliana porque siempre ha creído y confiado en mí, además de ser una excelente persona y un ejemplo a seguir.

También quiero agradecer a los que contribuyeron en la realización de este trabajo, a Héctor Araiza ya que siempre fue un gran apoyo, además de facilitarme su ayuda técnica, a Ernesto Yáñez por su apoyo y amistad brindada, al Laboratorio Nacional de la Universidad Autónoma de Aguascalientes y al Laboratorio de Microscopía Electrónica del Laboratorio Nacional de la Universidad de Guanajuato por sus contribuciones. A Rocío por su apoyo técnico.

A mi mamá, mi papá, mis hermanos Jimmy, Hilda, Lali, Rebeca y Carlos, además de todos mis sobrinitos latosos, Ale, Sandy, Valeria, Josué, Fernanda, Chuy, Ixchel y Carlitos porque siempre me han apoyado les doy las gracias.

A mis amigos de la maestría y laboratorio que hacían que el trabajo fuera más ligero Víctor, Cristal, Jorge, Marlene, Cristy, Diana, Jorge Luis, Cinthia y Vicente. A mis amigos de la vida que siempre han estado conmigo Axel, Cinthia, Edna, Laura, Maricruz, Noé, Ovalle y Rosa.

A una grandiosa persona, Sergio <3 .

1. Índice General

2. Índice de tablas9

3. Índice de gráficas 12

4. Índice de figuras 15

5. Acrónimos 17

6. Resumen..... 19

7. Abstract.....21

8. Introducción..... 23

 8.1 Agua..... 23

 8.1.1 Crisis mundial del agua 24

 8.2 Tratamiento de aguas residuales 25

 8.3 Demanda Química de Oxígeno (DQO)..... 28

 8.4 Procesos de oxidación avanzada 28

 8.4.1 Proceso de generación de radicales hidroxilo 29

 8.4.2 Fotólisis 30

 8.4.3 Foto-Fenton..... 30

 8.4.4 Electro-Fenton..... 31

 8.4.5 Procesos basados en la ozonización..... 31

 8.4.6 Fotocatálisis heterogénea 32

 8.5 Contaminación por fármacos y productos de cuidado personal..... 34

 8.6 Diclofenaco 37

 8.6.1 Farmacocinética 38

 8.6.2 Farmacodinamia..... 38

 8.7 Colorantes..... 38

8.7.1 Azul de metileno.....	39
8.7.2 Naranja de metilo	40
8.8 Nanomateriales	41
8.8.1 Aplicación de nano-materiales en tratamiento de agua	43
8.8.2 Clasificación de nanomateriales	48
8.8.3 Métodos de fabricación de nanomateriales	48
8.8.4 Métodos de síntesis de nanomateriales	49
8.9 Materiales semiconductores.....	52
8.9.1 Estructuras de bandas.....	52
8.9.2 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos	53
8.9.3 Semiconductores para la fotocatalisis	54
8.10 Dióxido de titanio.....	54
8.11 Cobre	56
8.12 Dióxido de titanio dopado con cobre (TiO ₂ -Cu).....	57
8.13 Nanocompositos.....	57
8.14 Caracterización de nano-estructuras	58
8.15 Nanotoxicología.....	61
8.15.1 Propiedades hemolíticas de materiales	62
8.16 Espectrofotometría de absorción atómica.....	62
9. Antecedentes	64
10. Justificación.....	69
11. Hipótesis	70
12. Objetivos	70
13. Metodología	71

13.1 Síntesis de nano-materiales de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ por método sol-gel asistida con microondas con aditamento de presión*.....	71
13.2 Síntesis de nanocompositos.....	72
13.3 Fotocatálisis de colorantes empleando TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 o 2% nano-estructurado bajo luz visible	72
13.4 Fotocatálisis de diclofenaco empleando TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 o 2% nano-estructurado bajo luz visible	75
13.5 Fotocatálisis de diclofenaco empleando Cu@TiO_2	76
13.6 Fotocatálisis de efluentes de planta de tratamiento	77
13.7 Evaluación de la actividad microbicida del $\text{TiO}_2\text{-Cu}^2$ frente a <i>Escherichia coli</i> y <i>Staphylococcus aureus</i>	79
13.8 Prueba in vitro de toxicidad en eritrocitos humanos.....	80
13.9 Determinación de iones cobre en solución.	82
14. Resultados	83
14.1 Síntesis de nano-materiales de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 o 2% por método sol-gel asistida con microondas con aditamento de presión.	83
14.2 Síntesis de nanocompositos de Cu@TiO_2 5% (TiO_2 Sigma o sintetizado en el laboratorio).....	83
14.3 Caracterización del nano-material de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1. 1.5 y 2% por medio de Microscopia de barrido electrónico (SEM).	84
14.4 Caracterización del nano-material de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1. 1.5 y 2% por medio de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	86
14.5 Caracterización del nano-material de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2% por difracción de rayos X (DRX).	87
14.6 Caracterización del nano-material de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2% por Raman	89
14.7 Caracterización del nano-material de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2% por espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa	90
14.8 Fotocatálisis de azul de metileno 20 ppm con TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$	91
14.9 Fotocatálisis de naranja de metilo 20 ppm con TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$	97

14.10 Fotocatálisis de diclofenaco 20 ppm con TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$	103
14.11 Fotocatálisis de diclofenaco 20 ppm con Cu@TiO_2 5%	107
14.12 Fotocatálisis de efluentes de planta de tratamiento	112
14.13 Fotocatálisis y desinfección de efluentes de planta de tratamiento.....	113
14.14 Aislamiento de bacterias del efluente de planta de tratamiento	117
14.15 Evaluación de la actividad microbica del $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ frente a <i>Escherichia coli</i> y <i>Staphylococcus aureus</i>	118
14.16 Prueba in vitro de toxicidad en eritrocitos humanos.....	125
14.17 Determinación de iones cobre en solución	128
15. Discusión.....	130
16. Conclusión	146
17. Glosario.....	147
18. Bibliografía	150
19. Anexo A.....	169

2. Indice de tablas

Tabla 1. Volumen de recursos hídricos	24
Tabla 2. Distribución del agua en Aguascalientes en los últimos años. (Comisión Nacional del Agua, 2010, 2011, 2013, 2014, 2015).....	25
Tabla 3. PPCPs y efectos adversos.	37
Tabla 4. Aplicaciones actuales y potenciales para el tratamiento de aguas.....	47
Tabla 5. Caracterización de nano-materiales.	61
Tabla 6. Clasificación de hemólisis según ASTM-756-08.	62
Tabla 7. Preparación de muestras en prueba in vitro de toxicidad usando eritrocitos humanos (NPs: nanopartículas de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 o 2%).	81
Tabla 8. Porcentajes de elementos contenidos en TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2%......	86
Tabla 9. Tamaño del cristalito de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2%.....	88
Tabla 10. Valores de E_g para TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2%.	90
Tabla 11. Fotocatálisis de azul de metileno con TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2% con H_2O_2 bajo luz visible.	93
Tabla 12. Fotocatálisis de azul de metileno con TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2% bajo luz visible.....	93
Tabla 13. Fotocatálisis de azul de metileno con TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2% con H_2O_2 bajo luz UV.	94
Tabla 14. Fotocatálisis de azul de metileno con TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2% bajo luz UV..	95
Tabla 15. Oxidación de azul de metileno con H_2O_2	96
Tabla 16. Fotocatálisis de naranja de metilo empelando TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1%, 1.5 y 2% con H_2O_2 bajo luz visible.	99

Tabla 17. Fotocatálisis de naranja de metilo empelando TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1%, 1.5 y 2% bajo luz visible. 100

Tabla 18. Fotocatálisis de naranja de metilo con TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2% con H_2O_2 bajo luz UV. 100

Tabla 19. Fotocatálisis de naranja de metilo con TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2% bajo luz UV. 101

Tabla 20. Oxidación de naranja de metilo con H_2O_2 102

Tabla 21. Fotocatálisis de diclofenaco usando TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1%, 1.5 y 2% bajo luz visible. 104

Tabla 22. Fotocatálisis de diclofenaco usando TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2% bajo luz UV. 105

Tabla 23. Fotólisis de diclofenaco bajo luz visible y luz UV. 106

Tabla 24. Fotocatálisis de diclofenaco usando TiO_2 , Cu@TiO_2 5% (Lab) y Cu@TiO_2 5% (Comercial) bajo luz visible. 108

Tabla 25. Fotocatálisis de diclofenaco usando TiO_2 , Cu@TiO_2 5% (Lab) y Cu@TiO_2 5% (Comercial) bajo luz UV. 109

Tabla 26. Fotocatálisis de diclofenaco usando TiO_2 (Lab), TiO_2 (Comercial), Cu@TiO_2 5% (Lab) y Cu@TiO_2 5% (Comercial) con H_2O_2 bajo luz visible. 110

Tabla 27. Fotocatálisis de diclofenaco usando TiO_2 (Lab), TiO_2 (Comercial), Cu@TiO_2 5% (Lab) y Cu@TiO_2 5% (Comercial) con H_2O_2 bajo luz UV. 111

Tabla 28. Disminución en porcentaje de DQO de agua del efluente después de la fotocatálisis con $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1% respecto al efluente sin fotocatálisis. 112

Tabla 29. Disminución en porcentaje de DQO y en la cuenta bacteriana del efluente después de la fotocatálisis con H_2O_2 , TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2% con H_2O_2 114

Tabla 30. Disminución en porcentaje de DQO y en la cuenta bacteriana del efluente después de la fotocatálisis con TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2% sin H_2O_2 116

Tabla 31. Bacterias Gram negativas aisladas del efluente. 118

Tabla 32. Bacterias Gram positivas aisladas del efluente..... 118

Tabla 33. Antibiograma de la bacteria *E. coli* y *S. aureus*..... 119

Tabla 34. Evaluación de la actividad microbicida de TiO_2-Cu^{+2} frente a *E. coli* 119

Tabla 35. Evaluación de la actividad microbicida de TiO_2-Cu^{+2} frente *S. aureus*. 122

Tabla 36. Porcentaje de hemólisis en sangre total y eritrocitos lavados con TiO_2-Cu^{+2} 1% a 37°C por 5 horas. 126

Tabla 37. Porcentaje de hemólisis en sangre total y eritrocitos lavados con TiO_2-Cu^{+2} 1.5% a 37°C por 5 horas. 127

Tabla 38. Porcentaje de hemólisis en sangre total y eritrocitos lavados con TiO_2-Cu^{+2} 2% a 37°C por 5 horas. 127

Tabla 39. Determinación de una concentración conocida de cobre teórica y práctica por espectrofotometría de absorción atómica..... 128

Tabla 40. Concentración de iones cobre en solución. 129

3. Índice de gráficas

Gráfica 1. Curva patrón y ecuación de la recta del azul de metileno a pH=6.1.	92
Gráfica 2. Fotocatálisis de azul de metileno con TiO ₂ , TiO ₂ -Cu ⁺² 1, 1.5 y 2% con H ₂ O ₂ bajo luz visible.	93
Gráfica 3. Fotocatálisis de azul de metileno con TiO ₂ , TiO ₂ -Cu ⁺² 1, 1.5 y 2% bajo luz visible.	94
Gráfica 4. Fotocatálisis de azul de metileno con TiO ₂ , TiO ₂ -Cu ⁺² 1, 1.5 y 2% con H ₂ O ₂ bajo luz UV.	95
Gráfica 5. Fotocatálisis de azul de metileno con TiO ₂ , TiO ₂ -Cu ⁺² 1, 1.5 y 2% bajo luz UV.	96
Gráfica 6. Oxidación de azul de metileno con H ₂ O ₂	97
Gráfica 7. Curva patrón y ecuación de la recta de naranja de metilo a pH 6.9.	98
Gráfica 8. Fotocatálisis de naranja de metilo empleando TiO ₂ , TiO ₂ -Cu ⁺² 1, 1.5 y 2% con H ₂ O ₂ bajo luz visible.	99
Gráfica 9. Fotocatálisis de naranja de metilo empleando TiO ₂ , TiO ₂ -Cu ⁺² 1%, 1.5 y 2% bajo luz visible.	100
Gráfica 10. Fotocatálisis de naranja de metilo con TiO ₂ , TiO ₂ -Cu ⁺² 1, 1.5 y 2% con H ₂ O ₂ bajo luz UV.	101
Gráfica 11. Fotocatálisis de naranja de metilo con TiO ₂ , TiO ₂ -Cu ⁺² 1, 1.5 y 2% bajo luz UV.	102
Gráfica 12. Oxidación de naranja de metilo con H ₂ O ₂	103
Gráfica 13. Curva patrón de diclofenaco y ecuación de la recta a pH=7.	104
Gráfica 14. Fotocatálisis de diclofenaco usando TiO ₂ , TiO ₂ -Cu ⁺² 1%, 1.5 y 2% bajo luz visible.	105

Gráfica 15. Fotocatálisis de diclofenaco usando TiO_2 , TiO_2 - Cu^{+2} 1%, 1.5 y 2% bajo luz UV..... 106

Gráfica 16. Fotólisis de diclofenaco bajo luz visible y luz UV..... 107

Gráfica 17. Fotocatálisis de diclofenaco usando TiO_2 , Cu@TiO_2 5% (Lab) y Cu@TiO_2 5% (Comercial) bajo luz visible..... 108

Gráfica 18. Fotocatálisis de diclofenaco usando TiO_2 , Cu@TiO_2 5% (Lab) y Cu@TiO_2 5% (Comercial) bajo luz UV..... 109

Gráfica 19. Fotocatálisis de diclofenaco usando TiO_2 (Lab), TiO_2 (Comercial), Cu@TiO_2 5% (Lab) y Cu@TiO_2 5% (Comercial) con H_2O_2 bajo luz visible. 110

Gráfica 20. Fotocatálisis de diclofenaco usando TiO_2 (Lab), TiO_2 (Comercial), Cu@TiO_2 5% (Lab) y Cu@TiO_2 5% (Comercial) con H_2O_2 bajo luz UV..... 111

Gráfica 21. Disminución en porcentaje de DQO de agua del efluente después de la fotocatálisis con TiO_2 - Cu^{+2} 1% respecto al efluente sin fotocatálisis según los diferentes valores de pH..... 113

Gráfica 22. Disminución en porcentaje de DQO y en la cuenta bacteriana del efluente después de la fotocatálisis con H_2O_2 , TiO_2 , TiO_2 - Cu^{+2} 1, 1.5 y 2% con H_2O_2 114

Gráfica 23. Disminución en porcentaje de DQO del efluente después de la fotocatálisis con TiO_2 , TiO_2 - Cu^{+2} 1, 1.5 y 2% sin H_2O_2 116

Gráfica 24. Evaluación de la actividad microbicida de TiO_2 - Cu^{+2} 1% frente a *E. coli*. 120

Gráfica 25. Evaluación de la actividad microbicida de TiO_2 - Cu^{+2} 1.5% frente a *E. coli*. ... 120

Gráfica 26. Evaluación de la actividad microbicida de TiO_2 - Cu^{+2} 2% frente a *E. coli*. 121

Gráfica 27. Evaluación de la actividad microbicida de TiO_2 - Cu^{+2} 1% frente *S. aureus*. ... 123

Gráfica 28. Evaluación de la actividad microbicida de TiO_2 - Cu^{+2} 1.5% frente *S. aureus*. 123

Gráfica 29. Evaluación de la actividad microbicida de TiO_2 - Cu^{+2} 2% frente *S. aureus*.... 124

Gráfica 30. Porcentaje de hemólisis en sangre total y eritrocitos lavados con $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1% a 37°C por 5 horas. 126

Gráfica 31. Porcentaje de hemólisis en sangre total y eritrocitos lavados con $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1.5% a 37°C por 5 horas. (ST: Sangre total y E.L.: eritrocitos lavados). 127

Gráfica 32. Porcentaje de hemólisis en sangre total y eritrocitos lavados con $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 2% a 37°C por 5 horas. (ST: Sangre total y E.L.: eritrocitos lavados). 128



4. Índice de figuras

Figura 1. Usos del agua en México	23
Figura 2. Tratamiento de aguas residuales.	26
Figura 3. Proceso fotocatalítico.	33
Figura 4. Estructura química del diclofenaco.	37
Figura 5. Estructura química del azul de metileno.	39
Figura 6. Estructura química del naranja de metilo.	40
Figura 7. Escala nanométrica. (Imagen tomada de Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 2013).	41
Figura 8. Copa de Licurgo.	42
Figura 9. Clasificación de los materiales según sus dimensiones (Imagen modificada de Peponi y col, 2014).	48
Figura 10. Vías de síntesis de nano-materiales.	49
Figura 11. Diferencia de ancho de banda prohibida de materiales conductores, semiconductores y aislantes.	53
Figura 12. Tipos de estructuras cristalinas del TiO_2 (Imagen tomada de Zhang y Banfield, 2014).	56
Figura 13. Síntesis sol-gel de TiO_2 , TiO_2-Cu^{+2} 1, 1.5 y 2%.	83
Figura 14. Suspensión posterior al tratamiento con microondas.	83
Figura 15. Nano-polvos de TiO_2 , TiO_2-Cu^{+2} 1, 1.5 y 2%.	83
Figura 16. Solución de nanocompositos de $Cu@TiO_2$ 5%.	83
Figura 17. Nanocompositos de $Cu@TiO_2$ 5%.	83

Figura 18. Micrografías SEM a) TiO₂, b) TiO₂-Cu⁺² 1%, c) TiO₂-Cu⁺² 1.5% y d) TiO₂-Cu⁺² 2%..... 84

Figura 19. Mapeo elemental con presencia de titanio en color rojo, oxígeno en verde y azul el cobre y EDS de a) TiO₂, b) TiO₂-Cu⁺² 1%, c) TiO₂-Cu⁺² 1.5% y d) TiO₂-Cu⁺² 2% .. 85

Figura 20. Imágenes 3D de AFM de la topografía de TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2%..... 87

Figura 21. Difractogramas de TiO₂ y TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2%..... 88

Figura 22. Espectros Raman deTiO₂-Cu⁺²..... 89

Figura 23. Espectro Raman de TiO₂ fase anatasa (Hardcastle, 2011)..... 90

Figura 24. Representación gráfica de la ecuación de Kubelka Munk (F(R) hv)^{0.5} vs Energía para el cálculo de Eg de los materiales de TiO₂, TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2%..... 91

Figura 25. Fotocatálisis de azul de metileno 20 ppm..... 92

Figura 26. Fotocatálisis de naranja de metilo 20 ppm..... 98

Figura 27. Muestras de agua del efluente antes y después del tratamiento con fotocatálisis. 112

Figura 28. Desinfección del efluente con a) TiO₂, b) TiO₂-Cu⁺² 1%, c) TiO₂-Cu⁺² 1.5%, d) TiO₂-Cu⁺² 2% y e) H₂O₂ respecto al efluente sin fotocatálisis a las 5 y 7 horas con H₂O₂. 115

Figura 29. Desinfección del efluente con a) TiO₂, b) TiO₂-Cu⁺² 1, c) TiO₂-Cu⁺² 1.5% y d) TiO₂-Cu⁺² 2% respecto al efluente sin fotocatálisis a las 5 y 7 horas sin H₂O₂..... 117

Figura 30. Evaluación de la actividad microbicida de TiO₂-Cu⁺² frente a *E. coli*..... 122

Figura 31. Evaluación de la actividad microbicida de TiO₂-Cu⁺² frente a *S. aureus*. 125

5. Acrónimos

ADN	ácido desoxirribonucleico
AFM	Microscopio de Fuerza Atómica
AINE	Antiinflamatorio no esteroideo
ASTM	Sociedad Americana de Prueba de Materiales
ATP	Trifosfato de Adenosina
COX	Ciclooxigenasas
DQO	Demanda Química de Oxígeno
Eg	Energía de banda prohibida
FDA	Administración de alimentos y medicamentos
FSH	Hormona Foliculoestimulante
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
LH	Hormona Luteinizante
LIA	Agar de hierro lisina
MIO	Movilidad Inol Ornitina
NMs	Nanomateriales
NPs	Nanopartículas
OH [·]	Radicales hidroxilo
P25	Dióxido de titanio Degussa P25
PBS	Buffer de fosfatos
PCPs	Fármacos y productos de Higiene Personal
PG	Prostaglandinas
pH	Potencial de hidrogeniones
POAs	Procesos de Oxidación Avanzada
PPCPs	Productos Farmacéuticos y de Cuidado Personal
R [·]	Radicales orgánicos
ROS	Especies Reactivas de Oxígeno
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
SSF	Solución Salina Fisiológica
TEM	Microscopia Electrónica de Transmisión
TSI	Agar hierro triple azúcar
UFC	Unidad Formadora de Colonias

UV	Ultravioleta
UVA	Ultravioleta A
UVB	Ultravioleta B
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
XRD	Difracción de rayos X



6. Resumen

Uno de los problemas que afectan al mundo es la crisis del recurso agua ya sea por el crecimiento demográfico, cambio climático global y el deterioro en su calidad. Asimismo debido a la actividad humana existen cada vez un mayor número de contaminantes entrando en el suministro agua, tales como metales pesados, productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCPs), disruptores endócrinos entre otros. Los métodos convencionales en el tratamiento de agua pueden tratar de solucionar estos problemas, sin embargo se ha observado que estos no son totalmente eficientes en su degradación por lo que potencia su presencia en cuerpos de agua, provocando alteraciones en organismos acuáticos, humanos y medio ambiente.

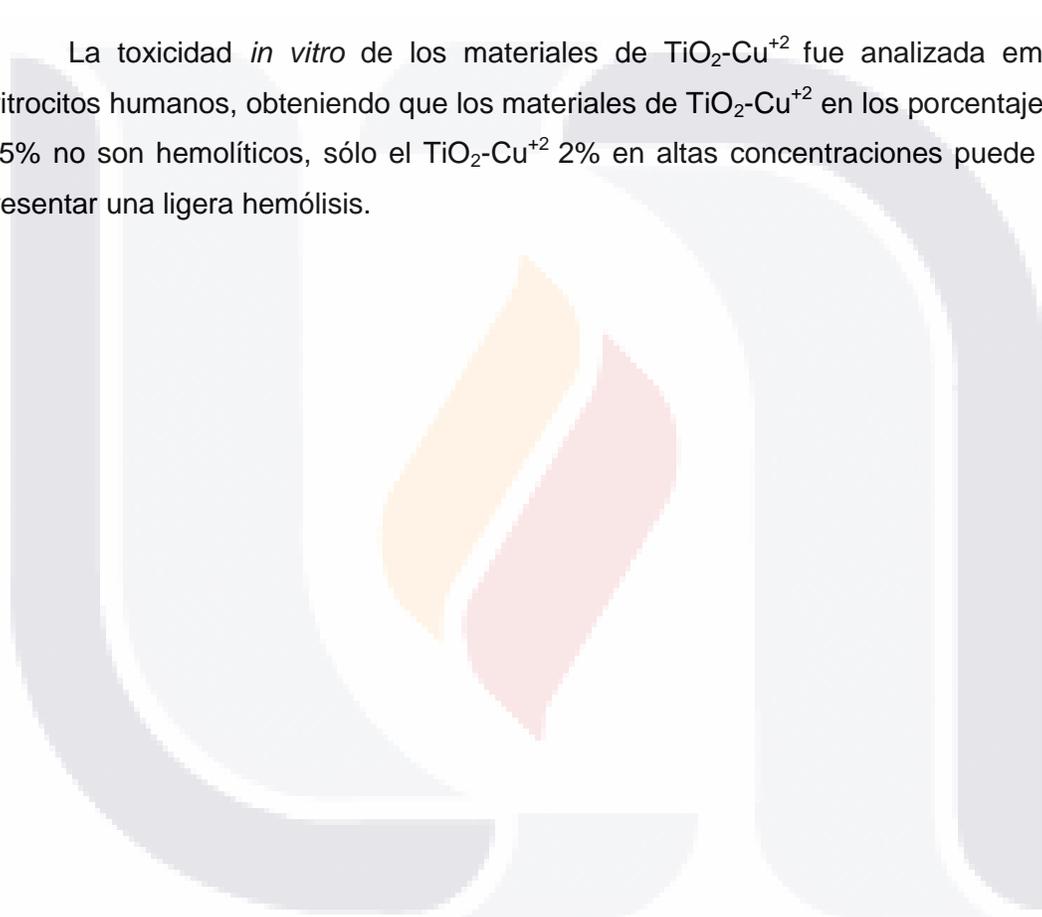
Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) se pueden usar en la descontaminación y desinfección de agua, basándose en la generación de especies químicas reactivas que llegan incluso a la mineralización de compuestos recalcitrantes y eliminación de patógenos. Entre los POAs se encuentra la fotocatalisis heterogénea el cual se basa en el uso de semiconductores como el dióxido de titanio (TiO_2) y la radiación con luz ultravioleta (UV). El TiO_2 se puede dopar con metales como el cobre para reducir el ancho de banda prohibida y así poder ser activos bajo luz visible.

En este trabajo se prepararon materiales nanoestructurados de dióxido de titanio dopado con cobre ($\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$) en diferentes relaciones molares (1,1.5 y 2%) empleando un método de síntesis sol-gel activado con microondas bajo presión. Los materiales sintetizados fueron caracterizados por Microscopia de Barrido Electrónico (SEM), Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS), Microscopia de Absorción Atómica (AFM), Difracción de Rayos X (DRX), Raman y Espectrofotometría UV-Vis con reflectancia difusa

Se evaluaron estos materiales de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ en la fotocatalisis de los colorantes azul de metileno y naranja de metilo, además del fármaco diclofenaco. Mostrando bajos porcentajes de degradación esto comparándolo con el dióxido de titanio sin dopar. También se sintetizaron nanocompositos de Cu@TiO_2 pero no lograron tener un mayor porcentaje de degradación que los materiales previamente sintetizados. Esto debido a la inestabilidad de los fotocatalizadores en solución acuosa por lixiviación de iones cobre determinado por espectrofotometría de absorción atómica (EAA). Sin embargo en la

desinfección fotocatalítica del efluente de una planta de tratamiento industrial los materiales de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ mostraron tener mejor disminución de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) al compararla con el TiO_2 sin dopar, además de inactivar por completo las bacterias presentes en él y mejorar las propiedades organolépticas del agua. Igualmente se evaluó la actividad anti-microbiana de los fotocatalizadores de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ frente a una bacteria Gram negativa (*E. coli*) y una bacteria Gram positiva (*S. aureus*), siendo más susceptibles las bacterias Gram positivas a este tipo de materiales.

La toxicidad *in vitro* de los materiales de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ fue analizada empleando eritrocitos humanos, obteniendo que los materiales de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ en los porcentajes de 1 y 1.5% no son hemolíticos, sólo el $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 2% en altas concentraciones puede llegar a presentar una ligera hemólisis.



7. Abstract

One of the problems affecting the world is the crisis for water resources either by population growth, global climate change and water quality deterioration. Also, due to human activity, there are an increasing number of pollutants entering the water supplies such as heavy metals, Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs), endocrine disrupters among others. Conventional wastewater treatment may try to solve these problems, however, these are not fully efficient in their degradation, thus enhancing their presence in water bodies causing alterations on aquatic organisms, humans and into the environment.

Advanced Oxidation Processes (AOPs) can be used for decontamination and disinfection of water, based on the generation of reactive chemical species reaching mineralization even for recalcitrant compounds and pathogenic microorganisms. Between AOPs heterogeneous photocatalysis can be found among the AOPs as a process based on the use of a semiconductor like titanium dioxide (TiO_2) and radiation with ultraviolet light (UV). TiO_2 may be doped with metals such as copper to decrease band gap in order to become visible-light active.

In this work, nanostructured materials of copper doped titanium dioxide ($\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$) were prepared at different molar ratios (1, 1.5 y 2%) using a sol-gel synthesis method activated with microwaves (under pressure). The synthesized materials were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), Atomic Force Microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy.

The $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ materials were evaluated on the photocatalytic removal of dyes (methylene blue and methyl orange) and diclofenac. The results showed low rates of degradation, compared with the undoped titanium dioxide. Cu@TiO_2 nanocomposites were also synthesized but they didn't showed higher degradation efficiencies in comparison to $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ materials. This is due to the instability of photocatalysts in aqueous solution, since leaching of copper ions was confirmed by atomic absorption spectroscopy (AAS). Nevertheless, in the photocatalytic disinfection of the industrial plant effluent, $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ materials showed a larger decrease on chemical oxygen (COD) demand, compared with TiO_2 undoped as well as completely inactivate the bacteria in it

and improve organoleptic properties of water. Equally, the anti-microbial activity of $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ photocatalysts were evaluated against a gram-negative bacteria (*E. coli*) and a gram-positive bacteria (*S. aureus*), resulting more susceptibles to these kind of materials the gram-positive ones.

In vitro toxicity of $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ materials was tested on human erythrocytes. The materials at concentration of 1 and 1.5% showed no hemolysis but $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ at 2% only in high concentrations can be slightly hemolytic.



TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

Evaluación de la actividad foto-catalítica y toxicológica de materiales nano-estructurados de dióxido de titanio dopado con cobre

8. Introducción

8.1 Agua

Es un compuesto inodoro, insípido e incoloro, cuya fórmula química es H_2O . En los seres humanos se encuentra en una proporción del 65%, mientras que la tierra está cubierta por tres cuartas partes de este vital líquido, del cual 97.2% es agua salada y sólo 2.5% es agua dulce, sin embargo de este último sólo el 0.3% está disponible para consumo humano.

La distribución del agua en el planeta está regida por el ciclo hidrológico, el cual con el movimiento o transferencia de masas de este compuesto en sus diferentes estados: sólido, líquidos y gaseoso, ayuda a su conservación. Así el agua superficial se evapora, el agua de las nubes se precipita y la lluvia se infiltra en el suelo y corre hacia el mar (Brown et al, 2009).

En México el destino que se le da al agua es 77% para el sector agrícola, el 14% para abastecimiento público, 5% para termoeléctricas y finalmente la industria autoabastecida incluye al 4% restante. (Figura 1). De este total únicamente al 20% se le da un tipo de tratamiento, para reducir o eliminar contaminantes (INEGI, 2009).

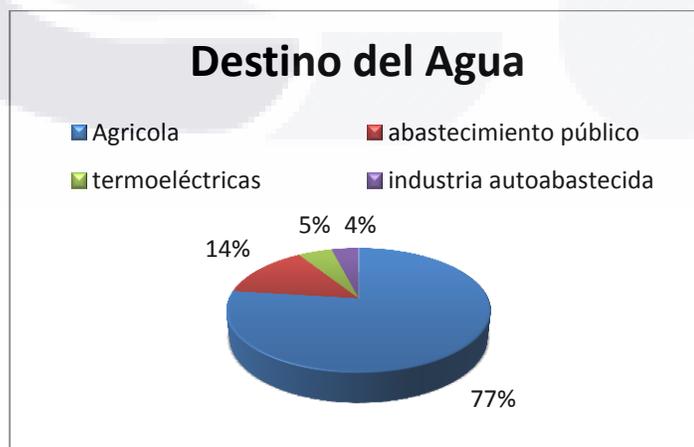


Figura 1. Usos del agua en México

8.1.1 Crisis mundial del agua

Los más de 6,000 millones de habitantes de la tierra se enfrentan desde el comienzo del siglo XXI con una grave crisis del agua, causada principalmente por la utilización de métodos inadecuados para la captación, almacenamiento, suministro, tratamiento y reutilización del recurso. Las verdaderas implicaciones con esta crisis son los efectos que tienen sobre la vida cotidiana de las personas que sufren enfermedades relacionadas con el agua, causadas por microorganismos (como esquistosomiasis, malaria y legionelosis) y sustancias químicas presentes en ella, también por el entorno natural y el uso excesivo o indebido de esta, con aparente desinterés por las consecuencias y por las futuras generaciones (Naciones Unidas, 2003).

México se clasifica como un país predominantemente semiárido, acentuando este clima en la zona norte del país, donde se encuentran las ciudades más grandes, así como las principales concentraciones de actividad industrial y agrícola. Sin embargo, esta región cuenta con menos de la tercera parte de los recursos hídricos del país, por lo tanto el agua subterránea juega un papel esencial, siendo incluso en ocasiones la única fuente de este recurso, teniendo como consecuencia a la sobreexplotación de los mantos acuíferos, colocando a México en una crisis de este vital líquido (Comisión Nacional del Agua, 2012). De igual forma para observar la problemática si se le compara a México con otros países en cuanto a recursos hídricos por habitante tenemos:

País	Volumen de recursos hídricos por habitante (m ³ /año)
Canadá	91 420
Argentina	20 940
Federación de Rusia	31 650
México	4 360

Tabla 1. Volumen de recursos hídricos

Esta referencia es con base en los datos de las Naciones Unidas, pero cabe señalar que las cifras indican la cantidad máxima disponible en cada país, por lo que podría ser una sobreestimación (UNESCO, 2003).

En Aguascalientes el principal sistema hidrológico, colector de precipitación pluvial, aguas residuales y tratadas, es la cuenca del río San Pedro, pero esta también representa un gran problema de contaminación de desechos domésticos, industriales y agropecuarios (Avelar-González y col. 2011). Asimismo el abastecimiento de agua en Aguascalientes es principalmente por los mantos acuíferos del Valle de Aguascalientes, Valle de Chicalote, Valle de Calvillo, Valle de Venadero y del Llano. Siendo el primero el de mayor importancia. Este acuífero presenta un déficit de 240 Mm³ anualmente por la extracción desmedida. Asimismo la desaparición de los cuerpos de agua superficiales en el estado provoca que los mantos acuíferos no se recarguen o que la contaminación que presentan los ríos y lagos llegue hacia ellos (Gobierno del estado de Aguascalientes, 2013). Igualmente se ha observado que la distribución de agua en el estado en los últimos años ha ido cambiando debido al crecimiento del sector industrial y los cambios en el estilo de vida, tal como se muestra en la siguiente tabla:

Año	Volumen concesionado (hm ³)	Agrícola		Abastecimiento público		Industria autoabastecida	
		(hm ³)	%	(hm ³)	%	(hm ³)	%
2010	619.5	488.7	78.8	119.1	19.22	11.7	1.88
2011	617.9	487.0	78.8	119.1	19.27	11.8	1.90
2013	616.7	483.9	78.4	119.6	19.36	13.1	2.12
2014	618.4	481.8	77.9	122.0	19.72	14.6	2.36
2015	622.2	479.9	77.1	127.1	20.42	15.1	2.42

Tabla 2. Distribución del agua en Aguascalientes en los últimos años. (Comisión Nacional del Agua, 2010, 2011, 2013, 2014, 2015).

8.2 Tratamiento de aguas residuales

El agua residual en la mayoría de los municipios es recogida a través de una red de alcantarillado. El tipo y grado de tratamiento de aguas residuales es dependiente de la fuente y uso previsto del agua, como son, el agua proveniente de descargas domésticas y provenientes de industrias, aunque la mayoría de los procesos físicos y químicos pueden ser usados indistintamente (Manahan, 2001).

Los tratamientos para aguas de desecho, pueden reconocerse con base en su ubicación en el proceso de limpieza como primarios, secundarios y terciarios (Figura 2) (Ramalho y col. 2003)

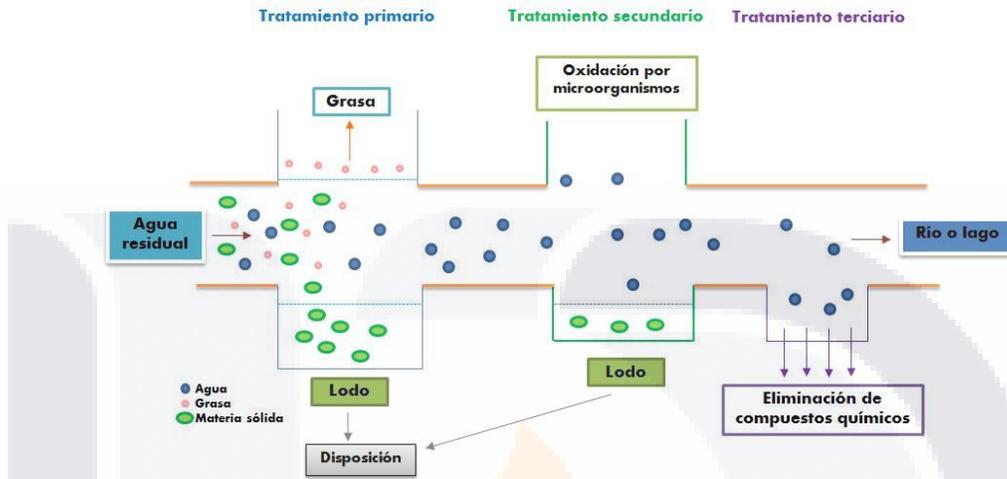


Figura 2. Tratamiento de aguas residuales.

En el tratamiento primario, las partículas mayores, incluyendo arena y limo, se eliminan haciendo que el agua fluya a través de cribas y desarenadores y lleguen a un estanque, formándose un “lodo” con las partículas insolubles en el fondo del estanque, mientras que las grasas por su menor densidad se sitúan en la parte superior.

En la etapa de tratamiento secundario o biológico, la mayoría de la materia que se encuentra suspendida y disuelta en el agua, se oxida biológicamente por medio de ciertos microorganismos a dióxido de carbono y agua, o también puede precipitar en forma de “lodo”, el cual se puede eliminar fácilmente. El agua es rociada a un lecho de arena, grava o plástico, que sirve de soporte para la transformación de la materia orgánica en biomasa en forma de biopelícula (filtros percoladores), o bien se agita en un reactor de aireación mezclado con flóculos que convierten la materia orgánica en biomasa y especies químicas como CO₂, nitratos, sulfatos, etc. (procesos de lodos activos) (Baird, 2001). De manera más específica los filtros percoladores actúan como lechos de contacto donde las aguas negras sedimentadas son extendidas a medios inertes con una alta relación de huecos, al pasar las aguas residuales a través de este lecho, las sustancias orgánicas o solubles son adsorbidas por una capa microbiana que se encuentra en el medio para su eliminación. A medida que la biomasa va biodegradando la materia orgánica, se van

formando sucesivas capas concéntricas de microorganismos, por lo que la capa aumenta de espesor. Los sólidos desprendidos son enviados a un sedimentador secundario para separar los biosólidos del agua tratada (Sainz-Sastre, 2007.). Mientras que el proceso de lodos activos, uno de los más utilizados en las plantas de tratamiento, se fundamenta en poner en contacto el agua residual con una masa biológica preexistente en un tanque de aireación, la materia orgánica biodegradable contenida en el agua residual es degradada en forma aerobia por microorganismos presentes en los flóculos en sustancias más simples e inocuas para el ambiente. La superficie de los flóculos es activa al adsorber materiales coloidales suspendidos y presenta una actividad de transformación de la materia orgánica presente en el agua debido a la presencia de diferentes microorganismos como bacterias, hongos y protozoarios principalmente. Este tipo de tratamiento es uno de los más utilizados en las plantas de tratamiento (Jiménez-Cisneros, 2005). Para acelerar la oxidación el proceso se mantiene muy bien aireado.

El lodo formado en los tratamientos primarios y secundarios, puede digerirse anaeróbicamente, para posteriormente incinerarse o depositarse en vertederos, aunque este lodo tiene un alto contenido de nutrientes, así que puede utilizarse como fertilizante (Baird, 2001).

Finalmente el tratamiento terciario remueve sólidos suspendidos, compuestos orgánicos disueltos y materiales inorgánicos disueltos. Los sólidos suspendidos son el principal responsable de la demanda biológica de oxígeno, así como los compuestos orgánicos disueltos son los más peligrosos desde el punto de vista toxicológico. Mientras que en el material inorgánico disuelto pueden estar incluidos nutrientes como los fosfatos y los nitratos, además de encontrarse algunos iones de metales tóxicos. Cabe señalar que en esta etapa se requiere de una desinfección para poder eliminar todos los microorganismos presentes, provenientes de la etapa secundaria (Manahan, 2001).

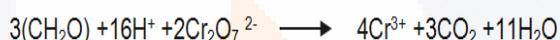
Sin embargo a pesar de la aplicación de las diferentes etapas mencionadas anteriormente, se ha demostrado que existen varios compuestos recalcitrantes que no son eliminados y son vertidos por los efluentes de las plantas de tratamiento. Se ha reportado que estos compuestos químicos ingresan en el medio ambiente y producen alteraciones principalmente a la biota expuesta a los mismos, como alteraciones genéticas, alteraciones cromosómicas, farmacorresistencia, disrupción endocrina, entre

otras. Es por ello que existe la necesidad de implementar procesos que sean capaces de remover estos compuestos (Ribeiro y col. 2015).

8.3 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Este parámetro se puede definir como una medida de la cantidad de oxígeno equivalente para oxidar la materia orgánica presente en una muestra por un oxidante químico fuerte, como el dicromato de potasio (Awwa, Wef & Apha, 1995).

La reacción que ocurre entre el dicromato de potasio y el ácido sulfúrico a una alta temperatura en un periodo de dos horas es la siguiente:



La materia orgánica al oxidarse reduce al dicromato de color amarillo a ion crómico color verdoso. Además se utiliza como catalizador de la reacción el sulfato de plata. La determinación de la DQO se basa en medir el dicromato que reaccionó (que se redujo) ya sea por el método espectrofotométrico o el volumétrico (Ramalho y col. 2003).

8.4 Procesos de oxidación avanzada

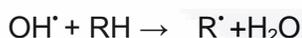
Una gran cantidad de estudios recientes sobre el tratamiento de aguas residuales, se centran en la oxidación y mineralización de contaminantes orgánicos persistentes disueltos en el agua y compuestos refractarios a su degradación mediante procesos basados en la oxidación química o fotoquímica, constituyendo un grupo de nuevas tecnologías denominadas Procesos de Oxidación Avanzada (POAs). Estos son procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes (Malato y col. 2009).

Se ha definido a los POAs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas de radicales, fundamentalmente el radical hidroxilo OH^\cdot , especie de gran poder oxidante debido a su elevado potencial redox (2.8 V), solamente superado por el flúor. Algunos ejemplos de tratamiento que pueden generar radicales

hidroxilo son los siguientes: fotocatalisis heterogénea, procesos Fenton, ozonización por reacciones indirectas con radicales, fotólisis, entre otros. Por otro lado no todos los POAs generan radicales hidroxilo tal como, ozonización (oxidación de especies químicas por la molécula de ozono), oxidación electroquímica, plasma no térmico, etc. (Vallejo y col. 2015).

8.4.1 Proceso de generación de radicales hidroxilo

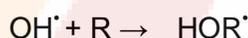
Los radicales OH[•] generados en disolución son responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos por captura de hidrógeno y formación de un radical orgánico



Que puede reaccionar con el oxígeno presente en el medio formando radicales peroxilo, dando lugar a la serie de reacciones de degradación oxidativa, en algunos casos la mineralización de la materia orgánica



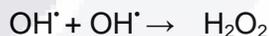
Los radicales hidroxilo pueden actuar frente a los compuestos orgánicos mediante otros mecanismos de reacción, como la adición electrofílica:



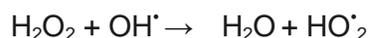
O por la transferencia de electrones:



De igual forma se pueden producir recombinaciones entre radicales hidroxilo para formar peróxido de hidrógeno:



El radical hidroperoxilo parece no contribuir a la degradación oxidativa por su menor reactividad (Pey-Clemente, 2008.).



Los POAs pueden ser clasificados como procesos homogéneos y heterogéneos, de acuerdo a la ubicación en la que se encuentre el catalizador en el sistema de reacción. Si se encuentra en la misma fase en la que está contenida la mezcla de reacción se dice

que el catalizador es homogéneo y si está presente en otra fase el catalizador es heterogéneo, tal como el TiO_2 , ZnO y WO_3 . Si bien los procesos homogéneos se caracterizan por cambios químicos dependiendo de las interacciones entre el catalizador y el componente blanco, los procesos heterogéneos también dependen de la adsorción de los reactivos y la desorción del producto que ocurre en los sitios activos de la superficie del catalizador. Cuando la reacción ocurre, los productos son desorbidos y nuevas especies se pueden adsorber en los sitios activos por lo que las características de la superficie y la estructura de poros del catalizador afectan su eficiencia y estabilidad (Ribeiro y col. 2015).

A continuación se describen los POAs más utilizados en el tratamiento de aguas residuales.

8.4.2 Fotólisis

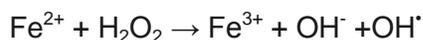
Involucra la interacción de luz natural o artificial con la molécula blanco y la inducción de reacciones fotoquímicas, en las cuales permite su transformación directa a productos intermedios, que son llevados rápidamente a degradación y mineralización (Belgiorno y col. 2010). La fotólisis puede ocurrir de manera directa (La molécula absorbe la radiación solar conduciendo a su ruptura) o indirecta (moléculas de origen natural, como nitratos, generan radicales libres) (Fatta-Kassinis y col. 2011).

La eficiencia de degradación fotolítica depende de varios factores ambientales como la profundidad del cuerpo de agua, la turbidez, la estación, el clima y la sombra (proporcionada por árboles por ejemplo), asimismo de factores abióticos como la temperatura, intensidad y longitud de onda de la luz solar, pH, además del espectro de absorción electrónica de los productos blanco (compuestos farmacéuticos) (Fatta-Kassinis y col. 2011). Además la eficiencia de la fotólisis puede aumentarse si la irradiación se combina con peróxido de hidrógeno (Belgiorno y col. 2010).

8.4.3 Foto-Fenton

El proceso Fenton, llamado así por los estudios en 1894 de H.J. Fenton. En este tipo de proceso se emplean reactivos amigables desde el punto de vista ambiental y en condiciones de temperatura y presión características del ambiente, además de no requerir

equipos especiales, solamente la mezcla de peróxido de hidrógeno y hierro (II) (llamado reactivo de Fenton). El hierro rompe al peróxido de hidrógeno produciendo radicales hidroxilo según la siguiente reacción.



La reacción de Fenton es una de las más aplicadas para eliminar compuestos recalcitrantes, debido a su simplicidad. Pero la mayor desventaja de este proceso es que se producen residuos de lodos de hierro, hecho que ha llevado al desarrollo del proceso foto-Fenton, en el que se usa radiación UV o solar para la reducción de oxalato de hierro (III) a oxalato de hierro (II), disminuyéndose la cantidad de lodos formados.

Las reacciones implicadas en el proceso son:



El proceso que emplea radiación UV, reduce la formación de lodos que se producen en el proceso Fenton original. Es posible también una reducción del tamaño del reactor debido a que la velocidad de reacción en este caso es más alta. Sin embargo es necesario controlar el pH en el medio para mejorar el rendimiento del sistema, el cual debe oscilar entre 2.6 y 3 (Osorio-Robles y col. 2010).

8.4.4 Electro-Fenton

Es uno de los tratamientos electroquímicos más amigables con el ambiente, básicamente consiste en la aplicación de electricidad en el proceso Fenton. El reactivo de Fenton puede ser adicionado al reactor y el ánodo contiene un material inerte. Una ventaja sobre el proceso Fenton convencional es que se necesita una concentración más baja de hierro (II).

8.4.5 Procesos basados en la ozonización

Durante este proceso los contaminantes pueden ser degradados por dos diferentes vías: reacciones directas con el ozono y reacciones indirectas con radicales

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

hidroxilo. En presencia de altos valores de pH existe una mayor concentración de iones hidroxilo que mejora la descomposición del ozono por un complejo mecanismo en cadena de radicales hidroxilo que puede reaccionar más rápido y de manera menos selectiva (Kasprzyk-Hordern y col. 2003). Es un hecho que los radicales hidroxilo pueden reaccionar de 10^6 - 10^{12} veces más rápido que el ozono, ya que este último es un oxidante selectivo que ataca preferentemente restos orgánicos ricos en electrones (Pey-Clemente, 2008).

La principal desventaja de este proceso es la dificultad que presenta para obtener la mineralización, ya que reacciona lentamente con algunos compuestos orgánicos, además posee una baja solubilidad y estabilidad en el agua y una muy importante es los altos costos en la producción del ozono. Este proceso ha demostrado ser útil para el tratamiento de agua potable y también para lograr una oxidación parcial de los contaminantes en aguas residuales, así como para aumentar la biodegradación, lo que permite la aplicación de tratamientos biológicos después de este proceso (Kasprzyk-Hordern y col. 2003).

Existen variaciones al sistema de ozonización, uno de ellos es el sistema O_3/H_2O_2 , también llamado perozono, esta combinación surgió para favorecer la oxidación de contaminantes que utilizan una gran concentración de ozono, ya que el peróxido de hidrógeno aumenta la velocidad de degradación (Sánchez-Polo, 2002). El sistema O_3/UV , es una de las técnicas más efectivas en el tratamiento de agua principalmente para la oxidación de compuestos aromáticos, ya que al radiar con luz UV se activaran las moléculas de ozono produciendo radicales hidroxilo. Asimismo existe un sistema que combina todos los anteriores, $O_3/UV/H_2O_2$, teniendo una mayor oxidación de contaminantes en agua. Otro sistema es la ozonización catalítica, este tipo de técnica consiste en el uso de reactivos, llamados catalizadores (como metales, óxidos metálicos, sales) que participan en el mecanismo de reacción pero no son consumidas durante el proceso, para aumentar la efectividad del sistema (Méndez-Díaz, 2008).

8.4.6 Fotocatálisis heterogénea

Este tipo de proceso se basa en el uso del ancho de banda prohibida de los semiconductores. Cuando este tipo de materiales son iluminados con fotones de alta energía ($E=h\nu$) adquieren la energía suficiente para permitir una transición de la banda de

valencia a la banda de conducción es decir $h\nu \geq E_g$, donde electrones y huecos son generados así como una serie de reacciones subsecuentes (Figura 3).

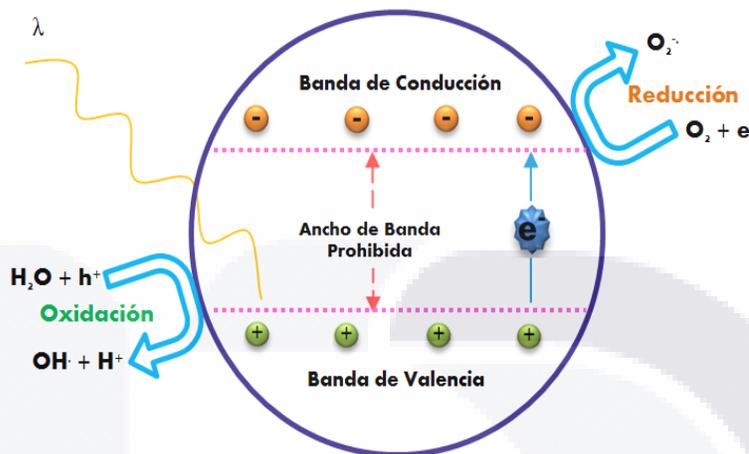
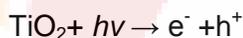


Figura 3. Proceso fotocatalítico.

El dióxido de titanio que se utiliza como referencia comercial de la fotocatalisis, realiza las siguientes reacciones en este proceso:

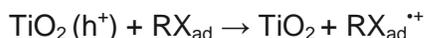
El primer paso en este proceso es la absorción de la radiación y la foto-excitación de los electrones de la banda de valencia, resultando en par electrón-hueco



Posteriormente los electrones y huecos se disocian y migran a la superficie del catalizador. Los huecos generan radicales hidroxilo que son muy reactivos:



Por otra parte los huecos también reaccionan directamente con las especies adsorbidas:



Mientras los electrones reducen al oxígeno disuelto que lleva a la producción de radicales superóxido y más tarde a los radicales hidroxilo



Algunas desventajas inherentes a la naturaleza de la fotocatalisis heterogénea son la recombinación de pares electrón-hueco y la necesidad de activación del catalizador mediante la luz UV. A pesar de que existe la posibilidad de excitar el material mediante el empleo de luz solar, la cantidad de luz UV emitida por el sol es limitada, por lo cual aún existe la necesidad de emplear lámparas UV.

Debido a que el proceso de fotocatalisis heterogénea ha demostrado ser eficiente tanto para la degradación de compuestos recalcitrantes, como la desinfección de aire, agua y superficies, actualmente se buscan alternativas para la fabricación de materiales activos bajo luz visible. En este sentido se han desarrollado diferentes estrategias como la adición de donadores de electrones, iones de metales o dopaje y fabricación de semiconductores compuestos (constan de combinaciones de dos o más elementos de la tabla periódica) con el fin de mejorar el rendimiento foto-catalítico. (Ribeiro y col. 2015).

8.5 Contaminación por fármacos y productos de cuidado personal

Los productos farmacéuticos y de cuidado personal por sus siglas en inglés (Pharmaceutical and Personal Care Products, PPCPs), son un problema de interés para la toxicología ambiental, ya que se ha demostrado su ingreso al medio ambiente (contaminantes emergentes) y los daños a ambientes acuáticos y a la salud humana. Los PPCPs contienen una gran variedad de compuestos orgánicos, incluyendo fármacos y productos de higiene personal (PCPs) como jabón, lociones, pasta de dientes, fragancias, protectores solares, etc. los cuales son ampliamente usados en todo el mundo diariamente (Liu y Wong, 2013). Estos productos pueden entrar a los ecosistemas acuáticos a través de la descarga de los derivados de la excreción humana en sistemas de alcantarillado, eliminación inapropiada de fármacos y por escorrentías agrícolas asociadas con tratamientos terapéuticos en ganadería (Ferguson y col. 2013). Del mismo modo, el rápido crecimiento de la población y la alta demanda de los PPCPs, ha provocado que estos compuestos se encuentren en cuerpos lóticos (aguas con flujo) y lénticos (agua sin flujo), efluentes de plantas de tratamientos de aguas residuales, aguas subterráneas y fuentes de aguas no tratadas (Ferguson y col. 2013; Farzadkia y col. 2015).

Los PPCPs en cuanto a productos farmacéuticos se refiere, incluyen diferentes compuestos como los antibióticos, hormonas, analgésicos y anti-inflamatorios, antiepilépticos, β-bloqueadores, entre otros.

Los antibióticos, están recibiendo especial atención por su amplia aplicación en tratamientos terapéuticos en humanos y animales, ya que la exposición persistente a ellos puede resultar en cepas bacterianas resistentes, lo que provoca daño a la salud. Las hormonas son otro grupo de farmacéuticos muy estudiado que se ha propuesto que está relacionado con la disrupción endocrina en especies pequeñas (Ferguson y col. 2013; Liu y Wong, 2013). La mayoría de las hormonas estudiadas son los estrógenos esteroideos, incluyendo los que se producen de manera natural, excretados principalmente por humanos y animales, además de la estrona, estradiol, estriol y los estrógenos sintéticos que se utilizan como anticonceptivos orales (Liu y Wong, 2013).

Otro grupo mencionado son los analgésicos y anti-inflamatorios, estos están diseñados para dirigir vías metabólicas específicas en organismos como humanos y animales pero su acción en especies no objetivo puede llegar a ser perjudicial. Este grupo de fármacos se utilizan ampliamente y sin receta médica con un consumo anual estimado de cientos de toneladas en los países desarrollados (Ziylan y Ince, 2011). A continuación se describen algunos PPCPs y sus efectos adversos (Tabla 3).

Clasificación de PPCPs			
	Subgrupos	Ejemplo	Efecto
Fármacos	Antiinflamatorios	Diclofenaco	Este fármaco posee la más alta toxicidad aguda acuática dentro de los analgésicos y antiinflamatorios. Microorganismos que usualmente forman parte de biopelículas en cuerpos lóticos son inhibidos en concentraciones cercanas a 100 µg/L. En aves carroñeras ha provocado la muerte después de la exposición indirecta a este fármaco. La presencia de 1 µg/L de diclofenaco en peces ha provocado daño hepático y renal (Ziylan y Ince, 2011).
		Ibuprofeno	Este fármaco ha reportado tener alta toxicidad aguda, además es sospechoso de promover alteraciones endocrinas tanto en seres humanos

			como en animales silvestres (Ziylan y Ince, 2011).
		Naproxeno	Este antiinflamatorio genera subproductos procedentes de la foto-degradación más tóxicos que él (Ziylan y Ince, 2011). Además de presentar una toxicidad aguda perjudicial para organismos acuáticos (según las normas del Global Harmonized System). Se ha encontrado en efluentes en una concentración de 2.6 µg/L (Irusta-Mata y col. 2011)
	Analgésicos	Paracetamol	El principal efecto secundario de este analgésico es el daño del hígado y riñones por la formación de metabolitos como el N-acetil-p-benzoquinona imina (Ziylan y Ince, 2011).
	Antiinfeccioso	Metronidazol	Se ha reportado su presencia en efluentes de plantas de tratamiento de 1 a 10 ng/L, por lo que puede acumularse en ambientes acuáticos. Posee una considerada toxicidad y puede llegar a ser mutagénico y carcinogénico (Farzadkiay col. 2015).
	Hormonas	17α-estradiol	En ranas macho ha modulado la producción de hormona luteinizante (LH) y la hormona foliculoestimulante (FSH) disminuyendo la producción de testosterona conduciendo a la feminización de la especie (Narváez y Jiménez, 2012).
	Antiepilépticos	Carbamazepina	Se ha encontrado en influentes de plantas de tratamiento hasta 0.8 µg/L. Puede llegar a modificar todo el sistema endócrino de especies acuáticas pequeñas (Narváez y Jiménez, 2012).
Productos de cuidado personal	Agentes antimicrobianos	Triclosan	La estructura del triclosan es semejante a la estructura de los estrógenos no esteroideos, por lo que es posible que tenga efectos como disruptor endócrino, como por ejemplo existen cambios de sexo en peces Medeka japonesa. Por otra parte la exposición a luz UV y el calor genera el subproducto dibenzo-p-dioxina, que alteran hormonas sexuales, disminuyen la fertilidad, además de causar defectos

		de nacimiento y debilita el sistema inmune. Asimismo conduce al incremento de bacterias resistentes (Aguillon y col. 2010).
Protectores solares	2-etil-hexil-4-trimetoxicinamato (EHMC)	Es uno de los filtros solares que se encuentran con mayor frecuencia acumulado en los animales acuáticos. Provoca actividad estrogénica, causando deficiencias en la maduración de espermatozoides en carpas (Christen y col. 2011).

Tabla 3. PPCPs y efectos adversos.

8.6 Diclofenaco

El diclofenaco es un fármaco no esteroideo anti-inflamatorio (AINE), cuya estructura química se describe en la figura 4 (Lagarto y col. 2008). El nombre IUPAC es ácido acético 2-[2-(2,6-dicloroanilo) fenil].

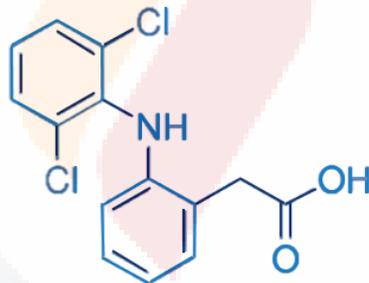


Figura 4. Estructura química del diclofenaco.

Las propiedades fisicoquímicas de este compuesto son las siguientes

Peso molecular	296.1486 g/mol
Fórmula molecular	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂
Solubilidad en agua	2.37mg/L a 25°C
pKa	4.15
Punto de fusión	285°C

8.6.1 Farmacocinética

Las propiedades farmacológicas que posee son analgésicas, antipiréticas y antiinflamatorias. La farmacocinética del diclofenaco, empieza en la absorción, siendo rápida y principalmente en el tracto gastrointestinal, alcanzado su concentración máxima de 2 a 3 horas después de su administración, uniéndose al 99% de las proteínas plasmáticas. Tiene una vida media en plasma de 1 a 2 horas después de la ingestión. La biotransformación del diclofenaco se lleva a cabo en el hígado por la acción de la subfamilia del citocromo P450 el CYP2C, sufriendo reacciones de glucuronidación y sulfatación, produciendo el metabolito principal, el 4-hidroxiciclofenaco (Hardman y col. 1996). Finalmente es eliminado principalmente por orina, además de la bilis (Ziylan e Ince, 2011).

8.6.2 Farmacodinamia

El mecanismo de acción del diclofenaco es la inhibición de las ciclooxigenasas (COX) que en ausencia del diclofenaco convierten al ácido araquidónico de las membranas celulares en endopéroxidos cíclicos inestables, transformándose posteriormente en prostaglandinas (PG), las cuales participan en los mecanismos de la inflamación, del dolor y de la fiebre. Lo que provoca reducción en la vasodilatación, permeabilidad capilar, infiltración leucocitaria y reducción en la actividad de las terminaciones sensitivas (Betés y col. 2008).

El diclofenaco además de inhibir la síntesis de prostaglandinas disminuye las concentraciones de ácido araquidónico intracelular en leucocitos e inhibe la migración de leucocitos al sitio de la inflamación y altera los procesos celulares e inmunológicos en los tejidos mesenquimatosos y conectivos, acción que contribuye al efecto antiinflamatorio, útil en los procesos reumáticos (Mendoza-Patiño, 2008).

8.7 Colorantes

Los colorantes sintéticos son usados ampliamente en la industria textil, farmacéutica, alimenticia y cosmética (Chamjangali y col. 2015). Estos son considerados contaminantes, ya que aun en pequeñas concentraciones son visibles generando un aspecto indeseable

en el agua. Debido a su estructura química compleja y sus propiedades fisicoquímicas, los colorantes presentan poca solubilidad en medio acuoso, además de una degradación lenta por lo que dificulta su eliminación por las plantas de tratamiento (Lozano-Álvarez y col. 2009). Asimismo la descarga de efluentes contaminados con colorantes en diversos cuerpos de agua ha traído daños por su toxicidad a la flora y fauna silvestre (Contreras-Bermúdez y col. 2009).

8.7.1 Azul de metileno

El azul de metileno (Figura 5) es uno de los principales colorantes en la industria textil para la tinción de telas como algodón, seda y lana. Es un colorante catiónico debido a las cargas positivas que le confiere los átomos de nitrógeno presentes en la molécula.



Figura 5. Estructura química del azul de metileno.

Las propiedades fisicoquímicas de este colorante son las siguientes

Peso molecular	373.9 g/mol
Fórmula molecular	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl·3H ₂ O
Solubilidad en agua	40 g/L a 20°C
Punto de fusión	180°C

El azul de metileno es un colorante conocido como fotosensibilizador (molécula sensible a la luz que puede producir una alteración en otra molécula por un proceso fotoquímico) a 585-670 nm en el rango de la luz visible excita la estructura de fenotiazina a un estado de radical libre. En solución, el azul de metileno posee estados de energía apropiados para sensibilizar el oxígeno, lo que hace que el oxígeno pase a un estado de singlete (representa una forma mucho más energética) en la que la capa electrónica

externa que rodea al núcleo es muy reactiva y es capaz de permitir la formación de radicales superóxido. Este radical es una molécula biológicamente agresiva conocida por dañar ADN, polisacáridos y lípidos (Puentes-Camacho, 2010; Madigan y col. 2009).

Por otro lado, se ha reportado que este colorante puede irritar ojos y estómago causando náusea, vómito y diarrea, tanto en animales como humanos (Chamjangali y col. 2015).

8.7.2 Naranja de metilo

El naranja de metilo es un colorante tipo azo (N=N) unido a uno o más grupos aromáticos (Figura 6). Este tipo de colorante se utiliza en la industria textil, alimenticia, farmacéutica, papelera, cosmética, entre otras, por lo que potencia su presencia en agua residual afectando el ambiente (Sánchez-Martínez, 2010). Conjuntamente se utiliza como modelo de colorantes azoicos aniónicos en las investigaciones sobre fotocatalisis (Chamjangali y col. 2015).

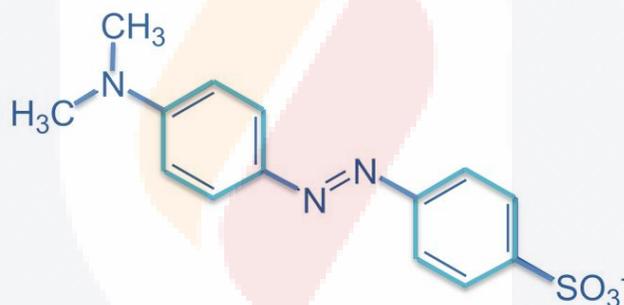


Figura 6. Estructura química del naranja de metilo.

Las propiedades fisicoquímicas de este colorante son las siguientes

Peso molecular	327.34 g/mol
Fórmula molecular	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S
Solubilidad en agua	5.2 g/L a 20°C
Punto de fusión	155°C

La liberación de colorantes azo en general a cuerpos de agua además de ser indeseables por el color, también han causado problemas ecológicos y ambientales debido a su toxicidad, difícil degradación y por su potencial a ser cancerígenos. (Yang y

col. 2011; Xie y col. 2016). De manera particular para el naranja de metilo se han reportado además de los efectos anteriores, también efectos teratógenos causando malformaciones en embriones, asimismo puede causar irritación en ojos y piel, además de molestias respiratorias (Summers y col. 2006).

8.8 Nanomateriales

Los nanomateriales (NMs) son todos aquellos en los cuales, al menos una de sus dimensiones está en escala nanométrica, es decir entre 1 y 100 nm (Figura 7). Los NMs exhiben novedosas características, como diferente reactividad química o conductividad, comparados con el mismo material pero de escala macrométrica (Qu y col. 2013).

La Comisión Europea define a un nanomaterial como un material natural, accidental o manufacturado que contiene partículas, en un estado unido o como un agregado, así como un aglomerado en el cual alguna de sus dimensiones tienen un tamaño entre 1 y 100 nm (European Commission, 2015).

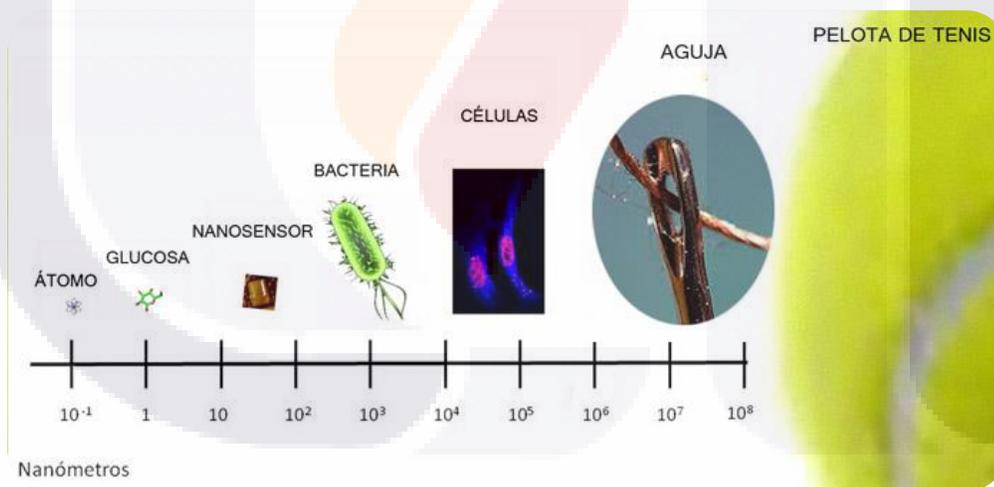


Figura 7. Escala nanométrica. (Imagen tomada de Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 2013).

Los nanomateriales se remontan desde la antigüedad donde artesanos fabricaban vidrios hechos de nanopartículas de diferentes colores, estos colores están relacionados con el tamaño de las nanopartículas, además de la longitud de onda con la que son irradiados. La copa de Licurgo (Figura 8), es un ejemplo del uso de nanopartículas en la antigua Roma, esta copa data del siglo IV d.C. Esta tiene la figura mitológica del rey

Licurgo y el triunfo de Dionisio sobre este. La copa tiene la peculiaridad de cambiar de color, cuando se ilumina desde el exterior es verde y cuando se ilumina desde el interior es roja, estas propiedades ópticas características se deben a la presencia de nanopartículas de oro y plata en proporción 7:3 (Oliva, 2013).



Figura 8. Copa de Licurgo.

Pero no fue hasta que el físico Richard Feynman (Premio Nobel de física 1965) en la conferencia *There's plenty of room at the bottom* en 1959 en Caltech, marcó que en un futuro se podrían fabricar y manipular materiales de dimensiones atómicas o moleculares. Sin embargo el término nanotecnología fue introducido por primera vez por el ingeniero japonés Norio Taniguchi, este término implicó una nueva tecnología que iba más allá del control de los materiales y la ingeniería a escala nanométrica. Actualmente la nanotecnología se puede definir como el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través de control de la materia nanométrica (Álvarez, 2011). Mientras que la nanociencia es el estudio de los procesos fundamentales que ocurren en las estructuras de un tamaño entre 1 y 100 nm (Takeuchi, 2009). Asimismo Eric Drexler incorporó el término nanotecnología en su libro *Engines of Creation* además de plantear la idea de desarrollar tecnología para manipular el orden de los átomos (Allevato, 2007).

8.8.1 Aplicación de nano-materiales en tratamiento de agua

La nanotecnología aplicada en el tratamiento de aguas residuales tiene como objetivo el suministro de este recurso a través de fuentes de agua no convencionales, así como su uso de manera segura. Pero los grandes problemas que presenta este tipo de tecnología es su aplicación a gran escala, el impacto que tienen los nano-materiales en la salud humana así como en el ecosistema, además de las interferencias que puedan llegar a existir en los procesos del tratamiento.

La aplicación que se le da a los nano-materiales en el tratamiento de agua se describe a continuación (Tabla 4) (Qu, X y col. 2013):

Adsorción			
Se emplea para eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos en el tratamiento de agua. Los adsorbentes convencionales tienen la desventaja de un área superficial pequeña y falta de selectividad, mientras que los nano-adsorbentes ofrecen una alta superficie y una mejora en tamaño de poros.	Nano-adsorbentes basados en carbono	Remoción de compuestos orgánicos	Los nano-tubos de carbono presentan una mejora en la eficiencia en la adsorción de productos orgánicos en comparación al carbón activado, ya que presenta una mayor superficie de adsorción, como por ejemplo en compuestos polares y compuestos aromáticos.
		Remoción de metales pesados	Óxidos de nano-tubos de carbono tienen una mayor capacidad de adsorción de iones metálicos, ya que presentan grupos funcionales en la superficie como (carboxilos, hidroxilos y fenoles), esto en comparación con el carbón activado.
		Reutilización	La reutilización es un factor importante que determina el coste-efectividad de los adsorbentes. La desorción se

			puede llegar a realizar solo cambiando el pH de la solución.
	Metales basados en nano-adsorbentes.	Nano-adsorbentes poliméricos	Materiales como dendrímeros (polímero tridimensional de forma arborescente) se pueden adaptar con adsorbentes que pueden llegar a eliminar tantos compuestos orgánicos y metales pesados. El interior del material puede ser hidrófobo para la sorción de compuestos orgánicos mientras que el exterior pueden adaptarse para adsorción de metales pesados.
		Reutilización	Los nanomateriales de óxidos metálicos pueden ser reutilizados mediante el cambio de pH en solución para desorber compuestos orgánicos, además se pueden llegar a reusar cierto número de veces, teniendo la gran ventaja de tener un bajo costo.
		Aplicación potencial en tratamiento de aguas	Nano-adsorbentes se pueden integrar en reactores de los diferentes procesos del tratamiento de agua. Los nano-adsorbentes en forma de polvo tienen la ventaja de la elevada área de superficie, pero se requiere la separación

			del material, para contrarrestar esta desventaja los nano-adsorbentes se pueden fijar.
Membranas y procesos de membrana			
<p>Las membranas proporcionan una barrera física para materia indeseada en el agua. El reto del uso de membranas es la selectividad, permeabilidad, un alto consumo de energía para la aplicación de este tipo de procesos y poca vida útil de las membranas. La incorporación de nano-materiales a membranas ofrece una mejora en la permeabilidad y mejora en la vida útil, así como mayor degradación de contaminantes.</p>	Membrana de nanofibras	<p>La técnica de electrospinning es un método eficiente y de bajo costo para la fabricación de fibras ultra finas de diversos materiales. Las nanofibras resultantes tienen una gran superficie y porosidad, igualmente el diámetro, morfología, composición y alineación de las nanofibras puede manipularse. A las nanofibras se pueden incorporar diferentes materiales para captura y eliminación de ciertos contaminantes. Este tipo de materiales actualmente se emplean en tratamientos de aire.</p>	
	Membranas de nanocompuestos	<p>La nanotecnología en membrana se centra en la creación de nanomateriales en membranas para obtener sinergia o multifunciones, como por ejemplo con funciones fotocatalíticas, antimicrobianas, entre otras. Además se ha observado que la adición de nanopartículas ayuda a la estabilidad como térmica de la membrana.</p>	
	Membranas de nanocompuestos de películas delgadas	<p>Incorpora nanomateriales en la capa activa de la membrana en forma de película delgada. Dependiendo de las nanopartículas integradas influye en la permeabilidad de la membrana, así como selectividad.</p>	
	Membranas con inspiración biológica	<p>Muchas de las membranas biológicas son altamente selectivas y permeables, como por ejemplo se está haciendo uso de una acuaporina de <i>E.coli</i>, ya que presenta permeabilidad al agua y rechazo a otro tipo de moléculas. Para imitar esta función se</p>	

		insertaron en membranas nanotubos de carbono para excluir sales.
	Osmosis directa	Utiliza un gradiente osmótico para extraer agua de una solución de presión osmótica baja a una alta presión osmótica. Los reactivos que se utilizan para este proceso son NaCl y bicarbonato de amonio, además de necesitar un alto consumo energético. Actualmente se están empleando las nanopartículas magnéticas como nuevo soporte en este proceso teniendo fácil separación y puede ser reutilizada.
(foto)catalisis		
Es un proceso de oxidación avanzada para la eliminación de contaminantes recalcitrantes y patógenos microbianos. La desventaja que se tiene es que debe tener una fuente de luz para que se lleve a cabo la reacción.	Optimización del fotocatalizador de TiO ₂	Es el fotocatalizador con mayor uso en la fotocatalisis debido a su baja toxicidad, estabilidad química y bajo costo, la manera en la que actúa es por la generación de par electrón-hueco para formar especies reactivas de oxígeno, todo esto al ser radiado con luz UV. Este material se puede mejorar reduciendo su recombinación y absorbiendo luz visible por dopaje con metales o no metales
	Potencial aplicación en tratamiento de agua	En el tratamiento de agua se puede utilizar TiO ₂ en suspensión o inmovilizado, pero en suspensión debe llevarse a la separación de este material. Actualmente se está empleando un material comercial de TiO ₂ activándolo por medio de energía solar para la desinfección de agua, pero los desafíos que presenta es la optimización de la concentración del catalizador y recuperación/inmovilización del material.
Desinfección y control microbiano		

<p>El reto en la desinfección de agua es la posible formación de subproductos tóxicos, pero el uso de nanomateriales que poseen propiedades antimicrobianas pueden generar mínimos o no formar subproductos tóxicos y poder llegar a reutilizar de manera segura el agua.</p>	<p>Mecanismo antimicrobiano</p>	<p>Las NPs de Ag es uno de los materiales antimicrobianos más usados, el mecanismo por el cual actúa es por la unión a los grupos tioles en las proteínas por parte de iones plata, resultando en daños en enzimas, asimismo puede llegar a evitar la replicación del ADN e inducir cambios estructurales en la envoltura celular.</p>
<p>Detección y seguimiento</p>		
<p>Las áreas de oportunidad para el tratamiento de agua es el monitoreo en su calidad, ya que ciertos contaminantes se encuentran en concentraciones extremadamente bajas, también la detección de patógenos de manera rápida, por lo que se necesitan sensores innovadores que sean sensibles y selectivos.</p>	<p>Detección de patógenos</p>	<p>Este punto está relacionado con la salud pública, por lo que se necesitan indicadores que sean rápidos y sensibles, por ejemplo algunos indicadores ya existentes no logran detectar la presencia de ciertos patógenos o virus. Actualmente se está trabajando en el desarrollo de sensores usando nanomateriales para detectar especies patógenas presentes en agua. La función del nanomaterial es mejorar la sensibilidad y la velocidad de detección. Los nanomateriales que están siendo probados son nanopartículas magnéticas, puntos cuánticos, TiO₂ y nanopartículas de sílice.</p>
	<p>Detección de contaminantes traza</p>	<p>Los nanomateriales se pueden utilizar tanto para concentrar como para detectar contaminantes gracias a su capacidad de adsorción. Por ejemplo el uso de NPs de oro puede llegar a detectar pesticidas en niveles de ppb en una prueba colorimétrica.</p>
<p>Dispositivos multifuncionales</p>		
<p>Diseño de nanotecnología habilitada a dispositivos con múltiples tareas para tratamiento de agua</p>		

Tabla 4. Aplicaciones actuales y potenciales para el tratamiento de aguas.

8.8.2 Clasificación de nanomateriales

La clasificación de los nanomateriales se puede basar en el número de dimensiones que no se encuentran en escala nanométrica (Figura 9).

- Dimensión cero, todas sus dimensiones se encuentran en la nanoescala. El ejemplo más común de estos materiales son las nanopartículas.
- Una dimensión, dos dimensiones se encuentran en escala nanométrica, sólo una está fuera de esta escala. Un ejemplo de este material son los nanotubos
- Dos dimensiones, una dimensión se encuentra en la escala nanométrica. Las películas delgadas son ejemplos de estos materiales.
- Tres dimensiones, son materiales 0D, 1D y 2D que están en contacto y forman interfaces.

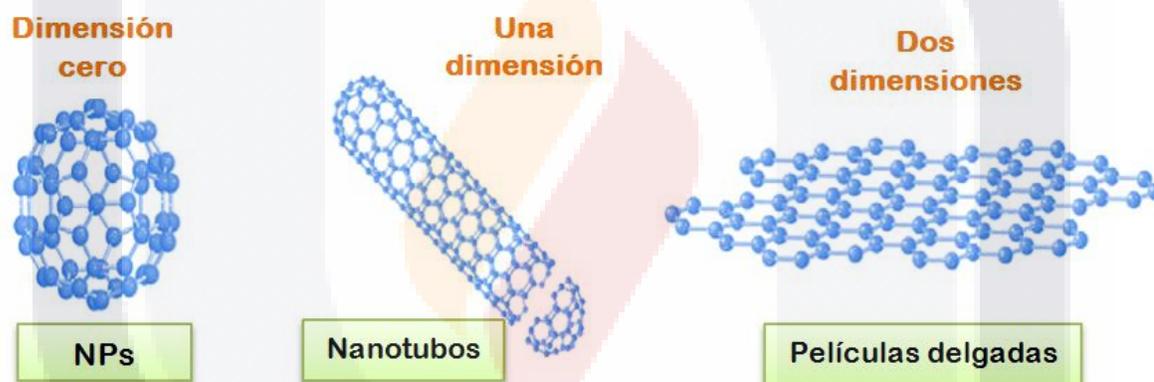


Figura 9. Clasificación de los materiales según sus dimensiones (Imagen modificada de Peponi y col, 2014).

8.8.3 Métodos de fabricación de nanomateriales

Existe una gran variedad de técnicas útiles para sintetizar nano-materiales. Todas ellas se pueden agrupar en dos grandes grupos, bottom up y top down, ambas se tratan de técnicas opuestas, pero tienen la misma finalidad (figura 10).

- *Bottom up o métodos químicos*

El método de síntesis por esta ruta se basa en el ensamble átomo por átomo hasta la formación del nano-material. Ejemplos de síntesis en este tipo de método son: el

método sol-gel, método solvotérmico, método hidrotérmico e irradiación por microondas entre otros.

- *Top down o métodos físicos*

Consiste en dividir ya sea por rompimiento o disociación un bloque grande del material en cuestión en pequeñas piezas hasta llegar a partículas en el orden de los nanómetros Algunos ejemplo de estos métodos son: evaporación térmica, mecano-síntesis, el sputtering, ablación laser y iónica (Rajendran, 2009).

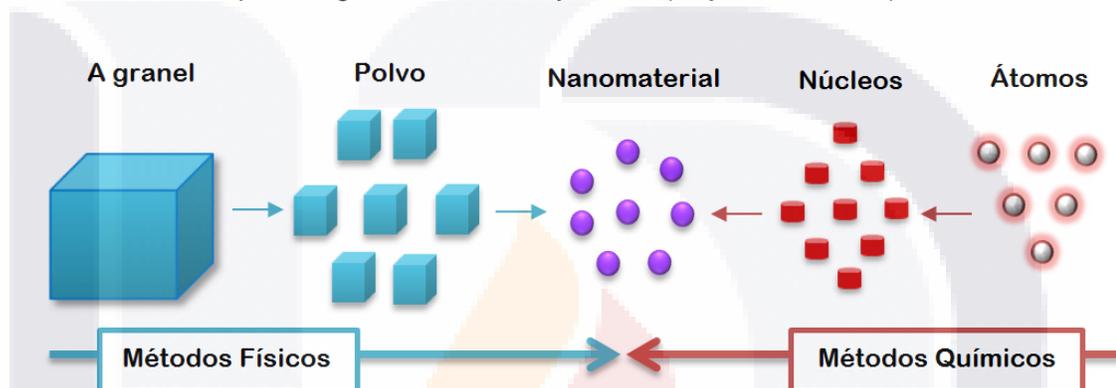


Figura 10. Vías de síntesis de nano-materiales.

8.8.4 Métodos de síntesis de nanomateriales

Existen varios métodos de síntesis para la producción de nanomateriales, se conoce que las propiedades fisicoquímicas que presenta el material cambian según la técnica de preparación. A continuación se enlistan varios procesos de síntesis.

8.8.4.1 Método sol-gel

Este método consiste en preparar una solución a partir de alcóxidos metálicos y además de sales metálicas en un medio alcohólico o acuoso. Este proceso consta inicialmente de desarrollar una disolución coloidal de los precursores, es decir, una suspensión estable de partículas de tamaño inferior a 1 mm, luego hay hidrólisis controlada para generar un gel, sin llegar a la precipitación. El gel se seca ya sea por evaporación del líquido a temperatura ambiente para luego formar un xerogel o bajo condiciones críticas para formar un aerogel. En este proceso se forma un polímero meta-

estable con una estructura abierta en la cual las unidades primarias interactúan mediante puentes de hidrógeno, fuerzas dipolo e interacciones de van der Waals. Finalmente hay un proceso de calcinación (Lozano-Hernández, 2006). Las ventajas que ofrece este método son su alta uniformidad y distribución de tamaños de partículas, posibilidad de obtener materiales de diversas formas. Mientras sus desventajas es el carbón residual y larga duración del proceso (Rojas-Cervantes, 2015).

8.8.4.2 Método sonoquímico

Este tipo de proceso de síntesis somete a las moléculas a una reacción química por la aplicación de radiación ultrasónica de alta energía. En esta reacción tiene lugar la nucleación, crecimiento e implosión de burbujas para formar los nano-materiales. Los vapores del soluto difunden en la burbuja del solvente y cuando la burbuja alcanza cierto tamaño, da lugar a la implosión (González-Reyes, 2009). La elevada energía proporcionada por el ultrasonido genera condiciones para llevar a cabo procesos que solo podrían llevarse a cabo en condiciones extremas de presión o temperatura, en tiempos extremadamente cortos, obteniéndose materiales de distribución uniforme y con elevada área superficial. Una desventaja de esta metodología es que los baños de ultrasonidos se calientan con el uso, por lo que la temperatura es inconsistente y para solucionar este problema se necesita la compra de nuevos aditamentos (Salinas-Estevané y Sánchez-Cervantes, 2012).

8.8.4.3 Depósito químico por vapor

Este tipo de síntesis se utiliza para producir materiales y polvos a granel de alta pureza, pero también se utiliza para recubrimientos de películas delgadas. Esta técnica consiste en hacer fluir un gas o varios gases precursores a través de una cámara que contiene los objetos a recubrir, formándose una película delgada en la superficie. La ventaja que posee esta técnica es que la película de elevada pureza se deposita de manera uniforme no importando la forma del sustrato. Mientras que las desventajas que posee es la elección de un buen precursor, ya que lo ideal sería un precursor volátil a temperatura ambiente, además muchos de los precursores utilizados son tóxicos, explosivos y corrosivos, otra desventaja es el depósito de la película, ya que debe ser a altas temperaturas, lo que restringe el usos de sustratos a recubrir (Creighton y Ho, 2001).

8.8.4.4 Depósito electroquímico

Implica la incorporación de iones metálicos dispersos en un baño electrolítico mediante el suministro de una corriente externa con reacciones anódica y catódica. Las reacciones ocurren solo en la superficie metálica que es catalíticamente activa. Las ventajas que posee esta técnica es que se puede controlar el espesor por ajuste de parámetros electroquímicos y la tasa de depósito de la película es elevada. Las desventajas que posee el depósito electroquímico es que el sustrato debe ser conductor, además de poseer una buena adhesión (Rao y Trivedi, 2005).

8.8.4.5 Método hidrotérmico

Es una reacción que utiliza agua como solvente en condiciones de alta temperatura y una presión mayor a 1 atm. Con la elección de un solvente adecuado, el intervalo de temperatura y presión, ayudan a la síntesis de materiales con tamaño y forma deseados. Con esta metodología se logra disolver especies poco solubles en condiciones habituales, además logra una mejora en el control de la nucleación y alta dispersión. La principal desventaja es el alto coste del equipo y sus aditamentos, además que es común la aglomeración (Garrido-Hernández, 2010).

8.8.4.6 Método solvotérmico

La síntesis solvotérmica es similar al método hidrotérmico excepto que se utilizan disolventes orgánicos en lugar de agua, llevado a una alta temperatura, generando una presión superior a la atmosférica. Este método de síntesis se ha utilizado ampliamente en la síntesis de semiconductores nano-cristalinos, materiales cerámicos y polímeros (Tjong, 2006; Zanella, 2012).

El método solvotérmico consiste en la utilización de disolventes a temperaturas muy por encima de sus puntos de ebullición, llevando a cabo esta reacción en un recipiente cerrado, la alta temperatura se debe a la presión generada en el recipiente debido a los vapores del disolvente.

Las ventajas que ofrece el proceso, es una distribución de tamaño uniforme, un control de la morfología de cristal dependiendo del disolvente que se utilice, además de

crystalización en el producto final (Medina-Ramírez y col. 2015). Las desventajas que posee este método son las mismas que el método hidrotérmico.

8.8.4.7 Irradiación por microondas

Esta técnica produce nanopartículas con muy baja dispersión de tamaño, aunque no siempre se logre un control preciso de la morfología. Las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente. En los últimos años esta técnica se ha utilizado como un método de síntesis que ofrece las ventajas de ser rápida, efectiva y uniforme. Por otra parte, el calentamiento por microondas de muestras líquidas disminuye las fluctuaciones de temperatura en el medio de reacción, proporcionando, un entorno más homogéneo para la nucleación y crecimiento de partículas metálicas (Zanella, 2012).

8.9 Materiales semiconductores

Los materiales semiconductores, son materiales cuyas conductividades eléctricas están entre las de metales altamente conductores y aislantes con una conducción pobre. Este tipo de materiales son de gran importancia tecnológica en aparatos electrónicos y también en remediación ambiental debido a su estabilidad para generar carga cuando son activados con determinada energía. (Smith & Hashemi, 2014).

8.9.1 Estructuras de bandas

Un semiconductor tiene una estructura de banda aproximada más o menos caracterizada con los niveles de energía espaciados energéticamente cerrados asociados con átomos de unión covalente que componen la estructura cristalina (banda de valencia) y una segunda serie de niveles similares espacialmente difusa, con una mayor energía y asociado un poco con la conducción del cristal macroscópico (banda de conducción). El comportamiento del material semiconductor se ha explicado por la teoría de bandas de los materiales sólidos. Cuando un número grande de átomos se ligan para formar un sólido, sus orbitales externos comienzan a solaparse y después un gran número de niveles son formados con una estrecha separación de modo que se puede considerar una banda continua de niveles de energía. La distancia de una banda de energía depende

únicamente de la interacción con los átomos vecinos, mientras que el número de niveles dentro de la banda depende del número total de partículas interactuando. En general un sólido tiene un considerable número de bandas de energía permitidos de diferentes niveles de energía atómica.

La energía de banda prohibida E_g , llamada así debido a que los electrones no pueden permanecer ahí (Hernández- Ramírez y Medina-Ramírez, 2015). Esta energía de banda prohibida es muy variable y la diferencia de energía depende del material, por lo que los materiales no conductores esta banda es amplia, intermedia en los materiales semiconductores e inexistente en los materiales conductores (Figura 11). La cuantificación de la energía de banda prohibida es por medio de electrón-volts que es la energía requerida para llevar los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (Zetina y Zetina, 2004).

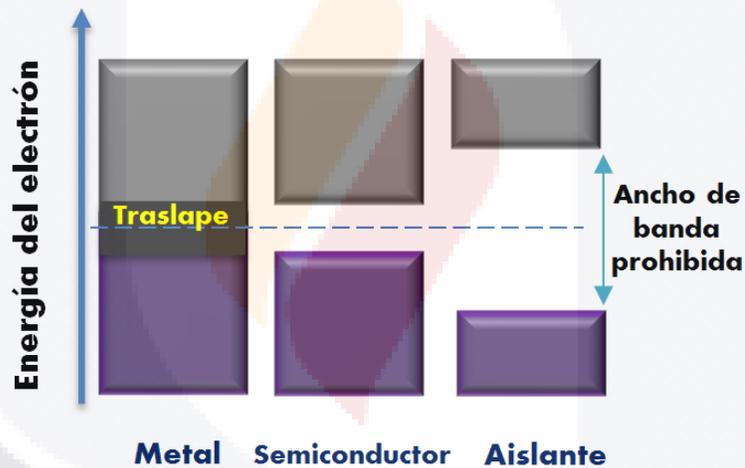


Figura 11. Diferencia de ancho de banda prohibida de materiales conductores, semiconductores y aislantes.

8.9.2 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos

Los semiconductores intrínsecos son semiconductores puros, como el silicio y germanio, cuya conductividad eléctrica se determina por sus propiedades conductivas características, este tipo de semiconductores son ampliamente usados en la industria electrónica. Por otro lado los semiconductores extrínsecos son soluciones sólidas sustitucionales muy diluidas en las que los átomos de impureza del soluto tienen diferentes características de valencia respecto de la red atómica del disolvente. Existen

dos tipos de semiconductores extrínsecos: los tipo n (tipo negativo) en los cuales la mayoría de los portadores de carga son electrones y los tipo p (tipo positivo), donde los portadores mayoritarios en estos semiconductores son huecos en la estructura de la banda de valencia (Smith y Hashemi, 2014). Óxidos metálicos como el ZnO, TiO₂ y Fe₂O₃ son semiconductores tipo n, debido a pequeñas variaciones en la estequiometría y un pequeño déficit en el número de átomos de oxígeno, además el Ti³⁺ actúa como donante de electrones (Hernández-Ramírez y Medina-Ramírez, 2015). Pero si al TiO₂ se le dopa con metales como cobre, níquel, hierro y cobalto, este se vuelve tipo p, ya que empieza a presentar mayor número de huecos (Ganesh y col. 2014).

8.9.3 Semiconductores para la fotocatalisis

Un semiconductor apropiado para la fotocatalisis ha sido un gran desafío ya que debe cumplir con ciertos criterios, como lo son un ancho de banda apropiado (1.6-2.2 eV), una absorción eficiente de la luz visible, alta movilidad de carga, estabilidad química y nula toxicidad (Hernández-Ramírez y Medina-Ramírez, 2015; Li, 2013). Es por esto que un gran número de materiales se han estado estudiando por sus propiedades fotoelectroquímicas como el Nb₂O₅, TiO₂, ZnO, WO₃, SrTiO₃, BaTiO₃, entre otros. Los óxidos metálicos se prefieren ya que exhiben mejor estabilidad en agua y son accesibles económicamente.

Actualmente el óxido de zinc (ZnO), es un semiconductor que está ganando atención en la fotocatalisis, por su ancho de banda prohibida de 3.0 eV (Hernández-Socorro y col. 2012) y por la formación de radicales hidroxilo y de huecos. A diferencia del TiO₂, el ZnO tiene una mayor conductividad electrónica y alta movilidad de electrones, sin embargo también puede sufrir foto-corrosión y baja estabilidad en medios ácidos, por lo tanto el TiO₂ es todavía el fotocatalizador preferido (Ribeiro y col. 2015).

8.10 Dióxido de titanio

El dióxido de titanio (TiO₂) es un mineral natural blanco que se utiliza como un pigmento brillante para pintura, en la industria alimentaria como colorante, en protectores solares ya que absorbe la luz UV bloqueando rayos UVA y UVB, además en productos

farmacéuticos tales como gelatina, revestimientos de comprimidos y jarabes. Igualmente se utiliza como opacificante. Todos estos usos han sido aprobados por la FDA (Cioffi y Rai, 2012). Conjuntamente tiene aplicaciones ambientales en la purificación del aire y agua, ya que es útil en la destrucción de bacterias y virus, asimismo para el control de olor (Hoffmann y col. 1995). El TiO_2 ha sido la referencia comercial en la fotocatalisis debido a su nula toxicidad, insolubilidad en agua, alta estabilidad fotoquímica, excelente actividad, un buen ancho de banda prohibida y bajo costo, además puede soportarse en varios sustratos como vidrio, fibras, materiales inorgánicos, arena, entre otros, lo que permite su reutilización (Li, 2013).

Algunas de las propiedades fisicoquímicas del TiO_2 se muestran a continuación (Zhang y Banfield, 2014):

Peso molecular	79.8658 g/mol
Fórmula molecular	TiO_2
Solubilidad en agua	Insoluble. Soluble en ácido sulfúrico y fluorhídrico
Punto de ebullición	2500-3000°C
Punto de fusión	1855°C
Densidad	3.9-4.3 g/mL

El dióxido de titanio posee tres estructuras cristalinas, la anatasa (estructura octaédrica), el rutilo (estructura tetragonal) y la brookita (estructura orto-rómbica) (Rodríguez-Páez y col. 2011) (Figura 12). Teniendo un ancho de banda prohibida para la brookita y anatasa de aproximadamente 3.2 eV y para rutilo de 3.0 eV por lo que para poder ser activos se necesita una longitud de onda presente en la región UV (Li, 2013). La fase rutilo se obtiene a temperaturas superiores a 800°C, la brookita a temperaturas mayores a 400°C, mientras que la anatasa se obtiene a temperaturas cercanas de 400°C. Se ha observado que el TiO_2 en fase anatasa posee una mayor actividad fotocatalítica, debido a la capacidad de absorber agua y generar grupos hidroxilo debido a una mayor movilidad de los pares electrón-hueco (Guzmán-Velderrain y col. 2014; Etacheri y col. 2015).

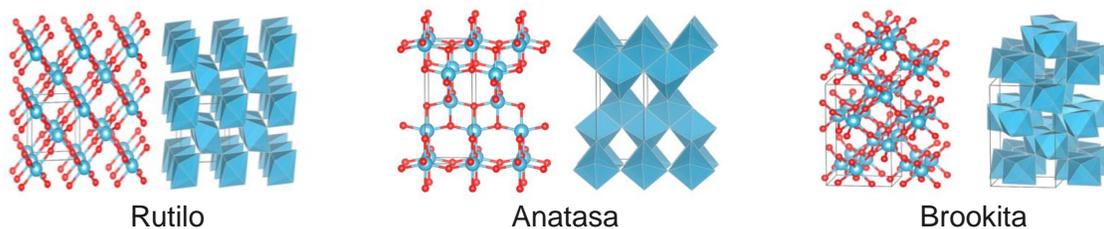


Figura 12. Tipos de estructuras cristalinas del TiO₂ (Imagen tomada de Zhang y Banfield, 2014).

8.10 Cobre

El cobre (Cu) es uno de los metales más importantes en la historia de la humanidad. Es el más común y barato de los metales nobles. Tiene varias aplicaciones industriales como la resistencia a la corrosión, otra característica importante es la conductibilidad eléctrica, cualidad que sólo es superado por la plata. Además del uso en decoración y joyería. Es dúctil y maleable (Barros-Garcés, 1986).

Las propiedades físico-químicas del Cobre se muestran en seguida (Eisler, 2000):

Peso atómico	63.44 g/mol
Símbolo	Cu
Número atómico	29
Solubilidad en agua	Insoluble
Punto de ebullición	2595°C
Punto de fusión	1083°C
Densidad	8.9 g/mL

El cobre además es un metal esencial para los humanos porque integra el centro catalítico de importantes enzimas (superóxido dismutasa, citocromo oxidasa, tirosinasa, dopamina β-hidroxilasa, etc.). El contenido de cobre en el cuerpo humano es alrededor de 80 mg (Micheli y col. 2003).

8.12 Dióxido de titanio dopado con cobre (TiO₂-Cu)

Se han empezado a utilizar este tipo de nanopartículas en fotocatalisis y en aplicaciones biomédicas, debido a su estabilidad, cinética rápida y una mejora fotocatalítica comparándolo con el TiO₂. En comparación con el TiO₂, las nanopartículas de TiO₂-Cu han demostrado tener un mejor desempeño en la eliminación de contaminantes tóxicos, además de poseer mejores propiedades microbicidas debido a las propiedades del cobre (Rtimi y col. 2016), ya que aunque no existe un mecanismo de acción establecido, se señala que cuando la bacteria al entrar en contacto con el cobre existe una disolución de las nanopartículas. En consecuencia cambia la permeabilidad de la membrana celular, resultando en la liberación de lipopolisacáridos, proteínas de membrana y biomoléculas intracelulares, además de la generación de especies reactivas de oxígeno, por lo que produce daño oxidativo, seguido por el agotamiento en la producción de ATP intracelular y del bloqueo en la replicación del ADN (Chatterjee y col. 2014; Neciosup y col. 2015). También se ha observado que la tasa de degradación fotocatalítica aumenta, debido a la captura de electrones por los iones de cobre previniendo la recombinación par electrón-hueco, igualmente al dopar al TiO₂ con cobre aumenta la capacidad de absorción de la luz visible para poder activar al material (Xin y col. 2008, Liu y col. 2015).

Cabe señal que el agente dopante, cobre Cu²⁺, tiene un radio iónico similar al del titanio Ti⁴⁺ (0.72 Å y 0.68 Å respectivamente), por lo que el cobre podrá sustituir al titanio en la red (López y col. 2009). Lo anterior de acuerdo a las reglas de Goldschmidt, que dicen que iones pueden ser sustituidos por otros, si estos presentan una diferencia menor al 15% en sus radios iónicos (López-González, 2011).

8.13 Nanocompositos

Los nanocompositos o nanocompuestos, son materiales compuestos por dos o más fases y al menos una de estas posee tamaño nanométrico, estando el producto final en la nanoescala o no. El material que se encuentra en mayor proporción se le llama matriz y el que se encuentra en menor proporción se le llama refuerzo (Hussain y col, 2006). Estos nanocompuestos están integrados con el fin de formar un material nuevo, los

materiales conservaran sus propiedades y el nuevo presentara propiedades distintas a la de la matriz y el refuerzo.

Según el tipo de matriz que se emplea puede clasificarse como compuesto de matriz metálica, compuesto de matriz cerámica y compuesto de matriz polimérica (Smith & Hashemi, 2014). Por ejemplo en la matriz metálica dependiendo del metal y el uso que se les dé puede ser la mejora del material, el carburo de silicio junto con aluminio nos da un material con mayor dureza y elasticidad. En el compuesto de matriz cerámica, la incorporación de una fase de un metal dúctil u otro puede conducir a propiedades mejoradas en dureza y tenacidad ya que las cerámicas son generalmente frágiles llegándose a fracturar. En la matriz polimérica hay una correlación entre la estructura y las propiedades de los nanocompuestos, por ejemplo Nylon con silicatos estratificados, mejoran la tensión y reducen flamabilidad (Camargo y col, 2009).

8.14 Caracterización de nano-estructuras

La caracterización de materiales nano-estructurados se necesita para la obtención de información acerca del arreglo espacial de los átomos e identificar imperfecciones, impurezas, etc. La caracterización mide propiedades fisicoquímicas como electrónicas, magnéticas, ópticas entre otras (Moran-López y Rodríguez-López, 2012).

Para elucidar la actividad foto-catalítica de material semiconductor es importante conocer la estructura y la composición cristalina (Bizarro y Rodil, 2015). A continuación se describen algunas técnicas ampliamente utilizadas en la caracterización de nano estructuras (Tabla 5).

Microscopia de barrido electrónico (SEM)	
Esta técnica dirige un haz de electrones enfocado a un punto de la superficie de la muestra a analizar, para posteriormente mostrar las señales electrónicas emitidas por la muestra. Esencialmente un cañón de electrones produce un haz de electrones en una columna al vacío que es dirigido y enfocado sobre un pequeño punto de la muestra. Las bobinas de barrido	Se utiliza para medir características microscópicas, estudios de microestructuras o nano-estructuras , evaluación de recubrimientos de espesor delgado.

<p>dejan al haz entrar a una pequeña área de la superficie de la muestra. Los electrones con un pequeño ángulo de dispersión interactúan con las protuberancias de la superficie generándose una dispersión de electrones secundarios que producen una señal electrónica que a su vez genera una imagen con una profundidad mayor de campo, en comparación con la de microscopio óptico (Smith & Hashemi, 2014). El espectrofotómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS) se usa en combinación con el SEM, basándose en la dispersión de energía de los rayos X emitidos por un elemento excitado por electrones acelerados y funciona como detector de la composición elemental (Giannini y Roani, 2008).</p>	
--	--

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

<p>El TEM hace incidir sobre la muestra de espesor delgado un haz de electrones de alta energía a una velocidad que se aproxima a la velocidad de la luz. Los electrones viajan a través de la muestra sufriendo dispersiones elásticas e inelásticas. Las dispersiones elásticas son usadas para dar a conocer información acerca de la estructura cristalina, mientras que las dispersiones inelásticas nos dan a conocer la composición elemental de la muestra (Bizarro y Rodil, 2015).</p>	<p>El TEM se utiliza para analizar la microestructura de materiales con resolución en escala atómica.</p>
---	---

Difracción de rayos X (XRD)

<p>Este procedimiento mide la intensidad de los rayos X dispersados por cristales. La XRD involucra la formación de ondas dispersadas en los átomos en diferentes direcciones, las cuales llegan al detector con un desplazamiento por lo que provocan patrones de interferencias destructivas y constructivas, dependiendo del ángulo y las posiciones atómicas.</p>	<p>Se emplea para la identificación de la fase cristalina del material</p>
---	--

<p>Las propiedades ópticas de los materiales se relacionan con la estructura de bandas del material ya sean semiconductores o aislantes (Bizarro y Rodil, 2015).</p>	
<p><i>Espectrofotometría de UV-Vis</i></p>	
<p>La espectrofotometría UV-Vis se fundamenta en la capacidad de las moléculas para absorber radiación electromagnética, además la cantidad de luz absorbida es proporcional a la concentración de un compuesto (Brown y col. 2009).</p>	<p>Se emplea para medir las propiedades de absorción de coloides</p>
<p><i>Reflectancia difusa</i></p>	
<p>Este método se basa en que un material no absorbente dispersa fotones. Además nos proporciona información sobre el estado de oxidación y la coordinación de los iones metálicos de transición en sólidos catalíticos (Bizarro y Rodil, 2015). Consiste en la medida de la luz que ha sido difundida por la superficie del material en todas direcciones. En esta técnica se utiliza una esfera integradora que recoge y envía al detector toda la luz que provenga de la muestra, sea cual sea su dirección de salida (Albella y col. 1993).</p>	<p>Nos permite medir el ancho de banda prohibida en una muestra opaca o en polvo.</p>
<p><i>Espectrofotometría Raman</i></p>	
<p>Las espectrofotometrías vibracionales son usadas para caracterizar materiales, ya que este tipo de técnicas no son destructivas y aportan información sobre composición molecular y estructural (Bizarro y Rodil, 2015). La técnica Raman se fundamenta en la luz dispersada (desviación de la luz de su dirección original de incidencia) de un material al incidir sobre él un haz monocromático dando picos característicos de la muestra En esta espectrofotometría existen tres tipos de dispersiones:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Stokes, se refiere a que la luz dispersada tiene 	<p>Esta técnica nos permite obtener “una huella dactilar” con los espectros obtenidos, ya que presentan picos característicos de cualquier molécula</p>

<p>una menor energía que la luz incidente</p> <ul style="list-style-type: none"> • Anti-Stokes, la luz dispersada tiene mayor energía que la luz incidente • Rayleigh, no existe un cambio en la energía de la luz incidente (Skoog y col. 2005). 	
Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	
<p>Es una técnica que se basa en la interacción de la punta con la superficie de la muestra. En el modo <i>contacto</i> mide la topografía de la muestra, la punta nunca se separa de la muestra (Vázquez-Nin y Echeverría, 2000). En el modo <i>no contacto</i> el microscopio utiliza las fuerzas de los enlaces químicos débiles (Fuerzas de Van der Waals) del material para determinar la estructura de la superficie (Moran-López y Rodríguez- López, 2012). En el modo <i>tapping</i> la punta con ayuda del brazo que la sostiene genera pequeños movimientos sobre la muestra reflejando un haz de luz sobre él midiendo la distancia de los desplazamientos del haz, se utiliza para identificar zonas, ya que señala los diferentes materiales en una muestra (Vázquez-Nin y Echeverría, 2000).</p>	<p>Proporciona imágenes de la topografía de la muestra en tiempo real.</p>

Tabla 5. Caracterización de nano-materiales.

8.15 Nanotoxicología

Con el desarrollo de nuevas tecnologías, se ha ampliado el uso de nanomateriales en diversas áreas, por lo que es imprescindible la evaluación de la toxicidad de estos antes de alguna aplicación (Bertello, 2015). Actualmente se ha adoptado un enfoque para garantizar que los nanomateriales sean fabricados de manera que no se ponga en riesgo a la salud pública y al medio ambiente (Bitounis y col. 2016).

La nanotoxicología es la ciencia de ingeniería de nano-dispositivos y nanoestructuras que se ocupa de sus efectos en los organismos vivos, así como en los

ecosistemas, incluyendo la prevención y mejora de los efectos adversos (Fadeel y col. 2015, Hobson y Guy, 2014).

Los métodos convencionales para la evaluación de nanomateriales a menudo correlacionan estudios *in vitro* e *in vivo*, además de la caracterización del nanomaterial y la descripción de las dosis usadas (Hobson y Guy, 2014).

Ensayos *in vitro* forman una primera línea de métodos para discernir entre nanomateriales seguros y los no seguros. Mientras que los ensayos *in vivo* implica investigación en animales para extrapolar sus efectos en seres humanos (Vandana y col. 2012).

8.15.1 Propiedades hemolíticas de materiales

Es un método fácil y rápido que nos ayuda a la evaluación de manera *in vitro* de las propiedades hemolíticas debido al uso de nanomateriales. El resultado del valor de hemólisis presente es comparado siempre con un control negativo y un control positivo, la clasificación de la hemólisis se muestra en la tabla 6 (ASTM-756-08):

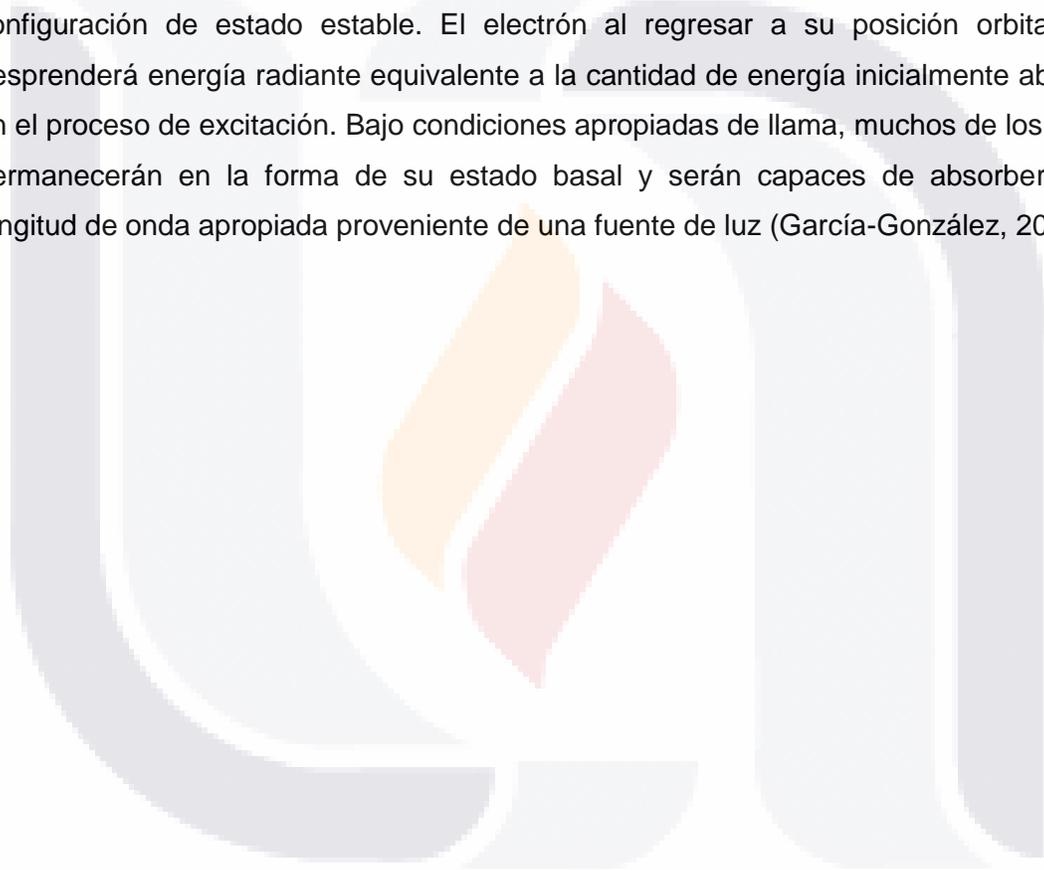
Hemólisis (%)	Grado de hemólisis
0-2	No hemolítico
2-5	Ligeramente hemolítico
>5	Hemolítico

Tabla 6. Clasificación de hemólisis según ASTM-756-08.

8.16 Espectrofotometría de absorción atómica

La cuantificación de metales, para observar si existe lixiviación de iones en solución de la muestra se puede realizar por medio de Espectrofotometría de Absorción Atómica, la cual consiste en determinar especies atómicas mediante la absorción de una longitud de onda particular por medio de la atomización de la muestra. Esta técnica se basa según Kirchhoff en “cualquier materia que pueda emitir luz a una cierta longitud de onda también absorberá luz a esta longitud de onda”.

El átomo está conformado por un núcleo y un número determinado de electrones que llenan ciertos niveles cuánticos. Cada elemento tiene un número específico de electrones asociado con el número del átomo en una estructura orbital única para cada elemento. La configuración electrónica más estable de un átomo corresponde a la de menor contenido energético “estado fundamental”. Si una energía de una magnitud adecuada es aplicada a un átomo, la energía será absorbida por este y el electrón de la capa más lejana al núcleo será promovido a una configuración menos estable conocido como “estado excitado”, por lo que es inestable y el átomo inmediatamente regresará a su configuración de estado estable. El electrón al regresar a su posición orbital inicial desprenderá energía radiante equivalente a la cantidad de energía inicialmente absorbida en el proceso de excitación. Bajo condiciones apropiadas de llama, muchos de los átomos permanecerán en la forma de su estado basal y serán capaces de absorber luz de longitud de onda apropiada proveniente de una fuente de luz (García-González, 2010).



9. Antecedentes

Los contaminantes orgánicos persistentes se han convertido en un problema debido a la incapacidad de eliminación por medio de las tecnologías convencionales para el tratamiento de agua, ya que por su estructura no se degradan fácilmente y pueden permanecer ahí largos periodos de tiempo, representando un efecto dañino para organismos acuáticos, seres humanos y medio ambiente. Estos contaminantes además de presentarse en efluentes de aguas residuales, también han sido detectados en agua potable y aguas subterráneas. Por lo tanto es necesaria una tecnología para eliminar estos compuestos, como por ejemplo el uso de nanocatalizadores en procesos de oxidación avanzada que puedan mineralizarlos, como el uso de TiO_2 en la fotocatalisis heterogénea (Mahlambi y col. 2015).

El diclofenaco es uno de los fármacos más utilizados en atención ambulatoria (Ferguson y col. 2013). Existen reportes que afirman que en países como Alemania, Inglaterra y Francia se consumen entre 10 y 86 toneladas de diclofenaco al año (Feng y col. 2013). Cavalheiro y col. (2008) señalan que el diclofenaco es un fármaco no biodegradable, por esta razón este fármaco, se ha encontrado en efluentes de plantas de tratamiento y en aguas superficiales con concentraciones de 0.81 mg/L y 0.15 mg/L respectivamente.

El caso más sonado sobre la toxicidad de este medicamento fue cuando se empezó a utilizar masivamente en las reses de India, posteriormente desapareció el 99% de la población de buitres como consecuencia de la intoxicación con la carne de la res, ya que el diclofenaco produjo una falla renal en las aves debido a la acumulación de ácido úrico (Chen y col. 2015). Conjuntamente se ha determinado que este fármaco posee la más alta toxicidad aguda acuática en la clase de analgésicos y antiinflamatorios, ya que se tienen reportes que en microorganismos que normalmente se encuentran en las biopelículas de cuerpos lóticos son inhibidas por concentraciones cercanas a los 100 $\mu\text{g/L}$. Además la presencia de 1 $\mu\text{g/L}$ de diclofenaco en cuerpos de agua daña el funcionamiento de células hepáticas y renales en los peces (Ferguson y col. 2013). Igualmente diferentes estudios sugieren que la presencia del diclofenaco, ibuprofeno,

naproxeno y ácido acetilsalicílico en el mismo cuerpo de agua produce un efecto sinérgico sobre la toxicidad. Por tal motivo es necesario el uso de tecnologías adecuadas para su eliminación y evitar efectos adversos en los ecosistemas acuáticos (Feng y col. 2013).

La degradación foto-catalítica del diclofenaco ya ha sido reportada. Rizzo y col. (2009) utilizaron TiO_2 como catalizador, bajo irradiación UV. Los datos arrojados de este reporte muestran que se llegó a una mineralización del fármaco del 63% después de 120 minutos de irradiación, pero la mineralización va en aumento cuando también se incrementa el catalizador en solución. Además se demostró que la fotólisis no da lugar a ninguna descomposición significativa de este fármaco. En este trabajo se evaluó la toxicidad de las muestras tratadas con fotocátalisis con el uso de *Daphnia magna* mostrando una alta toxicidad de la solución del diclofenaco no tratado con fotocátalisis, disminuyendo conforme aumenta la mineralización.

De Andrade y col. (2014) fabricaron nanocompositos de $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, con los cuales degradaron diclofenaco. Este composito fue preparado por el método de impregnación (el cual consiste en sumergir el portador en este caso el óxido de niobio, en una disolución de agente catalítico, el TiO_2). El porcentaje de mineralización del diclofenaco fue de 47% para la fotocátalisis contra un 25% para la fotólisis. En este trabajo también se llevaron a cabo ensayos eco-toxicológicos con *Artemia salina*, obteniéndose que después de 96 horas de tratamiento la solución de diclofenaco fue menos tóxica que la solución inicial. De igual manera Zhang y col. (2015) al degradar diclofenaco con TiO_2 (P25) soportado en SiO_2 con 10 horas de radiación bajo luz visible, resulta en una degradación del de 65%.

El dopaje de TiO_2 con metales, como el cobre, puede inhibir o disminuir la recombinación par electrón-hueco, además de activar el material bajo luz visible, por lo que mejora la actividad fotocatalítica. Conjuntamente el TiO_2 además de degradar contaminantes puede llegar a inactivar microorganismos por la generación de radicales libres (Fisher y col. 2013), mientras que el cobre posee dos mecanismos de acción el primero involucra la penetración de las partículas dentro de la célula por lo que induce daño a la membrana celular durante este proceso y el segundo involucra la liberación de iones cobre los cuales producen especies reactivas que generan efectos tóxicos como

peroxidación lipídica, oxidación proteica y degradación de ADN produciendo finalmente la muerte (Wang y col. 2016). Por lo que el empleo de catalizadores dopados con cobre para degradar varios contaminantes y desinfección fotocatalítica se muestra a continuación.

Lui y col. (2015) usaron el $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ en la fotocatalisis bajo luz solar por 7 horas para la degradación de nitrógeno orgánico disuelto, un precursor de desinfectantes cancerígenos. Además la presencia de este en plantas de tratamiento tiene efectos negativos al disminuir la coagulación y aumentar el consumo de cloro. Se encontró que el porcentaje óptimo de dopaje para el catalizador fue 1%, ya que con esto se logró disminuir el ancho de banda prohibida del material, por lo que se llegó a la activación con luz visible logrando una degradación del contaminante de 39%, mientras que el TiO_2 en las mismas condiciones sólo logro una degradación del 29%.

Un proceso de fotocatalisis de $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ bajo luz visible para la degradación de un antibiótico, el sulfametoxasol, ampliamente utilizado en tratamientos veterinarios y humanos, demostró que el material sintetizado es un fotocatalizador activo bajo luz visible eficiente en la fotodegradación de este antibiótico y posiblemente de otros productos farmacéuticos. Este material fue obtenido por síntesis vía microondas con un porcentaje de dopaje de cobre que va desde 0.006 a 0.045%, resultando que el material puede llegar a degradar hasta un 99% del sulfametoxasol en 120 minutos, presentando una mayor degradación al compararse con el TiO_2 Degussa P25 (Chiang y Doong, 2015).

Otros contaminantes considerados compuestos recalcitrantes son los colorantes, por lo que se ha estado trabajando en su degradación por medio de la fotocatalisis heterogénea (Chamjangali y col. 2015). Ganesh y col. (2014) sintetizaron $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ en diferentes porcentajes de dopaje (0.1, 0.5, 1, 5, 10), obteniendo que el área superficial disminuye conforme aumenta el dopaje mientras que el tamaño de los cristales aumenta. Realizaron XPS (Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X) de los materiales obteniendo que el cobre incorporado se encuentra en forma de CuO y Cu_2O . La evaluación fotocatalítica se llevó a cabo bajo luz solar simulada para la degradación de azul de metileno, obteniendo que el $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ al 0.1% posee la mayor degradación fotocatalítica del colorante. Ya y col. (2014) evaluaron el composito de $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Cu}$ en la degradación de azul de metileno obteniendo que existe una degradación con el dopaje de 0.2, 0.5, 1.0 y 3% de 86.5, 91.6, 67.9 y 51.3% respectivamente, mientras que la degradación con TiO_2

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

es de 70.8%, por lo que el porcentaje óptimo es de 0.5%. Finalmente Wang y col. 2014 observaron el efecto del $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ mesoporoso en la fotocátalisis de naranja de metilo. En la caracterización del material sintetizado muestra un área superficial menor a la del TiO_2 mesoporoso sin dopar, posiblemente por la presencia de cobre en el fotocatalizador. Además el análisis por XPS muestra que el cobre está presente en forma de Cu_2O , por lo que el dopaje lo hizo activo a luz visible al reducirse el ancho de banda prohibida. Los resultados de la fotocátalisis en la degradación de naranja de metilo muestran que el $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ mesoporoso posee una mejor actividad que el TiO_2 mesoporoso. Ellos lo explican porque el material dopado posee absorción en la luz visible y el cobre puede reducir la recombinación par electrón-hueco y finalmente al ser un material mesoporoso el colorante se adsorbió en la superficie del catalizador para así mejorar la fotocátalisis.

Ya se ha evaluado por separado el uso de nanomateriales de TiO_2 y Cu, entre otros contra bacterias. Por ejemplo Vargas-Reus y col. (2012), estudiaron los efectos de diferentes tipos de nanopartículas: Ag, CuO, Cu_2O , ZnO, TiO_2 , WO_3 y nanocompositos de: Ag+CuO y Ag+ZnO contra bacterias asociadas a la periimplantitis (proceso que causa la pérdida del hueso produciendo el fracaso de implantes dentales) como, *Prevotella intermedia*, *Porphyromas gingivalis*, *Fusobacterium nucleatum* y *Aggregatibacter actinomycetemcomitans*. Ellos utilizaron concentraciones de 2500, 1000, 500, 250 y 100 $\mu\text{g/mL}$ del material junto con una concentración conocida de bacterias (5×10^7 UFC/mL) incubándolas en una cámara anaerobia por 48 h, observándose que conforme aumenta el tiempo el número de bacterias disminuye, midiéndose este parámetro por densidad óptica. Ellos concluyeron que la actividad microbiana fue en el siguiente orden descendente, Ag > Ag+CuO > Cu_2O > CuO > Ag+ZnO > ZnO > TiO_2 > WO_3 , mostrando que los primeros seis materiales poseen propiedades microbicidas claras, sin embargo el TiO_2 y WO_3 no muestran ninguna actividad, señalando que el TiO_2 es activo solo bajo luz ultravioleta. Se sabe que existen una variedad de mecanismos para explicar la acción de los nanomateriales metálicos sobre las bacterias, señalando que los nanomateriales de más de 10 nm se acumulan en membranas celulares, por lo que la permeabilidad es comprometida, filtrándose componentes intracelulares y finalmente causando la muerte. Mientras que las nanopartículas de menos de 10 nm pueden penetrar las membranas acumulándose intracelularmente y en consecuencia pueden ejercer un efecto negativo en el ácido nucleico. Además, el ion plata y los metales pesados en general pueden llegar a interactuar con el grupo tiol, lo que provoca la inactivación de proteínas y las enzimas de

la cadena respiratoria, disminuyendo o eliminando la producción de ATP, lo que conduce a la muerte celular. Otro mecanismo para explicar la actividad microbicida de los nanomateriales, es por medio de la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS), generando especies como OH^\cdot , O_2^\cdot y H_2O_2 . Por lo que en este artículo los autores concluyen que es viable el recubrimiento de implantes de titanio con nanomateriales para prevenir infecciones y en el caso de la periimplantitis para aumentar la tasa de éxito de los implantes. De manera específica, en otro estudio se ha reportado que el $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ posee propiedades antibacterianas, sugiriendo que al ser irradiado genera radicales altamente oxigenados que dañan la pared de la célula seguido con la infiltración de iones cobre a través de la membrana celular (Rtimi y col. 2016).

Estudios previos en nuestro laboratorio de Química Organometálica y materiales en la Universidad Autónoma de Aguascalientes, señalan que entre los medicamentos más consumidos por la población que tiene acceso a instituciones públicas del sector salud de la Ciudad de Aguascalientes, se encuentran los antibióticos y analgésicos. En consecuencia estos compuestos o sus metabolitos pueden encontrarse en efluentes de plantas de tratamiento, sugiriendo la presencia de estos como contaminantes del medio ambiente (Garza-León, 2010). Por esta razón nuestro grupo de investigación está interesado en la degradación de este tipo de contaminantes. Encarnación-Ambriz (2014) realizó tratamiento de efluentes hospitalarios mediante fotocatalisis heterogénea, como un tratamiento terciario en la degradación de contaminantes soportando el $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ en diferentes tipos de soporte. De manera específica en la degradación de fármacos en solución acuosa Pedroza-Herrera y col. (2014), trabajaron con el catalizador de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ 0.5% para la degradación por medio de fotocatalisis heterogénea con radiación visible del antibiótico amoxicilina, resultando una degradación de 92.1% y una mineralización de 53.1%. Actualmente Aba-Guevara y col. degradaron dos antibióticos la amoxicilina y la estreptomycinina, obteniendo un porcentaje de degradación de 42% y 57% respectivamente, usando como catalizador codopado de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_2\text{-xNx}$.

10. Justificación

Se ha observado que los tratamientos de aguas residuales convencionales no son totalmente eficientes en la degradación de ciertos compuestos químicos, llamados contaminantes recalcitrantes, los cuales son descargados hacia diversos cuerpos de agua (Mascolo y col. 2010).

Los contaminantes orgánicos recalcitrantes más habituales son fármacos, herbicidas, pesticidas y colorantes y actualmente productos de cuidado personal, todos estos han traído un grave problema ambiental, toxicológico y de salud, ya que estas sustancias al interactuar con la biota, especialmente con organismos acuáticos contribuye al desarrollo de efectos nocivos (García-Segura, 2014).

De manera particular los productos farmacéuticos poseen persistencia en el medio ambiente, por lo tanto se han llegado a detectar tanto en aguas residuales como en aguas superficiales, provocando efectos como la multi-resistencia bacteriana, trastornos hormonales en organismos acuáticos, fallas renales en vertebrados, entre otros (K´oreje y col. 2016). Otro contaminante recalcitrante son los colorantes, estos son ampliamente utilizados en industrias de papel, cosméticos y alimentos, por lo que aguas residuales pueden llegar a exhibir características tóxicas, cancerígenas, incluso mutagénicas, tanto para organismos acuáticos como para seres humanos, además de un impacto visual por el color al que torna el agua (Ljubas y col. 2015).

Asimismo existe una crisis a nivel mundial sobre el recurso agua, es por esto que se necesitan nuevas tecnologías que nos permitan la reutilización del agua de manera segura. Una de estas nuevas tecnologías son los procesos de oxidación avanzada, entre las cuales se encuentra la fotocátalisis heterogénea mediada con un nano-catalizador como TiO_2 , es un proceso que ofrece la degradación, incluso la mineralización de compuestos recalcitrantes, por la capacidad que posee de formar radicales hidroxilo que tienen un alto poder oxidante ,pero el TiO_2 tiene la gran desventaja de sólo ser activado por la irradiación con luz UV, es por esto que si se dopa con iones metálicos, el ancho de banda prohibida disminuye y el proceso de fotocátalisis puede ser realizado mediante el empleo de luz visible (Medina-Ramírez y col. 2014).

11. Hipótesis

El dopaje con cobre producirá materiales de dióxido de titanio activos bajo luz visible y favorecerá la disminución de la recombinación de par electrón-hueco, para la degradación de compuestos recalcitrantes.

12. Objetivos

Objetivo general

Implementar rutas no-convencionales para la síntesis de materiales nano-estructurados de dióxido de titanio dopado con cobre. Evaluar la actividad foto-catalítica de dicho compuesto para la desinfección de agua y remoción de contaminantes emergentes (diclofenaco). Evaluar la toxicidad «*in vitro*» de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{2+}$

Objetivos específicos

1. Optimizar variables de reacción para la síntesis solvotérmica (activada por microondas) de materiales nano-estructurados de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{2+}$
2. Caracterización de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{2+}$ mediante técnicas espectroscópicas (UV-Vis, reflectancia difusa, Raman), difracción de rayos X y microscopia de barrido electrónico (SEM).
3. Evaluar la actividad foto-catalítica de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{2+}$ en la remoción de diclofenaco en solución acuosa.
4. Determinar la eficiencia foto-catalítica mediante técnicas químicas (DQO) e instrumental (UV-Vis).
5. Evaluar la actividad microbicida de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{2+}$ en la desinfección de agua (muestras de laboratorio y muestras reales).
6. Evaluar la toxicidad «*in vitro*» de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{2+}$ empleando eritrocitos humanos como organismo modelo.

13. Metodología

13.1 Síntesis de nano-materiales de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ por método sol-gel asistida con microondas con aditamento de presión*.

13.1.1. Síntesis vía sol-gel

1. En un matraz (A) se colocó 20 mL de ácido acético glacial (J.T. Baker 99.9%) y se disolvió 87.5 mg del precursor de cobre, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Karal), si es al 1%, mientras que para el 1.5% y al 2% fueron 131.7 mg y 175.6 mg de CuSO_4 respectivamente.
2. Se adicionó 10 mL de isopropóxido de titanio (IV) (Aldrich 97%) gota a gota.
3. En otro matraz (B) se colocó 30 mL de agua desionizada y se agregó 0.9 gr de goma arábica (Golden bell). Se calentó a 60°C por 30 minutos. Se dejó enfriar.
4. Se agregó gota a gota la solución del matraz B al matraz A. Se mantuvo en agitación hasta una completa homogenización.

13.1.2 Síntesis sol-gel asistida con microondas con aditamento de presión

1. Se colocó el coloide y un agitador magnético en un vial de microondas (CEM Discover) con aditamento de presión.
2. Se programó el microondas bajo las siguiente condiciones:

Power	Temperatura	Presión	Run time	Hold time
300 watts	120°C	300 psi	2 min	45 min

3. Se transfirió la solución obtenida a una cápsula y se calentó hasta sequedad.
4. Se llevó a calcinación el polvo a 350°C por 3 horas en mufla (Felisa).
5. Se lavó el polvo con un volumen de etanol y 3 volúmenes de agua.
6. Se centrifugó (Unico powerspin) a 3500 por 10 minutos y se desechó el sobrenadante. Se repitió el lavado por tres veces y una última vez con agua.
7. Se secó el polvo.

* Para la síntesis de TiO_2 se sigue esta misma metodología pero sin agregar el precursor del cobre.

13.2 Síntesis de nanocompositos

1. Se preparó una solución de citrato de sodio (J.T. Baker) $1 \cdot 10^{-3}$ M en 50 mL de etilenglicol (Golden Bell). Se calentó hasta disolver.
2. Se agregó 100 mg de TiO_2 (Sigma-Aldrich o sintetizado en el laboratorio) ($1.25 \cdot 10^{-3}$ moles).
3. Se sonicó por 2 minutos.
4. Se añadió 5% de CuSO_4 anhidro (Golden Bell) ($6.26 \cdot 10^{-5}$ moles).
5. Se calentó por 1 hora a 80°C . Se dejó enfriar.
6. Se colocó la solución en un baño de hielo y se agregó gota a gota una solución de NaBH_4 (Mallinckrodt Chemicals) (1:8) en 1 mL de agua desionizada fría. Se mantuvo en baño de hielo y agitación por 30 minutos.
7. Se elevó la temperatura a 75°C y se agregó gota a gota una solución de ácido ascórbico (Macron Chemicals) (1:8) en 2 mL de agua desionizada. Se mantuvo por 15 minutos. Se dejó enfriar.
8. Se centrifugó (Unico powerspin) 15 minutos a 4500 rpm. Se decantó.
9. La pastilla obtenida se secó y se calcinó (Felisa) a 350°C por 3 horas.
10. Se lavó el composito con 1 volumen de etanol y 3 volúmenes de agua.
11. Se centrifugó (Unico powerspin) a 3500 por 10 minutos y se desechó el sobrenadante. Se repitió el lavado por tres veces y una última vez con agua.
12. Se secó el polvo

13.3 Fotocatálisis de colorantes empleando TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 o 2% nano-estructurado bajo luz visible

13.3.1 Solución stock del colorante

1. Se pesó 20 mg de colorante azul de metileno (Baker analyzed) o naranja de metilo (Karal) y se disolvió en agua destilada y para después aforar en un litro con agua destilada (pH 6.10 y 5.94 respectivamente) (M_0 (Inicial)).

13.3.2 Fotocatálisis de azul de metileno (20 ppm) con TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$

1. En un matraz se colocó 50 mL de azul de metileno con 50 mg del catalizador de TiO_2 o $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$.

2. En el caso de la fotocatalisis con peróxido de hidrógeno, se agregó una gota (Reasol 30%).
3. Se ajustó el pH a 9.5 con hidróxido de sodio 0.2 M (J.T. Baker 98.4%).
4. Se colocó en agitación y se tomó 3 mL de la muestra (M_1) y se ajustó el pH de la muestra con HCl (J.T. Baker 37%) 0.1 M, para que el catalizador desprendiera el colorante (pH \approx 6.1).
5. Se dejó en agitación y oscuridad por 1 hora. Posteriormente se tomó 3 mL de muestra (M_2) y se ajustó el pH con HCl 0.1 M (pH \approx 6.1).
6. Se expuso la solución en agitación a luz visible (Great value terra, 23 w, 1380 lm) por 5 horas (M_3). Finalizado el tiempo se tomó 3 mL de muestra y se neutralizó con HCl 0.1 M (pH \approx 6.1).
7. Se centrifugaron (Unico powerspin) las muestras M_1 , M_2 y M_3 a 3500 rpm por 10 minutos. Recuperar sobrenadante (pH 7.8, el cual fue de la fotocatalisis final, para poder leer en espectrofotómetro UV-Vis se ajustó el pH \approx 6.1 y así determinar la concentración del colorante mediante la interpolación en la curva patrón).
8. Se leyeron las muestras en espectrofotómetro UV-Vis (Thermo Scientific-Helios Omega) a 665 nm.
9. Se repitió el mismo procedimiento pero utilizando luz ultravioleta (Tecno lite 20 W, emisión de 365 nm).

13.3.3. Oxidación de azul de metileno utilizando sólo H_2O_2

1. En un matraz se colocó 50 mL de azul de metileno 20 ppm y una gota de peróxido de hidrógeno (Reasol 30%)
2. Se ajustó el pH a 9.5 con hidróxido de sodio 0.2 M (J.T. Baker 98.4%).
3. Se colocó en agitación y se tomó 3 mL de la muestra (M_1). Se ajustó el pH de la muestra con HCl (J.T. Baker 37%) 0.1 M.
4. Se dejó en agitación y oscuridad por 5 horas. Posteriormente se tomó 3 mL de muestra (M_2). Se ajustó el pH de la muestra con HCl (J.T. Baker 37%) 0.1 M.
5. Se leyeron las muestras en espectrofotómetro UV-Vis (Thermo Scientific-Helios Omega) a 665 nm.

13.3.4 Fotocatálisis de naranja de metilo 20 ppm con TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$

1. En un matraz se colocó 50 mL de naranja de metilo con 50 mg del catalizador de TiO_2 o $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$.
2. En el caso de la fotocatálisis con peróxido de hidrógeno, se agregó una gota (Reasol 30%).
3. Se ajustó el pH a 3.5 con ácido clorhídrico 0.1 M (J.T.Baker 37%).
4. Se colocó en agitación y se tomó 3 mL de la muestra (M_1) y se ajustó el pH de la muestra con NaOH 0.2 M (J.T. Baker 98.4%), para que el catalizador desprenda el colorante (pH \approx 6.9).
5. Se dejó en agitación y oscuridad por 1 hora. Posteriormente se tomó 3 mL de muestra (M_2). Se ajustó el pH con NaOH 0.2 M (J.T. Baker 98.4%) (pH \approx 6.9).
6. Se expuso la solución en agitación a luz visible (Great value terra, 23 w, 1380 lm) por 5 horas (M_3). Finalizado el tiempo se tomó 3 mL de muestra. Se ajustó el pH de con NaOH 0.2 M (pH \approx 6.9).
7. Se centrifugaron (Unico powerspin) las muestras M_1 , M_2 y M_3 a 3500 rpm por 10 minutos. Recuperar sobrenadante (pH 3.6, el cual fue de la fotocatálisis final, para poder leer en espectrofotómetro UV-Vis se ajustó el pH \approx 6.9 y así determinar la concentración del colorante mediante la interpolación en la curva patrón).
8. Se leyeron las muestras en espectro UV-Vis (Thermo Scientific-Helios Omega) a 465 nm.
9. Se repitió el mismo procedimiento pero utilizando luz ultravioleta (Tecno lite 20 W, emisión de 365 nm).

13.3.5 Oxidación de naranja de metilo utilizando sólo H_2O_2

1. En un matraz se colocó 50 mL de naranja de metilo 20 ppm y una gota de peróxido de hidrógeno (Reasol 30%)
2. Se ajustó el pH a 3.5 con ácido clorhídrico 0.1 M (J.T.Baker 37%).
3. Se colocó en agitación y se tomó 3 mL de la muestra (M_1). Se ajustó el pH de la muestra con NaOH 0.2 M (J.T. Baker 98.4%).
4. Se dejó en agitación y oscuridad por 5 horas. Posteriormente se tomó 3 mL de muestra (M_2). Se ajustó el pH de muestra con NaOH 0.2 M (J.T. Baker 98.4%)

5. Se leyeron las muestras en espectrofotómetro UV-Vis (Thermo Scientific-Helios Omega) a 665 nm.

13.4 Fotocatálisis de diclofenaco empleando TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 o 2% nanoestructurado bajo luz visible

13.4.1 Solución stock de diclofenaco 20 ppm

1. Se pesó 20 mg de diclofenaco sódico (Sigma), se disolvió en agua desionizada y se aforó a un litro en un matraz volumétrico (pH 7) (M_0 (Inicial)).

13.4.2 Fotocatálisis de diclofenaco 20 ppm con TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$

1. En un matraz se colocó 50 mL de solución de diclofenaco 20 ppm con 50 mg del catalizador de TiO_2 o de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ (pH 6.57)
2. Se ajustó el pH a 5 con ácido clorhídrico 0.1 M (J.T Baker 37%).
3. Se colocó en agitación y se tomó 3 mL de la muestra (M_1). Se neutralizó la muestra con NaOH 0.2 M (J.T. Baker 98.4%), para que el catalizador desprenda el fármaco (pH \approx 7).
4. Se dejó en agitación y oscuridad por 1 hora. Posteriormente se tomó 3 mL de muestra (M_2). Se neutralizó con NaOH 0.2 M (pH \approx 7).
5. Se expuso la solución en agitación a luz visible (Tecno lite 3 watts-LED) por 5 h (M_3) y 7 h (M_4). Finalizado el tiempo se tomó 3 mL de muestra. Se neutralizó con NaOH 0.2 M (pH \approx 7).
6. Se centrifugaron (Unico powerspin) las muestras M_1 , M_2 , M_3 y M_4 a 3500 rpm por 10 minutos. Se recuperó el sobrenadante y se hizo pasar la solución por un filtro de nylon de 0.45 μm adaptado a una jeringa (pH 4.8, el cual fue de la fotocatálisis final, para poder leer en espectrofotómetro UV-Vis se ajustó el pH \approx 7 y así determinar la concentración del colorante mediante la interpolación en la curva patrón).
7. Se leyeron las muestras en espectro UV-Vis (Thermo Scientific-Helios Omega) a 275 nm.
8. Se repitió el mismo procedimiento pero utilizando luz ultravioleta (Tecno lite 20 W, emisión de 365 nm).

Para la cuantificación del analito en el UV-Visible, se interpoló el valor correspondiente de absorbancia en la respectiva curva patrón.

13.4.3 Fotólisis de diclofenaco

1. En un matraz se colocó 50 mL de solución de diclofenaco 20 ppm (pH natural 6.4)
2. Se colocó en agitación y se tomó 3 mL de la muestra (M_1).
9. Se expuso la solución de diclofenaco en agitación a luz visible (Tecno lite 3 watts-LED) o a luz UV (Tecno lite 20 W, emisión de 365 nm) por 5 horas (M_2), tomar 3 mL de muestra.
3. Se dejó dos horas más expuesta a la luz (7 horas) y se tomó 3 mL de muestra (M_3). (pH 8).
4. Se leyeron las muestras en espectro UV-Vis (Thermo Scientific-Helios Omega) a 275 nm.

13.5 Fotocatálisis de diclofenaco empleando $Cu@TiO_2$

1. En un matraz se colocó 50 mL de solución de diclofenaco 20 ppm con 50 mg del composito $Cu@TiO_2$ 5% (TiO_2 sigma o sintetizado en el laboratorio) (pH 6.5)
2. Se agregó una gota de H_2O_2 (pH 6.03)
3. Se ajustó el pH a 5 con ácido clorhídrico 0.1 M (J.T Baker 37%).
4. Se colocó en agitación y se tomó 3 mL de la muestra (M_1). Se neutralizó la muestra con NaOH 0.2 M (J.T. Baker 98.4%), para que el composito desprenda el fármaco (pH ≈ 7).
5. Se dejó en agitación y oscuridad por 1 hora. Posteriormente se tomó 3 mL de muestra (M_2). Se neutralizó con NaOH 0.2 M (pH ≈ 7).
6. Se expuso la solución en agitación a luz visible (Tecno lite 3 watts-LED) por 5 (M_3) y 7 (M_4) horas. Finalizado el tiempo se tomó 3 mL de muestra. Se neutralizó con NaOH 0.2 M (pH ≈ 7).
7. Se centrifugaron (Unico powerspin) las muestras M_1 , M_2 , M_3 y M_4 a 3500 rpm por 10 minutos. Se recuperó el sobrenadante y se hizo pasar la solución por un filtro de jeringa. (pH 5.5, el cual fue de la fotocatalisis final, para poder leer en

espectrofotómetro UV-Vis se ajustó el pH ≈ 7 y así determinar la concentración del colorante mediante la interpolación en la curva patrón).

8. Se leyeron las muestras en espectro UV-Vis (Thermo Scientific-Helios Omega) a 275 nm.
9. Se repitió el mismo procedimiento pero utilizando luz ultravioleta (Tecno lite 20 W, emisión de 365 nm).

13.6 Fotocatálisis de efluentes de planta de tratamiento

13.6.1 Fotocatálisis de efluentes de planta de tratamiento con pH modificado

Esta metodología se realiza para determinar que pH es el óptimo para la fotocatálisis de efluente

1. Se lavó un frasco ámbar con ácido nítrico (Técnica química) al 10%, se enjuagó con suficiente agua corriente y se dejó secar. Se tomó la muestra del efluente.
2. Se filtró el agua del efluente por papel filtro (cualitativo), para eliminar sólidos en suspensión.
3. En una probeta se colocó 200 mL del efluente y 200 mg de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1%, bajo las siguientes condiciones respectivamente:

pH
pH 8.5- 2 gotas H_2O_2
pH 5.5-2 gotas H_2O_2
pH original- 2 gotas H_2O_2

4. Se colocó en oscuridad y agitación por 1 hora
5. Se expuso la solución en agitación a luz visible (Luz azul- LED) por 5 y 7 horas. Finalizado el tiempo se tomó 5 mL de muestra.
6. Se centrifugó (Unico powerspin) la muestra a 3500 rpm por 10 minutos. Se recuperó el sobrenadante y se hizo pasar la solución por papel filtro

(cualitativo) (para eliminar presencia de partículas del foto-catalizador suspendidas en el sobrenadante).

7. Se tomó 2 mL de la solución y se colocaron en un tubo de DQO (HACH) rango alto, se mezcló suavemente. Se llevó a cabo la digestión de los tubos, (incluyendo la del efluente sin tratamiento) a 150°C por 2 horas en un reactor HACH.
8. Se leyeron las muestras en un espectrofotómetro HACH a 620 nm.

13.6.2 Fotocatálisis de efluentes de planta de tratamiento

Considerando que de acuerdo a la metodología anterior (7.6.1), el mejor pH es básico se procedió a lo siguiente:

1. Se lavó un frasco ámbar con ácido nítrico (Técnica química) al 10%, se enjuagó con suficiente agua corriente y se dejó secar. Se tomó la muestra del efluente.
2. Se filtró el agua del efluente por papel filtro (cualitativo), para eliminar sólidos en suspensión.
3. En un fotorreactor se colocó 200 mL del efluente y 200 mg de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 o 2% y 2 gotas de H_2O_2 . Se ajustó pH a 8.5 con NaOH 0.2 M (se realizó también el mismo procedimiento pero sin agregar H_2O_2)
4. Se colocó en agitación y oscuridad por 1 hora.
5. Se expuso la solución en agitación a luz visible (Luz azul- LED) por 5 y 7 horas. Finalizado el tiempo se tomó 5 mL de muestra.
6. Se centrifugó (Unico powerspin) la muestra a 3500 rpm por 10 minutos. Se recuperó el sobrenadante y se hizo pasar la solución por papel filtro (cualitativo) (eliminar foto-catalizador suspendido en sobrenadante).
7. Se tomó 2 mL de la solución y se colocó en un tubo de DQO (HACH) rango alto, se mezcló suavemente. Se llevó a cabo la digestión de los tubos, (incluyendo la del efluente sin tratamiento) a 150°C por 2 horas en un reactor HACH.
8. Leer las muestras en un espectrofotómetro HACH a 620 nm.

13.6.3 Desinfección fotocatalítica de efluentes de planta de tratamiento

Se realizó a la par de la fotocatalisis de efluente, esterilizando todo el material en autoclave a 121°C por 15 minutos.

1. En condiciones de esterilidad, se tomó 100 µL de la muestra de agua del efluente sin tratamiento fotocatalítico, de la muestra después de 5 h y de la muestra después de 7 h de fotocatalisis, se sembró en agar Mueller-Hinton, colocando 5 perlitas de vidrio. Agitar (para homogenizar la muestra en toda la caja) (por duplicado).
2. Se incubó 24 h a 37°C.
3. Se contaron las colonias.

13.6.4 Aislamiento de bacterias del efluente de planta de tratamiento

1. Se tomó una asada la unidad formadora de colonia del medio de cultivo Mueller-Hinton (muestra agua del efluente sin tratamiento foto-catalítico) y se colocó en caldo infusión cerebro corazón (ICC). Se incubó 24 h a 37°C.
2. Se sembró a partir del ICC en medios selectivos: agar Sal y manitol y agar MacConkey. Se incubó 24 h a 37°C. Se observó la morfología de la colonia.
3. Se prosiguió según el siguiente recuadro.

Gram negativos	Pruebas bioquímicas (TSI, LIA, MIO, citrato)
Gram positivos	Prueba de la Catalasa
	Prueba de la Coagulasa

4. Se sembró por dilución por estría de las diferentes bacterias en el medio que crecieron anteriormente. Se incubó 24 h a 37°C.

13.7 Evaluación de la actividad microbicida del TiO₂-Cu² frente a *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*.

Se trabajó con una bacteria Gram negativa *Escherichia coli* y con una bacteria Gram positiva *Staphylococcus aureus* aisladas clínicamente, para las cuales se les realizó el antibiograma correspondiente y posteriormente la siguiente metodología. Finalmente se utilizó el criterio de exclusión para determinar la Concentración Mínima Inhibitoria (CMI) por medio del modelo estadístico ANOVA y prueba de Tukey por el programa estadístico

GraphPad Prism. Todo el material utilizado fue previamente esterilizado en la autoclave a 121 ° C por 15 minutos.

1. La bacteria se sembró en un medio nutritivo Infusión Cerebro Corazón (ICC) y se dejó incubar 12 horas a 37°C.
2. Pasado el tiempo la bacteria se centrifugó 5 minutos a 3500 rpm para obtener una pastilla que posteriormente se resuspendió en PBS (buffer de fosfatos).
3. Se ajustó el titulo bacteriano en una longitud de onda de 560 nm con una absorbancia de 0.015 para la *E. coli*, mientras que para el *S. aureus* a una longitud de onda de 465 nm con una absorbancia de 0.5 en el espectrofotómetro (Thermo Scientific-Helios Omega) (concentración bacteriana $1 \cdot 10^8$ UFC/mL).
4. Posteriormente se realizaron las diluciones correspondientes a $1 \cdot 10^6$ y $1 \cdot 10^4$ UFC/mL agregando 100 µL de la dilución anterior a 9.9 mL de PBS.
5. Se agregó 1 mL de la dilución $1 \cdot 10^4$ UFC/mL a tubos que contenían el TiO_2-Cu^{+2} 0 (control positivo), 0.25, 0.5, 0.75 y 1 mg.
6. Se colocaron los tubos en agitación a 75 rpm bajo luz visible a 37°C por 5 horas en un baño térmico (Lab Companion).
7. Transcurridas las 5 horas se sembraron 100 µL de la solución en medio MacConkey para *E. coli* y medio sal y manitol para *S. aureus*, colocando 5 perlitas de vidrio (para homogenizar la muestra en toda la caja).
8. Se incubó 24 h a 37°C y se contaron las colonias.

13.8 Prueba *in vitro* de toxicidad en eritrocitos humanos

La hemólisis es la liberación de la proteína hemoglobina contenida en los glóbulos rojos resultante de algún daño en los glóbulos rojos. El tamaño pequeño y las propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas pueden interactuar con eritrocitos causando hemólisis (Neun y Dobrovolskaia, 2011).

Las condiciones del ensayo se enlistan a continuación:

Sangre total	Luz	5 horas	37°C
	Oscuridad		
Eritrocitos lavados	Luz		
	Oscuridad		

13.8.1 Sangre total

1. Se realizó una punción venosa para obtención de sangre, por medio del sistema Vacutainer® en un tubo con heparina.

13.8.2 Lavado de eritrocitos

1. Se realizó una punción venosa para obtención de sangre, por medio del sistema Vacutainer® en un tubo con heparina. Se centrifugó (Unico powerspin) a 3500 rpm por 5 minutos.
2. Se desechó el plasma y se agregó solución salina fisiológica 0.89% (NaCl Golden Bell), se mezcló cuidadosamente.
3. Se centrifugó (Unico powerspin) a 3500 rpm por 5 minutos, se realizó esto dos veces.
4. Se desechó el sobrenadante y se agregaron dos volúmenes de solución salina fisiológica 0.89%. Se mezcló. (Los eritrocitos lavados se refiere a la eliminación de plasma).

Preparar las muestras según la siguiente tabla

Tubo	NPs (mg)	SSF 0.89%(mL)	Agua destilada (mL)	Sangre total/eritrocitos lavados (µL)
Control (-)	-	10	-	100
1	1.0	10	-	100
2	2.0	10	-	100
3	3.0	10	-	100
4	4.0	10	-	100
5	5.0	10	-	100
6	6.0	10	-	100
7	7.0	10	-	100
8	8.0	10	-	100
9	9.0	10	-	100
10	10.0	10	-	100
Control (+)	-	-	10	100

Tabla 7. Preparación de muestras en prueba in vitro de toxicidad usando eritrocitos humanos (NPs: nanopartículas de TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 o 2%).

- TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS
5. Se colocaron los tubos en agitación a 70 rpm y las condiciones necesarias (5 horas, 37°C, luz u oscuridad) en un baño térmico (Lab Companion).
 6. Transcurridas las 5 horas se centrifugaron los tubos a 3500 rpm por 5 minutos.
 7. Se leyeron en Espectrofotómetro UV-Vis (Thermo Scientific-Helios Omega) a 540 nm, tomando como blanco el control (-). (Todas las pruebas se realizaron por triplicado.)

$$\text{Actividad hemolítica} = \frac{\text{Absorbancia de la muestra}}{\text{Absorbancia control (+)}} * 100$$

13.9 Determinación de iones cobre en solución.

Se realizó un procedimiento similar al de la fotocatalisis de diclofenaco

1. En un matraz se colocó 50 mL de agua desionizada con 50 mg del catalizador de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1,1.5 o 2%.
2. Se ajustó el pH a 5 con ácido clorhídrico 0.1 M (J.T Baker 37%).
3. Se dejó en agitación y oscuridad por 1 hora. Posteriormente se tomó 5 mL de muestra (M_1). Se neutralizó la muestra con NaOH 0.2 M (J.T. Baker 98.4%).
1. Se expuso la solución a luz visible (Tecno lite 3 watts-LED) por 7 h (M_2). Finalizado el tiempo se tomó 5 mL de muestra. Se neutralizó con NaOH 0.2 M (pH \approx 7).
4. Se centrifugaron (Unico powerspin) las muestras a 3500 rpm por 10 minutos. Se recuperó el sobrenadante.
5. Se agregaron 15 μL de ácido nítrico concentrado (pH 2).
6. Se leyeron las muestras en un espectrofotómetro de absorbancia atómica.

Se realizó por triplicado y también se realizó el mismo procedimiento, pero con una gota de peróxido de hidrógeno.

14. Resultados

14.1 Síntesis de nano-materiales de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 o 2% por método sol-gel asistida con microondas con aditamento de presión.

Se obtuvo un coloide de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ a los diferentes dopajes con características establecidas en el laboratorio (Figura 13). Para posteriormente colocarlo en un vial para microondas con aditamento de presión, el resultado obtenido fue una suspensión café (Figura 14), al final de la calcinación los nano-polvos obtenidos son color verde, mientras que TiO_2 es un polvo blanco (Figura 15).



Figura 13. Síntesis sol-gel de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2%.



Figura 14. Suspensión posterior al tratamiento con microondas.

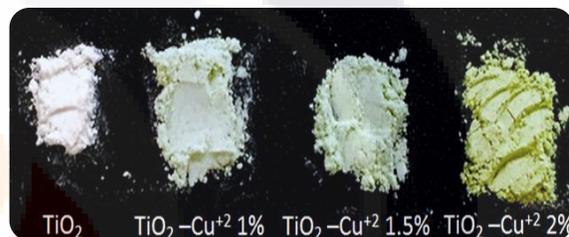


Figura 15. Nano-polvos de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2%.

14.2 Síntesis de nanocompositos de Cu@TiO_2 5% (TiO_2 Sigma o sintetizado en el laboratorio)

Se obtuvo una solución color café para los nanocompositos de Cu@TiO_2 5%, siendo un color más oscuro para el TiO_2 sintetizado en el laboratorio comparándolo con el que contiene TiO_2 comercial (Sigma) (Figura 16). Mientras que los polvos de los nanocompositos (Figura 17), es color gris para el Cu@TiO_2 5% con TiO_2 sintetizado en el laboratorio y café para el nanocomposito Cu@TiO_2 5% con TiO_2 comercial (sigma).

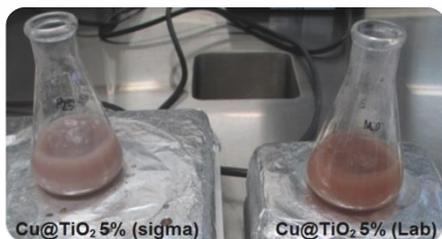


Figura 16. Solución de nanocompositos de Cu@TiO_2 5%.

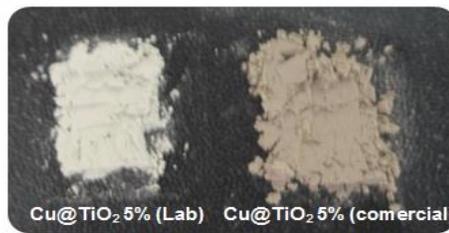


Figura 17. Nanocompositos de Cu@TiO_2 5%.

14.3 Caracterización del nano-material de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2% por medio de Microscopia de barrido electrónico (SEM).

La morfología y tamaño de los materiales fue caracterizado por microscopio de barrido electrónico usando un microscopio de barrido electrónico de emisión de campo (Field Emission), marca Carl Zeiss, modelo SIGMA-HDVP con detectores In-Lens, AsB y detector de energía dispersiva de rayos X modelo QUANTAX de la marca BRUKER. La figura 18 muestra las micrografías de los foto-catalizadores observando aglomerados con partículas esféricas en orden de nanómetros, obteniendo tamaños promedio de 18.52 nm para el TiO_2 , 19.6 nm para el $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1%, 15.21 nm para $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1.5% y para el $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 2% de 23.45 nm. Por medio del espectrofotómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS) se realizó un análisis elemental de los diferentes materiales sintetizados mostrándose los resultados en la figura 19, mientras que la tabla 8 muestra sus respectivos porcentajes.

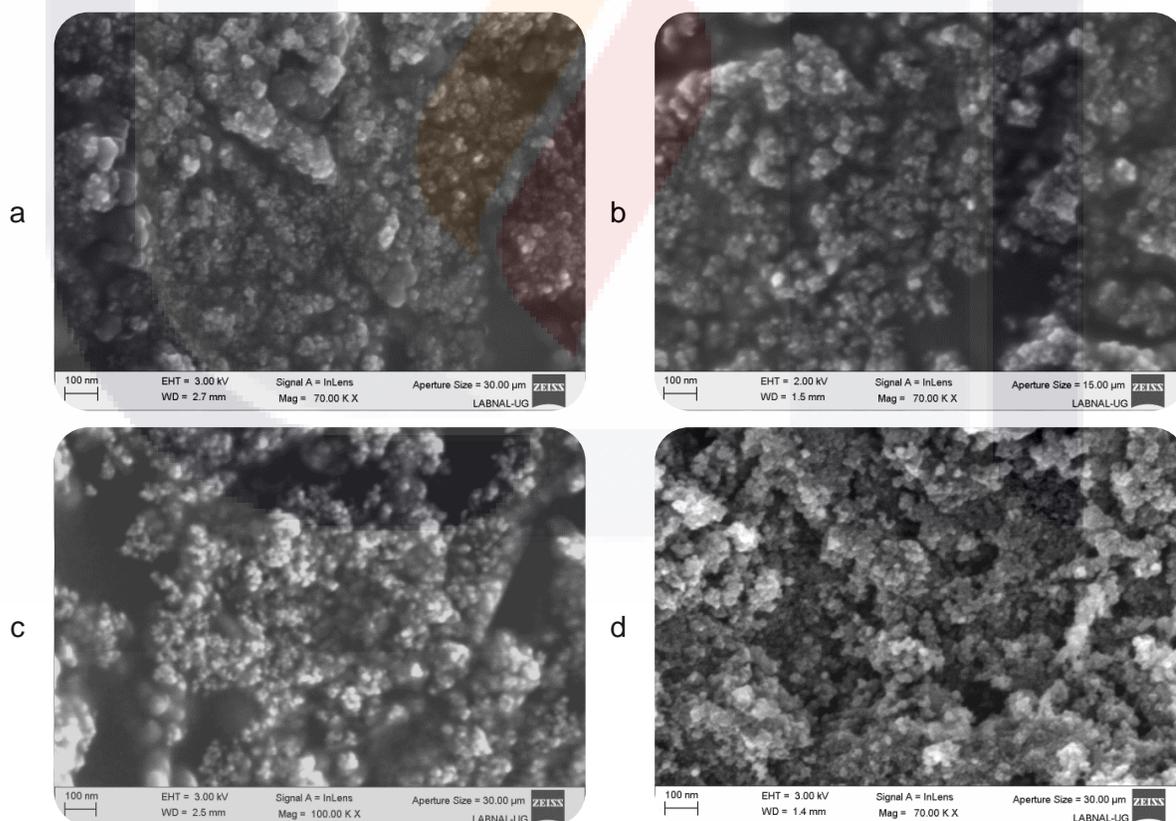


Figura 18. Micrografías SEM a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1%, c) $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1.5% y d) $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 2%.

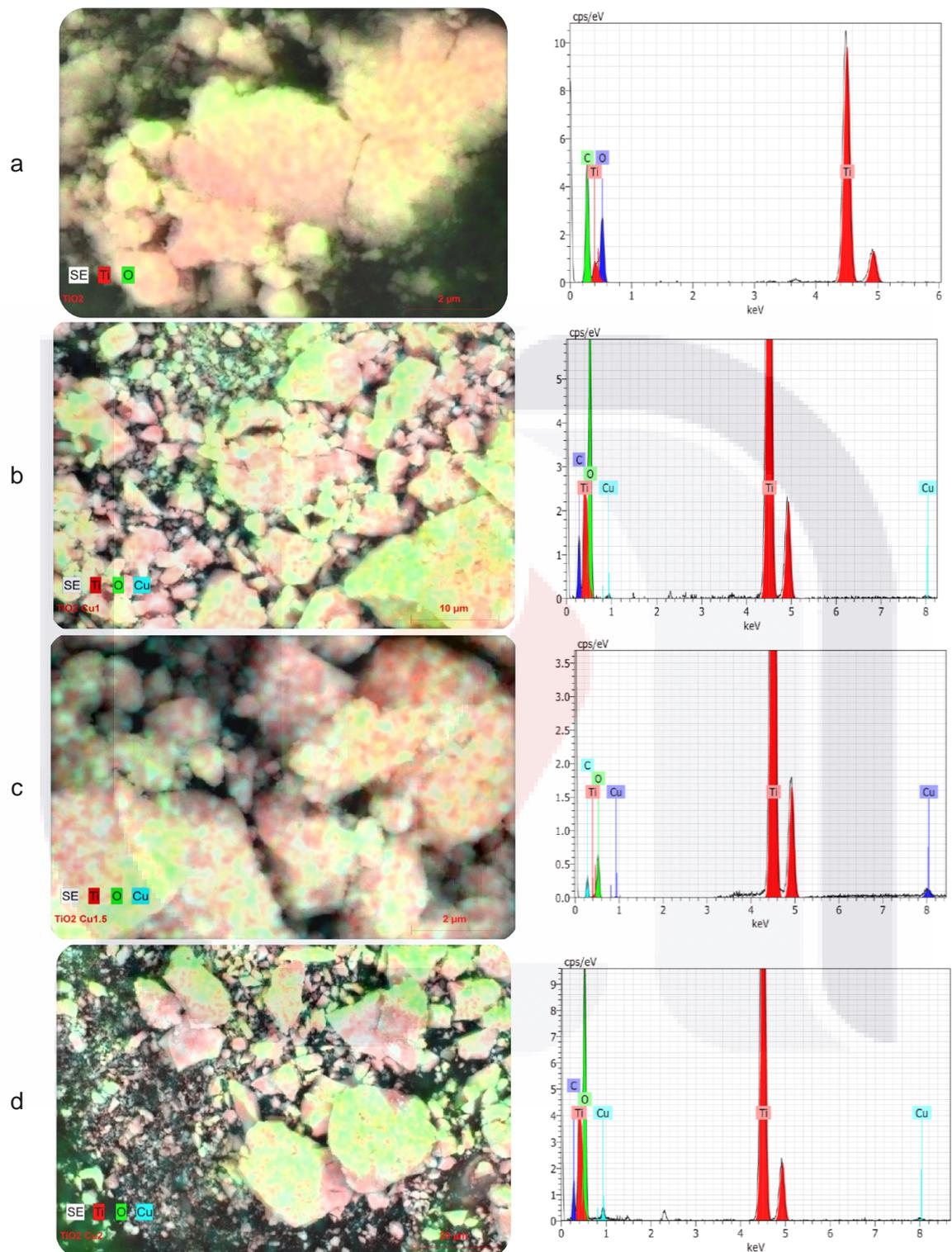


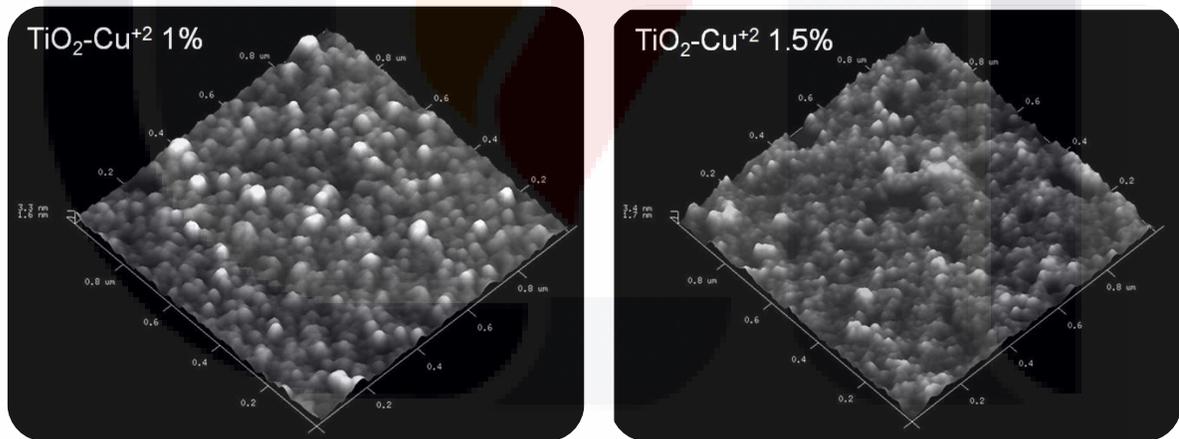
Figura 19. Mapeo elemental con presencia de titanio en color rojo, oxígeno en verde y azul el cobre y EDS de a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1%, c) $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1.5% y d) $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 2%

Elemento	TiO ₂ (% atómico)	TiO ₂ -Cu ⁺² 1% (% atómico)	TiO ₂ -Cu ⁺² 1.5% (% atómico)	TiO ₂ -Cu ⁺² 2% (% atómico)
Titanio	23.21	25.76	48.91	19.3
Oxígeno	38.18	65.78	37.8	65.57
Carbón	38.61	8.1	11.41	14.57
Cobre	-	0.35	1.88	0.55

Tabla 8. Porcentajes de elementos contenidos en TiO₂, TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2%.

14.4 Caracterización del nano-material de TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2% por medio de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).

La morfología y tamaño de los nano-materiales fue caracterizada usando un microscopio de fuerza atómica en un equipo Bruker dimension edge. La lectura fue llevada a cabo en modo tapping con una punta de silicio con constante de 26 N/m. Para todos los casos se muestra un material de forma esférica, mientras que el tamaño promedio para el TiO₂-Cu⁺² 1% fue de 38 nm, para el TiO₂-Cu⁺² 1.5% fue de 24 nm y para el TiO₂-Cu⁺² 2% fue de 21 nm (Figura 20).



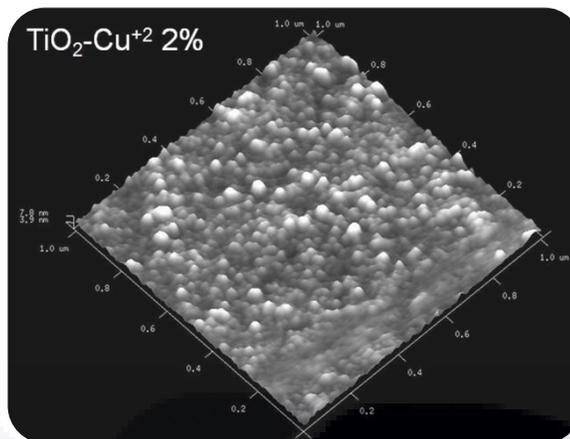


Figura 20. Imágenes 3D de AFM de la topografía de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2%.

14.5 Caracterización del nano-material de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2% por difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X fue empleada para analizar la cristalinidad del material, así como el tamaño del cristalito obtenido. El equipo que se usó fue un difractómetro SIEMENS D-500 modelo VPCEA40EL. En la figura 21 se puede observar los difractogramas de los materiales sintetizados de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2% y TiO_2 sin dopar en donde se observa en todos los fotocatalizadores las reflexiones correspondientes a la fase cristalina anatasa al compararla con el patrón de TiO_2 anatasa 00-021-1272.

El tamaño de los cristalitos (tabla 9) se calculó por medio de la ecuación de Scherrer, $L = K\lambda / \beta \cos\theta$, a partir de los patrones de DRX de los materiales. (Donde L es el tamaño promedio del cristal, K es el factor de forma del cristal, teniendo como valor 1, λ es la longitud de onda de los rayos X (1.54060 Å), β es la corrección de ancho a la mitad de la reflexión máxima de la DRX y θ es el ángulo de la difracción).

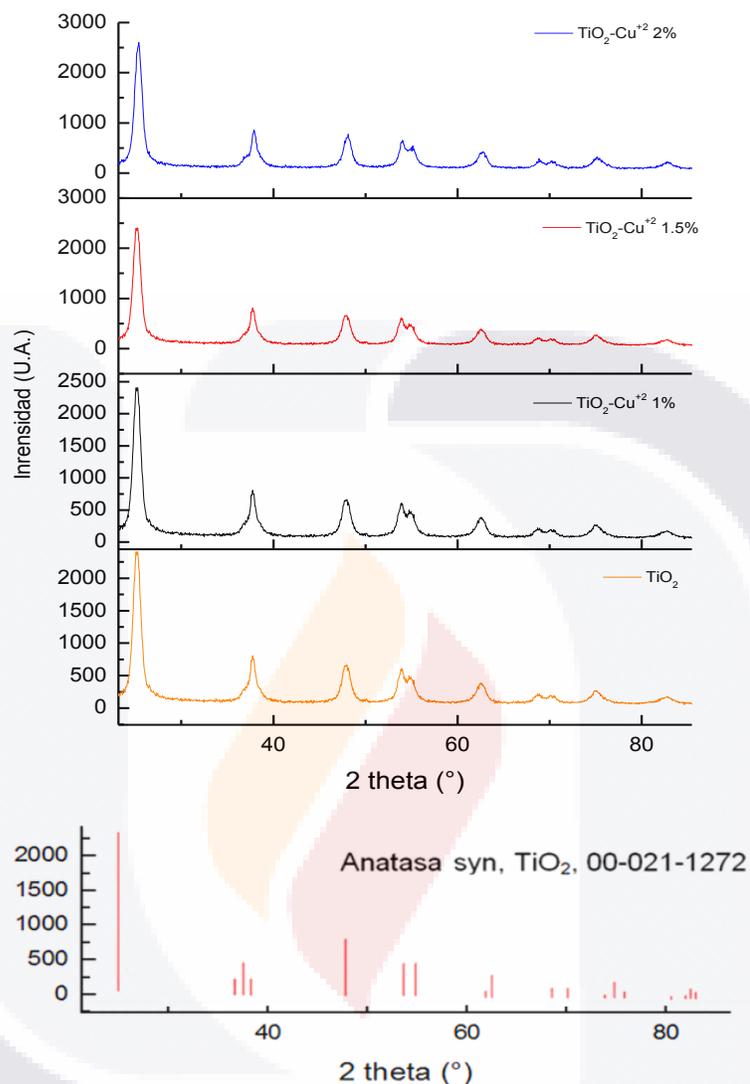


Figura 21. Difractogramas de TiO₂ y TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2%.

Fotocatalizador	Tamaño del cristalito (nm)	DRX fase cristalina
TiO ₂	8.43	Anatasa
TiO ₂ -Cu ⁺² 1%	8.03	Anatasa
TiO ₂ -Cu ⁺² 1.5%	8.03	Anatasa
TiO ₂ -Cu ⁺² 2%	8.43	Anatasa

Tabla 9. Tamaño del cristalito de TiO₂ y TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2%

14.6 Caracterización del nano-material de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2% por Raman

Esta espectroscopia fue empleada para observar si hubo un cambio en la cristalinidad del TiO_2 al añadir cobre como agente dopante en los diferentes porcentajes. Los espectros Raman fueron obtenidos con un sistema Micro-Raman Dispersivo Thermo Fisher. Los resultados obtenidos mostrados en la figura 22 indican fase cristalina anatasa. En la figura 23 podemos confirmar la fase cristalina anatasa de dióxido de titanio según Hardcastle (2011).

Las bandas en 396 , 514 y 637 cm^{-1} corresponden a un enlace Ti-O , mientras que para el pico agudo e intenso en 144 y para 198 cm^{-1} corresponde a un enlace Ti-Ti todas ellas pertenecientes a las vibraciones en la red de la fase anatasa (Hardcastle,2011).

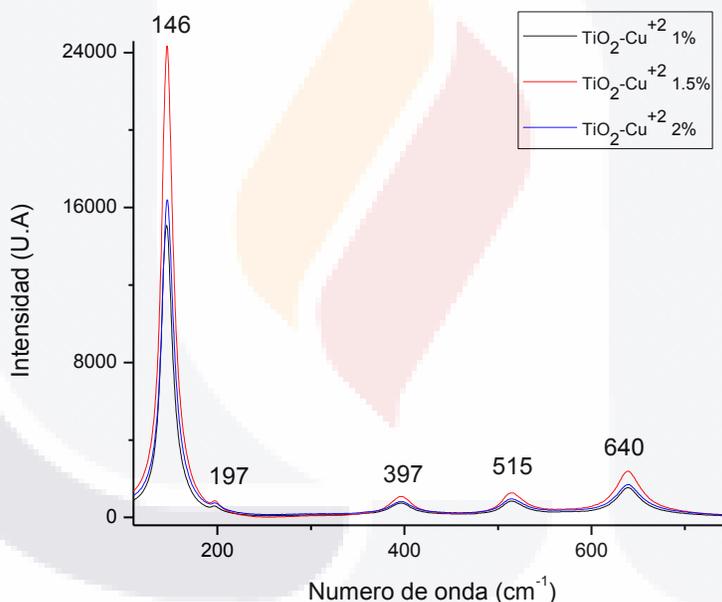


Figura 22. Espectros Raman de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$.

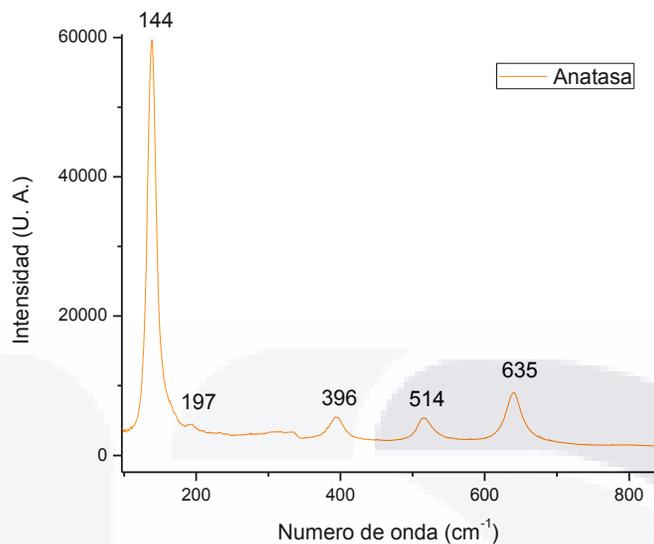


Figura 23. Espectro Raman de TiO₂ fase anatasa (Hardcastle, 2011).

14.7 Caracterización del nano-material de TiO₂, TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2% por espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa

Las muestras fueron analizadas en un equipo UV-Vis con reflectancia difusa de la región espectral ultravioleta-visible utilizando un equipo Thermo Fisher Scientific-Evolution 300 con esfera de integración. Los valores de la E_g de los materiales sintetizados de TiO₂, TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2% fueron deducidos a partir de la función modificada de Kubelka-Munk $F(R) = (1-R)^2 / (2R)$ (Donde R es reflectancia y F(R) es proporcional al coeficiente de extinción (α)). Los valores de la E_g descienden conforme se aumenta el porcentaje de dopante, tal como se observa en la tabla 10 (Figura 24).

Fotocatalizador	E _g (eV)
TiO ₂	3.04
TiO ₂ -Cu ⁺² 1%	2.90
TiO ₂ -Cu ⁺² 1.5%	2.77
TiO ₂ -Cu ⁺² 2%	2.72

Tabla 10. Valores de E_g para TiO₂, TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2%.

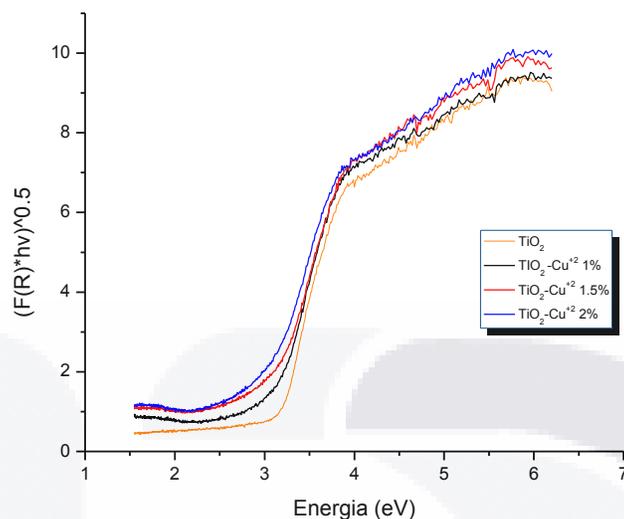
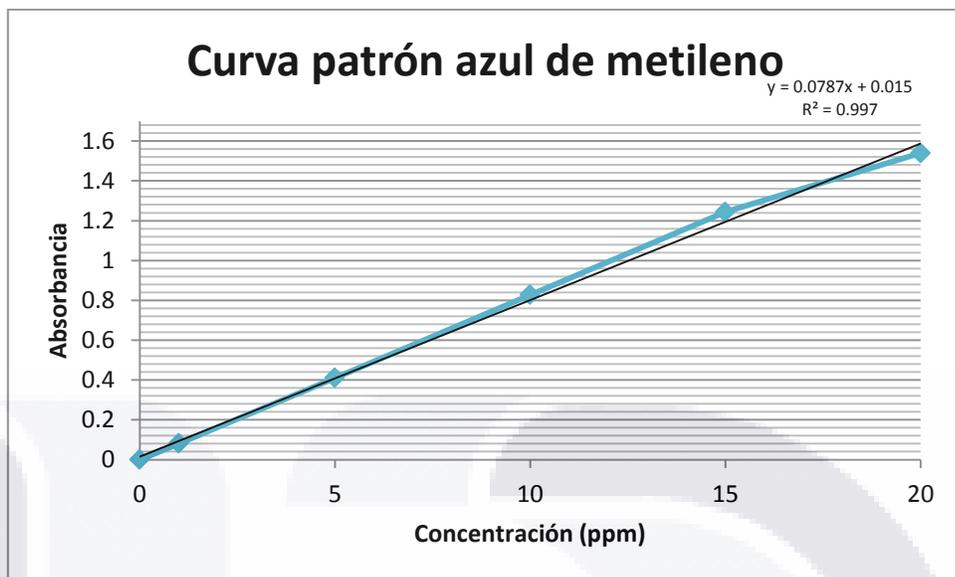


Figura 24. Representación gráfica de la ecuación de Kubelka Munk $(F(R) \cdot hv)^{0.5}$ vs Energía para el cálculo de E_g de los materiales de TiO_2 , TiO_2-Cu^{+2} 1, 1.5 y 2%.

14.8 Fotocatálisis de azul de metileno 20 ppm con TiO_2 y TiO_2-Cu^{+2}

Se realizó la degradación de azul de metileno 20 ppm en un pH básico bajo luz visible (Figura 25), evaluando su degradación por espectrofotometría UV-Vis a 665 nm (este valor de longitud de onda se obtuvo mediante la previa obtención de un espectro de absorción del azul de metileno). Para la curva patrón del mismo se consideraron cinco puntos, por lo que se prepararon soluciones a una concentración de: 1, 5, 10, 15 y 20 ppm (Gráfica 1).



Gráfica 1. Curva patrón y ecuación de la recta del azul de metileno a pH=6.1.

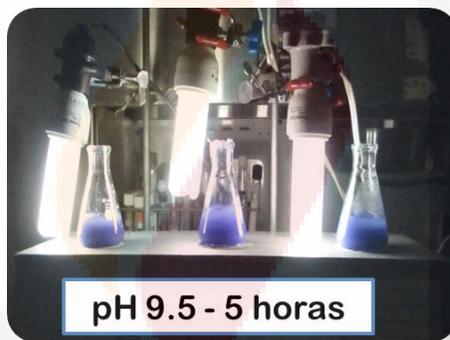


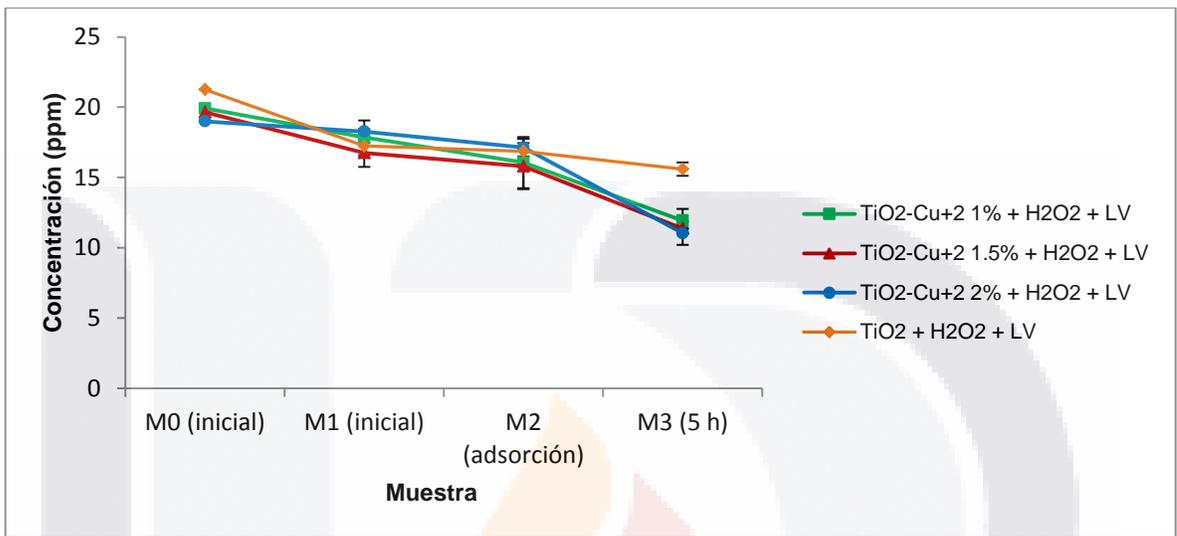
Figura 25. Fotocatálisis de azul de metileno 20 ppm.

Los resultados de la fotocatalisis bajo luz visible con los diferentes catalizadores de TiO_2 y TiO_2-Cu^{+2} usando peróxido de hidrógeno se muestran en la tabla 11, (Gráfica 2), mostrando una degradación del 40.08% para el TiO_2-Cu^{+2} 1%, para el 1.5% fue de 42.16%, mientras que para el dopaje al 2% fue de 41.87%. Finalmente para el TiO_2 sin dopar mostró una degradación menor que fue de 26.63%.

Muestra	TiO_2 (ppm)	DS ±	TiO_2-Cu^{+2} 1%(ppm)	DS ±	TiO_2-Cu^{+2} 1.5%(ppm)	DS ±	TiO_2-Cu^{+2} 2%(ppm)	DS ±
M_0 (inicial)	21.25	0	19.91	0	19.65	0	18.99	0
M_1 (inicial)	17.24	0.65	17.85	0.59	16.75	0.99	18.27	0.79
M_2 (adsorción)	16.86	0.88	16.05	1.81	15.81	1.64	17.13	0.63

M ₃ (5 h)	15.60	0.47	11.93	0.84	11.36	0.05	11.04	0.82
Degradación (%)	26.63		40.08		42.16		41.87	

Tabla 11. Fotocatálisis de azul de metileno con TiO₂, TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2% con H₂O₂ bajo luz visible.

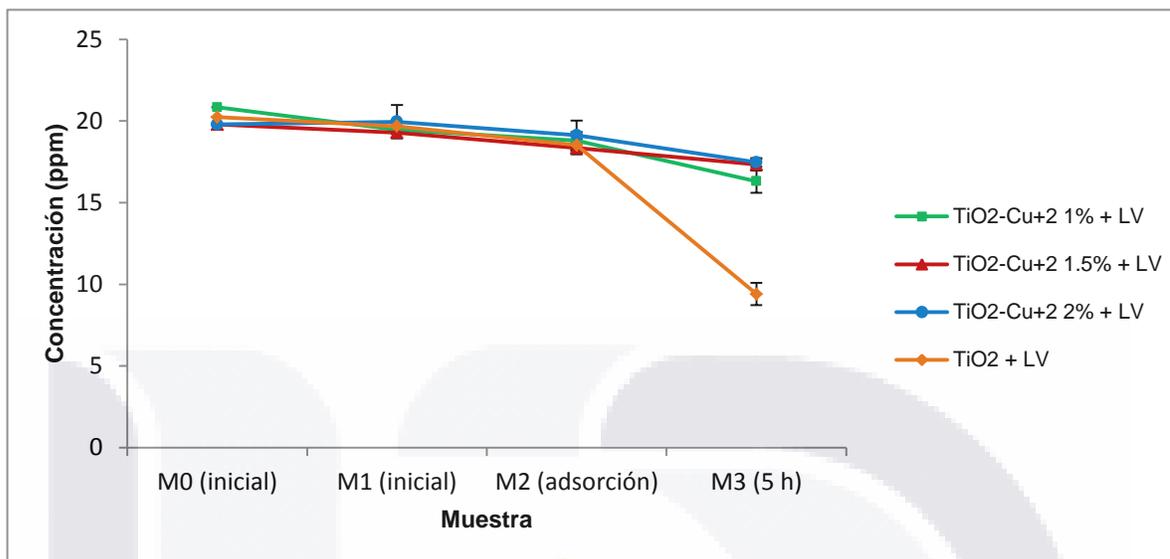


Gráfica 2. Fotocatálisis de azul de metileno con TiO₂, TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2% con H₂O₂ bajo luz visible.

Los resultados en las mismas condiciones de la fotocatalisis anterior, pero con la ausencia de peróxido de hidrógeno, se muestran en la tabla 12 (Gráfica 3), mostrando resultados opuestos a los anteriores ya que el fotocatalizador que mayor porcentaje de degradación de azul de metileno tuvo fue el TiO₂ con 53.53%, disminuyendo conforme aumenta el dopaje, 21.72% para el TiO₂-Cu⁺² 1%, para el 1.5% el porcentaje de degradación fue de 12.41% y de 11.71% de degradación para el catalizador de TiO₂-Cu⁺² 2%.

Muestra	TiO ₂ (ppm)	DS ±	TiO ₂ -Cu ⁺² 1% (ppm)	DS ±	TiO ₂ -Cu ⁺² 1.5% (ppm)	DS ±	TiO ₂ -Cu ⁺² 2%(ppm)	DS ±
M ₀ (inicial)	20.22	0	20.83	0	19.78	0	19.94	0
M ₁ (inicial)	19.67	0.25	19.46	0.21	19.28	0.07	19.78	1.02
M ₂ (adsorción)	18.52	0.37	18.79	0.52	18.34	0.39	19.11	0.90
M ₃ (5 h)	9.39	0.68	16.31	0.70	17.32	0.36	17.46	0.26
Degradación (%)	53.53		21.72		12.41		11.71	

Tabla 12. Fotocatálisis de azul de metileno con TiO₂, TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2% bajo luz visible.

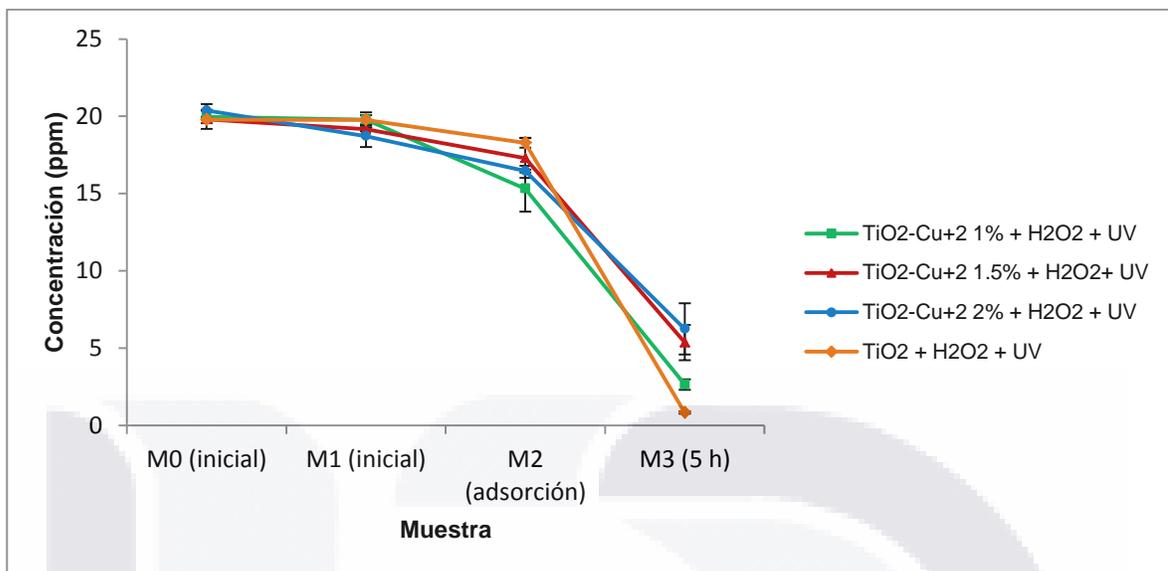


Gráfica 3. Fotocatálisis de azul de metileno con TiO₂, TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2% bajo luz visible.

Los resultados de la fotocatálisis con peróxido de hidrógeno bajo luz UV, se muestran en la tabla 13 (Gráfica 4). Mostrando que conforme se aumenta el dopaje en la fotocatálisis es mayor la degradación de azul de metileno, obteniéndose para el TiO₂ una degradación de 95.79%, 86.73% para el TiO₂-Cu⁺² 1%, para el 1.5% el porcentaje de degradación fue de 72.90% y de 69.34% de degradación para el catalizador de TiO₂-Cu⁺² 2%.

Muestra	TiO ₂ (ppm)	DS ±	TiO ₂ -Cu ⁺² 1% (ppm)	DS ±	TiO ₂ -Cu ⁺² 1.5% (ppm)	DS ±	TiO ₂ -Cu ⁺² 2%(ppm)	DS ±
M ₀ (inicial)	19.78	0	19.95	0.40	19.80	0.61	20.37	0.41
M ₁ (inicial)	19.74	0.48	19.77	0.29	19.15	0.12	18.72	0.71
M ₂ (adsorción)	18.28	0.31	15.31	1.48	17.30	1.29	16.45	0.09
M ₃ (5 h)	0.83	0.06	2.64	0.33	5.36	1.13	6.24	1.65
Degradación (%)	95.79		86.73		72.90		69.34	

Tabla 13. Fotocatálisis de azul de metileno con TiO₂, TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2% con H₂O₂ bajo luz UV.

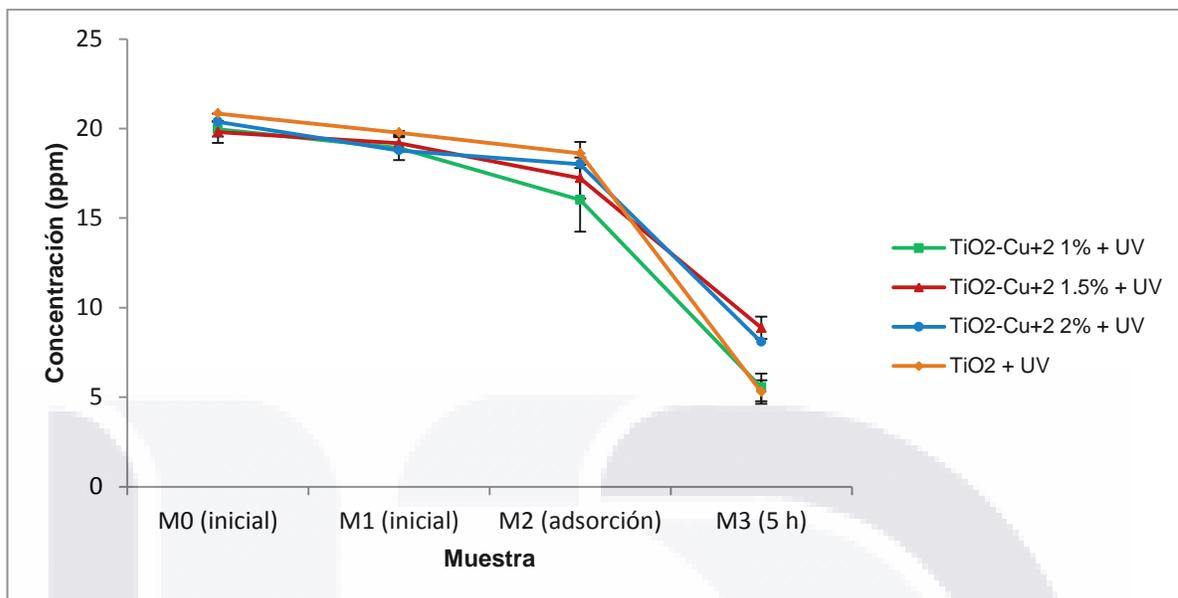


Gráfica 4. Fotocatálisis de azul de metileno con TiO₂, TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2% con H₂O₂ bajo luz UV.

Las fotocatálisis de azul de metileno se llevó a cabo bajo luz UV, sin peróxido de hidrógeno, los resultados se muestran en la tabla 14 (Gráfica 5), obteniendo degradaciones similares para el TiO₂ y TiO₂-Cu⁺² 1% (74.60 y 72.24% respectivamente) y para TiO₂-Cu⁺² 1.5% y TiO₂-Cu⁺² 2% (55.19 y 60.34% respectivamente).

Muestra	TiO ₂ (ppm)	DS ±	TiO ₂ -Cu ⁺² 1% (ppm)	DS ±	TiO ₂ -Cu ⁺² 1.5% (ppm)	DS ±	TiO ₂ -Cu ⁺² 2%(ppm)	DS ±
M ₀ (inicial)	20.83	0	19.95	0.40	19.80	0.61	20.37	0.41
M ₁ (inicial)	19.77	0.08	18.91	0.68	19.17	0.33	18.77	0.24
M ₂ (adsorción)	18.60	0.64	16.01	1.78	17.23	1.14	18.01	0.63
M ₃ (5 h)	5.29	0.65	5.54	0.77	8.87	0.62	8.08	0.33
Degradación (%)	74.60		72.24		55.19		60.34	

Tabla 14. Fotocatálisis de azul de metileno con TiO₂, TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2% bajo luz UV.

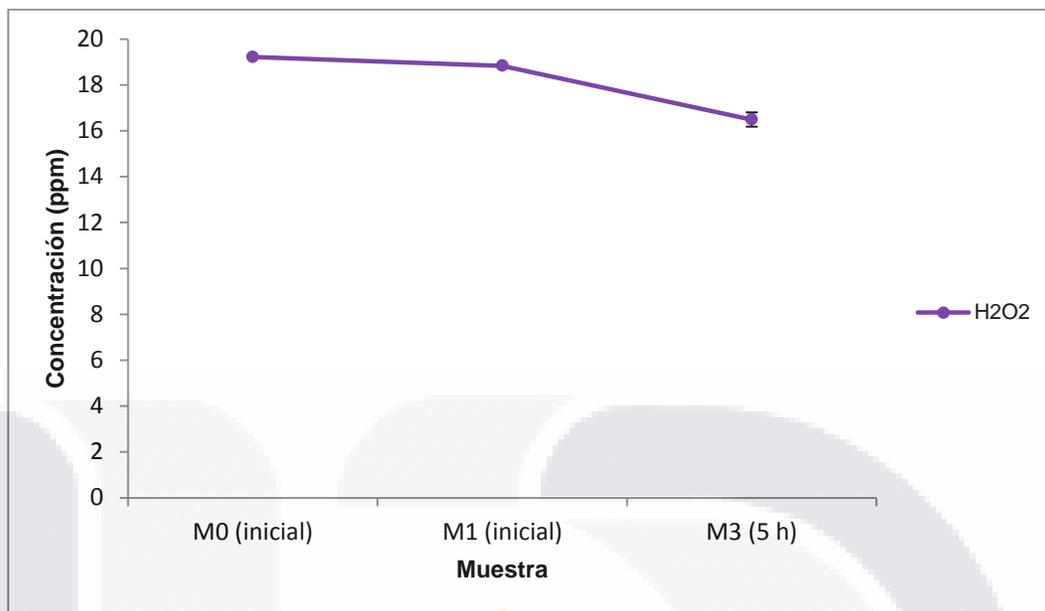


Gráfica 5. Fotocatálisis de azul de metileno con TiO₂, TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2% bajo luz UV.

Finalmente se realizó la oxidación de azul de metileno sólo utilizando peróxido de hidrógeno, tabla 15 (Gráfica 6). Observando una degradación de tan solo 14.21%.

Muestra	H ₂ O ₂ (ppm)	DS ±
M ₀ (inicial)	19.21	0
M ₁ (inicial)	18.83	0.03
M ₂ (5 h)	16.48	0.31
Degradación (%)	14.17	

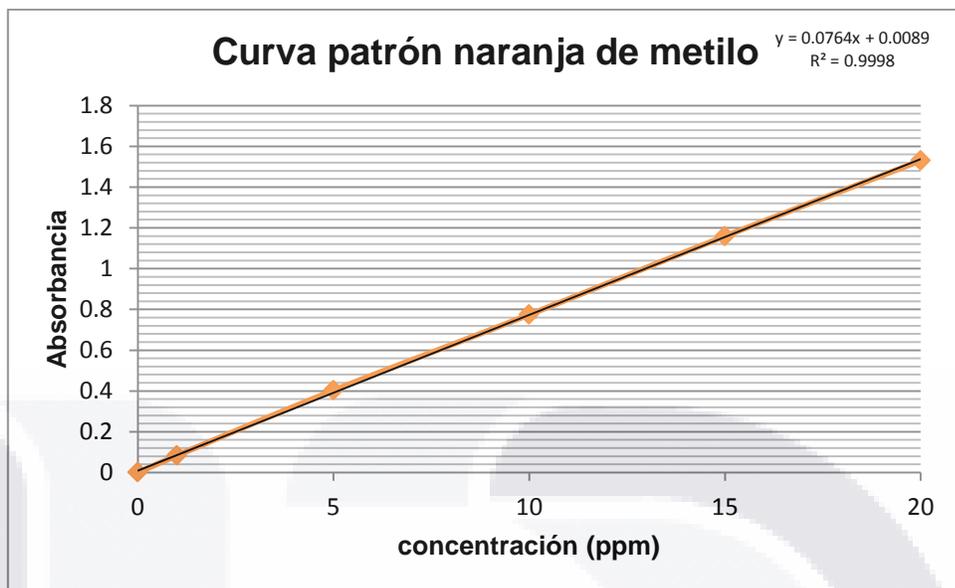
Tabla 15. Oxidación de azul de metileno con H₂O₂.



Gráfica 6. Oxidación de azul de metileno con H₂O₂.

14.9 Fotocatálisis de naranja de metilo 20 ppm con TiO₂ y TiO₂-Cu⁺²

La degradación de naranja de metilo 20 ppm se realizó a pH ácido, con 5 horas bajo irradiación de luz visible (Figura 26). La degradación del colorante se midió por medio de espectrofotometría UV-Vis a 465 nm (este valor de longitud de onda se obtuvo mediante la previa obtención de un espectro de absorción del naranja de metilo). Para la curva patrón se consideraron cinco puntos: 1, 5, 10, 15 y 20 ppm (Gráfica 7).



Gráfica 7. Curva patrón y ecuación de la recta de naranja de metilo a pH 6.9.



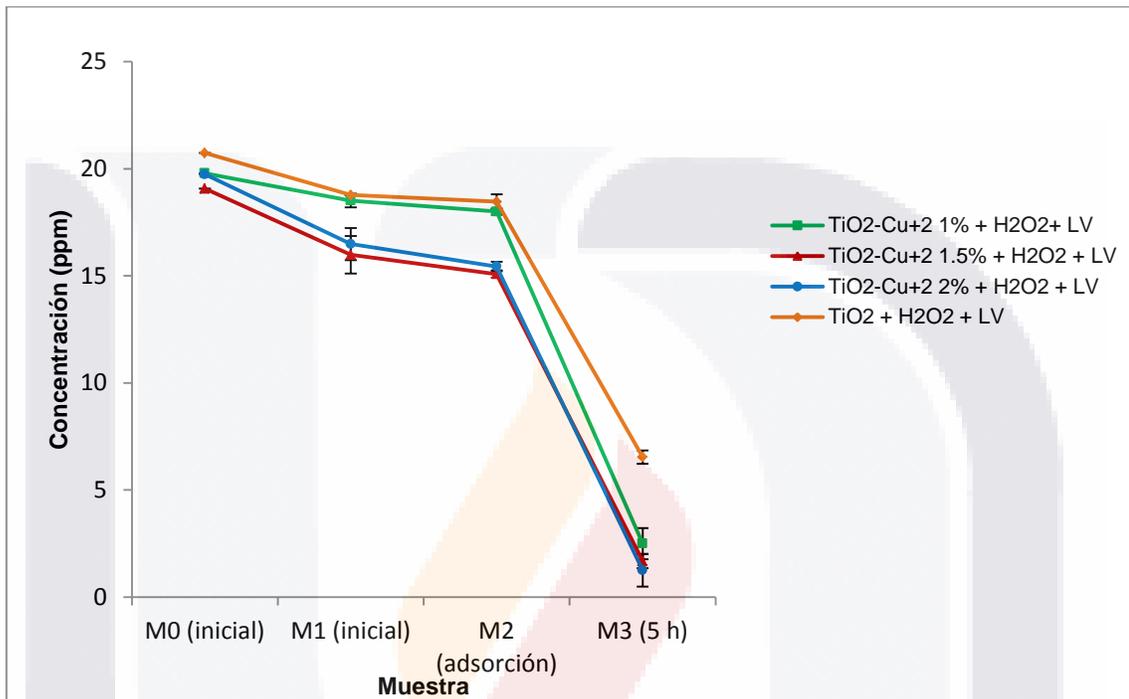
Figura 26. Fotocatálisis de naranja de metilo 20 ppm.

Los resultados obtenidos de la fotocatálisis de naranja de metilo con H_2O_2 bajo luz visible se muestran en la tabla 16 (Gráfica 8), muestran que para el TiO_2-Cu^{+2} 1% la degradación fue del 87.37%, mientras para el TiO_2-Cu^{+2} al 1.5% fue de 91.20% y 93.64% para TiO_2-Cu^{+2} 2%. Mientras que para el TiO_2 mostró un porcentaje de degradación del 68.47%.

Muestra	TiO_2 (ppm)	DS ±	TiO_2-Cu^{+2} 1% (ppm)	DS ±	TiO_2-Cu^{+2} 1.5% (ppm)	DS ±	TiO_2-Cu^{+2} 2%(ppm)	DS ±
M_0 (inicial)	20.73	0	19.79	0	19.07	0	19.73	0
M_1 (inicial)	18.77	0.01	19.03	0.32	15.98	0.88	16.48	0.75
M_2 (adsorción)	18.46	0.33	17.97	0.14	15.08	0.17	15.43	0.22
M_3 (5 h)	6.53	0.31	3.35	0.72	1.67	0.33	1.25	0.76

Degradación (%)	68.47	87.37	91.20	93.64
-----------------	-------	-------	-------	-------

Tabla 16. Fotocatálisis de naranja de metilo empelando TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1%, 1.5 y 2% con H_2O_2 bajo luz visible.



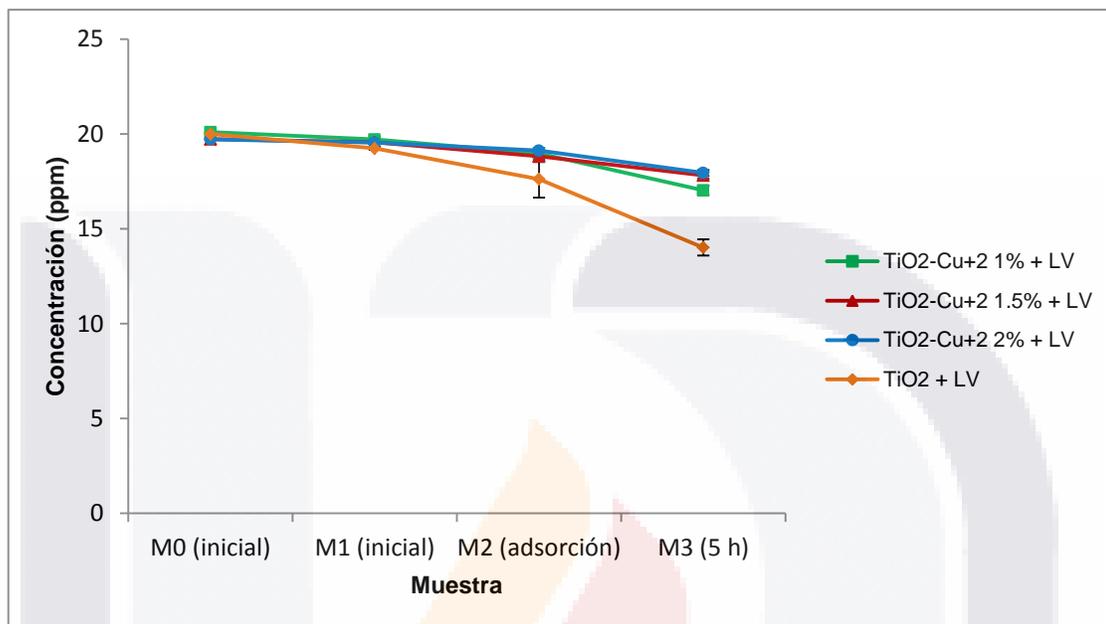
Gráfica 8. Fotocatálisis de naranja de metilo empleando TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2% con H_2O_2 bajo luz visible.

Para la misma fotocatalisis pero sin peróxido de hidrógeno, los resultados son mostrados en la tabla 17 (Gráfica 9), obteniéndose la disminución de la degradación del naranja de metilo conforme se empieza a aumentar el dopaje, para el TiO_2 la degradación fue del 29.88%, así mismo para el dopado con cobre al 1% fue de 15.28%, para el 1.5% fue de 9.73% y por último el dopaje al 2% la degradación fue de 8.98%.

Muestra	TiO_2 (ppm)	DS ±	$\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1% (ppm)	DS ±	$\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1.5% (ppm)	DS ±	$\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 2%(ppm)	DS ±
M ₀ (inicial)	19.98	0	20.09	0	19.72	0	19.71	0
M ₁ (inicial)	19.23	0.08	19.70	0.12	19.53	0.24	19.53	0.03
M ₂ (adsorción)	17.61	0.97	18.96	0.28	18.81	0.29	19.11	0.03

M ₃ (5 h)	14.01	0.42	17.02	0.25	17.80	0.18	17.94	0.15
Degradación (%)	29.88		15.28		9.73		8.98	

Tabla 17. Fotocatálisis de naranja de metilo empelando TiO₂, TiO₂-Cu⁺² 1%, 1.5 y 2% bajo luz visible.

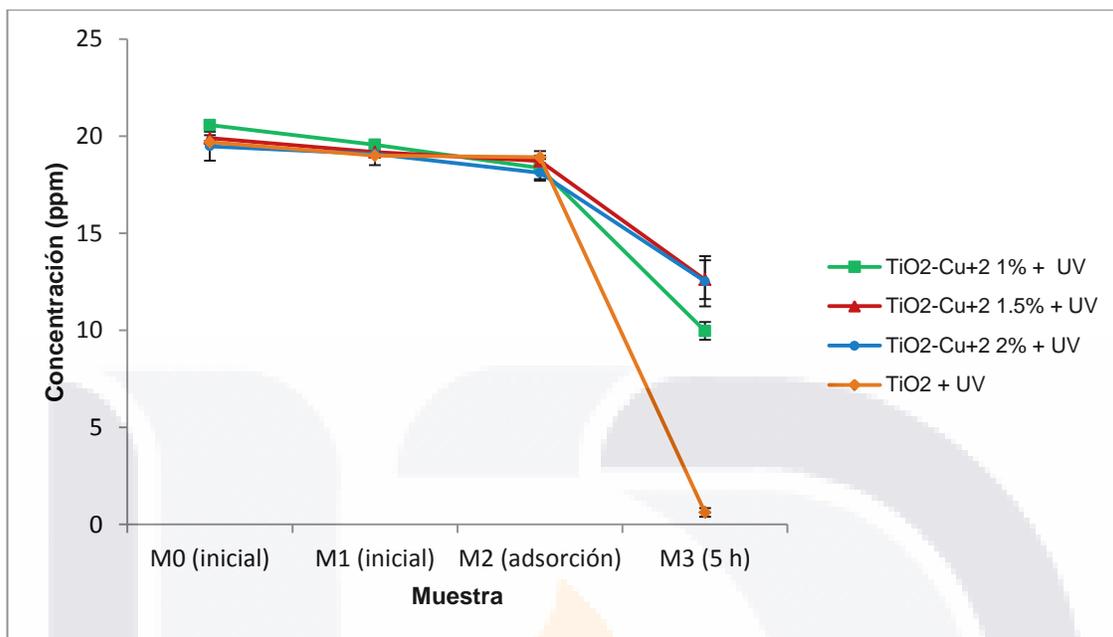


Gráfica 9. Fotocatálisis de naranja de metilo empelando TiO₂, TiO₂-Cu⁺² 1%, 1.5 y 2% bajo luz visible.

La fotocatálisis de naranja de metilo bajo luz ultravioleta con peróxido de hidrogeno, tabla 18 (Gráfica 10). Muestra una degradación similar para todos los casos de los catalizadores de 97.45% para TiO₂, 94.98% para TiO₂-Cu⁺² 1%, 94.77% para TiO₂-Cu⁺² 1.5% y finalmente de 96.96% para el TiO₂-Cu⁺² 2%.

Muestra	TiO ₂ (ppm)	DS ±	TiO ₂ -Cu ⁺² 1% (ppm)	DS ±	TiO ₂ -Cu ⁺² 1.5% (ppm)	DS ±	TiO ₂ -Cu ⁺² 2%(ppm)	DS ±
M ₀ (inicial)	19.62	0	20.56	0.01	19.89	0.14	19.47	0.74
M ₁ (inicial)	17.52	0.68	18.39	0.51	17.95	0.90	16.93	0.96
M ₂ (adsorción)	16.7	0.57	18.08	0.46	16.89	1.03	16.11	0.84
M ₃ (5 h)	0.49	0.02	1.03	0.61	1.03	0.08	0.59	0.13
Degradación (%)	97.45		94.98		94.77		96.96	

Tabla 18. Fotocatálisis de naranja de metilo con TiO₂, TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2% con H₂O₂ bajo luz UV.

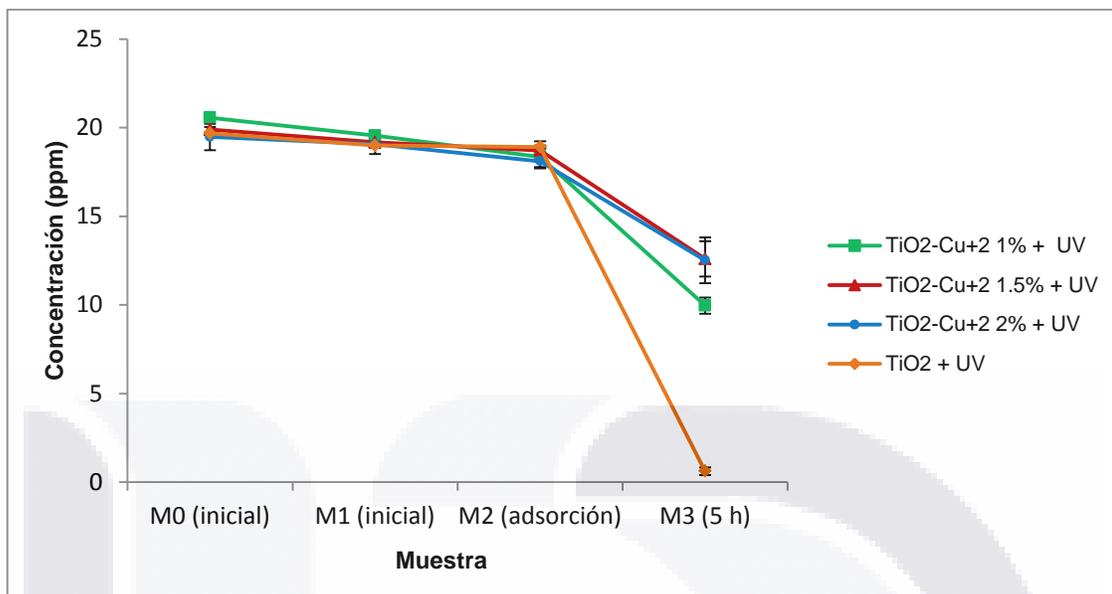


Gráfica 10. Fotocatálisis de naranja de metilo con TiO₂, TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2% con H₂O₂ bajo luz UV.

La fotocatálisis de naranja de metilo bajo luz ultravioleta pero sin peróxido de hidrogeno. Los resultados mostrados en la tabla 19 (Gráfica 11) muestran una fotocatálisis menor conforme aumenta el porcentaje de dopante, teniendo una mayor degradación de 96.83% para TiO₂, mientras para el TiO₂-Cu⁺² 1% de 51.53%, de 36.62% para el dopaje con 1.5% y 35.72% para el TiO₂-Cu⁺² 2%.

Muestra	TiO ₂ (ppm)	DS ±	TiO ₂ -Cu ⁺² 1% (ppm)	DS ±	TiO ₂ -Cu ⁺² 1.5% (ppm)	DS ±	TiO ₂ -Cu ⁺² 2%(ppm)	DS ±
M ₀ (inicial)	19.68	0	20.56	0.01	19.89	0.14	19.47	0.74
M ₁ (inicial)	18.99	0.02	19.55	0.25	19.16	0.21	19.07	0.57
M ₂ (adsorción)	18.90	0.08	18.35	0.56	18.70	0.51	18.10	0.40
M ₃ (5 h)	0.62	0.21	9.96	0.45	12.60	0.99	12.51	1.29
Degradación (%)	96.83		51.53		36.62		35.72	

Tabla 19. Fotocatálisis de naranja de metilo con TiO₂, TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2% bajo luz UV.

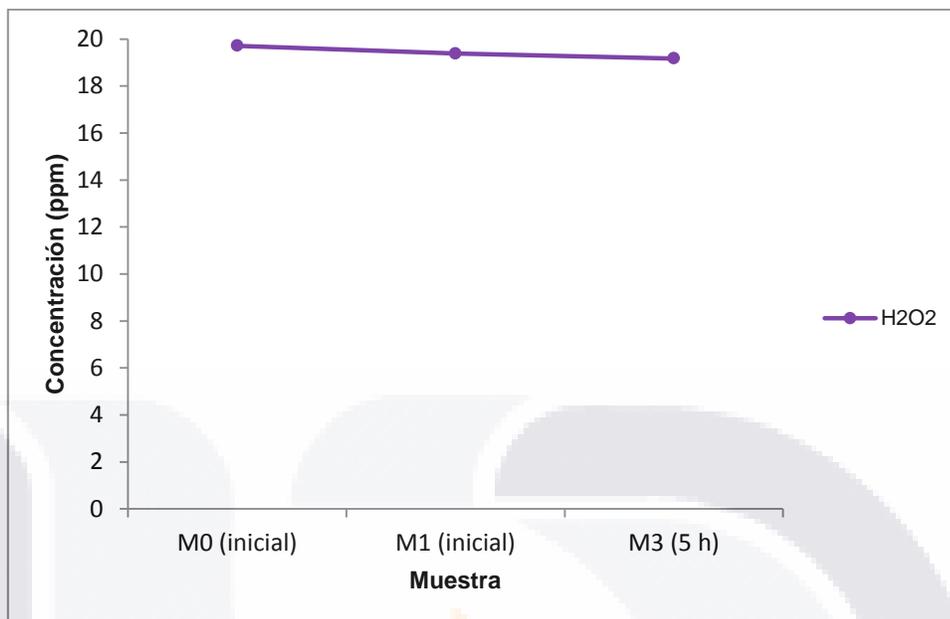


Gráfica 11. Fotocatálisis de naranja de metilo con TiO₂, TiO₂-Cu+2 1, 1.5 y 2% bajo luz UV.

Por último la oxidación de naranja de metilo con H₂O₂, mostró una degradación de sólo 2.76% tal y como se observa en la tabla 20 (Gráfica 12).

Muestra	H ₂ O ₂ (ppm)	DS ±
M ₀ (inicial)	19.71	0
M ₁ (inicial)	19.37	0.02
M ₂ (5 h)	19.16	0.11
Degradación (%)	2.76	

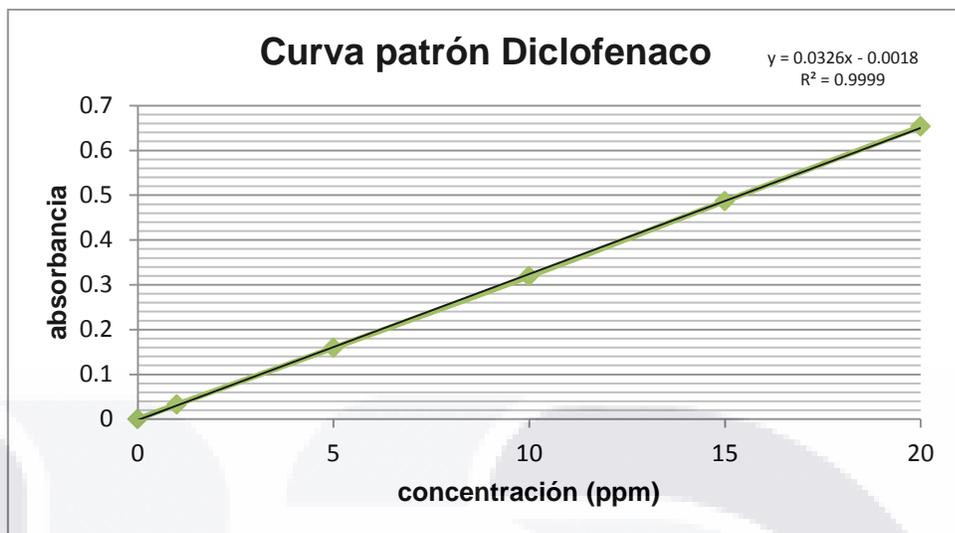
Tabla 20. Oxidación de naranja de metilo con H₂O₂.



Gráfica 12. Oxidación de naranja de metilo con H₂O₂.

14.10 Fotocatálisis de diclofenaco 20 ppm con TiO₂ y TiO₂-Cu⁺²

La degradación de diclofenaco 20 ppm con TiO₂ y TiO₂-Cu⁺² bajo luz visible se determinó en función a la disminución del fármaco en espectrofotometría UV-Vis a 275 nm mediante la interpolación de la absorbancia obtenida en cada muestra en la curva patrón a esta longitud de onda. Para obtener la concentración de la muestra se realizó una curva patrón con los mismos cinco puntos, de las curvas patrón anteriores, lográndose obtener una adecuada relación entre la absorbancia y la concentración del compuesto (Gráfica 13).

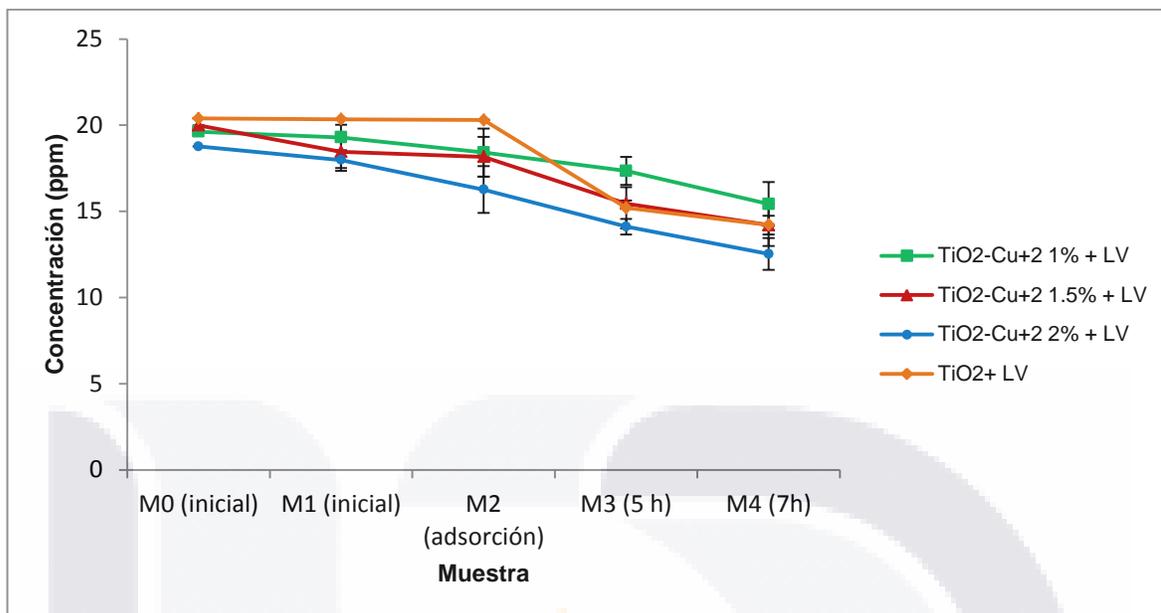


Gráfica 13. Curva patrón de diclofenaco y ecuación de la recta a pH=7.

Los resultados obtenidos para la fotocatalisis de diclofenaco bajo luz visible son mostrados en la tabla 21 (Gráfica 14), mostrando una degradación con $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ al 1% de 11.64 y 21.41% a cinco y siete horas respectivamente. Para el dopaje de 1.5% fue de 22.70 y 28.95%, finalmente para el de 2% fue de 24.80 y 33.26% correspondientemente. Además con TiO_2 la degradación en 5 horas fue de 25.47% y a 7 horas fue de 30.28%.

Muestra	TiO_2 (ppm)	DS ±	$\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1% (ppm)	DS ±	$\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1.5% (ppm)	DS ±	$\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 2% (ppm)	DS ±
M_0 (inicial)	20.39	0	19.62	0	19.99	0	18.76	0
M_1 (inicial)	20.34	0.03	19.28	0.73	18.46	1.10	17.98	0.46
M_2 (adsorción)	20.30	0.02	18.41	1.39	18.16	1.15	16.25	1.35
M_3 (5 h)	15.19	1.19	17.34	0.81	15.45	0.16	14.11	0.45
M_4 (7 h)	14.21	1.23	15.42	1.27	14.20	0.54	12.52	0.92
Degradación 5 h (%)	25.47		11.64		22.70		24.80	
Degradación 7 h (%)	30.28		21.41		28.95		33.26	

Tabla 21. Fotocatalisis de diclofenaco usando TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1%, 1.5 y 2% bajo luz visible.

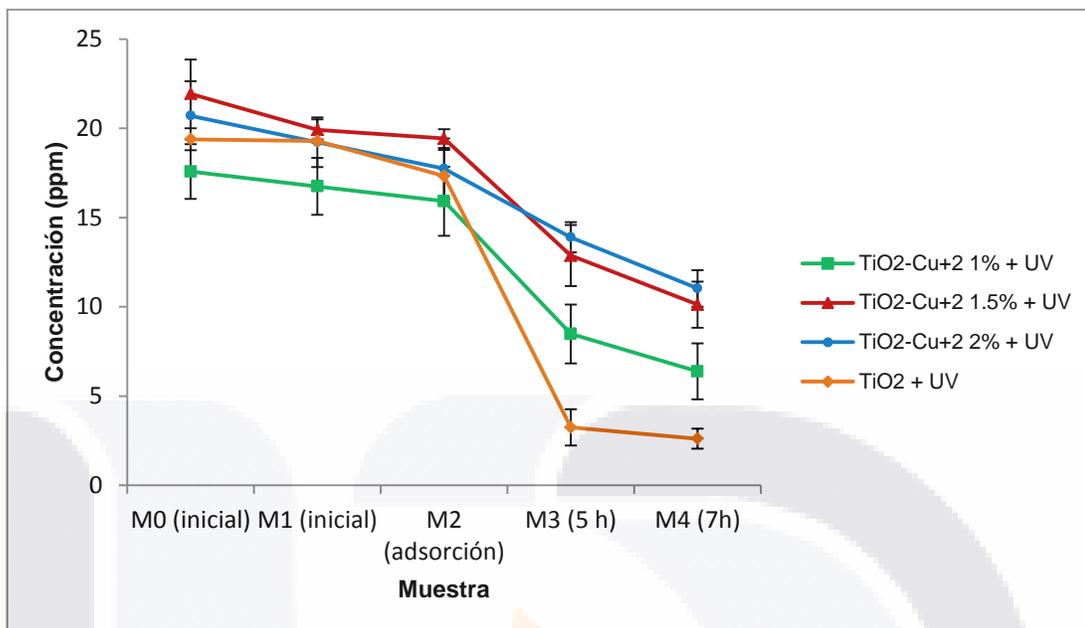


Gráfica 14. Fotocatálisis de diclofenaco usando TiO₂, TiO₂-Cu⁺² 1%, 1.5 y 2% bajo luz visible.

La fotocatálisis de diclofenaco bajo luz ultravioleta arrojó los siguientes resultados en las degradaciones a 5 y 7 horas (tabla 22), para el TiO₂ fue de 83.25% en 5 horas y 86.49% para 7 horas, mientras para el TiO₂-Cu⁺² al 1% fue de 51.71 y 63.67% respectivamente, para el TiO₂-Cu⁺² al 1.5% fue de 41.30 y 53.82% y para el 2% fue de 32.86 y 46.71% (Gráfica 15).

Muestra	TiO ₂ (ppm)	DS ±	TiO ₂ -Cu ⁺² 1%(ppm)	DS ±	TiO ₂ -Cu ⁺² 1.5% (ppm)	DS ±	TiO ₂ -Cu ⁺² 2%(ppm)	DS ±
M ₀ (inicial)	19.38	0	17.57	1.53	21.92	1.93	20.65	1.93
M ₁ (inicial)	19.28	0.09	16.74	1.59	19.91	0.58	19.21	1.38
M ₂ (adsorción)	17.32	1.47	15.91	1.93	19.42	0.52	17.73	1.69
M ₃ (5 h)	3.24	1.01	8.48	1.64	12.86	1.71	13.89	0.85
M ₄ (7 h)	2.61	0.56	6.38	1.56	10.12	1.29	11.02	1.01
Degradación 5 h (%)	83.25		51.71		41.30		32.86	
Degradación 7 h (%)	86.49		63.67		53.82		46.71	

Tabla 22. Fotocatálisis de diclofenaco usando TiO₂, TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2% bajo luz UV.

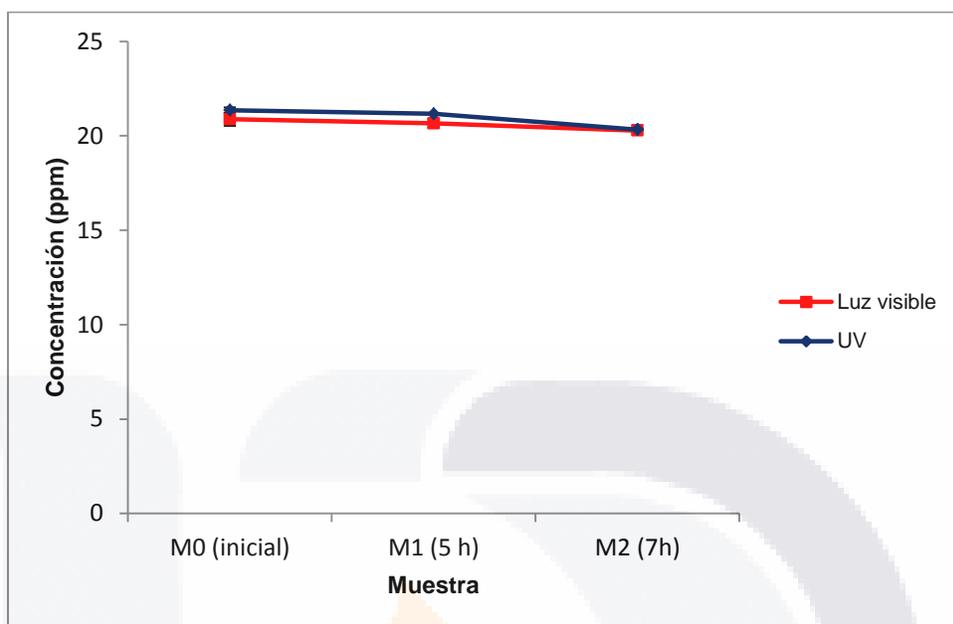


Gráfica 15. Fotocatálisis de diclofenaco usando TiO₂, TiO₂ -Cu⁺² 1%, 1.5 y 2% bajo luz UV.

La fotólisis del diclofenaco se determinó al igual que la fotocatalisis del mismo, mediante espectrofotometría UV-Vis a 275 nm. Los resultados indican, tabla 23 (Gráfica 16), la degradación fue de 1.02 y 2.86% para 5 y 7 horas respectivamente bajo luz visible, mientras para luz UV, la degradación a 5 horas fue de 0.93% y para 7 horas fue de 4.41%.

Muestra	Luz visible (ppm)	DS ±	Luz UV (ppm)	DS ±
M ₀ (inicial)	20.87	0.34	21.35	0.13
M ₁ (5 h)	20.66	0.22	21.15	0.03
M ₂ (7 h)	20.27	0.02	20.33	0.03
Degradación 5 h (%)	1.02		0.93	
Degradación 7 h (%)	2.86		4.41	

Tabla 23. Fotólisis de diclofenaco bajo luz visible y luz UV.



Gráfica 16. Fotólisis de diclofenaco bajo luz visible y luz UV.

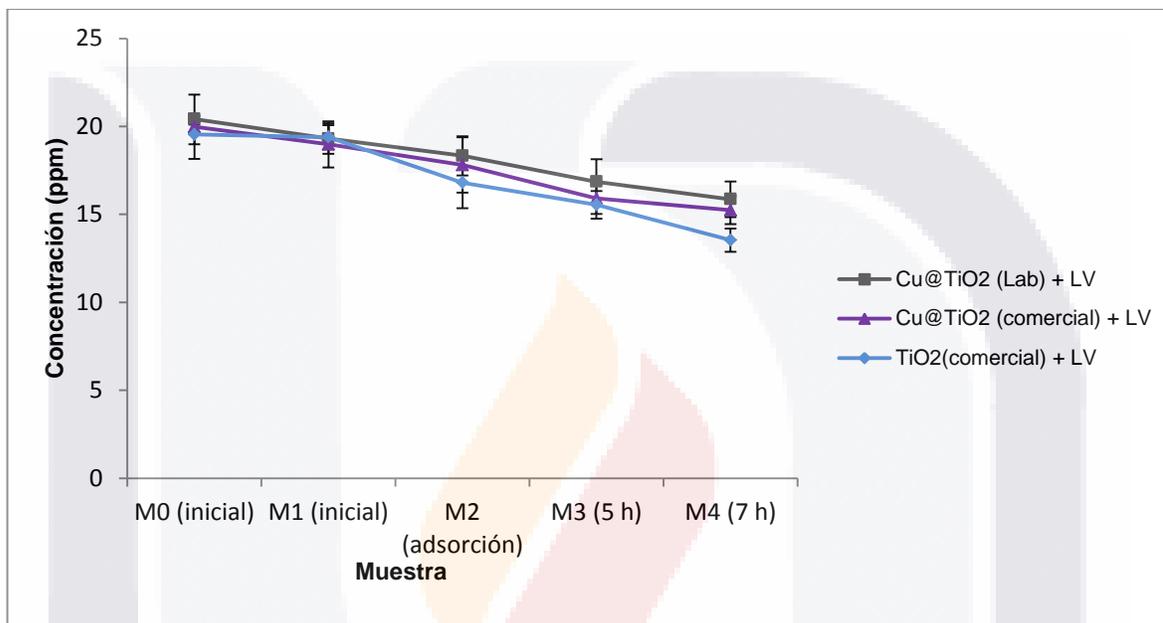
14.11 Fotocatálisis de diclofenaco 20 ppm con Cu@TiO₂ 5%

Debido a los resultados obtenidos en la fotocatálisis de diclofenaco con los fotocatalizadores de TiO₂-Cu⁺² al 1, 1.5 y 2% (mostrados previamente) no fueron lo que se esperaba se empelaron los nanocompositos de Cu@TiO₂ 5%, tanto con TiO₂ sintetizado en el laboratorio y comercial (Sigma). Los resultados para el TiO₂ comercial (Sigma) y Cu@TiO₂ 5% son mostrados en la tabla 24 (Gráfica 17) mostrando una degradación para TiO₂ comercial de 20.43 y 30.73% a 5 y 7 horas respectivamente, mientras que para el Cu@TiO₂ 5% (Lab) de 17.47 y 22. 32% muy similar a la de Cu@TiO₂ 5% (comercial) de 20.39 y 23.71%.

Muestra	TiO ₂ (Comercial) (ppm)	DS ±	Cu@TiO ₂ 5% (Lab) (ppm)	DS ±	Cu@TiO ₂ 5% (Comercial) (ppm)	DS ±
M ₀ (inicial)	19.53	0.55	20.42	0.18	19.97	1.82
M ₁ (inicial)	19.38	0.68	19.30	0.86	18.98	1.31
M ₂ (adsorción)	16.79	1.45	18.32	1.11	17.80	1.56
M ₃ (5 h)	15.54	0.78	16.85	1.28	15.90	0.88
M ₄ (7 h)	13.53	0.66	15.86	1.01	15.23	0.79

Degradación 5 h (%)	20.43	17.47	20.39
Degradación 7 h (%)	30.73	22.32	23.71

Tabla 24. Fotocatálisis de diclofenaco usando TiO₂, Cu@TiO₂ 5% (Lab) y Cu@TiO₂ 5% (Comercial) bajo luz visible.



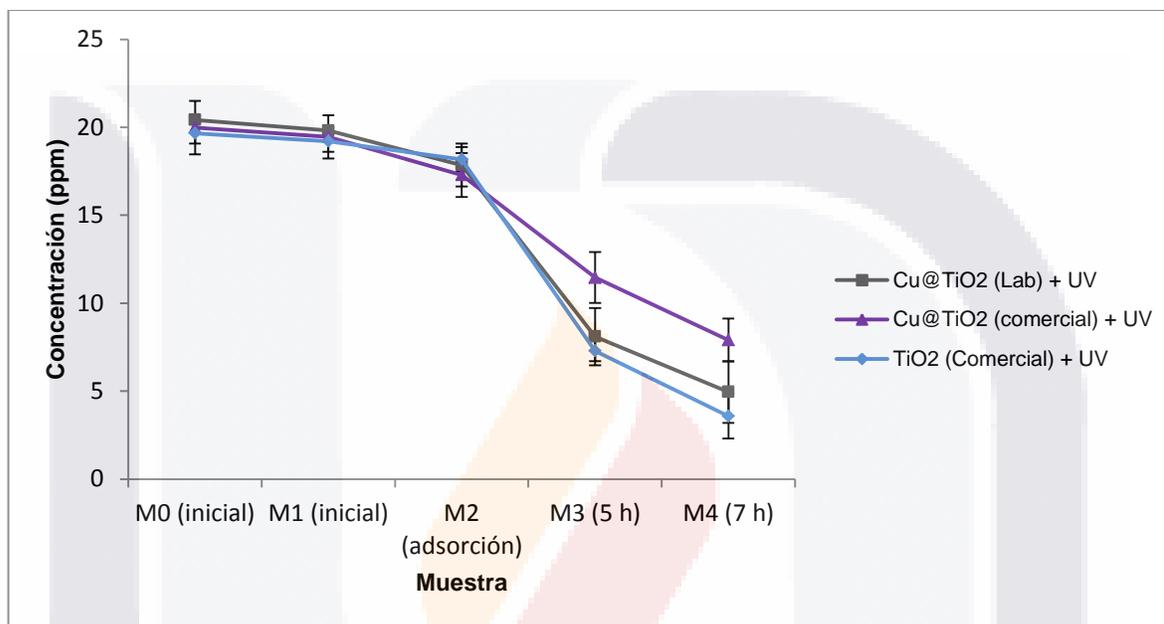
Gráfica 17. Fotocatálisis de diclofenaco usando TiO₂, Cu@TiO₂ 5% (Lab) y Cu@TiO₂ 5% (Comercial) bajo luz visible.

Para la fotocatálisis de diclofenaco para TiO₂, (comercial) y los nanocompositos de Cu@TiO₂ 5% bajo luz UV, tabla 25 (Gráfica 18) se obtuvo que para el TiO₂, (comercial) la degradación a 5 horas es de 62.92% y para 7 horas es de 81.77%, para el Cu@TiO₂ 5% (Lab) es de 60.34 y 75.73% respectivamente, mientras para el Cu@TiO₂ 5% (Comercial) es de 42.64 y 60.45% respectivamente.

Muestra	TiO ₂ (Comercial) (ppm)	DS ±	Cu@TiO ₂ 5% (Lab) (ppm)	DS ±	Cu@TiO ₂ 5% (Comercial) (ppm)	DS ±
M ₀ (inicial)	19.65	0.58	20.42	0.18	19.97	1.51
M ₁ (inicial)	19.21	0.59	19.81	0.16	19.45	1.22
M ₂ (adsorción)	18.17	0.69	17.85	1.21	17.28	1.24
M ₃ (5 h)	7.28	0.57	8.09	1.63	11.45	1.44

M ₄ (7 h)	3.58	1.23	4.95	1.75	7.90	1.21
Degradación 5 h (%)	62.92		60.34		42.64	
Degradación 7 h (%)	81.77		75.73		60.45	

Tabla 25. Fotocatálisis de diclofenaco usando TiO₂, Cu@TiO₂ 5% (Lab) y Cu@TiO₂ 5% (Comercial) bajo luz UV.

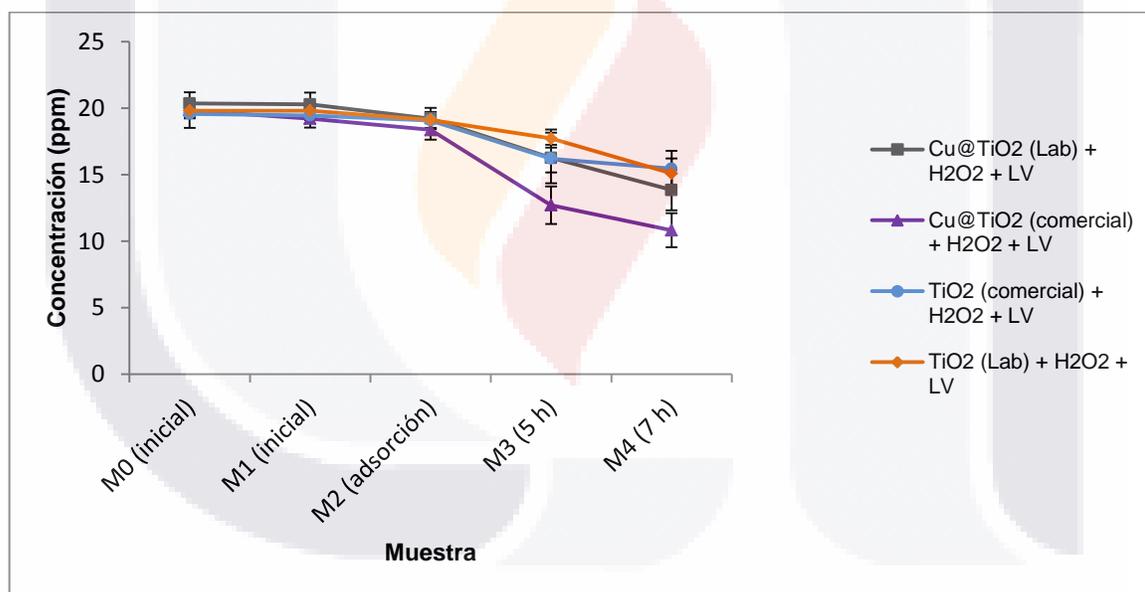


Gráfica 18. Fotocatálisis de diclofenaco usando TiO₂, Cu@TiO₂ 5% (Lab) y Cu@TiO₂ 5% (Comercial) bajo luz UV.

En la fotocatálisis de diclofenaco con luz visible y peróxido de hidrógeno los resultados obtenidos, tabla 26 (Gráfica 19) muestran una degradación a cinco y siete horas para el TiO₂ (Lab) de 10.56 y 23.84% respectivamente, para el TiO₂ (Comercial) de 17.26 y 21.06 %, mientras para los nanocompositos de Cu@TiO₂ 5% (Lab) es de 20.06 y 31.97% a 5 y 7 horas y para el Cu@TiO₂ 5% (Comercial) de 35.91 y 45.44% respectivamente.

Muestra	TiO ₂ (Lab) (ppm)	DS ±	TiO ₂ (Comercial) (ppm)	DS ±	Cu@TiO ₂ 5% (Lab) (ppm)	DS ±	Cu@TiO ₂ 5% (Comercial) (ppm)	DS ±
M ₀ (inicial)	19.80	0.52	19.56	1.06	20.33	0.83	19.82	0.59
M ₁ (inicial)	19.80	0.52	19.45	0.91	20.27	0.87	19.21	0.10
M ₂ (adsorción)	19.11	0.59	19.06	0.62	19.20	0.80	18.35	0.73
M ₃ (5 h)	17.71	0.68	16.19	1.04	16.25	1.90	12.70	1.41
M ₄ (7 h)	15.05	1.13	14.44	1.34	13.83	1.51	10.81	1.28
Degradación 5 h (%)	10.56		17.26		20.06		35.91	
Degradación 7 h (%)	23.84		21.06		31.97		45.44	

Tabla 26. Fotocatálisis de diclofenaco usando TiO₂ (Lab), TiO₂ (Comercial), Cu@TiO₂ 5% (Lab) y Cu@TiO₂ 5% (Comercial) con H₂O₂ bajo luz visible.



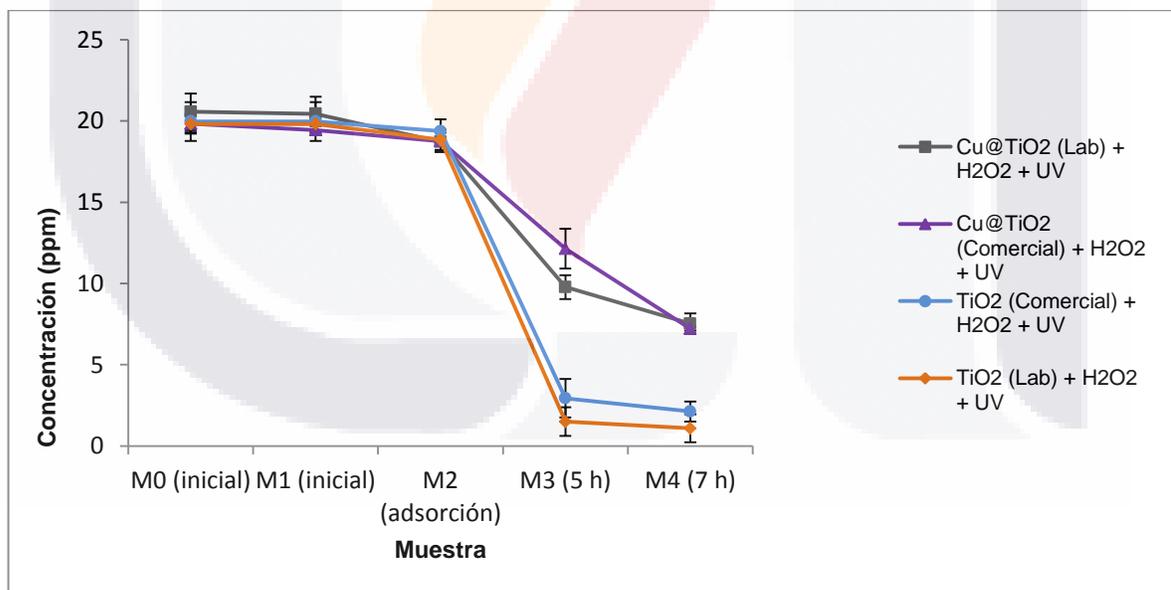
Gráfica 19. Fotocatálisis de diclofenaco usando TiO₂ (Lab), TiO₂ (Comercial), Cu@TiO₂ 5% (Lab) y Cu@TiO₂ 5% (Comercial) con H₂O₂ bajo luz visible.

En la fotocatálisis de diclofenaco con luz UV y peróxido de hidrógeno se muestran los resultados en la tabla 27 (Gráfica 20), donde se observa que para el TiO₂ (Lab) una degradación casi completa de 92.40 y 94.49% a 5 y 7 horas respectivamente, para el TiO₂ (Comercial), de 85.27 y 89.35%, mientras que para los nanocompositos una degradación

de 52.43 y 63.36% para el Cu@TiO₂ 5% (Lab) y para el Cu@TiO₂ 5% (Comercial) de 38.75 y 63.55%.

Muestra	TiO ₂ (Lab) (ppm)	DS ±	TiO ₂ (Comercial) (ppm)	DS ±	Cu@TiO ₂ 5% (Lab) (ppm)	DS ±	Cu@TiO ₂ 5% (Comercial) (ppm)	DS ±
M ₀ (inicial)	19.80	0.52	19.96	1.19	20.56	1.11	19.82	0.59
M ₁ (inicial)	19.80	0.52	19.96	1.19	20.43	1.05	19.44	0.24
M ₂ (adsorción)	18.83	0.61	19.36	0.73	18.71	0.55	18.75	0.66
M ₃ (5 h)	1.50	0.88	2.93	1.18	9.77	0.73	12.14	1.22
M ₄ (7 h)	1.09	0.86	2.12	0.61	7.53	0.63	7.22	0.11
Degradación 5 h (%)	92.40		85.27		52.43		38.75	
Degradación 7 h (%)	94.49		89.35		63.36		63.55	

Tabla 27. Fotocatálisis de diclofenaco usando TiO₂ (Lab), TiO₂ (Comercial), Cu@TiO₂ 5% (Lab) y Cu@TiO₂ 5% (Comercial) con H₂O₂ bajo luz UV.



Gráfica 20. Fotocatálisis de diclofenaco usando TiO₂ (Lab), TiO₂ (Comercial), Cu@TiO₂ 5% (Lab) y Cu@TiO₂ 5% (Comercial) con H₂O₂ bajo luz UV.

14.12 Fotocatálisis de efluentes de planta de tratamiento

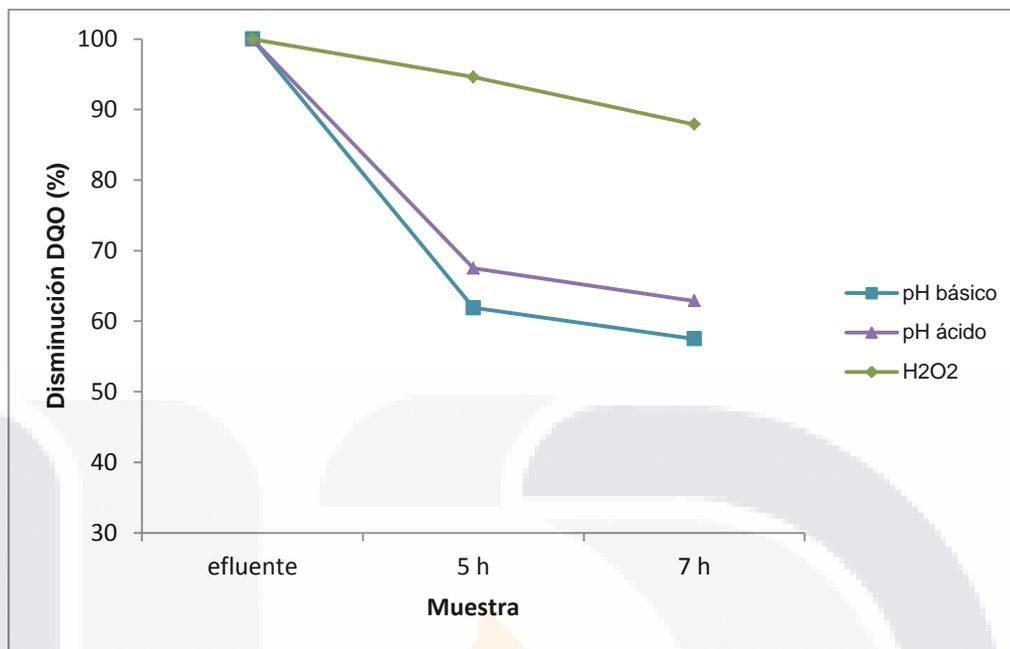
Se trataron muestras reales de un efluente de una planta de tratamiento industrial dentro de la Ciudad de Aguascalientes con la finalidad de reducir contaminantes persistentes y observar si la fotocatálisis es efectiva como tratamiento terciario. Se evaluó el proceso fotocatalítico con $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1% por medio de la medición de su DQO. En la figura 27, se observa a simple vista que después de la fotocatálisis a 5 y 7 horas desaparece el color oscuro, además de haber una disminución en el olor. La degradación de los contaminantes presentes en agua de un efluente realizada por fotocatálisis se evaluó a diferentes valores de pH, encontrándose los resultados mostrados en la tabla 28 (Gráfica 21). Es importante mencionar que las muestras son independientes, es decir, el efluente proviene de diferentes días, por lo que el valor de la DQO es diferente en cada experimento.



Figura 27. Muestras de agua del efluente antes y después del tratamiento con fotocatálisis.

fotocatálisis	DQO (mg/L)	5 h		7 h	
		DQO (mg/L)	%	DQO (mg/L)	%
pH 8.5 - H_2O_2	1392	862	38.1	800	42.5
pH 5.5- H_2O_2	1492	1008	32.4	938	37.1
pH (natural 6.5) - H_2O_2	507	480	5.32	446	12.03

Tabla 28. Disminución en porcentaje de DQO de agua del efluente después de la fotocatálisis con $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1% respecto al efluente sin fotocatálisis.



Gráfica 21. Disminución en porcentaje de DQO de agua del efluente después de la fotocatalisis con $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1% respecto al efluente sin fotocatalisis según los diferentes valores de pH.

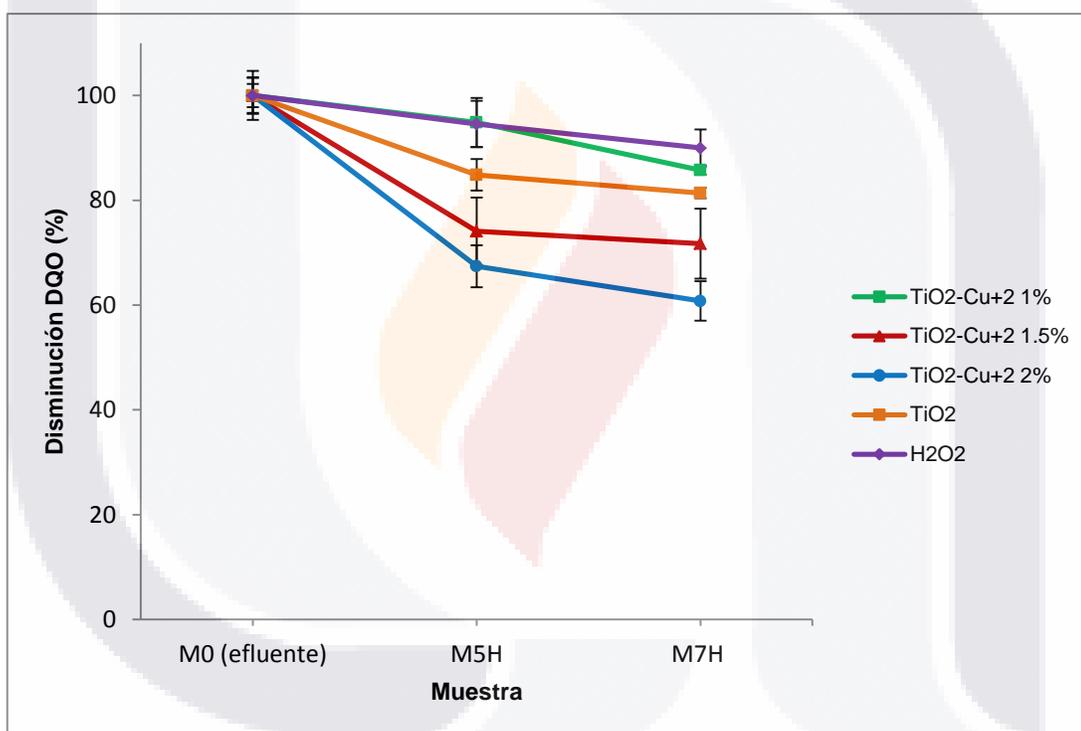
14.13 Fotocatálisis y desinfección de efluentes de planta de tratamiento

De acuerdo al resultado anterior, se eligió un pH básico para llevar a cabo la fotocatalisis de efluentes mediante el uso de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2% junto con H_2O_2 , con el fin de disminuir la demanda química de oxígeno y evaluar el grado de desinfección que ocurre en el efluente al tratarlo con estos materiales. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 29 (gráfica 22) figura 28. Asimismo el mismo procedimiento pero sin utilizar peróxido de hidrógeno los resultados se observan en la tabla 30 (gráfica 23) figura 29. De la misma manera que en el caso anterior, las muestras son independientes, es decir, provienen de diferentes días, por lo que el valor de la DQO es diferente en cada experimento.

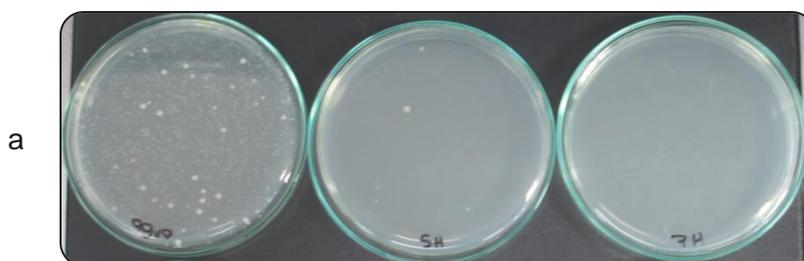
Catalizador DQO(mg/L)	H_2O_2	DS ±	TiO_2	DS ±	TiO_2 Cu^{+2} 1%	DS ±	TiO_2 Cu^{+2} 1.5%	DS ±	TiO_2 Cu^{+2} 2%	DS ±
Efluente	1133	4.6	201.5	3.5	201.3	2.2	283	0	442	3.3
Muestra 5 h	1071.3	4.4	171	3	191	4.6	209.6	6.4	298	4
Muestra 7 h	1019.3	3.5	164	1	172.66	0.8	203	6.6	268.66	3.7
% disminución DQO	5.44		11.66		5.13		25.91		32.08	

(5 h)					
% disminución DQO (7 h)	10.03	18.61	14.23	28.26	41.87
Bacterias					
Efluente (UFC/mL)	394 000	21 000	24 000	40 000	20 000
Muestra 5 h (UFC/mL)	52 600	32	0	0	0
% de inhibición	87	99.8	100	100	100
Muestra 7 h (UFC/mL)	37 950	0	0	0	0
% de inhibición	90	100	100	100	100

Tabla 29. Disminución en porcentaje de DQO y en la cuenta bacteriana del efluente después de la fotocatalisis con H₂O₂, TiO₂, TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2% con H₂O₂.



Gráfica 22. Disminución en porcentaje de DQO y en la cuenta bacteriana del efluente después de la fotocatalisis con H₂O₂, TiO₂, TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2% con H₂O₂.



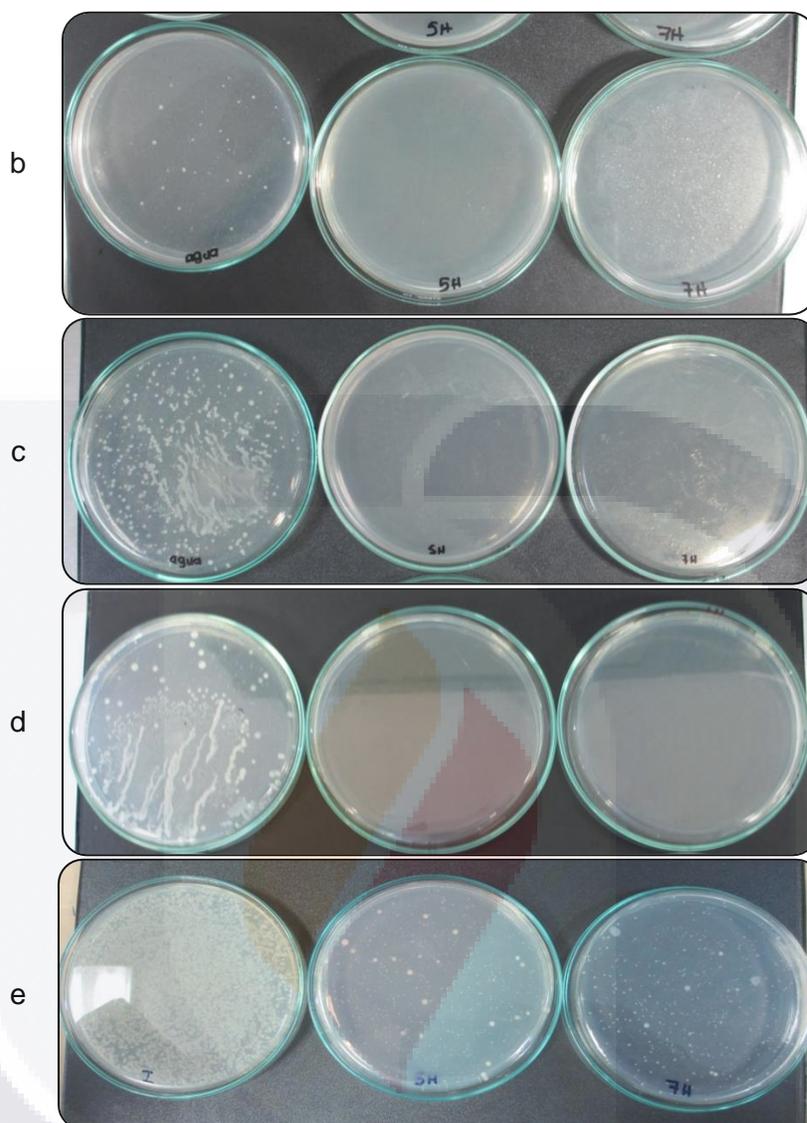
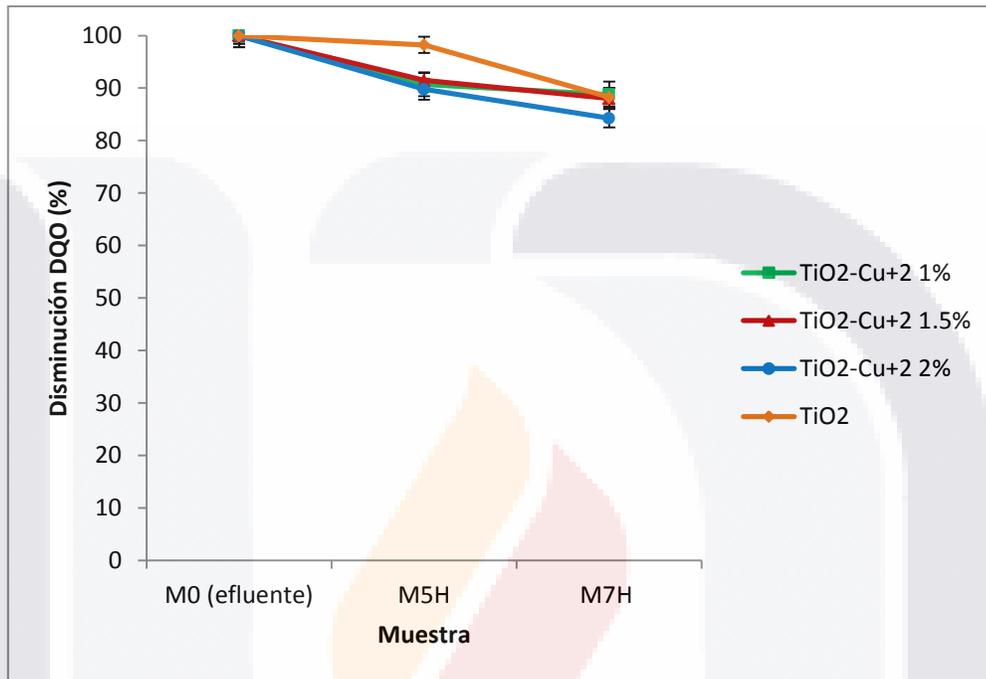


Figura 28. Desinfección del efluente con a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1%, c) $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1.5%, d) $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 2% y e) H_2O_2 respecto al efluente sin fotocatalisis a las 5 y 7 horas con H_2O_2 .

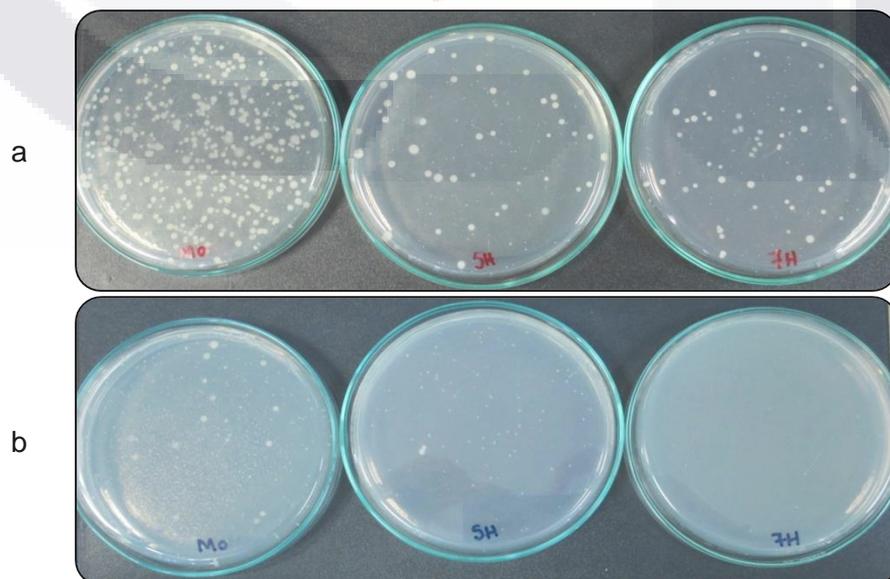
Catalizador DQO(mg/L)	TiO_2	DS ±	$\text{TiO}_2 \text{ Cu}^{+2}$ 1%	DS ±	$\text{TiO}_2 \text{ Cu}^{+2}$ 1.5%	DS ±	$\text{TiO}_2 \text{ Cu}^{+2}$ 2%	DS ±
	Efluente	641.66	1.5	760.66	2.2	761.33	2.2	641.66
Muestra 5 h	630.33	1.5	689.66	2.2	696.33	1.5	576	2
Muestra 7 h	566.33	1.7	675.33	2.4	670	2	540.66	1.7
% disminución DQO (5 h)	1.76		9.33		8.53		10.23	
% disminución DQO (7 h)	11.74		11.21		11.99		15.74	
Bacterias								
Efluente (UFC/mL)	409 000		391 000		378 000		409 000	
Muestra 5 h	17 700		10 150		7 067		7 175	

(UFC/mL)				
% de inhibición	96	97	98	98
Muestra 7 h (UFC/mL)	11 975	2 350	2 366	1 850
% de inhibición	97	99	99	99.5

Tabla 30. Disminución en porcentaje de DQO y en la cuenta bacteriana del efluente después de la fotocatalisis con TiO₂, TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2% sin H₂O₂.



Gráfica 23. Disminución en porcentaje de DQO del efluente después de la fotocatalisis con TiO₂, TiO₂-Cu⁺² 1, 1.5 y 2% sin H₂O₂.



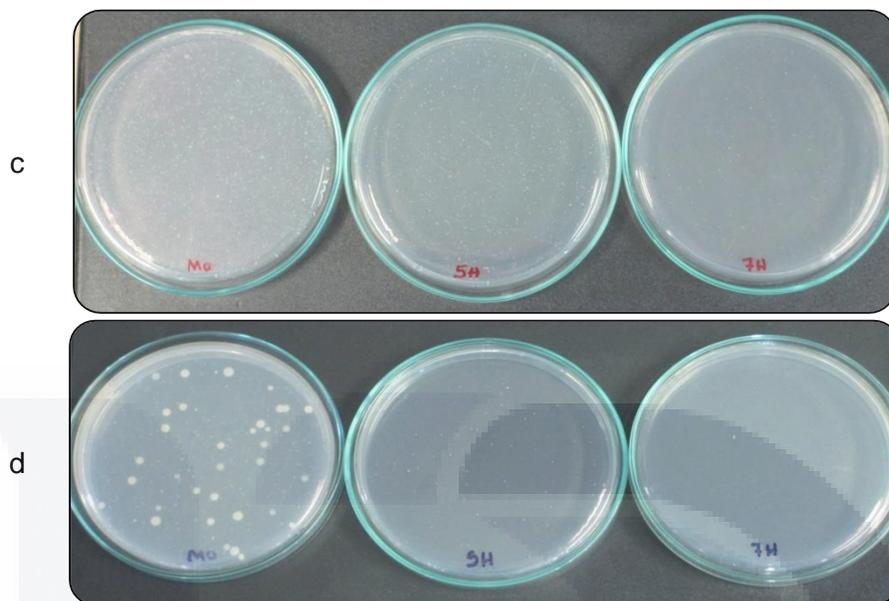


Figura 29. Desinfección del efluente con a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, c) $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1.5% y d) $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 2% respecto al efluente sin fotocatalisis a las 5 y 7 horas sin H_2O_2 .

14.14 Aislamiento de bacterias del efluente de planta de tratamiento

Se lograron aislar bacterias encontradas en el efluente de la planta de tratamiento, las cuales fueron las que estuvieron presentes en la fotocatalisis con TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2% y la oxidación con H_2O_2 . Resultando tres bacterias Gram negativas (Tabla 31) y dos bacterias Gram positivas (Tabla 32).

Bacterias Gram (-)			
Aspecto y características de las colonias			
Forma	Circular	Circular	Circular
Tamaño	Grande	Grande	Mediano
Color	Rosa	Rosa con centro blanco	Rojo
Borde	ondulado	Entero	Entero
Elevación	Plana	Convexo	Plana
Superficie	Seca	Mucoide	Brillante
Lactosa (Agar MacConkey)	+	+	+
Pruebas bioquímicas			
TSI (Agar Triple Azúcar Hierro)			
	A/(A)	A/(A)	A/A
Glucosa	+	+	+
Lactosa/sacarosa	+	+	+
H_2S	-	-	-
Gas	+	+	-
LIA (Agar Lisina Hierro)			
	K/K	K/K	K/K
Descarboxilación de la lisina	+	+	+

Desaminación de la lisina	-	-	-
MIO (Movilidad Indol Ornitina)			
Movilidad	+	-	+
Indol	+	-	-
Ornitina descarboxilasa	+	-	+
Citrato de Simmons			
Citrato de sodio	-	+	+
Posible m.o.	<i>Escherichia coli</i>	<i>Klebsiella spp</i>	<i>Serratia spp</i>

Tabla 31. Bacterias Gram negativas aisladas del efluente.

Bacterias Gram (+)		
Aspecto y características de las colonias		
Forma	Puntiforme	Puntiforme
Tamaño	Pequeño	Mediana
Color	Blanco	Amarillo
Borde	Entero	Entero
Elevación	Plana	Plana
Superficie	Suave	Brillante cremosa
Manitol (Agar Sal y manitol)	+	+
Método de identificación		
Prueba de la catalasa	+	+
Prueba de la coagulasa	-	+
Posible m.o	<i>Staphylococcus Coagulasa (-)</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>

Tabla 32. Bacterias Gram positivas aisladas del efluente.

14.15 Evaluación de la actividad microbicida del $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ frente a *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*.

En la evaluación de la actividad microbicida frente a las dos bacterias se les realizó el antibiograma correspondiente (tabla 33). Para la bacteria Gram negativa *Escherichia coli* los resultados obtenidos (tabla 34) (figura 30) se observa que la Concentración Mínima Inhibitoria (CMI) el $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ al 1% (gráfica 24) es 0.5 mg/mL, mientras que para el $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ al 1.5% (gráfica 25) y 2% (gráfica 26) la CMI para ambos materiales es de 0.25 mg/mL.

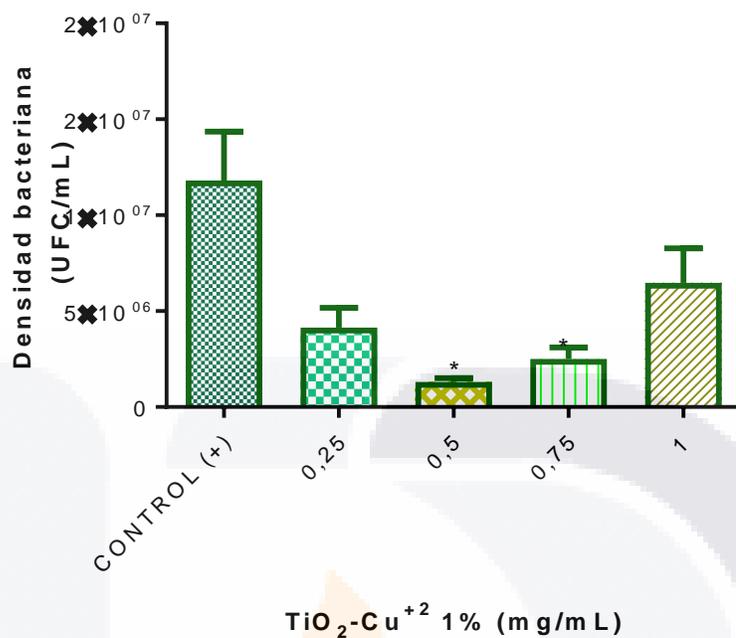
Mientras que la evaluación de la actividad microbicida para la bacteria Gram positivo el *Staphylococcus aureus* con $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ al 1, 1.5 y 2% (tabla 35) (figura 31) se obtuvo una CMI del $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ al 1% (gráfica 27), 1.5% (gráfica 28) y 2% (gráfica 29) es de 0.25 mg/mL para todos los casos.

Fármaco	Resistencia de <i>E. coli</i>	Fármaco	Resistencia de <i>S. aureus</i>
Amikacina	Sensible	Ampicilina	Resistente
Ampicilina	Sensible	Cefalotina	Sensible
Cefepime	Intermedio	Cefotaxima	Sensible
Cefalotina	Sensible	Cefepime	Resistente
Cefotaxima	Sensible	Cefuroxima	Sensible
Ceftriaxona	Sensible	Dicloxacilina	Sensible
Cloranfenicol	Sensible	Eritromicina	Intermedio
Gentamicina	Intermedio	Gentamicina	Sensible
Netilmicina	Sensible	Levofloxacina	Sensible
Nitrofurantoina	Sensible	Penicilina	Sensible
Levofloxacina	Sensible	Tetraciclina	Sensible
Trimetoprim/sulfametoxazol	Resistente	Trimetoprim/sulfametoxazol	Sensible

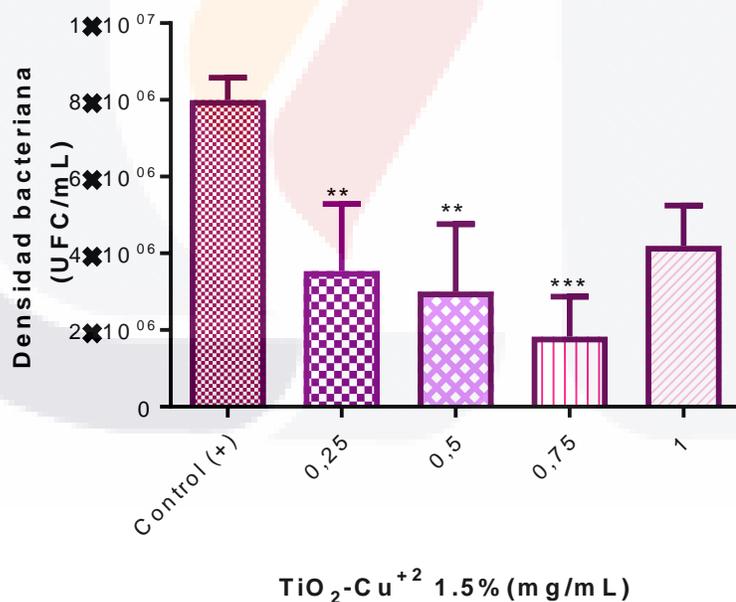
Tabla 33. Antibiograma de la bacteria *E. coli* y *S. aureus*.

Concentración (mg/mL)	TiO ₂ -Cu ⁺² 1% (UFC/mL)	DS ±	TiO ₂ -Cu ⁺² 1.5% (UFC/mL)	DS ±	TiO ₂ -Cu ⁺² 2% (UFC/mL)	DS ±
Control positivo	11.8E+06	3.40E+06	8.00E+06	0.667E+06	9.03E+06	1.31E+06
0.25	4.13E+06	1.24E+06	3.53E+06	2.31E+06	2.30E+06	0.533E+06
0.5	1.30E+06	0.267E+06	2.80E+06	2.47E+06	1.60E+06	0.667E+06
0.75	2.50E+06	0.8E+06	3.93E+06	2.04E+06	0.40E+06	0.333E+06
1.0	6.47E+06	2.24E+06	4.20E+06	1.27E+06	1.70E+06	0.133E+06
CMI (mg/mL)	0.5		0.25		0.25	

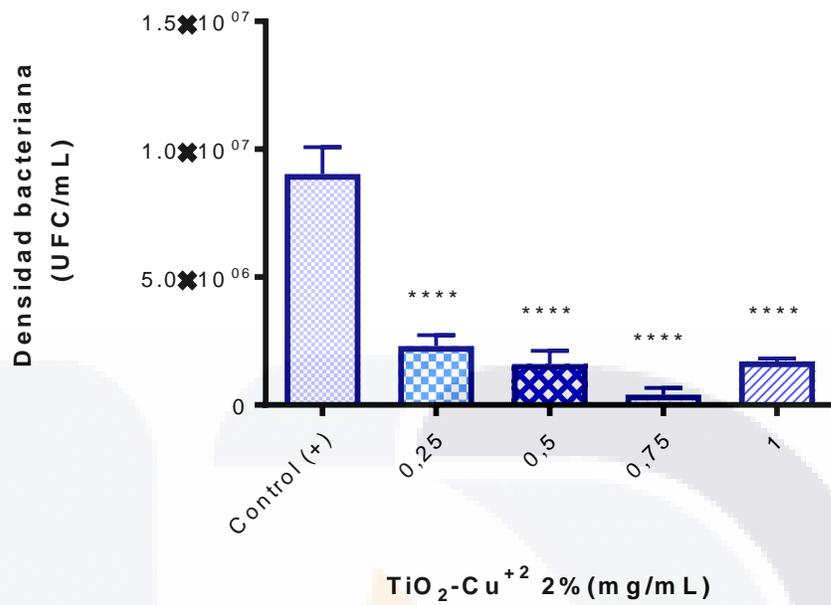
Tabla 34. Evaluación de la actividad microbicida de TiO₂-Cu⁺² frente a *E. coli*.



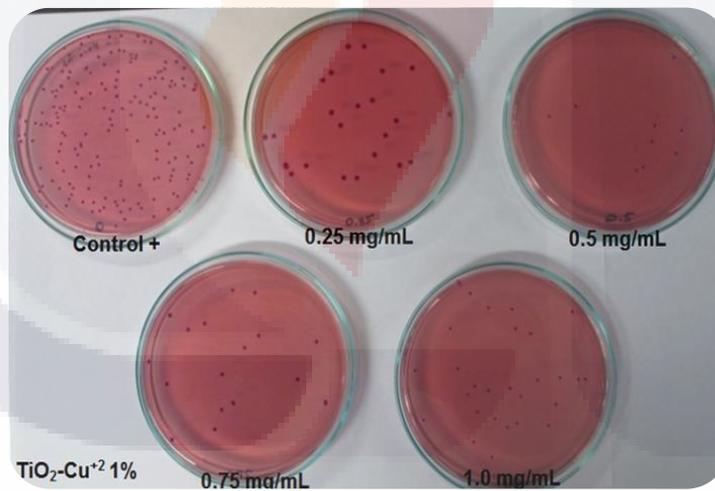
Gráfica 24. Evaluación de la actividad microbicida de TiO₂-Cu⁺² 1% frente a *E. coli*.



Gráfica 25. Evaluación de la actividad microbicida de TiO₂-Cu⁺² 1.5% frente a *E. coli*.



Gráfica 26. Evaluación de la actividad microbicida de TiO₂-Cu⁺² 2% frente a *E. coli*.



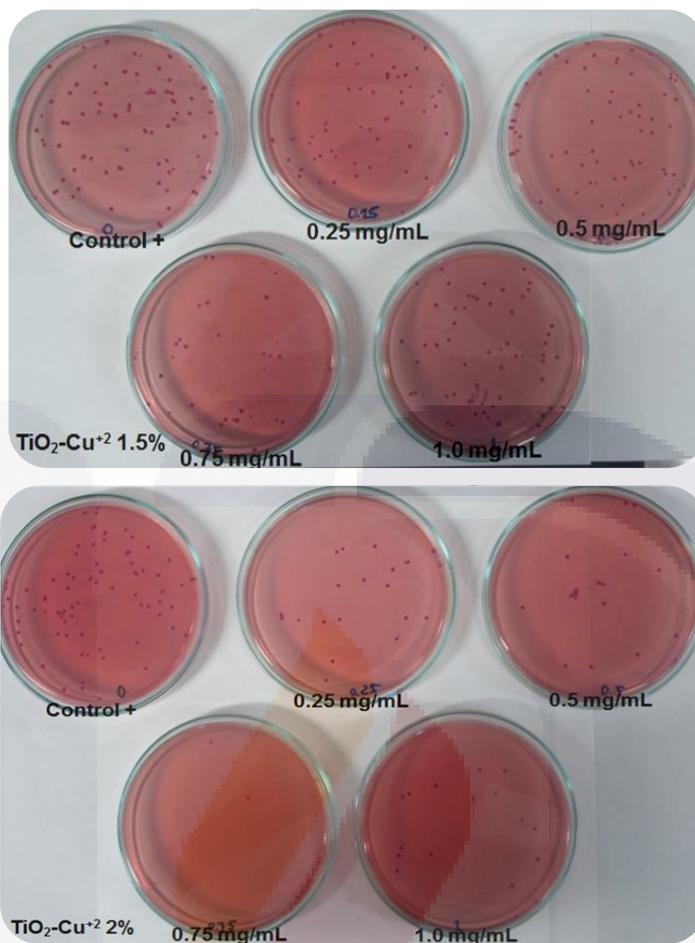
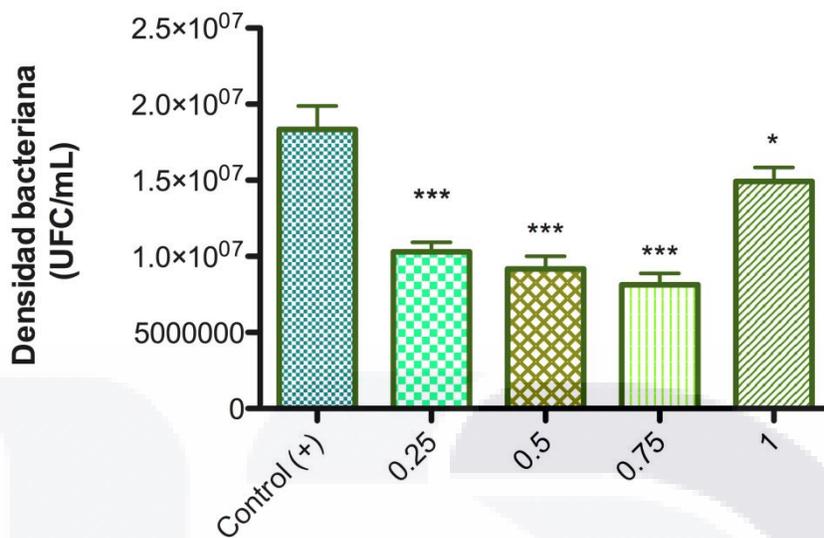


Figura 30. Evaluación de la actividad microbicida de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ frente a *E. coli*.

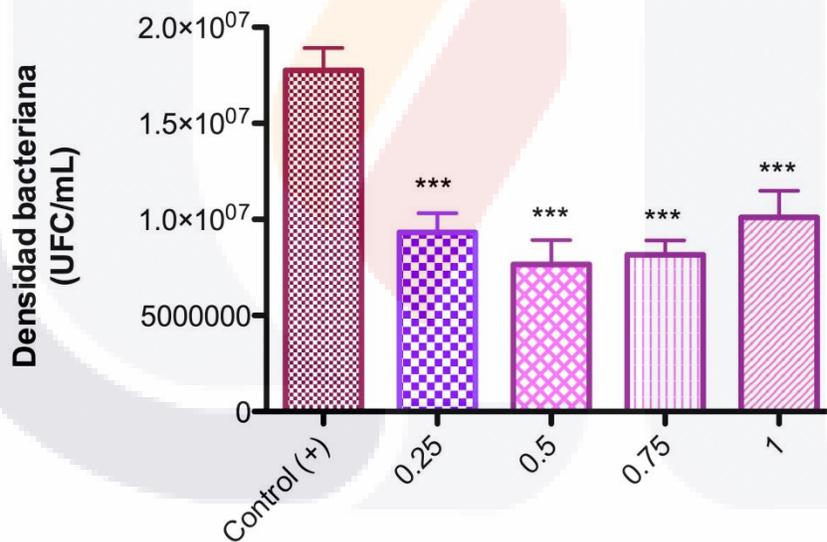
Concentración (mg/mL)	$\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1% (UFC/mL)	DS ±	$\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1.5% (UFC/mL)	DS ±	$\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 2% (UFC/mL)	DS ±
Control positivo	18.3E+06	1.18E+06	17.8E+06	0.82E+06	16.9E+06	0.6E+06
0.25	10.3E+06	0.46E+06	9.33E+06	0.76E+06	9.70E+06	0.8E+06
0.5	9.17E+06	0.57E+06	7.67E+06	0.84E+06	5.47E+06	0.17E+06
0.75	8.13E+06	0.57E+06	8.17E+06	0.55E+06	6.33E+06	0.42E+06
1.0	14.9E+06	0.62E+06	10.1E+06	1.07E+06	7.20E+06	0.33E+06
CMI (mg/mL)	0.25		0.25		0.25	

Tabla 35. Evaluación de la actividad microbicida de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ frente *S. aureus*.



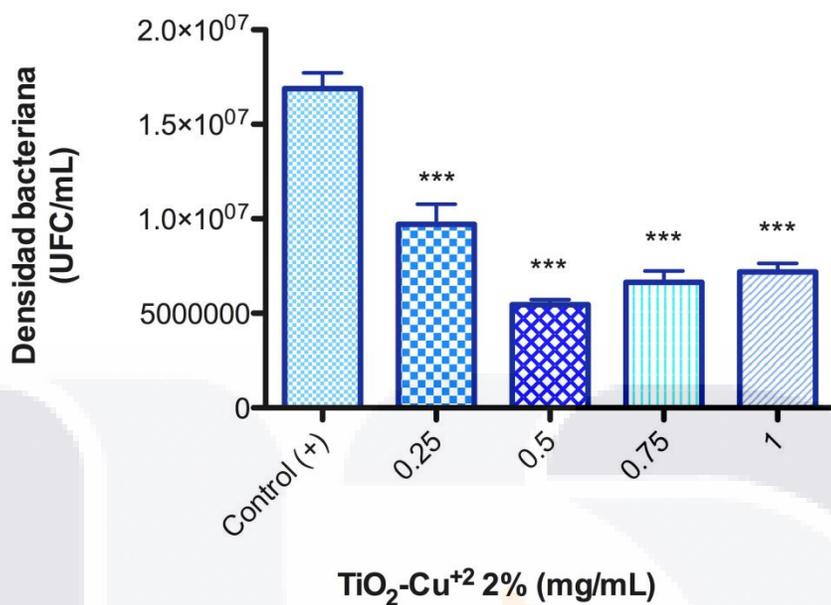
TiO₂-Cu⁺² 1% (mg/mL)

Gráfica 27. Evaluación de la actividad microbicida de TiO₂-Cu⁺² 1% frente *S. aureus*.

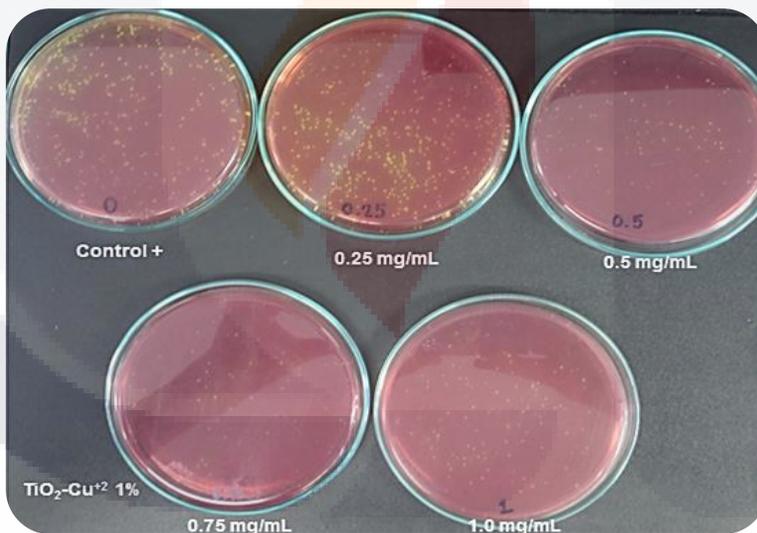


TiO₂-Cu⁺² 1.5% (mg/mL)

Gráfica 28. Evaluación de la actividad microbicida de TiO₂-Cu⁺² 1.5% frente *S. aureus*.



Gráfica 29. Evaluación de la actividad microbicida de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 2% frente *S. aureus*.



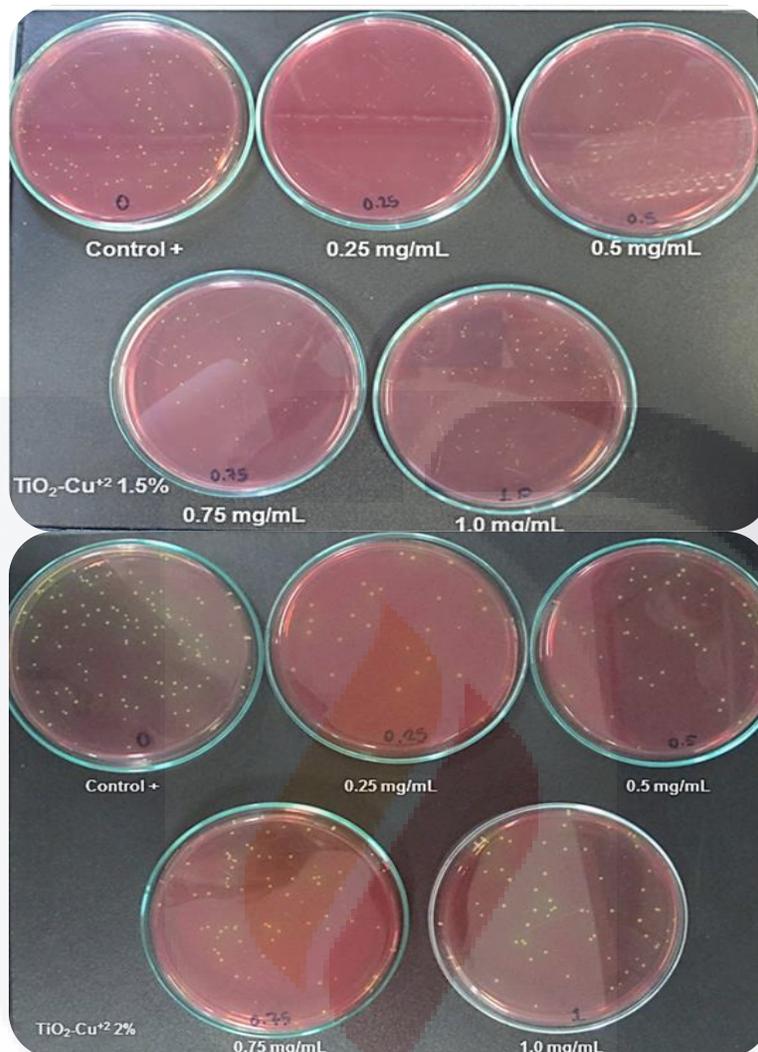


Figura 31. Evaluación de la actividad microbicida de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ frente a *S. aureus*.

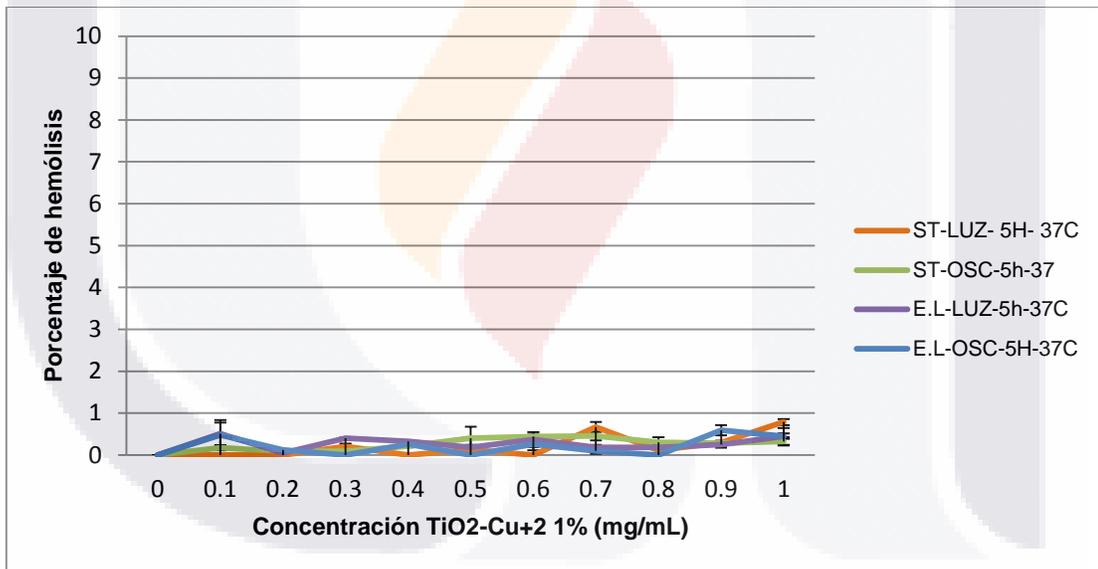
14.16 Prueba *in vitro* de toxicidad en eritrocitos humanos

La actividad tóxica del $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ se evaluó al interaccionar el nano-material con eritrocitos humanos, si el material es hemolítico resultará en la liberación de la hemoglobina de las células, midiéndose esta por espectrofotometría UV-Vis a 540 nm. Los resultados obtenidos del porcentaje de hemólisis para el $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1% se muestra en la tabla 36 (Gráfica 30). Para el $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1.5% los resultados se encuentran en la tabla 37 (Gráfica 31). Para ambos casos la hemólisis es menor al 2% en las diferentes condiciones y concentraciones de los materiales de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1 y 1.5%. Para el $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 2% tabla 38 (Gráfica 32) en condiciones de sangre total y luz desde la concentración de 0.6 mg/mL resulta un material ligeramente hemolítico, mientras que en oscuridad la ligera

hemólisis se presenta desde 0.9 mg/mL. En la condición de eritrocitos lavados y luz presenta una hemólisis ligera sólo en la concentración más alta (1.0 mg/mL) al igual que en oscuridad, según la clasificación de ASTM-756-08.

TiO ₂ -Cu ⁺² 1%	mg/L	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Sangre total (% hemólisis)	Luz	0	0	0.20	0	0.12	0	0.6	0.11	0.29	0.78
	DS ±	0	0	0.06	0	0.08	0	0.11	0.09	0.03	0.07
	Oscuridad	0.17	0.08	0.08	0.20	0.40	0.44	0.45	0.30	0.27	0.32
	DS ±	0.06	0.01	0.01	0.01	0.26	0.04	0.10	0.12	0.06	0.09
Eritrocitos lavados (% hemólisis)	Luz	0.50	0.04	0.40	0.32	0.18	0.36	0.18	0.18	0.24	0.44
	DS ±	0.32	0.06	0.01	0.02	0.05	0.17	0.05	0.05	0.07	0.20
	Oscuridad	0.47	0.11	0	0.26	0	0.26	0.09	0	0.59	0.44
	DS ±	0.29	0.02	0	0.08	0	0.14	0.06	0	0.12	0.06

Tabla 36. Porcentaje de hemólisis en sangre total y eritrocitos lavados con TiO₂-Cu⁺² 1% a 37°C por 5 horas.

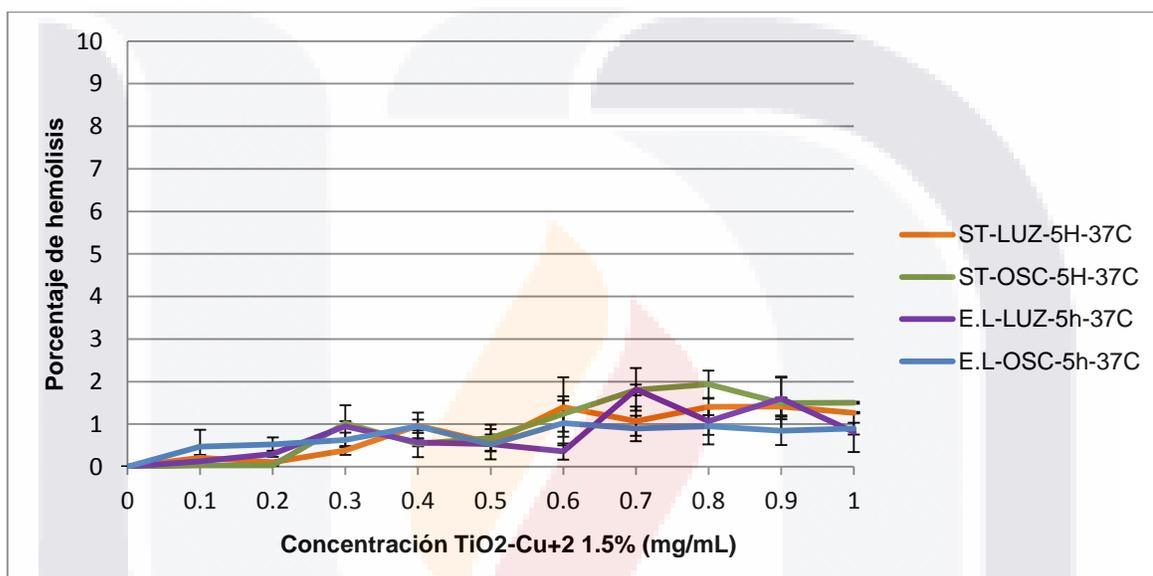


Gráfica 30. Porcentaje de hemólisis en sangre total y eritrocitos lavados con TiO₂-Cu⁺² 1% a 37°C por 5 horas.

TiO ₂ -Cu ⁺² 1.5%	mg/L	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Sangre total (% hemólisis)	Luz	0.20	0.10	0.38	0.96	0.56	1.40	1.06	1.40	1.41	1.26
	DS ±	0.07	0.02	0.10	0.30	0.18	0.69	0.34	0.19	0.20	0.007
	Oscuridad	0.02	0.02	1.02	0.53	0.67	1.23	1.80	1.93	1.49	1.50

	DS ±	0.009	0.009	0.04	0.31	0.31	0.41	0.12	0.32	0.61	0.02
Eritrocitos lavados (% hemólisis)	Luz	0.12	0.30	0.94	0.57	0.53	0.35	1.81	1.07	1.60	0.81
	DS ±	0.09	0.06	0.49	0.09	0.04	0.19	0.05	0.32	0.48	0.57
	Oscuridad	0.47	0.52	0.63	0.94	0.52	1.02	0.89	0.94	0.84	0.89
	DS ±	0.39	0.16	0.16	0.15	0.35	0.52	0.29	0.42	0.33	0.14

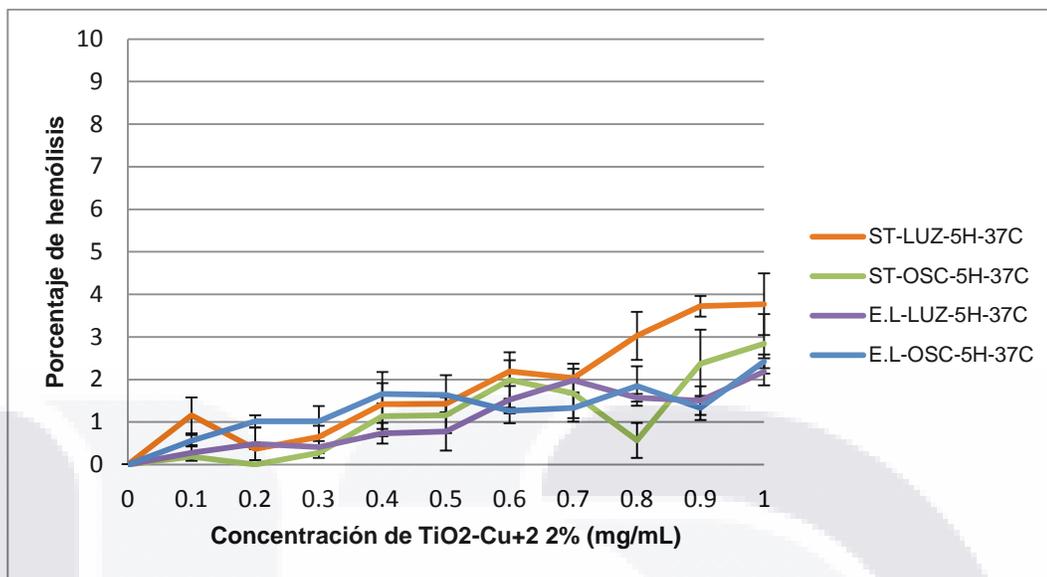
Tabla 37. Porcentaje de hemólisis en sangre total y eritrocitos lavados con TiO₂-Cu⁺² 1.5% a 37°C por 5 horas.



Gráfica 31. Porcentaje de hemólisis en sangre total y eritrocitos lavados con TiO₂-Cu⁺² 1.5% a 37°C por 5 horas. (ST: Sangre total y E.L.: eritrocitos lavados).

TiO ₂ -Cu ⁺² 2%	mg/L	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Sangre total (% hemólisis)	Luz	1.15	0.36	0.65	1.42	1.42	2.18	2.03	3.02	3.71	3.76
	DS ±	0.42	0.004	0.25	0.75	0.20	0.25	0.33	0.56	0.23	0.72
	Oscuridad	0.18	0.0	0.27	1.13	1.16	1.98	1.67	0.56	2.36	2.83
	DS ±	0.07	0	0.11	0.30	0.42	0.64	0.57	0.40	0.80	0.70
Eritrocitos lavados (% hemólisis)	Luz	0.27	0.48	0.41	0.73	0.77	1.52	1.98	1.57	1.50	2.18
	DS ±	0.18	0.38	0.14	0.24	0.44	0.32	0.05	0.09	0.33	0.31
	Oscuridad	0.56	1.01	1.01	1.66	1.63	1.26	1.33	1.84	1.33	2.42
	DS ±	0.13	0.14	0.35	0.25	0.46	0.28	0.32	0.46	0.28	0.16

Tabla 38. Porcentaje de hemólisis en sangre total y eritrocitos lavados con TiO₂-Cu⁺² 2% a 37°C por 5 horas.



Gráfica 32. Porcentaje de hemólisis en sangre total y eritrocitos lavados con TiO₂-Cu⁺² 2% a 37°C por 5 horas. (ST: Sangre total y E.L.: eritrocitos lavados).

14.17 Determinación de iones cobre en solución

La determinación de iones cobre en solución se realizó por medio de espectrofotometría de absorción atómica, en un espectrofotómetro PinAAcle 900T PerkinElmer. Los resultados de una concentración conocida de cobre respecto al resultado arrojado por el espectrofotómetro, sólo para analizar la confiabilidad del equipo se muestra en la tabla 39. Mientras que los resultados en la tabla 40 muestran la concentración lixiviada de cobre durante la fotocatalisis después de una hora de oscuridad y después de 7 horas bajo luz visible con y sin peróxido de hidrógeno respecto al porcentaje de cobre total que se encuentra en los materiales.

CuSO ₄	Teórico	Práctico
	0.5 mg/L	0.49 mg/L

Tabla 39. Determinación de una concentración conocida de cobre teórica y práctica por espectrofotometría de absorción atómica.

Material Tratamiento	TiO ₂ -Cu ⁺² 1% (mg/L)	DS ±	TiO ₂ -Cu ⁺² 1.5% (mg/L)	DS ±	TiO ₂ -Cu ⁺² 2% (mg/L)	DS ±
[Cu]	7.90	-	11.08	-	15.71	-
M ₁ (1 h oscuridad)	0.15	0.006	0.03	0.006	0.24	0.010
%Cu	1.89		0.27		1.52	
M ₂ (7 h Luz visible)	0.10	0.004	0.06	0.003	0.14	0.005
% Cu	1.26		0.54		0.89	
M ₁ (1 h oscuridad + H ₂ O ₂)	0.37	0.025	2.04	0.014	2.77	0.011
% Cu	4.68		18.41		17.63	
M ₂ (7 h Luz visible + H ₂ O ₂)	0.03	0.008	0.01	0.002	0.01	0.004
% Cu	0.37		0.09		0.06	

Tabla 40. Concentración de iones cobre en solución.

15. Discusión

Se sintetizaron los nano-materiales de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ al 1, 1.5 y 2% por el método sol-gel asistido por microondas con aditamento de presión. La síntesis vía sol-gel ha sido uno de los métodos más ampliamente utilizados y al combinarla con irradiación por microondas permite controlar el tamaño y la forma de los nanomateriales, además de ofrecer una ruta de síntesis rápida, simple y con un gasto energético bajo (Esquivel y col. 2013). El proceso sol-gel se basa en la hidrólisis y condensación de un precursor orgánico del metal, como el tetraisopropóxido de titanio en un solvente y catalizador de la reacción como el ácido acético, para posteriormente generar una red en la que se encuentran los enlaces Ti-O-Ti. Además la solución de goma arábica se utiliza como agente surfactante para controlar el tamaño nanométrico del material además de proporcionar uniformidad en el tamaño (Guzmán-Velderrain y col. 2014, Medina-Ramírez y col. 2014).

Ganesh y col. (2014) han reportado que al dopar al TiO_2 con cobre en concentraciones pequeñas (0.1 a 3%) el material obtenido posee una fase cristalina anatasa y si llega a aumentar las concentraciones de cobre (4-10%) comienza a formarse óxidos de cobre. En la figura 13 se pueden observar los coloides de los distintos materiales sintetizados, mientras que en la figura 15 se puede observar los nanopolvos, mostrándose que el cobre efectivamente se encuentra en estado de oxidación +2, tal como se planteaba, ya que se puede observar el color verde característico y conforme aumenta la concentración de cobre, el color verde aumenta. Ya que la presencia del ion Cu^{+2} en todos los complejos y compuestos (con algunas excepciones) producen un color verde o azul, debido a la presencia de una banda de absorción en la región 600-900 nm del espectro (Cotton y Wilkinson, 1988). Esto comparándolo con el color blanco de los nano-polvos de TiO_2 sintetizado en las mismas condiciones.

Para la caracterización de los materiales se realizó SEM, con la cual se logró observar que los materiales sintetizados se encuentran en tamaño nanométrico y poseen una forma esférica (figura 18) obteniéndose un tamaño de 18.52 nm para el TiO_2 , 19.6 nm para el $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1%, 15.21 nm para $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1.5% y para el $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 2% de 23.45 nm. Mientras que en el análisis elemental (figura 19) se observan resonancias características

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

indicando la presencia de titanio, oxígeno y cobre, además de presentar carbono especialmente en el TiO_2 (tabla 8), por lo que es posible que exista un dopaje al sustituir el oxígeno por carbono en la estructura cristalina del material. La presencia del carbono en los fotocatalizadores puede ser debido al tipo de síntesis y precursores utilizados ya que la goma arábica e isopropóxido de titanio no logran ser eliminados por completo durante el proceso de calcinación. Sin embargo el dopaje con carbono en el dióxido de titanio, le proporciona al fotocatalizador actividad bajo luz visible y alta área superficial (Palanivelu y col. 2007). En el análisis también se demostró la presencia de cobre en los materiales dopados señalando 0.35% para el $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1%, 1.88% de cobre en $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1.5% y para el $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 2% de 0.55%, lo que indica que dichos porcentajes no corresponden con lo esperado y esto puede deberse a que la técnica sólo monitorea una zona específica del material.

Por otra parte se analizaron los materiales por medio de AFM, con esta técnica se logró observar que los fotocatalizadores poseen una forma esférica en orden nanométrico, corroborando el análisis SEM, con tamaño promedio de 38 nm para el $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1%, para el $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1.5% de 24 nm y finalmente para el $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 2% de 21 nm (Figura 20) lo que señala tamaños similares obtenidos por medio del análisis SEM, aunque la diferencia radica en que en AFM las muestras analizadas fueron películas delgadas, mientras que el análisis SEM las muestras caracterizadas son polvos. Por medio de DRX, se obtuvo que todos los fotocatalizadores sintetizados ($\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2% y TiO_2 sin dopar) son correspondientes a la fase cristalina anatasa según las reflexiones obtenidas comparándolas con la tarjeta cristalográfica número 00-021-1272 (figura 21). Además por medio de la ecuación de Scherrer se calculó el tamaño del cristalito (tabla 9) obteniendo 8.43 nm para el TiO_2 , 8.03 nm para $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1 y 1.5%, mientras para el $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 2% fue de 8.44 nm. La disminución del tamaño del material ($\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1 y 1.5% respecto al TiO_2 sin dopar) puede estar relacionada a la sustitución del Ti^{4+} por iones de Cu^{+2} en la red cristalina generando defectos en ella (Carvalho y col. 2013). Mientras que el aumento en el tamaño ($\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 2%) puede ser debido a la mayor concentración de cobre presente y que el cobre posee un radio iónico mayor (Cu^{2+} 0.72 Å) en comparación con el titanio (Ti^{4+} 0.68 Å) (Ganesh y col. 2014). Cabe señalar que los valores obtenidos son menores a los valores reportados para la fase cristalina anatasa del dióxido de titanio comercial P25, se reporta que tiene un tamaño de 30 nm (Raj y Viswanathan, 2009). Mientras que el análisis Raman confirmó el análisis de DRX (Figura 22) ya que identificó también a fase cristalina

anatasa, confirmando un espectro con cinco bandas localizadas en 146, 197, 397, 515 y 640 cm^{-1} , mientras que la fase anatasa del TiO_2 P25 (figura 23) muestra bandas vibracionales a 144, 197, 396, 514 y 635 cm^{-1} por lo que al compararla con los resultados obtenidos se observa que hay un ligero desplazamiento hacia el rojo, indicando que los materiales sintetizados pueden llegar a absorber luz visible (Hardcastle, 2011). Finalmente en caracterización, se llevó a cabo la espectrofotometría por reflectancia difusa, para medir el ancho de banda prohibida dando como resultado tabla 10 (Figura 24) en el TiO_2 un valor E_g de 3.04 obteniendo un desplazamiento a una zona de menor energía con respecto a lo reportado en teoría de 3.2 eV (Li, 2013; Etacheri y col. 2015), esto posiblemente por la presencia de carbono como dopante, tal como se describe anteriormente en el análisis SEM. Respecto a los materiales dopados de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ se puede observar desplazamientos a una menor energía conforme aumenta el dopaje, significando la disminución del ancho de banda prohibida por la incorporación del cobre en la red del TiO_2 . El valor mínimo de energía de ancho de banda prohibida de $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ para que sea activo bajo luz visible es de 2.9 eV, ya que Nguyen y col. (2008) reportan que este valor de E_g para el fotocatalizador de Cu-Fe/TiO_2 lo hace activo bajo luz visible, conjuntamente Karunakaran y col. (2010) obtienen un valor de 2.83 eV para $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 2% adquiriendo actividad del material bajo luz visible, Slamet y col. (2005) y López y col (2009) señalan que una E_g de 2.81 eV para $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 3% y $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 5% respectivamente los hace activos bajo luz visible. Asimismo López-Ayala y Rincón (2011) obtienen un valor de 2.75 eV para $\text{TiO}_2\text{-Cu}_x\text{O}$ 0.16%. Finalmente Aguilar y col. (2013) lograron una disminución de ancho de banda prohibida de 1.6 eV de $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 7.5%, una de las E_g más bajas reportadas en la literatura, el cual también la hace activo bajo luz visible. Cabe señalar que la caracterización por medio de espectrofotometría UV-Vis no fue posible realizarlo debido a problemas con la goma arábiga en el coloide.

La evaluación foto-catalítica de azul de metileno a 5 horas, se realizó modificando diferentes parámetros. La fotocatálisis de azul de metileno bajo luz visible usando peróxido de hidrógeno con los diferentes fotocatalizadores (tabla 11) se observa que la degradación va en aumento conforme se aumenta el porcentaje de dopante de cobre, obteniéndose una degradación menor con el catalizador de TiO_2 (26.63%), en comparación con el dopado, siendo muy similar la degradación con el $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ al 1.5 y 2% de dopaje, 42.16 y 41.87%, respectivamente. Ahora para la fotocatálisis en las

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

mismas condiciones (luz visible) pero sin utilizar el peróxido de hidrógeno (tabla 12) sucedió lo inverso a la fotocátalisis anterior esta disminuyó conforme se aumenta el dopaje, quedando una degradación mayor para el TiO_2 , es decir 53.53% y para los catalizadores dopados de 21.72, 12.41 y 11.71% respectivamente. Del mismo modo se realizó una fotocátalisis de azul de metileno con peróxido de hidrógeno con los diferentes fotocatalizadores bajo luz ultravioleta (tabla 13), mostrando de manera general mayores degradaciones del colorante comparando estos resultados con las demás fotocátalisis de azul de metileno. Aquí se observa que conforme se aumenta el porcentaje de dopante la degradación del azul de metileno disminuye obteniendo una degradación casi completa para el TiO_2 de 95.79%, mientras el de menor porcentaje de degradación fue el $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 2% con 69.34%. Para la fotocátalisis bajo luz ultravioleta pero sin usar H_2O_2 el fotocatalizador que tuvo una mayor degradación fue el TiO_2 con 74.60% (tabla 14). Finalmente en la prueba de oxidación de azul de metileno con peróxido de hidrógeno (tabla 15) la degradación es baja, sólo 14.21%, por lo que se comprueba que la degradación del colorante azul de metileno se aumenta cuando en la fotocátalisis se emplean en conjunto el catalizador y el peróxido de hidrógeno.

A grandes rasgos el uso de peróxido de hidrógeno en la fotocátalisis de azul de metileno genera una mayor degradación en la fotocátalisis. Se observó que bajo luz visible presenta una mayor degradación el colorante con los catalizadores dopados. Sin embargo de manera general el TiO_2 presentó una degradación casi completa cuando en la fotocátalisis se empleó la luz UV con peróxido de hidrógeno.

Nishikiori y col. (2012) también degradaron fotocatalíticamente al azul de metileno tanto con luz visible como con luz UV empleando el $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$, encontrándose que con radiación UV la degradación es más rápida y mayor que con la radiación visible, debido a que la radiación UV posee mayor energía que la luz visible. Ellos analizaron los resultados por espectrofotometría UV-Vis a 664 nm señalando la disociación de grupos N-N-dimetil amino del azul de metileno por la degradación oxidativa producida por la fotocátalisis. La manera en la que actúa el TiO_2 en la fotocátalisis para la degradación de azul de metileno, es por medio de la formación de radicales OH^{\bullet} que atacan al grupo funcional del azul de metileno $\text{C-S}^+=\text{C}$, lo que induce la apertura del anillo central aromático. El grupo sulfóxido

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

puede sufrir un segundo ataque por radicales OH^\cdot produciendo una sulfona, lo que conduce la disociación de los dos anillos bencénicos. Subsecuentemente la sulfona recibe un tercer ataque por los radicales OH^\cdot generando ácido sulfónico, el cual en un cuarto ataque por los radicales OH^\cdot produciendo finalmente un compuesto fenólico, el cual por ataque de los radicales induce a la apertura del anillo generando compuestos alifáticos. Los productos finales de la fotocatalisis del azul de metileno son amoníaco, sulfato, nitrato y dióxido de carbono y agua (Houas y col. 2001).

En la fotocatalisis de naranja de metilo se modificaron los mismos parámetros que en la fotocatalisis de azul de metileno. Los resultados obtenidos para la fotocatalisis de naranja de metilo con H_2O_2 bajo luz visible (tabla 16) desprende que conforme se aumenta el dopaje la degradación va en ascenso, siendo muy similar la degradación del colorante con $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ al 1.5% y 2% de 91.20 y 93.64% respectivamente y en contraparte la menor degradación obtenida fue para el catalizador de TiO_2 (68.47%). La fotocatalisis del naranja de metilo pero sin peróxido de hidrógeno bajo luz visible (tabla 17) muestra una tendencia en la degradación inversa a la anterior, es decir, disminuye conforme aumenta el dopaje, significando una degradación del 29.88% para el TiO_2 , 15.28% para el catalizador dopado al 1%, 9.73% para el 1.5% y para el 2% de dopaje una degradación de tan solo 8.98%, tal como se observó en la fotocatalisis en las mismas condiciones pero con azul de metileno. Asimismo en la fotocatalisis de naranja de metilo con peróxido de hidrógeno bajo luz UV (tabla 18) muestra de manera general una fotocatalisis casi completa en la degradación del colorante. Mientras para la fotocatalisis de este colorante bajo luz UV pero sin H_2O_2 en el fotocatalizador de TiO_2 la degradación es casi completa de 96.83% muy similar a la del TiO_2 bajo luz UV pero con peróxido de hidrógeno, mientras que para los materiales dopados de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ al 1, 1.5 y 2% la fotocatalisis disminuye conforme se aumenta el dopante (tabla 19). Por último en la oxidación del naranja de metilo con H_2O_2 (tabla 20) mostró tener una oxidación de tan sólo 2.76%, menor en comparación con la oxidación del azul de metileno, debido a que el azul de metileno se lleva a cabo en un pH básico, en el cual el peróxido de hidrógeno se vuelve altamente inestable, por lo que se produce una auto-descomposición que producirá un mayor número de radicales hidroxilo (Chu y col. 2007).

De manera general en la fotocatalisis de naranja de metilo se observó que el uso de peróxido de hidrógeno es esencial para mejorar la fotocatalisis bajo luz visible como luz UV en conjunto con el catalizador. El material de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 2% bajo luz visible con peróxido de hidrógeno presenta una degradación similar a la del TiO_2 bajo luz UV con H_2O_2 que en ambos casos es casi completa.

Khaki y col. (2016) degradaron este mismo colorante bajo luz visible por 120 minutos con $\text{TiO}_2/\text{ZnO-Cu}$ 3% llegando a una máxima eficiencia de degradación del 51.81% según el análisis de carbón orgánico total. El mecanismo propuesto para la degradación de naranja de metilo según Konstantinou y Albanis (2004) por medio de fotocatalisis usando TiO_2 inicia con la adición del radical OH^\bullet al átomo del carbono del grupo azo, seguido de su rompimiento, produciendo especies como ácido bencenosulfónico, N,N-dimetilanilina y 4-hidroxi-N,N-dimetilanilina. El grupo sulfonato del ácido bencenosulfónico se libera de este quedando un producto fenólico, mientras que el anillo de grupo amino sufre diversos ataques por radicales OH^\bullet , generando intermediarios del grupo amino, para posteriormente producir fenol. Finalmente el fenol por ataque de radicales OH^\bullet genera ácidos carboxílicos y ácidos alifáticos, que subsiguientemente se transforman en dióxido de carbono y agua.

Respecto al uso de H_2O_2 para ambos casos, azul de metileno y naranja de metilo, Zhang y col. (2013) postulan que para la decoloración del azul de metileno bajo luz UV con TiO_2 P25 es más efectiva en un proceso $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ que un proceso UV/TiO_2 , mientras que Augugliaro y col. (2002) señalan que la degradación de naranja de metilo por medio de fotocatalisis usando TiO_2 (P25) el uso de H_2O_2 tiene un efecto apreciable cuando se degrada el colorante naranja II. Sin embargo en la fotocatalisis de naranja de metilo este efecto no es significativo, tal como nosotros lo observamos en la fotocatalisis $\text{UV}/\text{TiO}_2/$ con H_2O_2 y sin H_2O_2 . Asimismo Medina-Ramírez y col. (2014) postulan que el H_2O_2 sirve como coadyuvante en este tipo de procesos, ya que facilita la formación de radicales hidroxilo, además el peróxido de hidrógeno puede ayudar a reducir la recombinación de electrones. Mejía-Franco y col. (2004) realizaron la fotodegradación del colorante rojo amaranto con TiO_2 en solución acuosa en un colector solar por 8 horas, resultando que la mayor degradación del colorante resulta cuando se utiliza el dióxido de

titanio en conjunto con el peróxido de hidrógeno. El menor porcentaje de degradación resultó cuando sólo hay oxidación del colorante por medio del H_2O_2 y la degradación del colorante en presencia del fotocatalizador fue intermedia entre estos dos casos. Ellos también postulan que el peróxido sirve para la rápida generación de radicales hidroxilo que ayudan en la degradación del color. Cabe señalar que la fotocatálisis del azul de metileno y naranja de metilo se realizó a pH de 9.5 y 3.5, respectivamente, ya que se ha observado que a estos pH existe una mayor degradación de los colorantes en la fotocatálisis. Esto debido al punto de carga cero (pH en el que la partícula no se encuentra cargada) del TiO_2 , este punto se encuentra en un pH entre 6 y 7, por lo que para el azul de metileno (colorante catiónico) se llevó a un pH de 9.5 para que la superficie del fotocatalizador fuera negativa, por lo tanto se conduce a una fuerte adsorción por fuerzas electrostáticas del colorante con la superficie del fotocatalizador generando una alta degradación (Bubacz y col. 2010). Mientras que para el naranja de metilo es más eficiente en medio ácido debido a que existe una mayor sensibilidad de la estructura protonada del colorante para el proceso de oxidación, además de existir una mejor adsorción de esta misma estructura a la superficie del catalizador (Medina-Ramírez y col. 2014).

En la fotocatálisis de diclofenaco bajo luz visible a cinco y siete horas (tabla 21), se encontró una degradación del fármaco de 11.64 y 21.41%, 22.70 y 28.95% y 24.80 y 33.26% para el TiO_2-Cu^{+2} al 1, 1.5 y 2% respectivamente, aumentando conforme aumenta el porcentaje de dopaje, pero para la fotocatálisis con TiO_2 fue de 25.47 y 30.28% muy similar a la del TiO_2-Cu^{+2} 2%. De previos estudios realizados en nuestro grupo de investigación, el tiempo estandarizado para la fotocatálisis son cinco horas, pero debido al bajo porcentaje de disminución del fármaco, se dejó un periodo de siete horas, ya que otro fármaco estudiado, la amoxicilina, puede llegar a una completa degradación en este tiempo (Aba y col. 2015). Asimismo se realizó la fotocatálisis de diclofenaco bajo las mismas condiciones, pero utilizando luz UV a cinco y siete horas (tabla 22), aquí se observó que hubo una degradación mayor en comparación con luz visible de 51.71 y 63.67%, 41.30 y 53.82% y de 32.86 y 46.71% para los catalizadores de TiO_2-Cu^{+2} al 1, 1.5 y 2% respectivamente, mientras que para el TiO_2 la degradación fue mayor en comparación con el catalizador dopado (83.25 y 86.49%). A la par se llevó a cabo la fotólisis del diclofenaco con luz visible y luz UV (tabla 23), obteniendo una baja

degradación de 1.02 y 2.86% a 5 y 7 horas bajo luz visible, mientras que para luz UV la degradación fue de 0.93 y 4.41%. Calza y col. (2006) también reportan una fotólisis insignificante para la degradación del diclofenaco, sin embargo Pérez-Estrada y col. (2005) postulan que si existe fotólisis del diclofenaco, pero sólo durante las primeras horas de la reacción, por lo que el destino final de este fármaco en el ambiente no está establecido y por lo tanto su eliminación en el ambiente puede ser arriesgado. Pese a la fotólisis que pueda existir, el diclofenaco es uno de los fármacos que se encuentran más frecuentemente en el ambiente, ya que se han detectado concentraciones arriba de 1.2 $\mu\text{g/L}$ (Calza y col. 2006). Czech y Rubinowska (2013) degradaron diclofenaco mediante fotocátalisis usando como catalizador el TiO_2 , ellos observaron que el TiO_2 en fase cristalina anatasa tiene una mayor eficiencia foto-catalítica comparada con la observada en la fase rutilo. La transformación primaria del diclofenaco en la fotocátalisis fue a ácido (8-cloro-9H-carbazol-1-yl)-acético, un producto formado de la pérdida de átomos de cloro e hidrógeno, seguido de una reorganización estructural resultando la formación de un nuevo anillo.

En la fotocátalisis de diclofenaco, al igual que en los colorantes se esperaba que los materiales dopados con $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ tuvieran un mejor porcentaje de degradación en comparación con el TiO_2 sin dopar, ya que el cobre debería de funcionar como una trampa de electrones previniendo la recombinación, resultando en un material mejorado fotocatalíticamente activado por luz visible (Nishikiori y col. 2012). Se sintetizaron nanocompositos de Cu@TiO_2 al 5% ya que se esperaba cambiar la morfología del material respecto a las esferas sintetizadas anteriormente (con esta síntesis se obtienen nano-agujas) y se aumentó el porcentaje de cobre para asegurar su presencia en el material. Los nanocompositos de Cu@TiO_2 al 5%, se sintetizaron en una solución de etilenglicol para dispersar el TiO_2 con citrato de sodio sirviendo de surfactante, sonicándose para mejorar la dispersión del material, se añadió el CuSO_4 Anhidro para posteriormente llevar a cabo la nucleación y la reducción al agregar el tetrahidruro de boro y sodio, el cual es un reductor fuerte que ayuda a que el cobre cambie a un estado elemental, finalmente se agregó un reductor débil, ácido ascórbico, para asegurar la reducción del cobre además de funcionar como agente surfactante controlando el tamaño de las nanopartículas (López-Romo, 2015).

Para la fotocatalisis de diclofenaco bajo luz visible se puede observar que para ambos nanocompositos el uso de peróxido de hidrógeno aumenta la degradación (tabla 26) en comparación de la fotocatalisis sólo bajo luz visible (tabla 24), mientras que para los TiO_2 (Sintetizado en el laboratorio y comercial) el uso de peróxido de hidrógeno no lo aumenta, ya que bajo luz visible no son activos. Mientras para la fotocatalisis de diclofenaco bajo luz ultravioleta se observó que ambos materiales de TiO_2 son activos es decir pueden llegar a generar pares electrones-hueco para llegar a degradar el diclofenaco, obteniéndose una mayor degradación cuando se utiliza H_2O_2 (tabla 27) que cuando no se utiliza (tabla 25), ya que con el TiO_2 usando H_2O_2 se llega a degradar casi por completo el diclofenaco (92.40 y 94.49% a 5 y 7 horas), sin embargo el uso de peróxido de hidrógeno bajo luz ultravioleta no mostro una mejora en la degradación usando los nanocompositos obteniéndose degradaciones similares. Asimismo lo que se puede observar es que los nanocompositos pueden llegar a degradar en mayor porcentaje el diclofenaco cuando se coloca la fotocatalisis bajo luz UV que con luz visible debido a la mayor energía que posee, tal como lo observó Li y col. (2012) al degradar rodamina B con el nanocomposito de $\text{Cu-TiO}_2\text{-SiO}_2$. Cabe señalar que los resultados del TiO_2 sintetizado en el laboratorio se mostraron previamente en la tabla 21 y tabla 22. Finalmente se observa que el uso de nanocompositos en la fotocatalisis de diclofenaco no mejoró lo mostrado por los materiales de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$.

Czech y Buda (2016) eliminaron diclofenaco en agua usando nanocompositos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MWCTN}$ (Nanotubos de carbono de pared múltiple) ya que estos nanotubos aumentan la capacidad de adsorción, además de disminuir la recombinación par electrón-hueco y poder activar el material con luz visible. Por otra parte el dióxido de silicio le proporciona al material una superficie inerte con estructura porosa para mejorar la adsorción. Sus resultados indican que después de una hora de radiación con luz visible se logró una reducción en la concentración de diclofenaco en un 60%, mientras que el MWCTN por si sólo logra una reducción del 50% pero fue asociada a la adsorción del fármaco. Ellos indican que durante la fotocatalisis se genera un producto resistente a la oxidación, pero menos tóxico que el diclofenaco al evaluar la toxicidad con *Vibrio fischeri*, obteniendo una inhibición de la bioluminiscencia de 92.69% de la solución inicial a 20% de la solución final.

Asimismo el pH en el que se llevó a cabo la fotocatalisis del diclofenaco fue 5, ya que se observó que en un pH ácido se tiene una mejor degradación del fármaco, esto debido a que a un pH debajo de 6.5 y por encima del pK_a (4.15) la superficie del fotocatalizador se carga positivamente y el diclofenaco se carga negativamente y por fuerzas electrostáticas existe una mejor adsorción y por lo tanto una mayor degradación (Zhang y col. 2015).

En la fotocatalisis de un efluente industrial a diferentes valores de pH usando TiO_2-Cu^{+2} 1%, se obtuvo una mayor porcentaje de degradación fotocatalítica a un pH básico a cinco y siete horas bajo luz visible (tabla 28). En consecuencia, las muestras sucesivas fueron llevadas a un pH básico en la fotocatalisis con TiO_2 , TiO_2-Cu^{+2} 1, 1.5 y 2% junto con H_2O_2 y sin él, así como su oxidación con H_2O_2 (sin catalizador). Lo anterior sólo fue para corroborar experimentos anteriores en nuestro grupo de investigación ya que Encarnación-Ambriz (2014) también encontró un mejor desempeño en el tratamiento fotocatalítico de un efluente hospitalario en un pH básico, logrando una disminución de la DQO con TiO_2-Fe^{+3} 0.5%@perlita de aproximadamente 10%. En nuestros resultados (tabla 29) de la fotocatalisis con TiO_2-Cu^{+2} junto con peróxido de hidrógeno se observa que la disminución de la DQO va en aumento conforme el TiO_2-Cu^{+2} aumenta su dopaje, resultando la mayor disminución de la Demanda Química de Oxígeno del efluente para el TiO_2-Cu^{+2} 2% (la DQO disminuyó un 32.08 % y 41.87% a las 5 y 7 horas respectivamente). Comportándose de manera similar el TiO_2 , TiO_2-Cu^{+2} 1% y el H_2O_2 . Asimismo en la fotocatalisis de efluentes con TiO_2-Cu^{+2} pero sin usar peróxido de hidrógeno (tabla 30) se observa de manera general una menor disminución de la DQO en comparación con las fotocatalisis que utilizan peróxido de hidrógeno, aunque el TiO_2-Cu^{+2} 2% sigue presentando la mayor actividad, al disminuir en mayor porcentaje la DQO del efluente.

A la par se llevó a cabo la desinfección de efluente por medio de la fotocatalisis heterogénea, aquí lo que se realizó fue sembrar la muestra antes y después de la fotocatalisis en un medio nutritivo no específico (Mueller-Hinton) y se incubó por 24 horas a 37°C para finalmente contar las unidades formadoras de colonias (UFC/mL) (Tabla 29),

resultando que para el $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1, 1.5 y 2% usando H_2O_2 después de la fotocatalisis ya no existe crecimiento de bacterias, mientras que para el fotocatalizador de TiO_2 , se encontró que la muestra después de 5 horas presentó crecimiento bacteriano (32 UFC/mL) pero no para la muestra de 7 horas, indicando que este material necesita más tiempo en el proceso para la desinfección cuando se compara con el $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$. Para la oxidación con H_2O_2 para ambos casos (5 y 7 horas) no hubo desinfección. Además en la desinfección del efluente de los fotocatalizadores pero sin utilizar H_2O_2 (tabla 30) se observa que existe disminución en las UFC conforme aumenta el porcentaje de dopaje, teniendo la mayor desinfección con $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 2% (7175 y 1850 UFC/mL a 5 y 7 horas respectivamente). Mientras que el TiO_2 muestra que su actividad antimicrobiana es ineficiente en comparación con los fotocatalizadores dopados (17 700 y 11 975 UFC/mL a 5 y 7 horas respectivamente). Con estos resultados el mejor material para la fotocatalisis y la desinfección de efluentes industriales es el $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 2%, ya que logró disminuir en mayor porcentaje la DQO y hubo una desinfección completa después del proceso cuando se utiliza peróxido de hidrógeno, pensando que efectivamente posee un efecto sinérgico el dióxido de titanio y el cobre. Por último, en este punto se aislaron las bacterias encontradas en el efluente (Tabla 31 y 32), con la finalidad de conocer contra cuales microorganismos es efectiva la fotocatalisis, encontrándose 3 bacterias Gram negativas (*Escherichia coli*, *Klebsiella spp* y *Serratia spp*) y dos Gram positivas (*Staphylococcus aureus* y *Staphylococcus coagulasa* (-)). Cabe señalar que las muestras son independientes, ya que se tomaron en diferentes fechas, por lo que la DQO inicial (efluente) es muy diferente entre ellas, además de que en esta empresa la producción no siempre es la misma y también varía con la época del año, por lo que los productos encontrados en el efluente llegan a cambiar.

Khraisheh y col. (2015) señalan la importancia del empleo de este tipo de tecnologías, como un sistema terciario de efluentes de plantas de tratamiento para la eliminación de compuestos recalcitrantes y de microorganismos patógenos, con la finalidad de la reutilización del agua de manera segura, además de garantizar su calidad microbiológica. Ellos trataron muestras de efluentes industriales mediante fotocatalisis usando TiO_2 P25 y $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 10% bajo luz visible para la desinfección de *Escherichia coli*, logrando una completa inactivación de esta bacteria con el $\text{TiO}_2\text{-Cu}$, mientras que el P25 fue relativamente ineficiente para la eliminación de esta bacteria. El mejor material es el

TiO₂-Cu ya que al reducir el ancho de banda prohibida, genera un material activo a la luz visible. A la par realizaron el mismo experimento pero en oscuridad, observando que existe una inhibición lenta de la bacteria, por lo que sugieren que iones cobre son responsables de la inactivación bacteriana ya que existe lixiviación del material. Además Karunakaran y col. (2010) postulan que el agua potable es un requerimiento básico esencial y la contaminación bacteriana es un peligro potencial en la salud, es por esto que realizaron estudios degradando foto-catalíticamente los colorantes azul de metileno, amarillo crepúsculo y rodamina B, asimismo la desinfección de la bacteria *E. coli*. Ellos obtuvieron que la degradación de los colorantes después de 30 minutos bajo luz UV fue menor con el TiO₂-Cu en comparación con la misma fotocatalisis pero utilizando el TiO₂ sin dopar ya que con este lograron degradaciones superiores a un 80% tanto del amarillo crepúsculo, rodamina B y azul de metileno. Sin embargo el fotocatalizador de TiO₂-Cu logró casi la completa inactivación de la bacteria bajo la luz solar simulada, mostrando que el TiO₂ sin dopar en las mismas condiciones es ineficiente para la desinfección bacteriana.

En la evaluación de la actividad microbiciada de TiO₂-Cu⁺² en muestras de laboratorio se utilizó la bacteria Gram negativa, *E. coli*, ya que es un coliforme fecal cuya presencia en agua es indicador de contaminación, además de ser una bacteria patógena (Khraisheh y col. 2015). El antibiograma (tabla 33) mostró que la bacteria utilizada posee resistencia a Trimetoprim/sulfametoxazol y una sensibilidad intermedia a Gentamicina y Cefepime. Los resultados (tabla 34) muestran que a partir de la concentración más baja de los diferentes materiales (0.25 mg/mL) existe una disminución de unidades formadoras de colonias respecto al control y en la concentración más alta (1 mg/mL) se observa que existe un crecimiento mayor respecto a la concentración anterior (0.75 mg/mL) esto debido a la posible aglomeración del material. Asimismo existe casi una completa inhibición del crecimiento con TiO₂-Cu⁺² 2% a una concentración de 0.75 mg/mL. La CMI para el material dopado al 1% fue de 0.5 mg/mL, mientras que para los materiales dopados al 1.5 y 2% la CMI fue 0.25 mg/mL. Igualmente en la evaluación de la actividad microbiciada se usó otra bacteria, el *S. aureus*, ya que es una bacteria Gram positivo, lo contrario a la *E. coli*, ya que es la principal especie patógena en su género, además de ser una bacteria de importancia clínica, ya que al igual que la *E. coli* son unas de las principales bacterias patógenas causantes de infecciones intrahospitalarias (Neciosup y

col. 2015). La bacteria *S. aureus*, mostró resistencia a Ampicilina y Cefepime, mientras que una sensibilidad intermedia a Eritromicina (tabla 34). Los resultados de la evaluación microbiciada (tabla 35) muestran que para todos los materiales de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ la CMI es igual de 0.25 mg/mL, lo que nos señala que usando estos materiales las bacterias más susceptibles son las Gram positivas, esto puede ser atribuido a que estas bacterias poseen sólo una membrana interna y una pared celular gruesa, mientras que las bacterias Gram negativas poseen doble membrana, una externa y una interna, además de una pared celular delgada, asimismo en las bacterias Gram negativas la absorción está limitada por ambas membranas (Yadav y col. 2014).

Actualmente no existe un mecanismo establecido de como el $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ puede llegar a matar a las bacterias durante la fotocatalisis pero Karunakaran y col. (2010) señalan que aunque las bacterias posean mecanismos de protección y recuperación para superar el estrés oxidativo que involucra proteínas endógenas como enzimas antioxidantes o enzimas de reparación del ADN, como por ejemplo enzimas superóxido dismutasa y catalasa que protegen del daño celular causado por estrés oxidativo impidiendo la acumulación de radicales superóxido y peróxido de hidrógeno o por enzimas como ADN-glicosilasa que repara el ADN dañado por oxidantes, el fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ puede llegar a matar bacterias como la *E.coli*, principalmente por la generación de especies reactivas de oxígeno como radicales hidroxilo, superóxido y también peróxido de hidrógeno, siendo atacadas las membranas bacterianas especialmente por el primer radical mencionado, lo que resulta en la muerte celular. Además el cobre (II) se puede unir a proteínas por la combinación con grupos $-\text{SH}$ presentes en ellas, como por ejemplo en proteínas y enzimas de la cadena respiratoria, afectando su función, comprometiendo la producción de ATP y posteriormente provocándole la muerte. Khraisheh y col. (2015) y Yadav y col. (2014) proponen que la manera por la cual el material funciona en la inactivación de bacterias es principalmente por la generación de especies reactivas de oxígeno, los cuales atacan la membrana celular dañándola, liberando componentes celulares concluyendo en la muerte bacteriana. Asimismo la muerte bacteriana de bacterias como *S. aureus* puede ser atribuida al dopaje con cobre, ya que este mejora la capacidad de generación par electrón-hueco del dióxido de titanio, produciendo radicales libres, los cuales atacan componentes vitales de esta bacteria como membrana celular, ADN, ARN y lípidos, además de inactivación proteica (Pham y Lee, 2015).

En la prueba *in vitro* de toxicidad en eritrocitos humanos, Dobrovolskaia y col. (2009) refieren que la determinación de las propiedades hemolíticas es una de las pruebas más comunes en los estudios de interacción con nanopartículas. La clasificación de ASTM-756-08 proporciona un protocolo de evaluación aguda de las propiedades hemolíticas *in vitro* de materiales que estarán en contacto con la sangre, en condiciones establecidas. La evaluación toxicológica del $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1% y $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 1.5% (tabla 36 y 37), produjeron una hemólisis menor a 2% en todas las concentraciones, lo que indica que son materiales no hemolíticos (tabla 6). Siendo diferente el material de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 2% (tabla 38), ya que en sangre total con luz a concentraciones superiores de 0.6 mg/mL es un material ligeramente hemolítico. Por otro lado, en presencia de sangre total con oscuridad, el $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 2% es un material ligeramente hemolítico en una concentración más alta respecto a la concentración anterior (0.9 y 1.0 mg/mL). Del mismo modo, el $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ 2% con eritrocitos lavados tanto en luz como en oscuridad se presenta una ligera hemólisis sólo en 1.0 mg/mL, que es la concentración más alta empleada en el estudio. Por lo que se observa que este material es ligeramente hemolítico sólo en concentraciones altas y cuando el cobre está en un porcentaje alto. Conjuntamente el cobre es un oligoelemento esencial para los organismos, el cual juega un papel vital en la función de proteínas, por lo que se presume que puede incorporarse en el funcionamiento del organismo. Sin embargo el cobre es activo en procesos de óxido- reducción, por lo que su transporte en células está controlado (Williams, 2002; Garcidueñas-Piña y col. 2016). Karlsson y col. (2013) estudiaron el daño en la membrana celular por la interacción de nanopartículas de cobre, midiendo la hemólisis como parámetro de respuesta. Este grupo encontró que no existe hemólisis en las células rojas. Sin embargo causa precipitación de la hemoglobina, cuando esta proteína se encuentra por si sola expuesta a las nanopartículas, pero la hemoglobina por si sola nunca estará libre en el organismo, solo formando parte de los eritrocitos.

La determinación de los iones cobre en solución se midió por medio de espectrofotometría de absorción atómica observando (tabla 40) que desde la primera hora de oscuridad existe lixiviación de iones cobre y la concentración de cobre aumenta si se coloca H_2O_2 (en una hora de oscuridad). Para después de 5 horas de radiación con luz visible se puede observar que la concentración de cobre disminuye sobre todo cuando se coloca peróxido de hidrógeno, esto posiblemente debido a la formación de compuestos de

cobre, como óxido de cobre, que posee una K_{ps} pequeña ($2.2 \cdot 10^{-20}$) lo cual lo hace insoluble llegando a precipitar y en la centrifugación estos compuestos son eliminados. Otra posible causa de presencia de iones en solución es que no todo el cobre puede incorporarse a la estructura cristalina del dióxido de titanio, por lo que alguna parte de cobre queda sobre la superficie del semiconductor provocando su fácil lixiviación.

Sin embargo la presencia de cobre en solución en conjunto con peróxido de hidrógeno puede desarrollar un mecanismo tipo Fenton según las siguientes reacciones, donde el Cu^{+2} reacciona con el peróxido de hidrógeno, generando el radical hidroperoxilo y protones, además de la reducción del cobre. Mientras que el Cu^+ reacciona con peróxido de hidrógeno generando la oxidación de cobre, radicales hidroxilo y ion hidroxilo (Carvalho y col. 2013).



Este proceso mejora la degradación de contaminantes ya que por un lado existe la fotocatalisis heterogénea y por otro la fotocatalisis homogénea (Fenton) al inicio de la reacción (fotocatalisis heterogénea). Es por esto que en las fotocatalisis de colorantes, diclofenaco y de efluentes, cuando se emplea los fotocatalizadores de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ en conjunto peróxido de hidrógeno además de ser un coadyuvante (anteriormente mencionado) se mejora la degradación de los compuestos, por la acción de ambas fotocatalisis. Igualmente la presencia de CuO en la fotocatalisis para desinfección del efluente puede llegar a presentar ventajas ya que podría explicar porque resultó tener buenos resultados en la inactivación bacteriana para los materiales con $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{+2}$ y con esto una mayor disminución de la DQO. El CuO es un semiconductor que ha demostrado poseer propiedades antimicrobianas ya que presenta afinidad a grupos aminos y carboxilos de diferentes tipos de bacterias, inactivando proteínas y enzimas, igualmente puede llegar a la producción de especies reactivas de oxígeno causando estrés oxidativo, al penetrar los radicales en las membranas celulares (Ekthammathat y col. 2013). Conjuntamente Sonia y col. (2016) sintetizaron diferentes morfologías de CuO que mostraron tener efecto contra *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pneumoniae*, *Salmonella typhimurium* y *Serratia marcescens*, esto debido a la generación de radicales libres y a la acumulación de nanopartículas en el citoplasma causando desorganización

de la membrana. Las morfologías sintetizadas fueron nanoflores, nanotubos, nanohojas y nanoescamas, teniendo mejor actividad las nanoflores debido a su mayor área superficial.



16. Conclusión

Se sintetizaron nano-materiales de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{2+}$ al 1, 1.5 y 2% empleando una ruta de síntesis sol-gel activada por microondas bajo presión.

Se han caracterizado los nano-materiales por DRX mostrando una fase cristalina anatasa, la cual fue confirmada por espectrofotometría Raman. Según los análisis SEM y AFM los fotocatalizadores sintetizados de $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{2+}$ muestran una forma esférica y poseen un tamaño nanométrico. Mientras que por UV-Vis reflectancia difusa nos muestra que son activos bajo luz visible.

En la fotocatalisis usando $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{2+}$ el uso de peróxido de hidrógeno es vital ya que funciona como coadyuvante, además de una reacción tipo Fenton (por la presencia de cobre), por lo que existe una sinergia por la fotocatalisis heterogénea y la fotocatalisis homogénea para la degradación de contaminantes. Además de manera específica en la desinfección de efluente industrial, la presencia de óxidos de cobre también puede ayudar en la inactivación bacteriana.

El $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{2+}$ 1 y 1.5% es un material seguro debido a que no presenta hemólisis en ninguna de las condiciones establecidas en las diferentes concentraciones, mientras que el $\text{TiO}_2\text{-Cu}^{2+}$ 2% sólo a altas concentraciones puede llegar a ser un material que presenta una ligera hemólisis.

17. Glosario

Adsorción: unión de moléculas a una superficie.

Analgésicos: medicamento capaz de reducir o eliminar el dolor.

Anión: ion con carga negativa.

Ánodo: electrodo en el que se efectúa la oxidación.

Antibiograma: método de estudio del comportamiento de antimicrobianos frente a agentes infecciosos. Con los resultados obtenidos se pueden clasificar las bacterias en sensibles, resistentes o intermedia a un antimicrobiano.

Antibióticos: sustancia química producida por un organismo o derivado sintético que impide el crecimiento de ciertos microorganismos sensibles, por lo general se utilizan para infecciones bacterianas.

Antiepilépticos: fármacos utilizados para combatir epilepsia.

Antiinflamatorios no esteroideo (AINE): grupo de fármacos empleados para el tratamiento del dolor, la inflamación y fiebre.

Banda de conducción: banda de orbitales moleculares que se encuentra en un nivel superior de energía que la banda de valencia ocupada y claramente separada de ella.

Banda de valencia: banda de orbitales moleculares cercanamente espaciados que se encuentra completamente ocupada por electrones.

Banda: arreglo de orbitales moleculares cercanamente espaciados que ocupan un intervalo discreto de energía.

Catalizador: sustancia que modifica la reacción química sin que esta experimente un cambio químico permanente durante el proceso.

Catión: ion con carga positiva.

Cátodo: electrodo en el que se efectúa la reducción.

Ciclo hidrológico: proceso de circulación del agua entre los distintos compartimientos de la hidrósfera.

Degradación: Cambio significativo de la estructura química de un compuesto o material.

Dispersión de la luz: desviación de la luz de su dirección original de incidencia.

Esquistosomiasis: enfermedad parasitaria causada por gusanos del género *Shistosoma*.

Estrés oxidativo: desequilibrio entre la producción de especies reactivas de oxígeno y la capacidad del sistema biológico de eliminarlos o reparar el daño.

Estructura cristalina: forma en la que se ordenan átomos, moléculas o iones.

Fotón: incremento más pequeño (un cuanto) de energía radiante.

Hormonas: sustancias segregadas por células especializadas cuya función es influir en la función de otras células.

Legionelosis: enfermedad que puede ser leve cursando con fiebre o mortal en algunas formas de neumonía, se debe por la exposición a especies de *Legionella* presente en el agua.

Lixiviación: proceso en el que un disolvente líquido se pone en contacto con un sólido produciéndose la disolución de uno de los componentes.

Malaria: enfermedad mortal causada por parásitos del género *Plasmodium* que se transmiten al ser humano por la picadura de mosquito hembra infectado del género *Anopheles*.

Maleabilidad: propiedad de un material duro para deformarse sin romperse.

Manitol positivo: fermentación del manitol indicada por el cambio del indicador de rojo fenol producido por algunos estafilococos.

Mesoporoso: material con poros entre 2 y 50 nm de diámetro.

Mineralización: proceso de descomposición de un compuesto a dióxido de carbono y agua.

Número atómico: número de protones en el núcleo de un átomo de un elemento.

Osmosis: movimiento neto de un disolvente a través de una membrana semipermeable hacia la disolución que tiene una mayor concentración de soluto

Oxidación: cambio químico en el que un átomo o grupo de átomos pierden electrones.

Prueba de la catalasa: la enzima catalasa si está presente en una bacteria ataca al peróxido de hidrógeno formando oxígeno y agua.

Prueba de la coagulasa: la enzima coagulasa estimula la conversión de fibrinógeno en fibrina. Esta enzima se deposita sobre las células del *Staphylococcus aureus* como protección contra el ataque de las células del hospedador.

Pruebas bioquímicas: son una serie de test clínicos que permiten determinar las características metabólicas de las bacterias con el fin de identificarlas.

Radio iónico: la distancia entre el centro del núcleo del átomo y el ion más estable alejado del mismo.

Recalcitrantes: compuestos persistentes en el ambiente debido a su estructura química compleja.

Reducción: cambio químico en el que un átomo o grupo de átomos gana electrones.

Sistema Vacutainer: sistema diseñado para venopunción en un tubo al vacío.

β -bloqueadores: familia de diferentes compuestos farmacológicos que comparten la característica de unión a los receptores β -adrenérgicos, logrando un antagonismo.

18. Bibliografía

- Aba-Guevara C., Medina Ramírez I., Hernández Ramírez A. y Jáuregui Rincón J., 2015. Degradación de amoxicilina y estreptomicina en solución acuosa empleando nanopartículas de $\text{Fe}^{+3}\text{TiO}_2\text{-xNx}$ como catalizador. En Encuentro estudiantil sobre nanociencias y materiales CESMM-Región S.L.P.
- Aguilar, T., Navas, J., Alcántara, R., Fernández-Lorenzo, C., Gallardo, J. J., Blanco, G., & Martín-Calleja, J. (2013). A route for the synthesis of Cu-doped TiO_2 nanoparticles with a very low band gap. *Chem. Phys. Lett.*, 571, 49–53.
- Aguillon, C., Newman, J. & Machado, A. (2010). Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs): Triclosan. Green Chemistry in Higher Education Symposium. U.C. Berkeley.
- Álvarez B. C. (2011). Visión general de la nanotecnología y sus posibilidades en la industria de los alimentos. *Revisiones de la Ciencia, Tecnología e Ingeniería de los Alimentos*. 11, 142-182.
- Albella J.M., Cintas A.M., Miranda T. y Serratos J.M. (1993). Introducción a la ciencia de materiales. Técnicas de preparación y caracterización. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. España. 753 p.
- Allevato, M. A. (2007). Nanotecnología la ciencia de la miniaturización extrema. *Act Therap Dermatol*. 30. 286-296.
- AWWA, WEF & APHA (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19° edición. American Public Health Association. Estados Unidos de América. 1325 p.
- Augugliaro, V., Baiocchi, C., Prevot, A. B., García-López, E., Loddo, V., Malato, S., Marcí, G., Palmisano, L., Pazzi, M. & Pramauro, E. (2002). Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO_2 under solar irradiation. *Chemosphere*, 49, 1223–1230.

- Avelar-González, F.J.,Ramírez-López, M., Martínez-Saldaña, M. C., Guerrero-Barrera, A.L., Jaramillo-Juárez, F. & Reyes-Sánchez, J.L. (2011). Water quality in the state of Aguascalientes and its effects on the population's health. Spring, U. En Water Resources in Mexico Scarcity, degradation, stress, conflicts management and policy. Springer. Estados Unidos de América. 527 p.
- Barka, N., Assabbane, A., Nounah, A., Dussaud, J. & Ait Ichou, Y. (2008). Photocatalytic degradation of methyl orange with immobilized TiO₂ nanoparticles: Effect of pH and some inorganic anions. *Phys. Chem.News.* 41(January 2008), 85–88.
- Baird, C. (2001). Química ambiental. Reverté S.A. Barcelona. 622 p.
- Barros-Garcés R. (1986). Amaras al cobre como a ti mismo. Andrés Bello. Chile. 161 p.
- Belgiorno V., Naddeo V y Rizzo L. (2010). Water, wastewater and soil treatment by AOPs. ASTER. Italia. 251 p.
- Bertello L. (2015). Oligoelementos en medicina. Dunken. Argentina. 135 p.
- Betés, Duran, Mestres y Nogués. (2008). Farmacología para fisioterapeutas. Médica Panamericana. España. 302 p.
- Bitounis, D. Pouchez, J., Forest, V., Boudard, D., Cottier, M. & Klein J.P. (2016). Detection and analysis of nanoparticles in patients : A critical review of the status quo of clinical nanotoxicology r e. *Biomaterials*, 76, 302–312.
- Bizarro M. & Rodil S.E. (2015). Physicochemical characterization photocatalytic materials. Hernández-Ramírez A. y Medina-Ramírez I. En: Photocatalytic semiconductors. Synthesis, characterization, and environmental applications. Springer. Suiza. 289 p.
- Brown T., LeMay E., Bursen B. & Murphy C. (2009). Química la Ciencia Central. Décima primera edición. Pearson Prentice Hall. México. 1110 p.

- Bubacz, K., Choina, J., Dolat, D., & Morawski, A. W. (2010). Methylene blue and phenol photocatalytic degradation on nanoparticles of anatase TiO₂. *Polish J. of Environ. Stud.*, 19(4), 685–691.
- Calza, P., Sakkas, V. A., Medana, C., Baiocchi, C., Dimou, A., Pelizzetti, E., & Albanis, T. (2006). Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO₂ suspensions. *Appl. Catal., B*, 67, 197–205.
- Camargo, P., Satyanarayana, K. & Wypych, F. (2009). Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Mat. Res.*, 12 (1), 1-39.
- Candal R. y Martínez- de la Cruz. (2015). New visible-light active semiconductors. Hernández-Ramírez A. y Medina-Ramírez I. En: Photocatalytic semiconductors. Synthesis, characterization, and environmental applications. Springer. Suiza. 289 p.
- Carvalho, H. W. P., Rocha, M. V. J., Hammer, P., & Ramalho, T. C. (2013). TiO₂-Cu photocatalysts: A study on the long- and short-range chemical environment of the dopant. *J. Mater. Sci.*, 48, 3904–3912.
- Cavalheiro, A. A., Bruno, J. C., Saeki, M. J., Valente, J. P. S., & Florentino, A. O. (2008). Photocatalytic decomposition of diclofenac potassium using silver-modified TiO₂ thin films. *Thin Solid Films*, 516, 6240–6244.
- Chamjangali, M. A., Bagherian, G., Javid, A., Boroumand, S., & Farzaneh, N. (2015). Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy Synthesis of Ag – ZnO with multiple rods (multipods) morphology and its application in the simultaneous photo-catalytic degradation of methyl orange and methylene blue. *Spectrochim. Acta, Part A: molecular and biomolecular spectroscopy*, 150, 230–237.
- Chatterjee, A. K., Chakraborty, R., & Basu, T. (2014). Mechanism of antibacterial activity of copper nanoparticles. *Nanotechnology*, 25, 135101.

- Chen, G., den Braver, M. W., van Gestel, C. a. M., van Straalen, N. M., & Roelofs, D. (2015). Ecotoxicogenomic assessment of diclofenac toxicity in soil. *Environ. Pollut.*, 199, 253–260.
- Chiang, L. F., & Doong, R. A. (2015). Enhanced photocatalytic degradation of sulfamethoxazole by visible-light-sensitive TiO₂ with low Cu addition. *Sep. Purif. Technol.*, 156, 1003–1010.
- Christen, V., Zucchi, S., & Fent, K. (2011). Effects of the UV-filter 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate (EHMC) on expression of genes involved in hormonal pathways in fathead minnows (*Pimephales promelas*) and link to vitellogenin induction and histology. *Aquat. Toxicol.*, 102(3-4), 167–176.
- Chu, W., Choy, W. K., & So, T. Y. (2007). The effect of solution pH and peroxide in the TiO₂-induced photocatalysis of chlorinated aniline. *J. Hazard. Mater.*, 141, 86–91.
- Cioffi N. y Rai Mahendra. 2012. Nano-antimicrobials. Progress and prospects. Springer. Alemania. 556 p.
- Comisión Nacional del Agua. (2012). Situación del subsector agua potable, alcantarillado y saneamiento. Comisión Nacional del Agua. México. [Fecha de consulta, mayo 18 de 2015]. Disponible en: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/SGAPDS-40-12.pdf>
- Consejo Superior de Investigaciones Científicas. (2013). Un sensor creado únicamente con segmentos de ADN. [En línea]. RD CSIC. España. [Febrero 9 de 2015]. Disponible en: <http://www.dicat.csic.es/rdcsic/index.php/tecnologias-quimicas-2/131-proyectos-quimica/181-un-nanosensor-creado-unicamente-con-segmentos-de-adn>
- Contreras-Bermúdez, R.E.; García-Alamilla, R.; Sandoval-Robles, G.; Burgueño-Vazquez, G. del C.; García-Hernández, A.; Moctezuma-Velázquez, E.; Perea-Carmona, D. A. (2009). Degradación fotocatalítica de azul de metileno en aguas residuales utilizando TiO₂ como catalizador. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 5(2), 86–91.

- Cotton, F. & Wilkinson, G. (1988). *Química Inorgánica Avanzada*. 4° edición. Limusa. México. 1670 p.
- Creighton, J. R., & Ho, P. (2001). Chapter 1 Introduction to Chemical Vapor Deposition (CVD). *Chem. Vap. Deposition*, 1–13.
- Czech, B., & Buda, W. (2016). Multicomponent nanocomposites for elimination of diclofenac in water based on an amorphous TiO₂ active in various light sources. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 330, 64–70.
- Czech, B., & Rubinowska, K. (2013). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of diclofenac, metoprolol, estrone and chloramphenicol as endocrine disruptors in water. *Adsorption*, 19, 619–630.
- De Andrade, F. V., de Lima, G. M., Augusti, R., Coelho, M. G., Assis, Y. P. Q., & Machado, I. R. M. (2014). A new material consisting of TiO₂ supported on Nb₂O₅ as photocatalyst for the degradation of organic contaminants in aqueous medium. *JECE*, 2, 2352–2358.
- Dobrovolskaia, M. A, Clogston, J. D., Neun, B. W., Hall, J. B., Anil, K., & Mcneil, S. E. (2009). Method for analysis of nanoparticle hemolytic properties *in vitro*. *Nano Lett.*, 8(8), 2180–2187.
- Drugs.com. (2000-2015). Titanium dioxide. [En línea]. Estados Unidos de América. [Abril, 23 de 2015]. Disponible en <http://www.drugs.com/inactive/titanium-dioxide-70.html>
- Eisler R. 2000. Chemical risk assessment. Health hazards to humans, plants and animals. Lewis Publishers. Estados Unidos de América. 738 p.
- Ekthammathat, N., Thongtem, T., & Thongtem, S. (2013). Applied Surface Science Antimicrobial activities of CuO films deposited on Cu foils by solution chemistry. *Appl. Surf.Sci.*, 277, 211–217.
- Encarnación-Ambriz, C. (2014). Tratamiento de efluentes hospitalarios mediante fotocátalisis heterogénea y luz visible. (Maestría en Ciencias área toxicología). Universidad Autónoma de Aguascalientes. México. 117 p.

- Esquivel, K., Nava, R., Zamudio-Méndez, A., González, M. V., Jaime-Acuña, O. E., Escobar-Alarcón, L., Fierro, J. L. G. (2013). Microwave-assisted synthesis of (S)Fe/TiO₂ systems: Effects of synthesis conditions and dopant concentration on photoactivity. *Appl. Catal., B: Environmental*, 140-141, 213–224.
- Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D., & Pillai, S. C. (2015). Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 25, 1–29.
- European Commission.(2015). Nanomaterials. [En línea].European Commission. Europa. [Febrero 9 de 2015]. Disponible en: http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/faq/definition_en.htm
- Fadeel, B., Fornara, A., Toprak, M. S., & Bhattacharya, K. (2015). Keeping it real: The importance of material characterization in nanotoxicology. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 468(3), 498–503.
- Farzadkia, M., Bazrafshan, E., Esrafil, A., Yang, J.-K & Shirzad-Siboni, M. (2015). Photocatalytic degradation of Metronidazole with illuminated TiO₂ nanoparticles. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 13:35, 1–8.
- Fatta-Kassinos, D., Vasquez, M. I., & Kümmerer, K. (2011). Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes - Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. *Chemosphere*, 85(5), 693–709.
- Feng, L., van Hullebusch, E. D., Rodrigo, M. a., Esposito, G., & Oturan, M. a. (2013). Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chem. Eng. J.*, 228, 944–964.
- Ferguson, P. J., Bernot, M. J., Doll, J. C., & Lauer, T. E. (2013). Detection of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in near-shore habitats of southern Lake Michigan. *Sci. Total Environ.*, 458-460, 187–196.

- Fisher, M. B., Keane, D. a., Fernández-Ibáñez, P., Colreavy, J., Hinder, S. J., McGuigan, K. G., & Pillai, S. C. (2013). Nitrogen and copper doped solar light active TiO₂ photocatalysts for water decontamination. *Appl. Catal. B: Environmental*, 130-131, 8–13.
- Ganesh, I., Kumar, P. P., Annapoorna, I., Sumliner, J. M., Ramakrishna, M., Hebalkar, N., Padmanabham, G y Sundararajan, G. (2014). Preparation and characterization of Cu-doped TiO₂ materials for electrochemical, photoelectrochemical, and photocatalytic applications. *Appl. Surf. Sci.*, 293, 229–247.
- García-Segura, S. (2014). Tratamiento electroquímico de fármacos y colorantes en medio acuoso mediante procesos de oxidación avanzada. Tesis. (Doctorado en Ciencia y tecnología). Universitat de Barcelona. España. 265 p.
- García-González, G. (2010). Cuantificación de metales pesados en alimentos por espectrometría de absorción atómica. Trabajo Profesional (Ingeniero en Alimentos). Universidad Nacional Autónoma de México. México. 72 p.
- Garcidueñas-Piña, C., Medina-Ramírez, I. E., Guzmán, P., Rico-Martínez, R., Morales-Domínguez, J. F., & Rubio-Franchini, I. (2016). Evaluation of the Antimicrobial Activity of Nanostructured Materials of Titanium Dioxide Doped with Silver and / or Copper and Their Effects on *Arabidopsis thaliana*, *Intl. J. of Photoenergy*. 2016, 1-14.
- Garza-León C.V. (2010). Evaluación de la presencia de medicamentos como contaminantes de agua. Tesis (Maestría en Ciencias en área de toxicología). Universidad Autónoma de Aguascalientes. México. 110 p.
- Garrido Hernández A. (2010). Síntesis de nanopartículas de BaTiO₃:Yb³⁺ por el método hidrotermal. Tesis (Maestría en tecnología avanzada). Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada. Unidad Altamira. México. 112 p.
- Giannini, C. y Roani, R. (2008). Diccionario de restauración y diagnóstico. Nardini. Italia. 225 p.

- Gobierno del estado de Aguascalientes. (2013). Programa de la zona metropolitana. México. [Fecha de consulta, mayo 18 de 2015]. Disponible en: <http://www.aguascalientes.gob.mx/sequot/metropolitano/pdf/PROGRAMA/PROBLEMA/ATICA.pdf>
- González-Reyes, L. (2009). Síntesis sonquímica de TiO_2 y estudio de sus propiedades optoelectrónicas. Tesis. (Doctorado en ciencias con especialidad en metalurgia y materiales). Instituto Politécnico Nacional. México. 99 p.
- Guzmán-Velderrain, V., Ortega- López, Y., Salinas-Gutiérrez, J., López-Ortiz, A. & Collins-Martínez, V. (2014). TiO_2 Films Synthesis over Polypropylene by Sol-Gel Assisted with Hydrothermal Treatment for the Photocatalytic Propane Degradation. *Green and Sustainable Chemistry*, (4), 120–132.
- Hardcastle, F. (2011). Raman Spectroscopy of Titania (TiO_2) Nanotubular Water-Splitting Catalysts. *Journal of the Arkansas Academy of Science*, 65, 43–48.
- Hardman J., Limbird L., Molinoff P., Ruddon R. y Goodman A. (1996). Las bases farmacológicas de la terapéutica. Novena edición. McGraw-Hill Interamericana. México. 1014 p.
- Hernández-Socorro, D. R., Montiel-González, Z., Rodil-Posada, S. E., Flores-Morales, L., Cruz-Manjarrez, H., Hernández-Alcántara, J. M., & Rodríguez-Fernández, L. (2012). Effect of 8 MeV Si ions irradiation and thermal annealing in ZnO thin films. *J. Cryst. Growth*, 354, 169–173.
- Hernández-Ramírez A. y Medina-Ramírez I. (2015). Semiconducting Materials. En su: Photocatalytic semiconductors. Synthesis, characterization, and environmental applications. Springer. Suiza. 289 p.
- Hobson, D. W., & Guy, R. C. (2014). Nanotoxicology. *Encyclopedia of Toxicology*, 3, 434–436.
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemannt, D. W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95, 69–96.

- Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C. & Herrmann J-M. (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Appl Catal., B: Environmental*, 31, 145–157.
- Hussain, F., Okamoto, M. & Gorga, R. (2006). Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. *J. Compos. Mater.*, 40(17), 1511–1575.
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2009). Agua. [En línea]. Cuéntame...de México. México. [Fecha de consulta enero 30 de 2015]. Disponible en <http://cuentame.inegi.org.mx/territorio/agua/que.aspx?tema=T>
- Irusta-Mata, R., Ortiz de García, S., García-Encina, P. & Pinto-Pinto, G. (2011). Evaluación ecotoxicológica de productos farmacéuticos y de higiene personal (PPCPs) como medida para la prevención de la contaminación en ambientes acuáticos. Fundación MAPFRE. España. 50 p.
- Jiménez Cisneros B. 2005. La contaminación ambiental en México. Limusa S.A. de C.V. México. 926 p.
- Karlsson, H. L., Cronholm, P., Hedberg, Y., Tornberg, M., De Battice, L., Svedhem, S., & Wallinder, I. O. (2013). Cell membrane damage and protein interaction induced by copper containing nanoparticles-Importance of the metal release process. *Toxicology*, 313(1), 59–69.
- Karunakaran, C., Abiramasundari, G., Gomathisankar, P., Manikandar, G., & Anandi, V. (2010). Cu-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic disinfection of bacteria under visible light. *JCIS*, 352(1), 68-74
- Kasprzyk-Hordern, B., Ziólek, M., & Nawrocki, J. (2003). Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Appl. Catal., B: Environmental*, 46, 639–669.
- Khaki, M. R. D., Sajjadi, B., Raman, A. A. A., Daud, W. M. A. W., & Shmshirband, S. (2016). Sensitivity analysis of the photoactivity of Cu–TiO₂/ZnO during advanced

oxidation reaction by Adaptive Neuro-Fuzzy Selection Technique. *Measurement*, 77, 155–174.

Khraisheh, M., Wu, L., Al-Muhtaseb, A. H., & Al-Ghouti, M. a. (2015). Photocatalytic disinfection of Escherichia coli using TiO₂ P25 and Cu-doped TiO₂. *J. Ind. Eng. Chem.*, 28, 369–376.

Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Appl. Catal, B: Environmental*, 49, 1–14.

K'oreje, K. O., Vergeynst, L., Ombaka, D., Wispelaere, P. De, Okoth, M., Van Langenhove, H. & Demeestere, K. (2016). Occurrence patterns of pharmaceutical residues in wastewater , surface water and groundwater of Nairobi and Kisumu city , Kenya. *Chemosphere*, 149, 238–244.

Lagarto, A, Bueno, V., Martínez, A, García, R., Lara, M., Fernández, A., Gabilondo, T, Valdés, C y Montero, C. (2008). Irritación gástrica producida por diclofenaco de sodio : estudio comparativo de tabletas de liberación controlada en conejos. *Revista de toxicología*. 25, 32–37.

Li, W. X. (2013). Photocatalysis of oxide semiconductors. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 49, 41–46.

Li, J., Zhen, D., Sui, G., Zhang, C., Deng, Q., & Jia, L. (2012). Nanocomposite of Cu–TiO₂-SiO₂ with High Photoactive Performance for Degradation of Rhodamine B Dye in Aqueous Wastewater. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 12(8), 6265–6270.

Liu, C., Wang, J., Chen, W., Dong, C., & Li, C. (2015). The removal of DON derived from algae cells by Cu-doped TiO₂ under sunlight irradiation. *Chem. Eng. J.*, 280, 588–596.

Liu, J.-L., & Wong, M.-H. (2013). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China. *Environment International*, 59, 208– 224.

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

López, R., Gómez, R., & Llanos, M. E. (2010). Photophysical and photocatalytic properties of nanosized copper-doped titania sol-gel catalysts. *Catal. Today*, 148, 103–108.

López-Ayala, S., & Rincón, M. E. (2011). Catalytic and photocatalytic performance of mesoporous $\text{Cu}_x\text{O}-\text{TiO}_2$. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 222, 249–257.

López-González R. (2011). Fotodegradación de contaminantes inorgánicos en fase acuosa empleando fotocatalizadores de TiO_2 modificados con metales de transición. Tesis (Doctor en Ciencias Químicas). Universidad Autónoma Metropolitana. México. 105 p.

López-Romo, M.A. (2015). Nano-compósitos de óxido de cinc dopado con cobre metálico: síntesis, caracterización y evaluación foto-catalítica. Tesis (Licenciatura en Análisis químico biológicos) Universidad Autónoma de Aguascalientes. Aguascalientes, México. 96 pp.

Lozano-Álvarez, J. A., Jáuregui-Rincón, J., Mendoza-Díaz, G., Rodríguez-Vázquez, R., & Frausto-reyes, C. (2009). Study of Sorption Equilibrium of Biopolymers Alginic Acid and Xanthan with C. I. Disperse Yellow 54, *J.Mex.Chem.Soc.* 53(2), 59–70.

Lozano-Hernández G. (2006). Síntesis y caracterización de catalizadores de $\text{NiO}-\text{MoO}_3$ soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ para la eliminación de compuestos azufrados contenidos en diesel. Tesis (licenciatura en Química). Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México. 93 p.

Ljubas, D., Smoljanic, G., & Juretic, H. (2015). Degradation of Methyl Orange and Congo Red dyes by using TiO_2 nanoparticles activated by the solar and the solar-like radiation. *Journal of Environmental Management*, 161, 83–91.

Madigan, M., Martinko, J., Dunlap, P. & Clark, D. (2009). Brock. Biología de los microorganismos. Duodécima edición. Pearson Addison Wesley. España. 1259 p.

Mahlambi, M. M., Ngila, C. J., & Mamba, B. B. (2015). Recent Developments in Environmental Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: The Case of Titanium Dioxide Nanoparticles — A Review, *J. Nanomater.* 2015, 1–86.

- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today*, 147, 1–59.
- Manahan S. (2001). *Fundamentals of environmental chemistry*. Segunda edición. CRC Press LLC. Estados Unidos de América. 1003 p.
- Mascolo, G., Balest, L., Cassano, D., Laera, G., Lopez, a., Pollice, a., & Salerno, C. (2010). Biodegradability of pharmaceutical industrial wastewater and formation of recalcitrant organic compounds during aerobic biological treatment. *Bioresource Technol.*, 101(8), 2585–2591.
- Medina-Ramírez I., Hernández-Ramírez A. y Maya- Treviño L. (2015). Synthesis methods for photocatalytic materials. Hernández-Ramírez A. y Medina-Ramírez I. En: Photocatalytic semiconductors. Synthesis, characterization, and environmental applications. Springer. Suiza. 289 p.
- Medina-Ramírez, I., Liu, J. L., Hernández-Ramírez, A., Romo-Bernal, C., Pedroza-Herrera, G., Jáuregui-Rincón, J., & Gracia-Pinilla, M. A. (2014). Synthesis, characterization, photocatalytic evaluation, and toxicity studies of TiO₂–Fe³⁺ nanocatalyst. *J. Mater. Sci.*, 49, 5309–5323.
- Mejía-Franco, A; Garcés-Giraldo, L.F; Peñuela Mesa, G.A; (2004). Fotodegradación con TiO₂ del colorante Rojo Amaranto en aguas. *Revista Lasallista de Investigación*. 9-16.
- Méndez-Díaz, J.D. (2008). Eliminación del surfactante dodecilsulfonato sódico de las aguas mediante adsorción en carbones activados, ozonización catalizada y fotooxidación. (Doctorado en Química). Universidad de Granada. España. 446 p.
- Mendoza Patiño N. (2008). *Farmacología médica*. Médica Panamericana. México. 1008 p.
- Micheli F., Nogués M., Asconapé J., Fernández M. y Biller J. (2003). *Tratado de neurología clínica*. Médica panamericana. Argentina. 1607 p.

- Moran-López J.L. y Rodríguez-López J.L. (2012). Los materiales nanoestructurados. Sus propiedades y aplicaciones en la revolución científica y tecnológica del siglo XIX. Fondo de cultura económica. México. 151 p.
- Naciones Unidas. (2003). Agua para todos Agua para la vida. [En línea]. UNESCO/division of water sciences. Francia. [Fecha de consulta, mayo 18 de 2015]. Disponible en: <http://www.un.org/esa/sustdev/sdissues/water/WWDR-spanish-129556s.pdf>
- Narváez, V. J.F., & Jiménez, C. C. (2012). Pharmaceutical Products in the Environment : Sources , Effects and Risks. *Vitae, Revista De La Facultad De Química Farmacéutica*, 19, 93–108.
- National Center for Biotechnology Information.PubChem BioAssay Database; CID=3033, <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3033> (acceso enero 31 de 2015)
- National Center for Biotechnology Information.PubChem BioAssay Database; CID=26042, http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/titanium_dioxide (acceso abril 24 de 2015)
- National Center for Biotechnology Information.PubChem BioAssay Database; CID=23978, <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/copper> (acceso mayo 8 de 2015)
- Neciosup, E., Vergara, M., Pairazamán, O., Apablaza, M., & Esparza, M. (2015). Cobre antimicrobiano contra patógenos intrahospitalarios en Perú. *An. Fac. Med.*, 76, 9-13.
- Neun B. y Dobrovolskaia M. (2011). Method for analysis of nanoparticle hemolytic properties in vitro. McNeil S. *Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery*. Human Press. Estados Unidos de América. 269 pp.
- Nguyen, T. V., Wu, J. C. S., & Chiou, C. H. (2008). Photoreduction of CO₂ over Ruthenium dye-sensitized TiO₂-based catalysts under concentrated natural sunlight. *Catal. Commun.*, 9, 2073–2076.

- Nishikiori, H., Sato, T., Kubota, S., Tanaka, N., Shimizu, Y., & Fujii, T. (2012). Preparation of Cu-doped TiO₂ via refluxing of alkoxide solution and its photocatalytic properties. *Res. Chem. Intermed.*, 38, 595–613.
- Ohno K., Takana M., Takeda J. y Kawazoe Y. (2008). Nano-and micromaterials. Springer. Alemania. 329 p.
- Oliva, J. M. (2013). Copa de licurgo: cuando ciencia y arte se dan la mano para hacer historia, *Revista de Ciencias de la Universidad de Pablo de Olavide*, 11, 3–4.
- Osorio-Robles F., Torres-Rojo J.C. y Sánchez-Bas M. (2010). Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes. Aplicación de procesos industriales a la reutilización de aguas residuales. Díaz de Santos. España. 187 p.
- Palanivelu, K., Im, J., & Lee, Y. (2007). Carbon Doping of TiO₂ for Visible Light Photo Catalysis-A review. *Carbon Science*, 8(3), 214–224.
- Pedroza-Herrera G., Rico Martínez R., Hernández Ramírez A., Rubio Franchini I., Jáuregui Rincón J., Lozano Álvarez J. y Medina Ramírez I. 2014. Síntesis, caracterización, evaluación fotocatalítica y toxicológica del TiO₂-Fe⁺³ nanoestructurado. En: XI congreso participación de la mujer en la ciencia. León, Gto., México.
- Pham, T. D., & Lee, B. K. (2015). Disinfection of Staphylococcus aureus in indoor aerosols using Cu-TiO₂ deposited on glass fiber under visible light irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 307-308, 16–22.
- Peponi, L., Kenny, M., Puglia, D., Torre, L., & Valentini, L. (2014). Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites, *Mater. Sci. Eng.,R*. 85, 1–46.
- Pérez-Estrada, L. A., Maldonado, M. I., Gernjak, W., Agüera, A., Fernández-Alba, A. R., Ballesteros, M. M., & Malato, S. (2005). Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale. *Catal. Today*, 101, 219–226.

- Pey-Clemente J. (2008). Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles. (Tesis doctoral). Universidad Politécnica de Valencia. España. 198 p.
- Puentes-Camacho D. (2010). Determinación de parámetros de un modelo axial y en estado transitorio de la biosorción de azul de metileno mediante biomasa de *Saccharomyces cerevisiae* inmovilizada en alginato de calcio en columna empacada. Tesis. (Maestría en Ciencias con orientación en procesos sustentables). Universidad Autónoma de Nuevo León. México. 96 p.
- Qu, X., Alvarez, P. J. J., & Li, Q. (2013). Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Res.*, 47(12), 3931–3946.
- Rajendran V. (2009). Engineering Physics. Tata McGraw-Hill. India. 90 p.
- Ramalho R., De Lora F. y Jiménez D. (2003). Tratamiento de aguas residuales. Reverté. España. 704 p.
- Rao C.N.R, Thomas P.J. y Kulkarni G.U. (2007). Nanocrystals: synthesis, properties and applications. ELSEVIER. Alemania. 182 p.
- Rao, C. R. K., & Trivedi, D. C. (2005). Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications. *Coord. Chem. Rev.*249, 613–631.
- Ribeiro, S., Torres, T., Martins, R., & Santos, M. M. (2015). Toxicity screening of Diclofenac, Propranolol, Sertraline and Simvastatin using *Danio rerio* and *Paracentrotus lividus* embryo bioassays. *Ecotox. Environ. Safe.*, 114, 67–74.
- Ribeiro, A. R., Nunes, O. C., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. T. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environ. Int.*, 75, 33–51.
- Rtimi, S., Giannakis, S., Sanjines, R., Pulgarin, C., Bensimon, M., & Kiwi, J. (2016). Insight on the photocatalytic bacterial inactivation by co-sputtered TiO₂-Cu in aerobic and anaerobic conditions. *Appl. Catal., B Environmental*, 182, 277–285.

- Rizzo, L., Meric, S., Kassinos, D., Guida, M., Russo, F., & Belgiorno, V. (2009). Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays. *Water Res.*, 43(4), 979–988.
- Rodríguez-Páez, J., Vargas-Urbano, M., Mosquera, P., Camargo-Amado, R., Ortigón-Fernández, Y., y Ochoa-Muñoz, Y. (2011). Nanopartículas de TiO₂, fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos. *Ingeniería Y Desarrollo*, 29, 186–201.
- Rojas-Cervantes, M.L. (2015). Diseño y síntesis de materiales “a medida” mediante el método sol-gel. UNED. España. 188 p.
- Sainz-Sastre J.A. 2007. Tecnologías para la sostenibilidad. Procesos y operaciones unitarias en depuración de aguas residuales. Fundación EOI. España. 416 p.
- Salinas-Estevané, P., & Sánchez-Cervantes, E. M. (2012). La química verde en la síntesis de nanoestructuras, *Ingenierías*. (54), 7–16.
- Sánchez–Polo, M. (2002). Degradación y eliminación de ácidos naftalensulfónicos mediante adsorción y ozonización catalizada por carbón activado en fase acuosa. Tesis. (Doctorado en Ciencias sección Químicas). Universidad de Granada. España. 275 p.
- Sánchez Martínez D. (2010). Síntesis y caracterización de nanopartículas de WO₃ para la evaluación de su actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánica por acción de luz visible. Tesis. (Doctorado en ingeniería de materiales). Universidad Autónoma de Nuevo León. México. 137 p.
- Slamet, Nasution, H. W., Purnama, E., Kosela, S., & Gunlazuardi, J. (2005). Photocatalytic reduction of CO₂ on copper-doped Titania catalysts prepared by improved-impregnation method. *Catal. Commun.*, 6, 313–319.
- Sonia, S., Jayasudha, R., Dhanpal, N., Kumar, P. S., Mangalaraj, D., & Prabakaran, S. R. (2016). Synthesis of hierarchical CuO nanostructures: Biocompatible antibacterial agents for Gram-positive and Gram-negative bacteria. *Curr. Appl. Phys.*, 16(8), 914–921.

Standar Practice for Assessment of Hemolytic Properties of Material, ASTM 756-08.

Summers, J., Texley, J. & Kwan, T. (2006). Science Safety in the Community College. National Science Teachers Association . Estados Unidos de América. 221 p.

Rtimi, S., Giannakis, S., Sanjines, R., Pulgarin, C., Bensimon, M., & Kiwi, J. (2016). Insight on the photocatalytic bacterial inactivation by co-sputtered TiO₂-Cu in aerobic and anaerobic conditions. *Appl.Catal., B: Environmental*, 182, 277–285.

Skoog, D. West D., Holler, F. y Crouch, S. (2005). Principios de análisis instrumental. Octava edición. Thomson. México. 1253 p.

Smith, W. & Hashemi, J. (2014). Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. Quinta edición. Mc Graw Hill Education. México. 757 p.

Takeuchi N. (2009). Nanociencia y Nanotectología. Fondo de cultura económica. México. 323 p.

Tixier, C., Singer, H., Oellers, S. & Müeller , S. (2003). Occurrence and Fate of and Naproxen in Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.*, 37(6), 1061–1068.

Tjong S.C. (2006). Nanocrystalline Materials. Their synthesis-structure-property relationships and applications. ELSEVIER. Gran Bretaña. 349 p.

Universidad Nacional Autónoma de México. (2005). Diclofenaco. [En línea]. México. [Fecha de consulta abril 23, 2015]. Disponible en http://www.facmed.unam.mx/bmnd/gi_2k8/prods/PRODS/67.HTM

Vallejo, M., Román, M. F. S., Ortiz, I., & Irabien, A. (2015). Overview of the PCDD / Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment. *Chemosphere*, 118, 44–56.

Vandana Patravale, Prajakta Dandekar & Ratnesh, Jain. (2012). Nanotoxicology: evaluating toxicity potential of drug- nanoparticles. *Nanoparticulate Drug Delivery Perspectives on the Transition from Laboratory to Market*. Woodhead Publishing. 244 p.

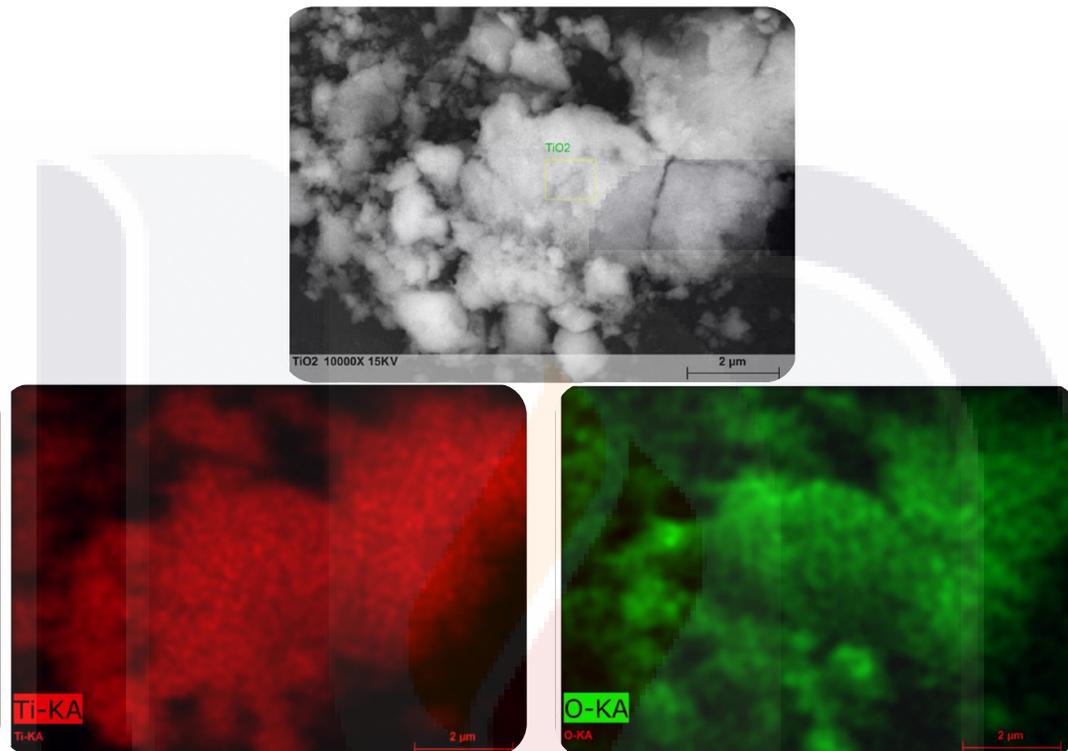
- Vargas-Reus, M. A., Memarzadeh, K., Huang, J., Ren, G. G., & Allaker, R. P. (2012). Antimicrobial activity of nanoparticulate metal oxides against peri-implantitis pathogens. *IJAA*, *40*(2), 135–139.
- Vázquez-Nin, G. & Echeverría, O. (2000). Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas. Fondo de cultura económica. México. 179 p.
- Wang, C., Ehrhardt, C. J., & Yadavalli, V. K. (2016). Nanoscale imaging and hydrophobicity mapping of the antimicrobial effect of copper on bacterial surfaces. *Micron*, *88*, 16–23.
- Wang, Y., Duan, W., Liu, B., Chen, X., Yang, F., & Guo, J. (2014). The effects of doping copper and mesoporous structure on photocatalytic properties of TiO₂. *J. Nanomater.*, *2014*. 1-7.
- Williams, M. (2002). Nutrición para la salud, la condición física y el deporte. 5ª edición. Paidotribo. España. 488 p.
- Xin, B., Wang, P., Ding, D., Liu, J., Ren, Z., & Fu, H. (2008). Effect of surface species on Cu-TiO₂ photocatalytic activity. *Appl. Surf. Sci.*, *254*(3), 2569–2574.
- Xie, S., Huang, P., Kruzic, J. J., Zeng, X., & Qian, H. (2016). A highly efficient degradation mechanism of methyl orange using Fe-based metallic glass powders. *Nature Publishing Group*, (February), 1–10.
- Ya, J., Yang, N., & Hu, F. (2014). Preparation and activity evaluation of TiO₂ / Cu-TiO₂ composite catalysts. *J. Sol-Gel Sci, Technol.* *73*. 322-331.
- Yadav, H. M., Otari, S. V., Koli, V. B., Mali, S. S., Hong, C. K., Pawar, S. H., & Delekar, S. D. (2014). Preparation and characterization of copper-doped anatase TiO₂ nanoparticles with visible light photocatalytic antibacterial activity. *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry*, *280*, 32–38.
- Yang, S., Yang, X., Shao, X., Niu, R., & Wang, L. (2011). Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature. *J. Hazard. Mater.*, *186*(1), 659–666.

- Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Www.Mundonano.Unam.Mx*, 5(1), 69–81. Retrieved from www.mundonano.unam.mx
- Zetina, A., & Zetina, A. (2004). *Electrónica básica*. LIMUSA. México. 667 p.
- Ziylan, A., & Ince, N. H. (2011). The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. *J. Hazard. Mater.* 187(1-3), 24–36.
- Zhang, H., & Banfield, J. F. (2014). Structural Characteristics and Mechanical and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline TiO₂. *Chem. Rev.* 114, 9613–9644.
- Zhang, H., Zhang, P., Ji, Y., Tian, J., & Du, Z. (2015). Photocatalytic degradation of four non-steroidal anti-inflammatory drugs in water under visible light by P25-TiO₂/tetraethyl orthosilicate film and determination via ultra-performance liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry. *Chem. Eng. J.*, 262, 1108–1115.
- Zhang, Q., Li, C., & Li, T. (2013). Rapid photocatalytic decolorization of methylene blue using high photon flux UV/TiO₂/H₂O₂ process. *Chem. Eng. J.*, 217, 407–413.

19. Anexo A

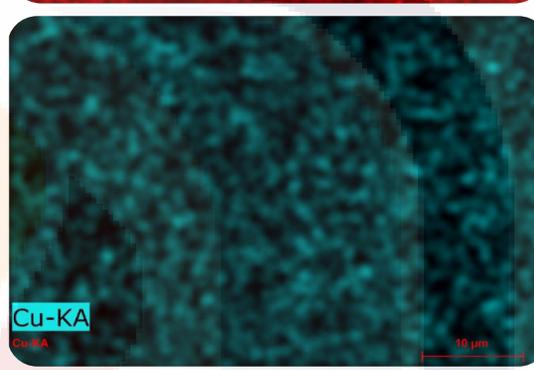
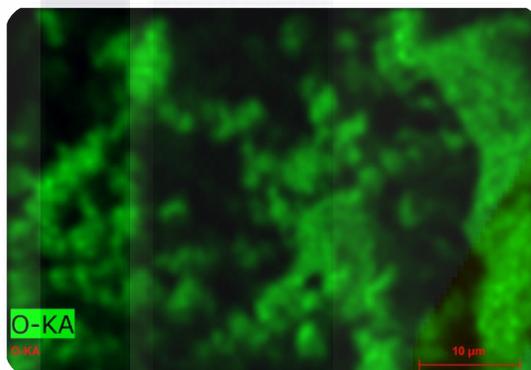
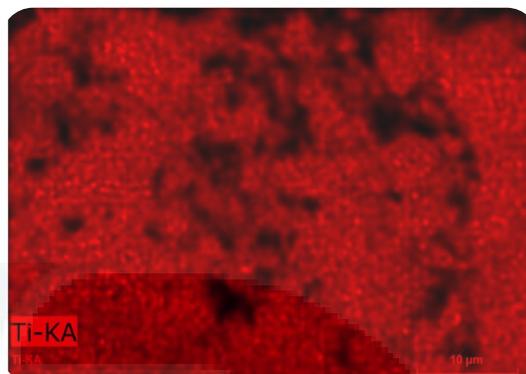
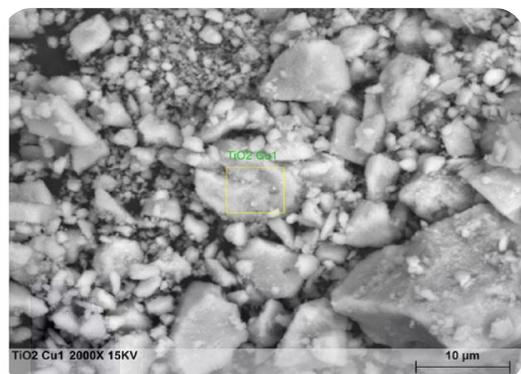
Microscopia de barrido electrónico y energía dispersiva de rayos X (SEM y EDS)

TiO₂



Element	Series	Unn. C (wt %)	Norm. C (wt %)	Atom. C (at %)	Error (3 sigma) (wt %)
Titanium	K -series	57.64	50.83	23.21	5.11
Carbon	K -series	24.06	21.22	38.61	9.63
Oxygen	K -series	31.69	27.95	38.18	13.64
total		113.39	100		

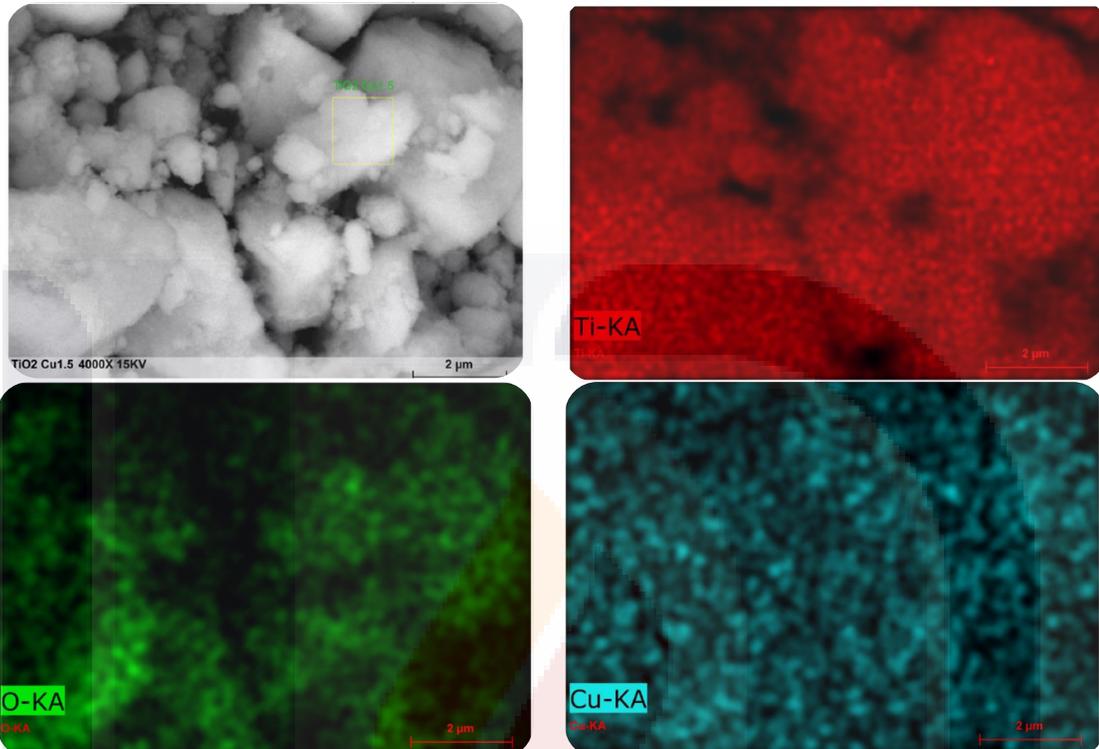
TiO₂-Cu⁺² 1%



Element	Series	Unn. C (wt %)	Norm. C (wt %)	Atom. C (at %)	Error (3 sigma) (wt %)
Titanium	K -series	59.48	54.77	28.43	5.25
Oxygen	K -series	43.57	40.12	62.34	16.91
Carbon	K -series	4.68	4.31	8.92	2.38
Copper	K -series	0.87	0.80	0.31	0.26
total		108.60	100		

Element	Series	Unn. C (wt %)	Norm. C (wt %)	Atom. C (at %)	Error (3 sigma) (wt %)
Titanium	K -series	54.17	47.53	23.09	4.79
Oxygen	K -series	54.27	47.62	69.23	20.32
Carbon	K -series	4.28	3.76	7.28	2.23
Copper	K -series	1.24	1.09	0.40	0.31
total		113.96	100		

TiO₂-Cu⁺² 1.5%



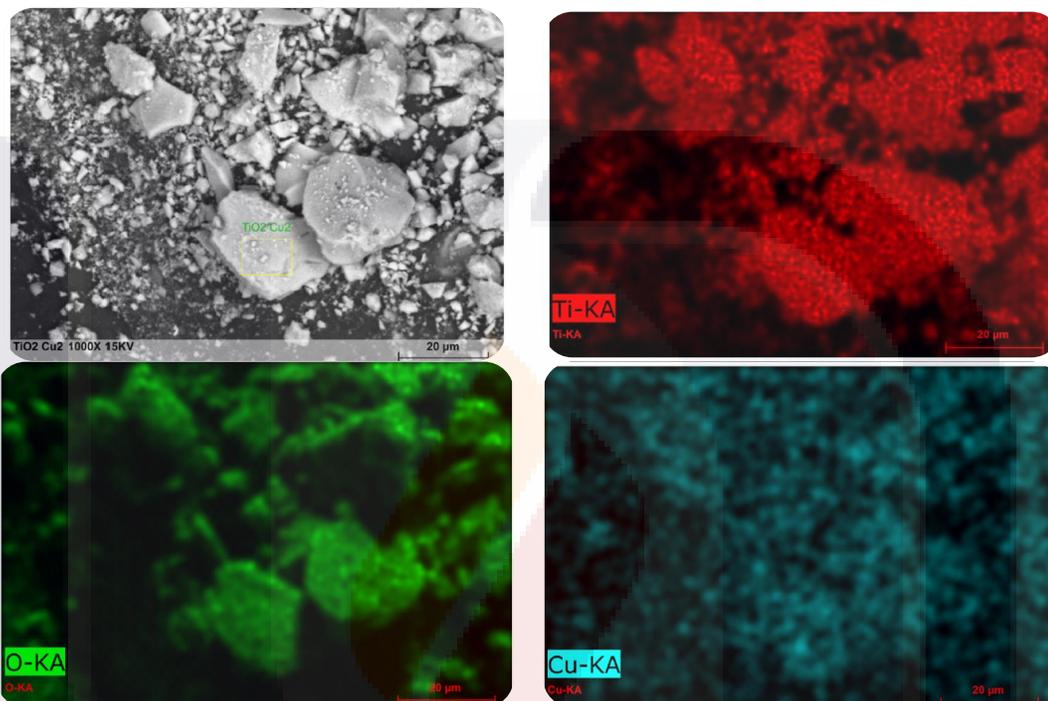
Element	Series	Unn. C (wt %)	Norm. C (wt %)	Atom. C (at %)	Error (3 sigma) (wt %)
Titanium	K -series	103.16	82.27	63.84	9.02
Oxygen	K -series	14.46	11.53	26.79	7.24
Carbon	K -series	2.88	2.29	7.10	1.75
Copper	K -series	4.89	3.90	2.28	0.71
total		125.39	100		

Element	Series	Unn. C (wt %)	Norm. C (wt %)	Atom. C (at %)	Error (3 sigma) (wt %)
Titanium	K -series	107.88	82.41	65.22	9.43
Oxygen	K -series	14.42	11.02	26.09	7.28
Carbon	K -series	2.44	1.86	5.88	1.57
Copper	K -series	6.16	4.71	2.81	0.84
total		130.90	100		

Element	Series	Unn. C (wt %)	Norm. C (wt %)	Atom. C (at %)	Error (3 sigma) (wt %)
Titanium	K -series	49.02	49.02	17.64	4.35

Oxygen	K -series	56.20	56.20	60.52	20.87
Carbon	K -series	14.83	14.83	21.27	6.10
Copper	K -series	2.07	2.07	0.56	0.40
total		122.11	100	100	

TiO₂-Cu⁺² 2%



Element	Series	Unn. C (wt %)	Norm. C (wt %)	Atom. C (at %)	Error (3 sigma) (wt %)
Titanium	K -series	52.38	47.98	23.49	4.64
Oxygen	K -series	50.93	46.66	68.34	19.18
Carbon	K -series	4.28	3.92	7.64	2.22
Copper	K -series	1.58	1.45	0.53	0.35
total		109.17	100	100	

Element	Series	Unn. C (wt %)	Norm. C (wt %)	Atom. C (at %)	Error (3 sigma) (wt %)
Titanium	K -series	46.62	35.76	15.11	4.14
Oxygen	K -series	64.75	49.67	62.80	23.57
Carbon	K -series	16.65	12.77	21.51	6.74
Copper	K -series	2.35	1.80	0.57	0.44
total		130.37	100	100	