



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE AGUASCALIENTES**

CENTRO DE CIENCIAS BÁSICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TESIS

**DEGRADACIÓN DE ANTIBIÓTICOS EN SOLUCIÓN ACUOSA EMPLEANDO
CATALIZADORES NANO-ESTRUCTURADOS DE $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$**

PRESENTA

Cinthia Guadalupe Aba Guevara

PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORA EN CIENCIAS

ÁREA TOXICOLOGÍA

TUTORAS

Dra. Iliana Ernestina Medina Ramírez

Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez

COMITÉ TUTORAL

Dr. Juan Jáuregui Rincón

Aguascalientes, Ags. Enero de 2017



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE AGUASCALIENTES
CENTRO DE CIENCIAS BÁSICAS

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

Por medio del presente como Tutor designado de la estudiante **CINTHIA GUADALUPE ABA GUEVARA** con ID 173365 quien realizó la tesis titulada: **DEGRADACIÓN DE ANTIBIÓTICOS EN SOLUCIÓN ACUOSA EMPLEANDO CATALIZADORES NANO-ESTRUCTURADOS DE Fe^{+3} - $TiO_{2-x}N_x$** , 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 29 de Noviembre de 2016.

Dra. Iliana Ernestina Medina Ramírez
Tutor de tesis


c.c.p.- Interesado
c.c.p.- Secretaria de Investigación y Posgrado
c.c.p.- Jefatura del Depto. de química
c.c.p.- Consejero Académico
c.c.p.- Minuta Secretario Técnico

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

Por medio del presente como Tutor designado de la estudiante **CINTHIA GUADALUPE ABA GUEVARA** con ID 173365 quien realizó la tesis titulada: **DEGRADACIÓN DE ANTIBIÓTICOS EN SOLUCIÓN ACUOSA EMPLEANDO CATALIZADORES NANO-ESTRUCTURADOS DE Fe^{+3} - $TiO_{2-x}N_x$** , 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 7 de Noviembre de 2016.



Dr. Juan Jauregui Rincón
Asesor de tesis

c.c.p.- Interesado
c.c.p.- Secretaría de Investigación y Posgrado
c.c.p.- Jefatura del Depto. de química
c.c.p.- Consejero Académico
c.c.p.- Minuta Secretario Técnico



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS / Sub-Dirección de Estudios de Posgrado



CENTRO DE CIENCIAS BÁSICAS


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

Por medio del presente como Tutor designado de la estudiante **CINTHIA GUADALUPE ABA GUEVARA** con ID 173365 quien realizó la tesis titulada: **DEGRADACIÓN DE ANTIBIÓTICOS EN SOLUCIÓN ACUOSA EMPLEANDO CATALIZADORES NANO-ESTRUCTURADOS DE $Fe^{+3}-TiO_{2-x}N_x$** , 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 18 de Noviembre de 2016.


Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez
Co-tutora de tesis



- c.c.p.- Interesado
- c.c.p.- Secretaría de Investigación y Posgrado
- c.c.p.- Jefatura del Depto. de química
- c.c.p.- Consejero Académico
- c.c.p.- Minuta Secretario Técnico



Guerrero y Progreso s/n Col. Treviño, Monterrey, N.L.
Tel:(Comm) 83 29 40 00 ext. 3406 Tel.:(Directo) 13 40 44 15
E-mail: egc.fcq@uanl.mx, aracely.hernandezrm@uanl.edu.mx
karina.navarroz@uanl.mx



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE AGUASCALIENTES

CINTHIA GUADALUPE ABA GUEVARA
DOCTORADO EN CIENCIAS EN AREA DE TOXICOLOGÍA
PRESENTE.

Estimado alumno:

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: **"DEGRADACION DE ANTIBIOTICOS EN SOLUCION ACUOSA EMPLEANDO CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS DE $Fe^{+3}-TiO_{2-x}N_x$ "**, 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 06 de enero de 2017

"Se lumen proferre"

EL DECANO

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'José de Jesús Ruiz Gallegos'.

M. en C. JOSÉ DE JESÚS RUIZ GALLEGOS

c.c.p.- Archivo.

Ms. Ref. No.: CERI-D-16-08236R1
Title: Comparison of two synthesis methods on the preparation of Fe, N-Co-doped TiO₂ materials for degradation of pharmaceutical compounds under visible light
Ceramics International

Dear Iliana,

I am pleased to inform you that your paper "Comparison of two synthesis methods on the preparation of Fe, N-Co-doped TiO₂ materials for degradation of pharmaceutical compounds under visible light" has been accepted for publication in Ceramics International.

Below are comments from the editor and/or reviewer (if any).

Your accepted manuscript will now be transferred to our production department and work will begin on creation of the proof. If we need any additional information to create the proof, we will let you know. If not, you will be contacted again in the next few days with a request to approve the proof and to complete a number of online forms that are required for publication.

When your paper is published on ScienceDirect, you want to make sure it gets the attention it deserves. To help you get your message across, Elsevier has developed a new, free service called AudioSlides: brief, webcast-style presentations that are shown (publicly available) next to your published article. This format gives you the opportunity to explain your research in your own words and attract interest. You will receive an invitation email to create an AudioSlides presentation shortly. For more information and examples, please visit <http://www.elsevier.com/audioslides>.

Thank you for submitting your work to Ceramics International.

Yours sincerely,

Pietro Vincenzini
General Editor
Ceramics International

Comments from the editors and/or reviewer:

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

AGRADECIMIENTOS

- Primeramente, a Dios por la vida y la salud, por llevarme de su mano en el transcurso de este caminar.
- A mis padres y familia por todo su amor, apoyo y confianza.
- Al CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología) por el apoyo brindado al financiar mis estudios de doctorado.
- A mi comité tutorial: Dra. Iliana E. Medina Ramírez, la Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez y el Dr. Juan Jáuregui Rincón, por todo su apoyo brindado durante mi estadía en mis estudios de posgrado y en mi proyecto de investigación. De igual manera al Dr. Juan Antonio Lozano Álvarez y los profesores que me ayudaron en mi formación de doctor transmitiéndome sus conocimientos.
- A la Universidad Autónoma de Aguascalientes por haberme aceptado en su institución y haberme facilitado sus instalaciones para la realización de mi proyecto de investigación.
- En especial al laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental de la FCQ-UANL por haberme permitido realizar estancias de investigación, y facilitarme sus instalaciones y equipo para realizar parte de mi trabajo de investigación. Al Q.F.B. Jacinto Hernández Hernández por todo su apoyo en la caracterización de mis materiales. Y en general a todo el personal que labora allí, por todas sus atenciones brindadas.
- A mis compañeros y amigos de la UAA y UANL, que hicieron de esta travesía un viaje muy especial.
- Por último, pero no menos importante a las personas que de alguna manera contribuyeron apoyándome en mi formación a lo largo de estos 3 años, personas que fueron apareciendo en el camino y me alentaron a seguir mis sueños, brindándome su amistad y confianza: gracias Edith Ramos, Sheila Villa, Belem Crisanto y Martín Rosas.

DEDICATORIA

A mis padres.

Y a todas aquellas personas que de alguna manera han contribuido en mi formación tanto personal como profesional.



Ama et qod vis fac "Ama y haz lo que quieras"

San Agustín

Un poco de ciencia aleja de Dios, pero mucha ciencia devuelve a Él

Louis Pasteur



ÍNDICE GENERAL

ACRÓNIMOS	9
RESUMEN	11
ABSTRACT.....	13
1. INTRODUCCIÓN.....	15
1.1. MARCO TEÓRICO	16
1.1.1. Agua: Disponibilidad y distribución	16
1.1.2. Aguas residuales	18
1.1.3. Contaminantes en agua.....	18
1.1.3.1. Antibióticos	20
1.1.3.2. Amoxicilina.....	21
1.1.3.3. Estreptomicina.....	22
1.1.4. Tratamiento de aguas residuales.....	23
1.1.4.1. Radiación UV.....	28
1.1.4.2. Ozono	28
1.1.4.3. Ultrasonido.....	29
1.1.4.4. Proceso Fenton.....	29
1.1.4.5. Fotocatálisis.....	29
1.1.4.5.1. Fotocatálisis Heterogénea	31
1.1.4.5.2. Dióxido de titanio (TiO ₂)	31
1.1.4.5.3. Dopaje	33
1.1.4.5.4. Métodos de síntesis de nanopartículas	35
1.1.4.5.5. Inmovilización de nanopartículas	36
1.1.4.5.6. Caracterización.....	37
2. JUSTIFICACIÓN.....	40
3. OBJETIVO GENERAL	42
3.1. Objetivos específicos.	42
4. HIPÓTESIS	42
5. METODOLOGÍA.....	43
5.1. Síntesis de catalizador de Fe ⁺³ -TiO _{2-x} N _x por el método sol-gel.....	43

5.2.	Síntesis de catalizador de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ por el método de radiación de microondas.	43
5.3.	Caracterización de las nanopartículas por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica (SEM).	44
5.4.	Caracterización de las nanopartículas por espectrofotometría de reflectancia difusa (DRS).	45
5.5.	Caracterización de las nanopartículas por fisisorción de N_2	45
5.6.	Caracterización por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	45
5.7.	Espectro de emisión de las lámparas.	46
5.8.	Curva de calibración para estreptomycin en espectrofotómetro UV-Visible.	46
5.9.	Curva de calibración de amoxicilina para HPLC.	46
5.10.	Evaluación de la degradación de amoxicilina mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC).	47
5.11.	Evaluación de la degradación de estreptomycin mediante espectrofotometría de UV-Visible.	47
5.12.	Evaluación de la degradación de amoxicilina y estreptomycin mediante carbono orgánico total (COT).	48
5.13.	Determinación por demanda química de oxígeno (DQO).	48
5.14.	Cinéticas de adsorción.	48
5.15.	Inmovilización de nanopartículas de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ en perlitas de vidrio por impregnación.	48
5.16.	Inmovilización de nanopartículas de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ en láminas de vidrio por inmersión.	49
6.	RESULTADOS	51
6.1.	Síntesis de las nanopartículas.	51
6.1.1.	Síntesis de nanopartículas de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ por el método sol-gel.	51
6.1.2.	Síntesis de nanopartículas de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ sintetizados por microondas bajo presión a $120\text{ }^\circ\text{C}$ y $150\text{ }^\circ\text{C}$	52
6.2.	Caracterización de las nanopartículas.	55
6.2.1.	Espectro de emisión de las lámparas.	55

6.2.2.	Caracterización de nanopartículas por difracción de rayos X (DRX).	56
6.2.3.	Caracterización de las nanopartículas por microscopía de barrido electrónico (SEM) y espectrometría de dispersión de energía (EDS).	58
6.2.4.	Caracterización de las nanopartículas por espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).	61
6.2.5.	Caracterización por fisisorción de N ₂ .	63
6.2.6.	Caracterización por XPS	64
6.3.	Evaluación fotocatalítica de las nanopartículas.	68
6.3.1.	Evaluación de la degradación de amoxicilina determinado por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) empleando TNF como catalizador.	68
6.3.2.	Evaluación de la degradación de amoxicilina determinado por cromatografía de líquidos (HPLC) empleando TF como catalizador.	70
6.3.3.	Evaluación de la degradación de amoxicilina determinado por cromatografía de líquidos (HPLC), empleando TN como catalizador.	71
6.3.4.	Evaluación de la degradación de estreptomycin determinado por espectrofotometría UV-visible, empleando TNF como catalizador.	73
6.3.5.	Evaluación de la degradación de estreptomycin por espectrofotometría UV-visible empleando TF como catalizador.	75
6.3.6.	Evaluación de la degradación de estreptomycin determinado por espectrofotometría de UV-visible empleando TN como catalizador.	76
6.3.7.	Evaluación de la mineralización de amoxicilina determinado por el abatimiento del carbono orgánico total (COT), empleando diferentes catalizadores.	78
6.3.8.	Evaluación de la mineralización de estreptomycin determinado por el abatimiento del carbono orgánico total (COT), empleando diferentes catalizadores.	79
6.3.9.	Cinéticas de adsorción.	81
6.3.10.	Evaluación de degradación de amoxicilina (30 mg L ⁻¹) bajo luz visible determinado por espectrofotometría de UV-visible, empleando P25 como catalizador.	82
6.3.11.	Evaluación de fotólisis de amoxicilina (mg L ⁻¹) bajo luz visible sin catalizador, determinado por espectrofotometría UV-visible, sin catalizador.	83
6.3.12.	Evaluación de fotólisis de estreptomycin (30 mg L ⁻¹) bajo luz visible sin catalizador, determinado por espectrofotometría UV-visible, sin catalizador.	83
6.4.	Soporte de nanopartículas	84
6.4.1.	Inmovilización de nanopartículas de TNF en perlitas de vidrio por impregnación y rotación.	84

6.4.1.1.	Recubrimiento del soporte por impregnación y rotación.....	84
6.4.1.2.	Evaluación fotocatalítica.....	85
6.4.2.	Inmovilización de nanopartículas de TNF en laminillas de vidrio por inmersión.....	85
7.4.2.1.	Recubrimiento del soporte por inmersión (dip-coating).....	85
7.4.2.2.	Caracterización por AFM.....	86
7.4.2.3.	Evaluación fotocatalítica.....	88
7.	DISCUSIÓN.....	89
7.1.	Síntesis y caracterización.....	89
7.2.	Evaluación fotocatalítica.....	98
7.3.	Inmovilización de las nanopartículas en diferentes soportes.....	104
8.	CONCLUSIONES.....	106
9.	GLOSARIO.....	108
10.	REFERENCIAS.....	111
11.	APÉNDICE.....	131
A.	Caracterización de nanopartículas de TF-SG.....	131
B.	Caracterización de nanopartículas de TF-MW.....	133
C.	Caracterización de las nanopartículas de TN-SG.....	135
D.	Caracterización de las nanopartículas de TN-MW.....	136
E.	Método brunauer, emmett y teller (BET).....	138
F.	Curva de calibración de amoxicilina por HPLC.....	139
G.	Curva de calibración para estreptomicina por espectrofotometría UV-visible.....	139

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Distribución de agua en el planeta.....	16
Figura 2	Balance del agua en México. (Reynoso et al. 2009).....	17
Figura 3	Estructura de la amoxicilina con sus valores de pK_a	22
Figura 4	Estructura de la estreptomicina con sus valores de pK_a	23

Figura 5 Representación esquemática de la formación de cargas fotogeneradas después de la absorción de luz ultravioleta (UV).....33

Figura 6 Producto de la síntesis de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ mediante el proceso sol-gel.51

Figura 7 Polvos de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ obtenidos de la síntesis, después de secar el material mediante el proceso sol-gel.....51

Figura 8 síntesis de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ por microondas a 120 °C. a) síntesis por microondas a 120 °C. b) polvos obtenidos de la síntesis.52

Figura 9 síntesis de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ por microondas a 150 °C. a) solución sintetizada por microondas a 150 °C. b) polvos obtenidos de la síntesis.....53

Figura 10 Síntesis de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ por el método de microondas bajo presión.....54

Figura 11 síntesis de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ al 5 % y $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ al 8 %, sintetizados por el método de microondas bajo presión.54

Figura 12 Espectro de emisión de reflector Westinghouse #37813 de 23 W.55

Figura 13 Espectro de emisión de lámpara OSRAM de 75 W.56

Figura 14 Patrón de DRX de nanopartículas de TNF-SG.57

Figura 15 Patrón de DRX de nanopartículas de TNF-MW57

Figura 16 Micrografía de SEM, donde se observa la aglomeración de nanopartículas de TNF-SG a un aumento de 50,000 X.58

Figura 17 Micrografía de SEM, donde se observan las nanopartículas de TNF-SG a un aumento de 100,000 X.58

Figura 18 Espectro de EDS de las nanopartículas TNF-SG.59

Figura 19 Aglomeración de nanopartículas de TNF-MW observadas a un aumento de 20,000 X.....60

Figura 20 Nanopartículas de TNF-MW observadas a un aumento de 100,000 X.....60

Figura 21 Espectro de EDS de las nanopartículas de TNF-MW.61

Figura 22 Espectro de reflectancia difusa de nano-partículas de TNF-SG Y TNF-MW.62

Figura 23 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las nano-partículas de: A) TNF-SG; B) TNF-MW.63

Figura 24 Espectro general de las nanopartículas de TNF-SG.....64

Figura 25 Espectros XPS de N1s, O1s, Ti2p y Fe2p de las nanopartículas de TNF-SG.....65

Figura 26 Espectro general de las nanopartículas de TNF-MW.....66

Figura 27 Espectros XPS de N1s, O1s, Ti2p y Fe2p de las nanopartículas de TNF-MW. ..67

Figura 28 Evaluación de la degradación fotocatalítica de amoxicilina (AMX), empleando TNF-SG como catalizador a diferentes valores de pH. (n=3)69

Figura 29 Evaluación de la degradación fotocatalítica de amoxicilina (AMX), empleando TNF-SG Y TNF-MW como catalizador a pH 3.5, utilizando reflector de 23 W y analizado por HPLC. (n=3)69

Figura 30 Evaluación de la degradación fotocatalítica de amoxicilina (AMX), empleando TF como catalizador a diferentes valores de pH. (n=3)70

Figura 31 Evaluación de la degradación fotocatalítica de amoxicilina (AMX), empleando TF-SG Y TF-MW como catalizador a pH 3.5, utilizando lámpara de 23 W. (n=3).....71

Figura 32 Evaluación de la degradación fotocatalítica de amoxicilina (AMX), empleando TN como catalizador a diferentes valores de pH. (n=3)72

Figura 33 Evaluación de la degradación fotocatalítica de amoxicilina (AMX), empleando TN-SG Y TN-MW como catalizador a diferentes valores de pH 3.5, utilizando lámpara de 23 W. (n=3).....72

Figura 34 Evaluación de la degradación fotocatalítica de estreptomycin (STR), empleando TNF como catalizador a diferentes pH. (n=3)74

Figura 35 Evaluación de la degradación fotocatalítica de estreptomycin (STR), empleando TNF-SG Y TNF-MW como catalizador a pH 8, utilizando reflector de 23 W. (n=3)75

Figura 36 Evaluación de la degradación fotocatalítica de estreptomycin (STR), empleando TF como catalizador a diferentes pH. (n=3)75

Figura 37 Evaluación de la degradación fotocatalítica de estreptomycin (STR), empleando TF-SG Y TF-MWG como catalizador a pH 8, utilizando reflector de 23 W. (n=3)76

Figura 38 Evaluación de la degradación fotocatalítica de estreptomycin (STR), empleando TN como catalizador a diferentes valores de pH. (n=3)77

Figura 39 Evaluación de la degradación fotocatalítica de estreptomycin (STR), empleando TN-SG Y TN-MW como catalizador a pH 8, utilizando reflector de 23 W. (n=3).....77

Figura 40 Cinéticas de adsorción.81

Figura 41 Evaluación de la degradación de amoxicilina (AMX) (30 mg L^{-1}) con P25 como catalizador, bajo luz visible. (n=3).....82

Figura 42 Evaluación de fotólisis de amoxicilina (AMX) (30 mg L⁻¹) sin catalizador, bajo luz visible a pH 3.5. (n=3)83

Figura 43 Evaluación de fotólisis de estreptomicina (STR) (30 mg L⁻¹) sin catalizador, bajo luz visible a pH 8.84

Figura 44 Perlitas de vidrio recubiertas con nanopartículas de TNF.85

Figura 45 Laminilla de vidrio recubierta con nanopartículas de TNF depositadas por dip-coating.....86

Figura 46 Imagen de nanopartículas de TNF soportadas en la superficie de una laminilla de vidrio.....87

Figura 47 Imagen tridimensional de nanopartículas de TNF soportadas en la superficie de una laminilla de vidrio.87

Figura 48 Histograma de distribución de partículas de TNF.....88

Figura A 1 Patrón de DRX de nanopartículas de TF-SG.131

Figura A 2 Espectro de reflectancia difusa de nano-partículas de TF-SG.....132

Figura A 3 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las nano-partículas de TF-SG.132

Figura A 4 Patrón de DRX de nanopartículas de TF-MW.133

Figura A 5 Espectro de reflectancia difusa de nano-partículas de TF-MW134

Figura A 6 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las nano-partículas de TF-MW134

Figura A 7 Patrón de DRX de nanopartículas de TN-SG.....135

Figura A 8 Espectro de reflectancia difusa de nano-partículas de TN-SG.....136

Figura A 9 Patrón de DRX de nanopartículas de TN-MW.....137

Figura A 10 Espectro de reflectancia difusa de nano-partículas de TN-MW.....137

Figura A 11 Curva de calibración de amoxicilina obtenida por HPLC.....139

Figura A 12 Curva de calibración de estreptomicina obtenida por espectrofotometría UV-vis.....139

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Concentración de datos de sistemas de tratamiento de aguas residuales en Aguascalientes.	24
Tabla 2 Algunos PAOs y sus principales reacciones (Mahamuni and Adewuyi, 2010)	27
Tabla 3 Sistema de identificación de los catalizadores sintetizados.....	54
Tabla 4 Contenido elemental de EDS del material TNF-SG.....	59
Tabla 5 Contenido elemental de EDS del material TNF-MW.....	61
Tabla 6 Energía de banda prohibida (E_g) determinada para el TNF-SG y TNF-MW.	63
Tabla 7 Evaluación de la determinación de mineralización de amoxicilina (30 mg L^{-1}) con diferentes variables después de 4 h de irradiación con luz visible. (n=3)	78
Tabla 8 Evaluación de la determinación de mineralización de estreptomycin (30 mg L^{-1}) mediante carbono orgánico total (COT) con diferentes variables. (n=3)	80

ACRÓNIMOS

AFM	Microscopia de fuerza atómica
AMX	Amoxicilina
COT	Carbono Orgánico total
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DQO	Demanda química de oxígeno
DRS	Espectroscopia de reflectancia difusa
DRX	Difracción de rayos X
Eg	Ancho de banda prohibida
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada
NMP	Número más probable
POA	Proceso de oxidación avanzada
PPCP	Fármacos y productos de cuidado personal
P25	Dióxido de titanio Degussa P25
SEM	Microscopia electrónica de barrido

STR	Estreptomicina
SEMARNAT	Secretaria de medio ambiente y recursos naturales
TNF	Dióxido de titanio co-dopado con hierro y nitrógeno
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos x



RESUMEN

La escasez y la contaminación del agua han obligado a la población a buscar fuentes alternas para obtener este vital líquido, como la reutilización de aguas residuales. Sin embargo, el agua residual contiene compuestos tóxicos, tintes, compuestos recalcitrantes, etc., que pueden afectar el medio ambiente y la salud humana. En los últimos años se han estudiado los contaminantes emergentes, como los fármacos que no son eliminados por las plantas de tratamiento convencionales de aguas residuales empleadas hasta la fecha, ya que no fueron fabricadas con el objetivo de eliminar este tipo de contaminantes, por lo cual el proceso de eliminación de los contaminantes emergentes es limitado o nulo. Los efluentes hospitalarios contienen grandes cantidades de antibióticos utilizados en tratamientos contra microorganismos que, al no ser tratados de manera adecuada, quedan intactos en estos efluentes, que luego son vertidos en ríos o utilizados para el riego de áreas verdes en zonas urbanas. Lo cual puede traer efectos nocivos en la salud humana y los organismos vivos. El contacto de los microorganismos con los fármacos o antibióticos puede provocar la adquisición de resistencia a los mismos, afectando al sector salud. Se ha buscado la manera de optimizar el tratamiento de aguas residuales, con el objetivo de eliminar todos los compuestos tóxicos y poder reutilizar el agua de una manera segura. Para ello se ha recurrido a los procesos de oxidación avanzada, como la fotocatalisis heterogénea, la cual se lleva a cabo en general por medio de un catalizador, el cual es activado por luz para producir huecos y electrones que llevarán a cabo reacciones de óxido reducción con las moléculas del agua que permiten degradar los contaminantes hasta CO_2 y H_2O . Se han estudiado diferentes catalizadores, pero uno de los más usados y estudiados en los últimos tiempos es el dióxido de titanio (TiO_2), ya que es un material altamente disponible, estable químicamente y no tóxico. Sin embargo, este solo se activa bajo luz UV, por lo cual se ha incursionado en el dopaje para reducir el ancho de banda prohibido y hacerlo activo bajo luz visible.

El objetivo de este trabajo fue obtener catalizadores que puedan ser activados bajo luz visible y que sean capaces de degradar antibióticos en solución acuosa. Para esto se sintetizaron nanopartículas de TiO_2 co-dopado con nitrógeno y hierro, el cual se sintetizó

por dos metodologías, el proceso sol-gel y radiación de microondas. Estas nanopartículas se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y fisisorción de nitrógeno. Del mismo modo, su actividad fotocatalítica se evaluó en la degradación de amoxicilina (AMX) y estreptomycin (STR) en solución acuosa. La fotocatalisis se llevó a cabo con soluciones de AMX y STR a una concentración de 30 mg L^{-1} a diferentes valores de pH: 3.5, 7 y 9.5 para AMX, y 3.5, 7 y 8 para STR. Los resultados indicaron que después de 240 minutos de radiación bajo luz visible, la AMX fue degradada hasta 58.61 % y 46.12 % con el catalizador sintetizado por el método sol-gel y radiación de microondas respectivamente, a pH 3.5. La STR fue degradada en un 49.70 % y 39.88 % con el catalizador sintetizado por el método sol-gel y radiación de microondas respectivamente a pH 8. Los resultados muestran que el mejor catalizador para la degradación de los antibióticos fue el sintetizado por el método sol-gel, a pH 3.5 para AMX y a pH 8 para STR. Esto indica que el pH juega un papel muy importante en la degradación fotocatalítica de los fármacos, así como también el método de síntesis de las nanopartículas. Con esto se puede concluir que el catalizador $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ es activo bajo luz visible y eficaz en la degradación de los antibióticos (AMX y STR) evaluados en este proyecto.

ABSTRACT

The shortage and water pollution forced to seek alternative sources for this vital liquid, such as wastewater reuse. Wastewater contains toxic compounds, dyes, recalcitrant compounds, etc., which can affect the environment and human health. Recently, some emerging contaminants such as pharmaceuticals have been studied. Hospital effluents contain large amounts of antibiotics used in treatments against microorganisms which, if not treated properly, they end up in the environment. These compounds can bring harmful effects on human health and living organisms. New and effective technologies for wastewater treatment have been sought lately, to eliminate toxic compounds of wastewater to reuse the water safely. To this heterogeneous photocatalysis is proposed, which it is carried out using a catalyst which is activated by UV light. The catalyst most used and studied in recent times is the titanium dioxide (TiO_2), because it is a highly available material, chemically stable and non-toxic. However, this only shows photocatalytic activity under UV light. In order to reduce the bandgap Energy, the introduction of doping agents was developed and made this material an efficient photocatalytic agent under visible light.

The aim of this study was to obtain photocatalysts which can act under visible light and capable of degrading antibiotics in aqueous solution. In this sense, TiO_2 nanoparticles co-doped with nitrogen and iron were synthesized by two methods, sol-gel method and microwave radiation method. These nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), nitrogen physisorption and its photocatalytic activity was evaluated in degradation of amoxicillin (AMX) and streptomycin (STR) in aqueous solution. The experimental procedure consisted of a solution of 30 mg L^{-1} of AMX and STR at different pH values: 3.5, 7 and 9.5 for AMX, and 3.5, 7 and 8 for STR. The results showed that after 240 minutes of irradiation with visible light, the AMX was degraded 57.82 % and 40.84 %, for nanoparticles coming from sol-gel and microwave methods respectively at pH 3.5. The STR was degraded 49.67 % and 39.90 %, for the same sol-gel's and microwave's nanoparticles respectively at pH 8. Higher efficiency of degradation obtained with catalyst synthesized by sol-gel method in both antibiotics, further degradation was obtained at pH 3 for AMX and pH 8 for STR, this results indicated

that the pH has a great effect on the photocatalytic degradation as well as too the method of synthesis of the nanoparticles ($\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$). The sol-gel method resulted to produce the most efficient nanoparticles for the mineralization of AMX and STR.



1. INTRODUCCIÓN

El crecimiento acelerado de la población, especialmente en países en vía de desarrollo, la contaminación de los cuerpos de agua superficial y subterránea, la distribución desigual del recurso hídrico y los graves periodos secos han forzado a buscar nuevas fuentes de abastecimiento de agua. En este sentido, actualmente se considera a las aguas residuales una fuente adicional para satisfacer la demanda del recurso. Sin embargo, la calidad de estas aguas puede generar dos tipos de problemas: de salud pública y problemas ambientales, ya que contienen una gran cantidad de contaminantes como compuestos tóxicos, recalcitrantes, colorantes, etc. (Silva et al., 2008). En los últimos años, se han estudiado los contaminantes emergentes, de los cuales destacan los antibióticos, que están incluidos en la categoría de productos farmacéuticos y de higiene personal (PPCP por sus siglas en inglés). Los antibióticos son considerados como contaminantes “pseudo-persistentes” debido a su continua introducción en el medio ambiente (Zhang et al., 2013). Estos compuestos podrían estar presentes en niveles que no solo afecten la ecología del ambiente, si no también dar lugar a que las bacterias adquieran resistencia a estos, complicando el desarrollo de tecnologías utilizadas para tratar el agua que es reutilizada y posiblemente un incremento en el riesgo a la salud humana (Diab et al. 2008; Brown et al. 2006). Los procesos de tratamiento de aguas residuales son variables y a menudo la remoción de los antibióticos es incompleta, lo que resulta en la descarga de los antibióticos en las aguas superficiales. En la actualidad existen técnicas prometedoras para el tratamiento de aguas residuales, como los procesos de oxidación avanzada, que pueden reaccionar con muchos tipos de compuestos, facilitando la limpieza del efluente y siendo más seguros de reutilizar (Verlicchi et al., 2010). La fotocatalisis heterogénea utilizando dióxido de titanio (TiO_2) como catalizador ha demostrado ser muy eficaz en la degradación de diferentes contaminantes, por lo cual en los últimos años se ha empleado como un proceso terciario en el tratamiento de aguas residuales (Augugliaro et al., 2006; Shifu et al., 2007). Por lo anterior es importante desarrollar un catalizador que tenga la capacidad de degradar con eficiencia antibióticos en solución acuosa, con materiales altamente viables como el TiO_2 , dopándolo para mejorar sus características físico-químicas y aumentar su actividad fotocatalítica.

1.1.MARCO TEÓRICO

1.1.1. Agua: Disponibilidad y distribución

El agua es el compuesto más frecuente en la Tierra, sin embargo, como se puede observar en la figura 1, 97.5% es agua salada contenida en los mares y los océanos, y sólo 2.5% es la llamada agua dulce. Esta última, en su mayoría, se encuentra en glaciares y capas de hielo, principalmente en Groenlandia y la Antártica. También una porción importante se encuentra atrapada en depósitos subterráneos profundos de difícil acceso y sólo 0.3% de esta agua se localiza en lugares accesibles como lagos y ríos, para ser utilizada por los seres vivos, incluyendo al hombre (SEMARNAT, n.d.).

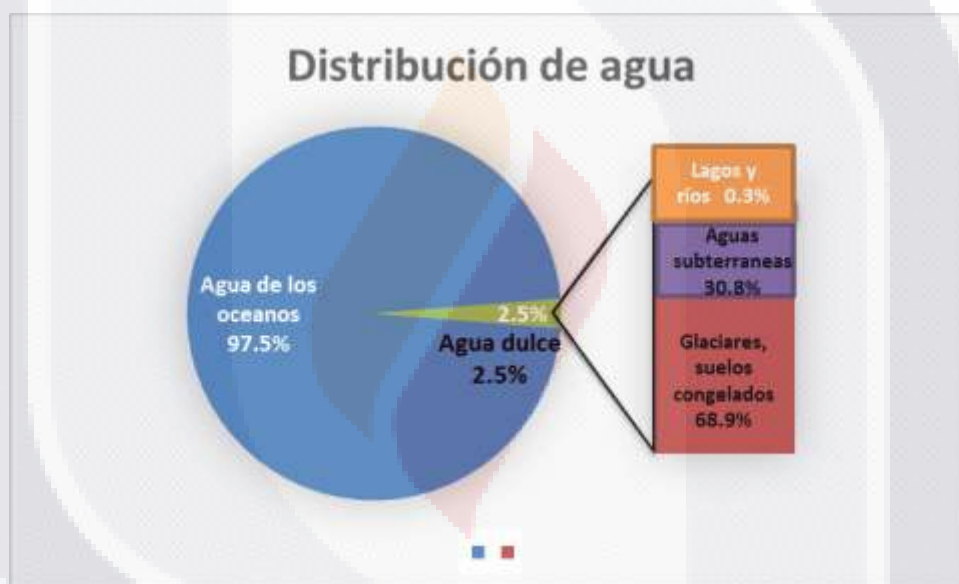


Figura 1 Distribución de agua en el planeta

Según el Servicio Meteorológico Nacional, el país recibe en promedio cada año unos 1, 511 km³ de agua, que expresado en la forma en que se mide la cantidad de lluvia equivaldrían a 772 mm. 48.9 km³ de agua se reciben de Estados Unidos a través del río Colorado y de Guatemala con el caudal del río Grijalva; esto genera un total para el país de 1 559 km³ en promedio cada año. La mayor parte de esta agua (1, 084 km³ en promedio) regresa a la atmósfera por evapotranspiración y una pequeña fracción (0.43 km³) proveniente del Río Bravo es entregada a Estados Unidos de acuerdo al Tratado sobre Distribución de Aguas

Internacionales firmado entre los dos países en 1944 (Figura 2). Así, el volumen de agua disponible (llamada en términos técnicos “disponibilidad natural media”) es de 476 km³ de agua en promedio cada año. La mayor parte de la zona centro y norte del país es árida o semiárida y recibe poca lluvia; los estados norteros que abarcan cerca de 50 % de la superficie del país apenas reciben 25 % del total de lluvia. En contraste, los estados del sureste: Chiapas, Oaxaca, Campeche, Quintana Roo, Yucatán, Veracruz y Tabasco, que representan 27.5 % del territorio nacional reciben casi la mitad (49.6 %) del agua de lluvia (CNA, 2005).



Figura 2 Balance del agua en México. (Reynoso et al. 2009)

Aguascalientes recibe el orden de 214 millones de m³ de agua al año. Adicionalmente, se cuenta con un volumen de 86 millones de m³ a través de la recarga inducida del riego agrícola, las pérdidas en los sistemas de distribución y la colección de las aguas de las zonas urbanas, lo que da un total de recarga calculado anualmente de 300 millones de m³. Agua que al ser utilizada y desechada se convierte en agua residual, la cual contiene una gran cantidad de contaminantes (Reynoso et al., 2009).

1.1.2. Aguas residuales

El crecimiento acelerado de la población, especialmente en países en vías de desarrollo, la contaminación de los cuerpos de agua superficial y subterránea, la distribución desigual del recurso hídrico y los graves periodos secos han forzado a buscar nuevas fuentes de abastecimiento de agua, considerándose a las aguas residuales una fuente adicional para satisfacer la demanda del recurso. Sin embargo, la calidad de estas aguas puede generar dos tipos de problemas: de salud pública y problemas ambientales. Aguas residuales, a menudo no tratadas, son utilizadas para el riego de 10 % de los cultivos del mundo. En América Latina, alrededor de $400 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ de agua residual cruda es entregada a fuentes superficiales y la mayoría de las veces, áreas completas son irrigadas con aguas residuales no tratadas; más de la mitad de esta cantidad de agua residual se genera en México (Silva et al., 2008). La generación de aguas residuales en todo el estado de Aguascalientes es de 103.3 millones de $\text{m}^3 \text{ año}^{-1}$. El sector municipal aporta cerca de 95 % del total de aguas residuales generadas en el estado, le sigue el sector industrial con 4 % y el 1 % restante lo completan los sectores de servicios, agropecuario y doméstico. A este 4 % pertenecen los efluentes hospitalarios (Avelar-González et al., 2006).

1.1.3. Contaminantes en agua

El revolucionario desarrollo de recursos y tecnología ha producido nuevos compuestos químicos los cuales incrementan el número de compuestos que son identificados como posibles tóxicos para el medio ambiente y seres vivos. Los productos farmacéuticos y productos de cuidado personal, surfactantes, variedad de aditivos industriales y numerosos productos químicos, no se metabolizan y son vertidos en alcantarillado y plantas de tratamiento de aguas residuales (Bolong et al., 2009).

La aparición de productos farmacéuticos en el medio ambiente acuático es hoy en día un tema bien establecido y se ha convertido en una cuestión de interés científico y público. Diferentes clases de fármacos se han encontrado en el medio ambiente en grados variables, en aguas residuales y sistemas de tratamiento de aguas residuales, ya que después de su utilización y excreción estos no son metabolizados (Ginebreda et al., 2010). Entre estas sustancias se incluyen fármacos y sus metabolitos, así como antibióticos, desinfectantes y

productos de esterilización, detergentes específicos para endoscopios y otros instrumentos, marcadores radiactivos y medios de contraste yodados (Mubedi et al., 2013). Todo lo anteriormente mencionado y los productos de cuidado personal se han identificado como una clase emergente de contaminantes potenciales para el medio ambiente (Ortiz de García et al., 2013).

El contacto de contaminantes de hospitales con los ecosistemas acuáticos conduce a un riesgo en el equilibrio biológico de los ambientes naturales. Los resultados de los estudios de toxicidad han revelado efectos tóxicos importantes en organismos acuáticos por actividades con aguas residuales hospitalarias, afectando el desarrollo natural, crecimiento, movilidad, ototoxicidad, mutaciones y resistencia para una amplia gama de microorganismos (Padilla-Robles et al., 2015). Además, los estudios han encontrado mayor prevalencia de resistencia bacteriana en las alcantarillas que reciben las aguas residuales de efluentes hospitalarios. El destino de los productos farmacéuticos en el medio ambiente acuático, así como en aguas residuales, se ha revisado recientemente y analizado en varios estudios que muestra que numerosos productos farmacéuticos no son removidos en plantas tratadoras de aguas residuales ya que no se hicieron con el fin de eliminar este tipo de contaminantes, removiendo solo macrocontaminantes debido a que los contaminantes emergentes están presentes a concentraciones muy bajas (en el rango de 10^{-3} - 10^{-6} mg L⁻¹), que es mucho más pequeño que las concentraciones de los macrocontaminantes y son por consiguiente no detectables en aguas superficiales (ríos, lagos y mares) en un rango de ng L⁻¹ hasta g L⁻¹ (Gómez et al., 2006). Los sistemas de tratamiento de aguas residuales más utilizados son los sistemas primarios como los aerobios y anaerobios. Estos consisten principalmente en lagunas que pueden ser con aireación (aerobias) o cerradas (anaerobias). Sin embargo estos no degradan los contaminantes emergentes como los antibióticos, ya que estos son altamente polares y la alta toxicidad de muchos contaminantes emergentes impide la implementación de estos procesos en los efluentes, ya que son recalcitrantes y tóxicos para los microorganismos (Homem y Santos, 2011).

Desde un punto de vista cuantitativo, los hospitales consumen de 400 a 1,200 litros de agua por día por cama. Estos efluentes, son sin duda, uno de los efluentes mayormente cargados de fármacos no sujeta a estrictas normas de tratamiento (Boillot et al., 2008). La mayoría de

los trabajos hasta la fecha, que consideran efluentes hospitalarios tiene centrada su atención en los antibióticos, pero se ha puesto de manifiesto que los hospitales pueden ser una fuente importante de algunas otras clases de productos farmacéuticos para el medio ambiente (Langford y Thomas, 2009).

1.1.3.1. Antibióticos

Los antibióticos se definen como compuestos químicos que erradican o inhiben el crecimiento de microorganismos. La mayoría de estas sustancias tienen un origen microbiano, pero pueden ser también semi-sintético o totalmente sintético. Los antibióticos se pueden dividir en varias clases, de acuerdo con diferentes criterios: espectro, mecanismo de acción o la estructura química (Homem y Santos, 2011). Los antibióticos se componen en gran parte de estructuras complejas, comprendidas por componentes cíclicos, anillos de benceno, unidades de piperazina, hexahidropirimidinas, así como sulfonamidas, quinolonas y grupos de morfolina. Estos compuestos tienen propiedades metaestables y metabolitos activados, conjugados y formas hidroxiladas quedan activos después del procesamiento por seres humanos y animales (Manzetti y Ghisi, 2014).

Como un grupo de medicamentos potentes en la curación de enfermedades infecciosas, los antibióticos se han utilizado en todo el mundo por los seres humanos y los animales. Sin embargo, en los últimos años, los antibióticos también han sido considerados como contaminantes ambientales emergentes en la categoría de productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCP por sus siglas en inglés). Los antibióticos son considerados como contaminantes "pseudo-persistentes" debido a su continua introducción en el entorno de la naturaleza (Zhang et al., 2013). Los antibióticos pueden estar presentes en niveles que no sólo podrían alterar la ecología del medio ambiente sino también generar un mayor número de cepas multiresistentes a antimicrobianos. Muchos fármacos también están diseñados para ser persistentes, de modo que pueden retener su estructura química el tiempo suficiente para hacer su trabajo terapéutico (Diab et al., 2008).

Los antibióticos son probablemente la familia de drogas más exitosa desarrollada hasta ahora para mejorar la salud humana. Además de esta aplicación fundamental, han sido utilizados para la prevención y tratamiento de infecciones en animales y plantas. Según la

Organización Mundial de la Salud, la creciente aparición de resistencia a los antibióticos en patógenos humanos es una preocupación especial, no solo para el tratamiento de enfermedades infecciosas, sino también para otras patologías en las que es necesaria la profilaxis con antibióticos para evitar infecciones asociadas. La principal preocupación por la liberación de los antibióticos en el medio ambiente se relaciona con el desarrollo de genes y bacterias resistentes a antibióticos que reducen el potencial terapéutico contra patógenos humanos y animales (Martinez, 2009). Los productos farmacéuticos están diseñados para ejercer una acción específica dentro de una misma especie; sin embargo, una vez excretados y liberados en el medio ambiente, ellos pueden permanecer bioactivos y podrían también pasar a ser un riesgo toxicológico para organismos no objetivo, alterando así la dinámica del ecosistema (Al Aukidy et al., 2012).

Investigaciones recientes, demuestran la transferencia de genes resistentes a los antibióticos en bacterias encontradas en plantas tratadoras de aguas residuales, sin embargo, sigue siendo una tarea difícil que debe ser estudiada (Rizzo et al., 2013). Las bacterias pueden desarrollar resistencia a los antibióticos a través de varios mecanismos, incluyendo alteración al sitio blanco de acción, cambios en la permeabilidad celular y flujo de salida, y la transferencia horizontal de genes de resistencia (Rodríguez-Rojas et al., 2013). Entre los antibióticos más utilizados están: La amoxicilina en seres humanos, que es de amplio espectro (actúa en contra de una gran diversidad de microorganismos) y es muy utilizada tanto de manera intrahospitalaria como extra hospitalaria (Dimitrakopoulou et al., 2012; Ay y Kargi, 2010). La estreptomycinina que se usa ampliamente en veterinaria para el tratamiento de enfermedades en ganado, cerdos, ovejas, caballos, etc. (Vragović et al., 2011).

1.1.3.2. Amoxicilina

La amoxicilina (AMX) es un antibiótico β -lactámico semisintético, que es considerado como uno de los antibióticos más importantes usados en el tratamiento de infecciones en humanos y animales causadas por bacterias Gram-positivas, así como algunas Gram-negativas (Figura 3). También es ampliamente usado en la práctica veterinaria como promotor del crecimiento (Shaykhi y Zinatizadeh, 2014). La alta prescripción y el hecho de que la AMX tiene una baja tasa metabólica en los seres humanos y animales, lleva a que altas tasas de excreción (de 80 a 90 %) de AMX integra, así es como llega a las aguas

residuales domésticas y hospitalarias (García-Reiriz et al., 2007). Las plantas tratadoras de aguas residuales no se diseñaron para eliminar este tipo de contaminantes, debido al hecho de que sus concentraciones están en el rango de 10^{-3} - 10^{-6} mg L⁻¹, que es mucho más pequeño que las concentraciones de los macrocontaminantes, y se han detectado niveles de $\mu\text{g L}^{-1}$ en muestras ambientales, efluentes tratados y agua superficial (Dimitrakopoulou et al., 2012). Otras fuentes de contaminación por antibióticos resultan de la cría de animales como ganado y cultivo de peces, donde los efluentes son tratados con altas concentraciones de AMX (Pereira et al., 2014).

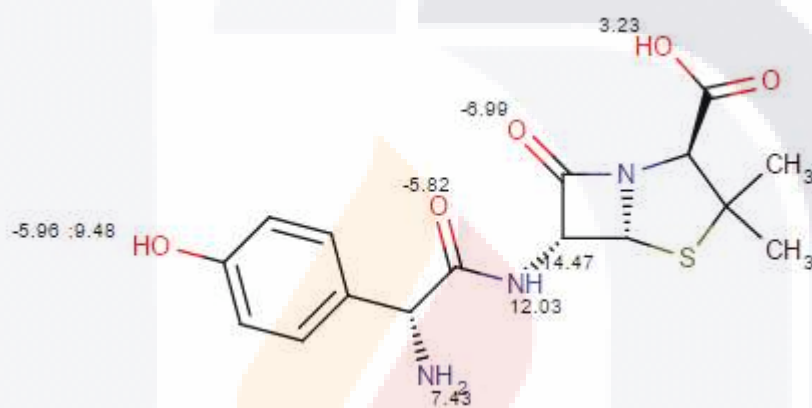


Figura 3 Estructura de la amoxicilina con sus valores de pK_a

1.1.3.3. Estreptomomicina

La estreptomomicina (STR) es un antibiótico aminoglucósido usado en medicina humana y veterinaria, para tratar infecciones causadas por bacterias Gram-negativas (Granja et al., 2009)(Figura 4). La STR es un antibiótico inicialmente estudiado por Schaltz y colaboradores en 1943, la cual fue aislada del hongo *Streptomyces griseus* (Frugeri et al., 2014). El uso incorrecto y descontrolado de este antibiótico, podría ser resultado de la presencia de éste en alimentos y medio ambiente, lo cual es causa de serios efectos en humanos, incluyendo nefrotoxicidad y ototoxicidad. Muchos antibióticos usados en animales, incluyendo la STR, son pobremente absorbidos y metabolizados por el animal, siendo excretados en orina hasta en un 90 % y en heces hasta un 75 %. Estos antibióticos

pueden ser diseminados en el medio ambiente por acciones humanas y agrícolas, incluyendo excreción, la automedicación, desechos médicos, la descarga de aguas residuales, fugas de los sistemas sépticos y almacenamientos de residuos agrícolas. Otras vías de difusión son a través de la aplicación al suelo de los desechos humanos y agrícolas, y escorrentía (Sarmah et al., 2006). Los efectos tóxicos dependen de la dosis, duración de la exposición, vía de administración y las características del organismo expuesto, sin embargo, no es el único problema, los antibióticos al estar en el medio ambiente pueden inducir resistencia bacteriana, lo que representa problemas para la salud pública (Chem et al., 2015).

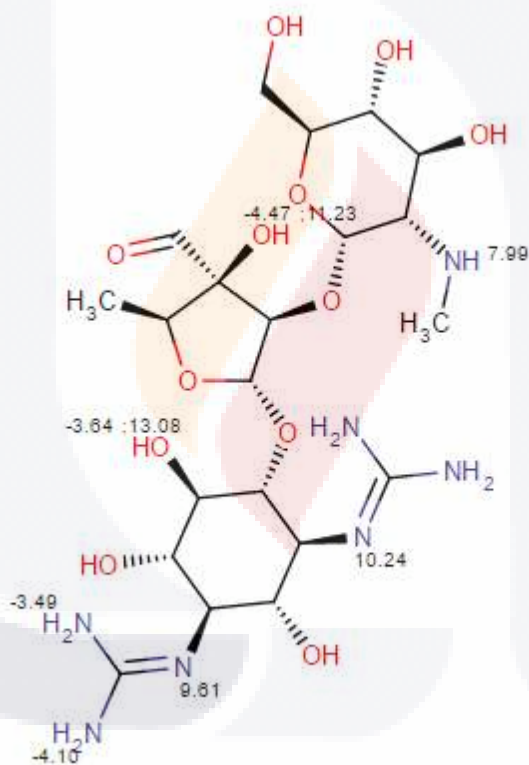


Figura 4 Estructura de la estreptomina con sus valores de pK_a

1.1.4. Tratamiento de aguas residuales

El tratamiento de aguas residuales se basa en diversos mecanismos, procesos biológicos (como el uso de microorganismos, hongos y algas), físicos y químicos. De hecho, esta es una combinación de muchas operaciones como filtración, floculación, esterilización

química o la oxidación de los contaminantes orgánicos (Robert y Malato, 2002). Los tratamientos de aguas residuales se clasifican en primarios, secundarios y terciarios. Entre los procesos primarios están el cribado o mallas de barreras, flotación o eliminación de grasas y sedimentación. Entre los secundarios encontramos sistemas de percolación, tratamientos anaerobios, lodos activados, incluso puede haber combinación con los primarios. Y los tratamientos terciarios, los procesos avanzados de oxidación (PAOs) (Suarez et al., 2009; Oller et al., 2011; Homem y Santos, 2011). La práctica común de co-tratamiento de aguas residuales en las plantas tratadoras de aguas en hospitales y plantas municipales no se considera una adecuada solución, ya que se basa en dilución de los diferentes vertidos y no proporciona una segregación/separación de los contaminantes, y en particular de los contaminantes y las sustancias tóxicas de la fase líquida que se descarga a continuación en el ambiente.

Las dificultades en la eliminación de microcontaminantes, especialmente productos farmacéuticos de las aguas. Además las plantas tratadoras de aguas residuales municipales se construyeron con el objetivo principal de eliminar el carbono, el nitrógeno y los compuestos fosforados, contaminantes que llegan regularmente a las plantas tratadoras en concentraciones de mg L^{-1} y en por lo menos 106 NMP/100 mL de colonias bacterianas (Verlicchi et al., 2010).

En el estado de Aguascalientes existen 131 sitios con sistema de tratamiento de aguas residuales, las cuales llevan a cabo solo procesos primarios y secundarios, por lo cual no es eficiente para la eliminación de microcontaminantes del agua, como los antibióticos. En la tabla 1 se concentraron los datos de las plantas tratadoras de aguas residuales, que operan en el estado de Aguascalientes. Dichas plantas se agruparon por municipio y se indicó los principales procesos de tratamiento de agua que llevan a cabo, así como también el destino final de esas aguas tratadas.

Tabla 1 Concentración de datos de sistemas de tratamiento de aguas residuales en Aguascalientes.

Municipio	No. de plantas	Procesos	Cuerpo receptor o re-uso
Aguascalientes	44	Lagunas de estabilización, Lodos activados, fosas sépticas y procesos anaerobios	Río San Pedro, Presas el cedazo, los gringos y parque México. Riego de Áreas verdes
Asientos	12	Lagunas de estabilización, lodos activados, fosas sépticas, humedales y procesos anaerobios	Arroyos: Chicalote, el Ranchito, Hondo y Piedras Negras. Riego Agrícola, Río Chicalote, Bordo. Parcela. Río. Infiltración.
Calvillo	12	Lagunas de estabilización, lodos activados principalmente y procesos anaerobios	Arroyos: las Moras, Temazcal, Sauz, Santos, las Cuevas, Ojo caliente, el Salitre y Cerro Blanco. Río Calvillo. Riego agrícola.
Cosío	3	Lodos activados y lagunas de estabilización.	Arroyos sin nombre. Áreas verdes. Construcción.
El Llano	9	Lagunas de estabilización, lodos activados, fosas sépticas y procesos anaerobios	Arroyo Sandoval, Arroyo San Francisco, Abastecimientos y construcción, Tanque el novillo, Tanque el Salvador, Lagunas y Arroyos sin nombre
Jesús María	10	Lagunas de estabilización, lodos activados, fosas sépticas y procesos anaerobios	Arroyo Sandoval, Arroyo San Francisco, Abastecimientos y construcción, Tanque el novillo, Tanque el Salvador, Lagunas y Arroyos sin nombre
Pabellón de Arteaga	3	Lagunas de estabilización, lodos activados principalmente y procesos anaerobios	Río San Pedro. Riego Agrícola. Áreas verdes (ciudad).
Rincón de Romos	11	Lagunas de estabilización, lodos activados principalmente y procesos anaerobios	Río San Pedro. Riego Agrícola. Áreas verdes (ciudad).
San Francisco de los Romo	4	Lagunas de estabilización y fosas sépticas	Río San Pedro. Riego agrícola. Infiltración al suelo. Río Pabellón.
San José de Gracia	7	Lodos activados, lagunas de estabilización, fosas sépticas y humedales	Arroyo prieto. Riego Agrícola. Presa Calles.
Tepezalá	17	Lagunas de estabilización, lodos activados principalmente y Fosas sépticas	Río San Pedro, Arroyos Tepezalá, caldera y Capulín.
Total	132		

Se ha propuesto que la única opción viable para aguas residuales biológicamente persistentes, es el uso de tecnologías avanzadas basadas en la oxidación química, como los procesos avanzados de oxidación (PAOs), ampliamente reconocidos como tratamientos altamente eficaces para aguas residuales recalcitrantes. Estos procesos degradan los contaminantes orgánicos mediante la formación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), que reaccionan con los compuestos recalcitrantes (Oller et al., 2011).

Tienen gran similitud debido a la participación de $\bullet\text{OH}$ en la mayoría de los mecanismos que son operativos durante la reacción. Los radicales hidroxilos son extremadamente inestables, reactivos y de alto poder oxidante. Dado que las reacciones entre los radicales hidroxilo y especies orgánicas son extremadamente rápidas y no específicas, estas reacciones son casi siempre controladas por la transferencia de masa del radical hidroxilo a las especies orgánicas o producción de $\bullet\text{OH}$. La cinética parece ser de primer orden con respecto a la concentración de $\bullet\text{OH}$ y para el contaminante (N. Mahamuni y Adewuyi, 2010). Las constantes cinéticas están en el rango de 10^8 – 10^{10} M s^{-1} , mientras que la concentración de radicales, siempre en equilibrio, en este proceso se encuentra entre 10^{-12} y 10^{-10} M. Teniendo en cuenta que el radical hidroxilo es una especie inestable y reactiva, se debe generar de forma continua "*in situ*" a través de reacciones químicas, fotoquímicas o sonoquímicas. Algunos de los procesos y de las reacciones químicas involucradas en la obtención de radicales hidroxilo se encuentran enumeradas en la tabla 2 (Mahamuni y Adewuyi, 2010).

Entre los PAOs están Fenton, oxidación supercrítica, radiación UV, fotocátalisis heterogénea, ultrasonido y combinación de H_2O_2 , O_3 y UV (Ziylan y Ince, 2011). Claramente, los PAOs se pueden utilizar de manera eficiente para el tratamiento de efluentes de aguas residuales domésticas, sin embargo, sólo unos pocos estudios han evaluado su potencial para el tratamiento de aguas residuales directamente de la industria farmacéutica (Lester et al., 2013). Alaton y colaboradores (2004) encontraron que el ozono y ozono/ H_2O_2 degradan penicilina en aguas residuales, con una eficiencia de remoción de DQO de 84 % y 79 % respectivamente, y un aumento significativo en la biodegradabilidad de aguas residuales (calculado como la relación DQO/DBO₅). A continuación, se describen los PAOs de manera más amplia.

Tabla 2 Algunos PAOs y sus principales reacciones (Mahamuni and Adewuyi, 2010)

Proceso	Principales reacciones
O ₃	$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2$ $O_3 + HO_2^- \rightarrow HO_2^\cdot + O_3^-$
Us/O ₃	$O_3 +))) \rightarrow O_{2(g)} + O(^3P)_{(g)}$ $O(^3P)_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow 2^\cdot OH$
O ₃ /H ₂ O ₂	$H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 2OH^\cdot + 3O_2$
UV/O ₃	$O_3 + H_2O \xrightarrow{h\nu} 2OH^\cdot + O^2$
UV/H ₂ O ₂	$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2OH^\cdot$
Us/H ₂ O ₂ / CuO	$M + H_2O \rightarrow M^+ + OH^- + \cdot OH$ $H_2O + OH^- \rightarrow H_2 + HO_2$ $HO_2 \rightarrow H^+ + O_2^-$ $M^+ + O_2^- \rightarrow M + O_2$ $M + HO_2 \rightarrow M^+ + HO_2^-$
O ₃ /UV/H ₂ O ₂	$O_3 + H_2O_2 + H_2O \xrightarrow{h\nu} 4OH^\cdot + O_2$
Reactivo de Fenton	$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\cdot$
Us/Fenton	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\cdot$ $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^\cdot OOH^{2+}$ $Fe^\cdot OOH^{2+} +))) \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^\cdot$ $Fe^{2+} \text{ (aislado)} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\cdot$
Fotocatálisis heterogénea	$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+$ $TiO_2(h^+) + H_2O_{ad} \rightarrow TiO_2 + HO^\cdot_{ad} + H^+$ $TiO_2^-(h^+) + HO_{ad} \rightarrow TiO_2 + HO^\cdot_{ad}$ $TiO_2^-(h^+) + RX_{ad} \rightarrow TiO_2 + RX^\cdot_{ad}$
	<p>))) – Ultrasonido (Us)</p>

1.1.4.1. Radiación UV

La irradiación con luz ultravioleta (UV) es una tecnología empleada en la desinfección de agua potable y se ha ido implementando su uso en el tratamiento de aguas residuales. Esta tecnología además de desinfección puede usarse en la degradación de contaminantes orgánicos vía fotólisis directa. Para mejorar la acción de degradación con la luz UV, a menudo se utiliza peróxido de hidrógeno, que conduce a la formación de radicales hidroxilo (Frangos et al., 2016).

Los procesos UV carecen de aplicabilidad para la eliminación de fármacos en el sistema de tratamiento de aguas residuales por el excesivo costo de energía al utilizar lámparas de luz UV, lo que limita utilizar este método (Isarain-Chávez et al., 2011; Soon y Hameed, 2011). Sin embargo, recientemente muchos estudios sobre la eliminación de diversos contaminantes orgánicos, tales como N-nitrosodimetilamina, productos farmacéuticos e hidrocarburos, han sido tratados con UV, ya que el tratamiento con radiación UV no forma subproductos y ha sido conocido como un proceso eficaz para degradar materia orgánica cuando se combina con O_3 o H_2O_2 . A la fecha, la mayoría de los estudios sobre la degradación de fármacos con UV se han hecho para investigar la reactividad de los productos farmacéuticos con rayos UV y los radicales $\bullet OH$. Además, sólo unos pocos productos farmacéuticos tales como la carbamazepina y el diclofenaco. Han sido estudiados para su eliminación por procesos físico-químicos, y se ha usado agua enriquecida con fármacos seleccionados durante casi todos los estudios. Por lo tanto, la información disponible se limita a la eficacia de los procesos físico-químicos tales como los procesos basados en UV para la eliminación de productos farmacéuticos en aguas residuales (Kim et al., 2009).

1.1.4.2. Ozono

El ozono es una molécula de oxígeno triatómica altamente inestable (O_3) formado por la adición de un átomo de oxígeno al oxígeno molecular (O_2) que se puede generar fácilmente. Es uno de los oxidantes más potentes y tiene de ventaja de que no genera productos o residuos detectables en productos tratados, además puede generarse *in situ* (Agriopoulou et al., 2016). El uso de ozono para remover contaminantes presentes en agua

comenzó a desarrollarse desde 1970, y hasta la fecha es una eficiente técnica empleada para remover contaminantes emergentes, incluyendo productos farmacéuticos (Quero-Pastor et al., 2014). La desventaja de utilizar esta tecnología es que tiene vida activa muy corta y puede producir óxidos produciendo efectos corrosivos, además pueden afectar la salud de los seres humanos (Wang et al., 2016).

1.1.4.3. Ultrasonido

El ultrasonido se ha usado ampliamente como un proceso auxiliar con otras técnicas de tratamiento sobre todo electroquímicos, procesos de ozonización, fotólisis, fotocátalisis y Fenton. Sin embargo todos los estudios se han limitado a escala de laboratorio debido a la falta de equipos de ultrasonido a escala industrial. El equipo ultrasónico aún sufre el alto costo y la limitación de la disipación de potencia al reactor (Eren, 2012).

1.1.4.4. Proceso Fenton

Los tratamientos basados en el proceso Fenton consisten en el uso de H_2O_2 y $Fe(II)$ en medio ácido. Es uno de los procesos de oxidación avanzada mas efectivos usados para la degradación de los compuestos orgánicos recalcitrantes, sin embargo unas de las desventajas de este método son que la actividad máxima del proceso Fenton se realiza solo en medios muy ácidos y además se generan lodos, que luego requieren de un postratamiento. El reactivo de Fenton se utiliza para tratar microcontaminantes causados por los productos farmacéuticos residuales en aguas superficiales, así como en los efluentes industriales (Ay y Kargi, 2010). Algunos métodos indirectos de electro-oxidación basados en la electrogeneración de H_2O_2 como electro-Fenton y foto-Fenton han recibido una gran atención para la remediación de aguas residuales ácidas con contaminantes orgánicos recalcitrantes (Isarain-Chávez, et al., 2011). Aunque estas técnicas electroquímicas pueden reducir el tiempo de reacción, el costo de la disposición de los lodos férricos aun tiene elevados costos (Anotai, et al., 2006).

1.1.4.5. Fotocatálisis

La fotocatalisis es uno de los procesos de oxidación avanzada mas prometedores para la

destrucción de contaminantes en medio acuoso. La fotocatalisis puede ser homogénea o heterogénea (Yang, et al., 2008). Este método permite una completa mineralización de los contaminantes recalcitrantes orgánicos hasta CO_2 , H_2O y pequeñas cantidades de iones inorgánicos simples. La principal ventaja de este sistema es que los radicales hidroxilo pueden ser generados fotocatalíticamente, dependiendo del tratamiento, condiciones y requisitos (Czech y Rubinowska, 2013).

Aunque existen diversas definiciones para el término "fotocatálisis", con el fin de ahorrar espacio, "fotocatálisis" o "reacción fotocatalítica" se puede definir como una reacción química inducida por absorción de fotones por un material sólido, que no cambia durante la reacción. "Fotocatálisis" es el nombre conceptual para reacciones fotocatalíticas. Esto parece ser un procedimiento relativamente fácil. Sin embargo, a decir verdad, diversos problemas se han encontrado, al tratar de demostrar el fenómeno iniciador de la fotocatalisis (Ohtani, 2010).

La IUPAC define fotocatalisis como un cambio "en la tasa de una reacción química o su iniciación en la exposición a la radiación ultravioleta, visible o infrarroja en la presencia de una sustancia, el fotocatalizador que absorbe los rayos de luz es involucrado en la transformación química como parte de la reacción". En 1972, Fujishima y Honda descubrieron la posibilidad de descomponer el agua por medio de una celda fotoelectroquímica que consistía en un foto ánodo de TiO_2 y un contra electrodo de Platino (Fujishima et al., 2008). Este descubrimiento llevó a nuevas aplicaciones, como la purificación del aire (Lyu et al., 2014), la auto- limpieza de superficies (Munafò et al., 2014), la desinfección (Helali et al., 2013) y terapia anti-cáncer (Ninomiya et al., 2014). Una aplicación interesante de este descubrimiento es la purificación de agua. Ya que se ha demostrado la degradación de una variedad de compuestos orgánicos tales como colorantes, pesticidas, productos farmacéuticos, etc., que están contenidos en ella (Kanakaraju et al., 2013).

La fotocatalisis tiene variedad de aplicaciones en el campo ambiental: destrucción de contaminantes, purificación de aire, recuperación de metales y más recientemente como autolimpiador de vidrios y superficies (Yasmina et al., 2014).

1.1.4.5.1. Fotocatálisis Heterogénea

Se le llama fotocatálisis heterogénea (FH) por que el catalizador involucrado en la reacción de fotocatálisis es un sólido, no se transforma, ni forma parte de los productos secundarios, puede recuperarse y seguirse utilizando. El catalizador es el corazón del proceso fotocatalítico. La fotocatálisis se basa en la excitación del fotocatalizador con radiación de energía luminosa con al menos energía igual o mayor a la de la banda prohibida para que los electrones puedan pasar de la banda de valencia a la banda de conducción (Yasmina et al., 2014). La banda prohibida es la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción (Di Valentin y Pacchioni, 2013).

Un fotocatalizador ideal debe ser química y biológicamente inerte, fotoactivo, fotoestable, barato, no tóxico y debe ser excitado con luz visible o bien, UV cercano. A pesar de la existencia de diversos fotocatalizadores semiconductores (óxidos y sulfuros), tales como ZnO, ZnS, Fe₂O₃, CdS, CeO₂, WO₃, SnO₂ y TiO₂, se ha encontrado que ninguno de ellos cumple con todas las características de un fotocatalizador ideal. La elección del catalizador en los estudios fotocatalíticos para la degradación de los productos farmacéuticos es con frecuencia restringido a TiO₂, ya que reúne en su mayoría las características (previamente mencionadas) que el foto-catalizador debe tener, es biológica y químicamente inerte, resistente a la corrosión química y puede trabajar a temperatura y presión ambiente, sin la adición de especies químicas (Kanakaraju et al., 2013).

1.1.4.5.2. Dióxido de titanio (TiO₂)

El dióxido de titanio, existe en tres formas cristalinas, que son el rutilo, la anatasa y brookita (Markowska-Szczupak et al., 2011). El TiO₂ puro es fotocatalíticamente activo sólo en el rango UV (Sedneva et al., 2012). Este compuesto ha sido ampliamente utilizado en celdas solares, la producción solar de hidrógeno y en la degradación fotocatalítica de contaminantes, debido a su efecto fotovoltaico (la conversión de luz en electricidad) y alta actividad fotocatalítica (Pan et al., 2009). La fuente principal y la forma más estable del TiO₂ es rutilo. Los tres polimorfos pueden ser fácilmente sintetizados en el laboratorio y típicamente, la anatasa es meta estable. Además, la anatasa y brookita pueden ser transformados al rutilo que es termodinámicamente más estable mediante la calcinación a

temperaturas superiores a 600 °C (Sadeghzadeh Attar et al., 2008). En las tres formas de titanio (Ti^{+4}), los átomos son coordinados a seis átomos de oxígeno (O^{-2}), formando TiO_6 octaédrico. La anatasa se compone de una estructura tetragonal. En el rutilo se observa un arreglo tetragonal, y en la brookita ambos bordes y esquinas del Ti son compartidas con el O_2 para dar una estructura ortorrómbica. El TiO_2 es un semiconductor de tipo n, debido a deficiencia de oxígeno y mayormente portador de electrones. El ancho de banda prohibido para anatasa es de 3.2 eV, 3.0 eV para el rutilo, y 3.2 eV para la brookita (Pelaez et al., 2012).

Las propiedades fotocatalíticas de TiO_2 se derivan de la formación de los portadores de carga fotogenerados (huecos (h^+) y electrones (e^-)) que se producen durante la absorción de la luz ultravioleta (UV) correspondiente a la banda prohibida (Figura 5). Los huecos fotogenerados en la banda de valencia difunden a la superficie de TiO_2 y reaccionan con las moléculas de agua adsorbidas, formando radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$). Los huecos fotogenerados y los radicales hidroxilos, oxidan moléculas orgánicas cercanas a la superficie de TiO_2 . Mientras tanto, los electrones en la banda de conducción participan típicamente en los procesos de reducción, que generalmente reaccionan con el oxígeno molecular en el aire para producir aniones radicales superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$). La mayoría de los huecos son posteriormente consumidos por reacción directa con especies orgánicas adsorbidas o agua adsorbida, dando lugar a la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ como se describió anteriormente. Las moléculas de agua pueden dar lugar a la formación de nuevos grupos hidroxilo. Los grupos OH individualmente coordinados producidos por la irradiación de luz UV son termodinámicamente menos estables y tienen una alta energía superficial, lo que conduce a la formación de una superficie superhidrofílica (Nakata y Fujishima, 2012).

Se sabe que la actividad de las nanopartículas de TiO_2 es significativamente mayor que la de un material macrométrico, lo que se atribuye a un aumento en el área superficial activa (Pugachevskii, 2013). Una gran cantidad de investigación se ha llevado a cabo recientemente para optimizar el rendimiento de los fotocatalizadores de TiO_2 elevando el área superficial, a su vez la suspensión de las partículas finas limita la penetración de la luz

que conduce a una reducción de la eficiencia de la fotodegradación. Por lo tanto, hay una necesidad de inmovilizar el fotocatalizador sobre un soporte inerte, adecuado en una forma eficiente, lo que elimina la necesidad de filtración del catalizador. Del mismo modo, para elevar la actividad fotocatalítica del TiO_2 , es necesario tomar en cuenta tres parámetros: (a) las propiedades de absorción de luz del material; (b) la tasa de reducción y la oxidación de las moléculas por los huecos y electrones fotogenerados; (c) la tasa de recombinación electrón-hueco (Kumar y Bansal, 2012).

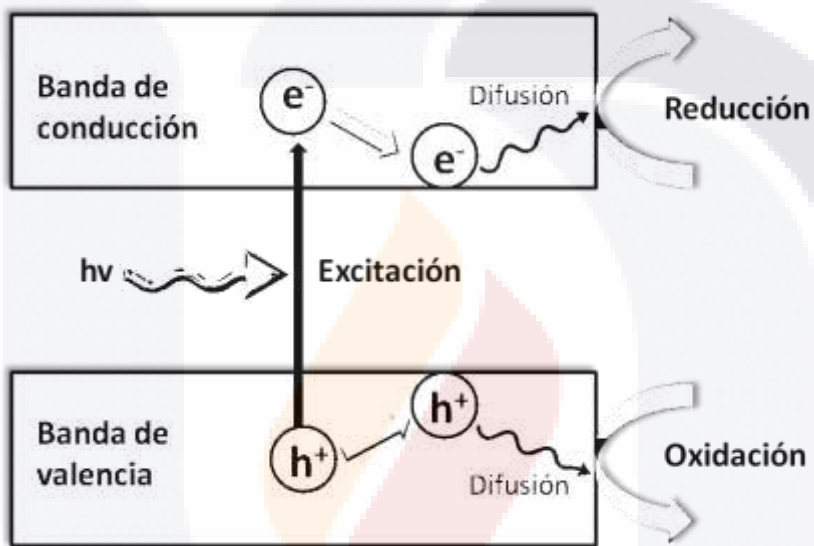


Figura 5 Representación esquemática de la formación de cargas fotogeneradas después de la absorción de luz ultravioleta (UV)

1.1.4.5.3. Dopaje

El principal inconveniente de usar partículas de TiO_2 en la FH es que exhibe actividad fotocatalítica sólo en la región ultravioleta (UV), es por ello que diferentes grupos de investigación han estudiado modificar el TiO_2 para mejorar la absorción de la radiación y de la actividad fotocatalítica bajo irradiación con luz visible. Varios métodos, tales como sensibilización con colorantes, dopaje con metales de transición y con no metales se han propuesto para modificar las propiedades electrónicas del TiO_2 (Jo y Kim, 2009).

Una característica de los metales de transición es que presentan por lo general dos o más estados de oxidación. Este rasgo permite la mejora de la actividad fotocatalítica de TiO_2

cuando esta dopado con metales de transición. Además, se ha demostrado que la incorporación de dichos elementos (en forma metálica o iónica) en TiO_2 conlleva a reducir el ancho de banda prohibida del material, haciéndose activo bajo luz visible. Por ejemplo, el hierro (Fe), debido a que tiene la capacidad de formar iones $\text{Fe}^{+4} / \text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}$ contribuye a inhibir la recombinación de los portadores fotogenerados (Teh y Mohamed, 2011). Además, este ion se integra fácilmente a la red del dióxido de titanio, debido a que el radio iónico del hierro III (0,69 Å) es similar al radio iónico de titanio (IV) (0,68 Å), es barato y de alta disponibilidad comercial (Vargas et al., 2012). El dopaje con un ion metálico retiene temporalmente los portadores fotogenerados por los dopantes e inhibe la recombinación durante la migración desde el interior del material hacia la superficie (Cong et al., 2007). En un estudio, se encontró que al dopar materiales con Fe^{+3} puede evitar la aglomeración de partículas, formando partículas nanocristalinas bien definidas con una gran superficie, debido a la alta hidrofiliidad de la superficie cuando se encuentra en solución acuosa. Esto genera un alto rendimiento fotocatalítico, debido a la mejora de la absorción de fotones y la adsorción de las moléculas contaminantes. La introducción de hierro en la estructura no sólo proporciona una menor tasa de recombinación electrón-hueco, sino también excitabilidad por luz visible (Ambrus et al., 2008).

El dopaje con no metales se ha considerado desde hace unos 10 años como una manera prometedora para cambiar las propiedades de foto-absorción del TiO_2 , bajo la luz solar con aplicaciones en la fotocatálisis y fotoelectroquímica ambiental (Di Valentin y Pacchioni, 2013). Para utilizar de manera más eficaz la energía solar, se ha dopado el TiO_2 con algunos no metales, para obtener fotocatalizadores activos ante la luz visible, a través del estrechamiento de la E_g . Recientemente se han sintetizado fotocatalizadores de TiO_2 dopados con no metales como el carbono, nitrógeno y azufre, que conducen a desplazamientos espectrales de la E_g hacia la región visible (Lee et al., 2013).

Se ha demostrado que el N- TiO_2 tiene un intervalo de energía de banda más estrecho y puede ser activado por la luz visible (Di Valentin et al., 2005). La inserción del N produce estados localizados justo por encima de la banda de valencia, por lo tanto, cuando el TiO_2 es dopado con N y se expone a la luz visible, los electrones son promovidos a estados localizados en la banda de conducción (Asiri et al., 2011). El N puede ser incorporado de

manera sustitucional e intersticial ocupando los sitios del oxígeno. La excitación de los estados de energía ocupados en la banda de conducción puede dar cuenta de la absorción óptica, desplazando el borde de energía más abajo hacia la región visible (Di Valentin et al., 2005). Pocos trabajos se han publicado sobre el co-dopaje con Fe y N para la degradación foto-oxidativa de contaminantes. Sin embargo, se presume que la cooperación del N y el ion Fe^{+3} conduce al estrechamiento de la banda prohibida y mejora en gran medida la actividad foto-catalítica en la región de la luz visible. El co-dopaje también puede promover la separación de los electrones y los huecos foto-generados y evitar la recombinación (Cong et al., 2007).

1.1.4.5.4. Métodos de síntesis de nanopartículas

La síntesis controlada de dióxido de titanio (TiO_2) ha sido ampliamente investigada en los últimos decenios, debido a su importancia generalizada en aplicaciones industriales, incluyendo la electrónica, optoelectrónica, celdas solares, agentes bactericidas y tecnologías de auto-limpieza. Hasta ahora, los esfuerzos de síntesis más controlables se han centrado en las nanopartículas monodispersas, nanohilos, nanovarillas, nanotubos, nanofibras, nanocintas, y nanoláminas (Lee et al., 2013). La síntesis química va más allá de la preparación de un determinado compuesto en la nanoescala, a una composición, estructura, tamaño y forma deseados, o incluso propiedades intencionadas y de una manera predicha (Djerdj et al., 2008). El uso de las nanopartículas de TiO_2 como catalizador en la FH se ha convertido en una tecnología muy prometedora para la remediación de contaminantes del ambiente, debido a un gran número de ventajas sobre los procesos convencionales. Muchos esfuerzos se han dedicado a la modificación de nanopartículas de TiO_2 en su morfología y su estructura a través de diversos métodos de síntesis, tales como el método de síntesis hidrotérmico, sol-gel, anodización, etc. Sin embargo, requieren largos tiempos de reacción y en algunos casos se obtienen bajos rendimientos. Por ello, es necesario emplear algunas técnicas alternativas para sintetizar nanoestructuras de TiO_2 . El calentamiento por microondas y los métodos de sonoquímica son dos posibles alternativas. En el método de calentamiento por microondas, la energía se entrega a los reactivos a través de las interacciones directas entre las moléculas y las ondas electromagnéticas, y este es un método ideal para la síntesis de nanoestructuras (Li et al., 2011). Debido a la alta eficiencia

en la entrega de energía y la posible activación de los reactivos por las ondas electromagnéticas, el método de microondas puede reducir significativamente el tiempo de reacción. En comparación con los sistemas convencionales, la síntesis por microondas requiere de corto tiempo para la reacción, y es capaz de producir partículas pequeñas con una distribución uniforme en el tamaño de partícula y de alta pureza (Shojaie y Loghmani, 2010).

El proceso sol-gel es probablemente el método más eficaz para la síntesis de partículas de tamaño homogéneo y nanométrico, ya que las reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores metálicos forman redes tridimensionales, lo que permite que se formen grupos hidroxilo (M-OH) y posteriormente se condensen puentes fuertes y rígidos de metal-oxo-metal (M-O-M). Las ventajas de este método es que es económico y muy simple de llevar a cabo la síntesis sin instrumentación sofisticada. Una de las desventajas es que es un proceso lento y tardado, en comparación con la síntesis en microondas que además produce partículas de tamaño uniforme (Sajjia et al., 2010).

1.1.4.5.5. Inmovilización de nanopartículas

El utilizar nanopartículas en polvo suspendidas tiene varios problemas: (i) la necesidad de etapas de separación o de filtración, (ii) es problemático en el uso de sistemas de flujo continuo y (iii) la agregación de partículas, especialmente a altas concentraciones. Para superar estos inconvenientes, las investigaciones se han orientado hacia la inmovilización del fotocatalizador en forma de una película delgada sobre un soporte inerte apropiado (vidrio, metal, plástico, entre otros). Sin embargo, el rendimiento global fotocatalítico de las películas delgadas disminuye en comparación con el uso del material en suspensión (Han et al., 2009; Serpone et al., 2010). Se han utilizado varios métodos para depositarlas, como: sol-gel, tratamiento térmico, electrodeposición, sol-spray, síntesis hidrotérmica, depósito químico y capa a capa (Rezayi y Entezari, 2015). Brevemente se describen algunos de los métodos más empleados:

- Método sol-gel. Es ampliamente usado por su costo relativamente bajo y aplicabilidad flexible para una amplia gama de tamaños y forma de sustratos. Este proceso implica la dispersión de partículas coloidales suspendidas en un líquido y se

emplea a la viscosidad requerida. Durante el calentamiento los grupos OH de la superficie del catalizador y el soporte, pueden reaccionar y perder una molécula de agua, creando puentes de oxígeno, aumentando la adherencia del catalizador al soporte. Las técnicas más empleadas son inmersión y centrifugación (Chou y Cao, 2003).

- Tratamiento térmico. Este método es muy común y conveniente para la manipulación de las propiedades físicas de un catalizador y para incrementar su actividad fotocatalítica. Para este método se utiliza el polvo directamente, sin precursores de síntesis como en el caso del método sol-gel (Shan et al., 2010).
- Depósito por vapor químico. Es un buen método para depósito en grandes áreas de superficie, independientemente de la forma del sustrato, puede aplicarse en un corto periodo de tiempo. Este proceso difiere en el tipo de precursor utilizado, el tipo de soporte, el grado de uniformidad de la película fina y las condiciones de reacción (Carp et al., 2004).
- Depósito electroforético. Este método permite la formación de una fina película o películas, de múltiples capas, de espesor controlado, lo que permite la formación de películas sobre sustratos de geometría compleja. En la oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos usando una celda fotoquímica, el electrodo de TiO_2 es inmovilizado y se coloca en el compartimento del ánodo y se coloca un circuito a un electrodo contador de alambre de cobre en el compartimento catódico. Luego, los dos compartimentos se separan por una fibra de vidrio de porosidad baja o una membrana de intercambio iónico (Shan et al., 2010).

1.1.4.5.6. Caracterización

Los métodos de análisis para la caracterización de las nanopartículas, está relacionada con la naturaleza física y química de éstas, como analitos sólidos. La información solicitada puede ser cuantitativa o cualitativa (incluyendo la identificación de las especies químicas). Se puede proporcionar información química (núcleo y composición del recubrimiento) y caracterización física (por ejemplo, tamaño, forma, agregación/aglomeración, etc.). Toda esta información radica en que estas propiedades químicas y físicas, están íntimamente ligadas a la aparición, destino y toxicidad de las nanopartículas (Laborda et al., 2015). Entre

los métodos más utilizados para la caracterización están la microscopía electrónica de barrido (por sus siglas en inglés SEM), difracción de rayos X (por sus siglas en inglés XRD), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (por sus siglas en inglés XPS), espectroscopia de reflectancia difusa (por sus siglas en inglés DRS) y microscopía de fuerza atómica (por sus siglas en inglés AFM)(Shan et al., 2010; Escobedo-Morales et al., 2007).

- Microscopia electrónica de barrido (SEM). Las imágenes de la microscopia electrónica de barrido son monocromáticas y son producidas por la diferencia de flujo de electrones. Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones, entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra. Estas señales son recogidas, resultando en una imagen que proporciona una herramienta de análisis informativo, proporcionando información morfológica como, forma, tamaño y composición simple de la muestra que se está analizando (Attari et al., 2016).
- Difracción de rayos X (DRX). Este análisis se utiliza para caracterizar la estructura cristalina y la cristalinidad de los materiales. Los rayos X son difractados por los electrones que rodean los átomos. El haz de rayos X emergente tras esta interacción, contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Se origina un patrón de difracción característico de cada material (Shan et al., 2010).
- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). – Los espectros XPS son obtenidos cuando una muestra es irradiada por rayos X (habitualmente el ánodo puede ser de Al o Mg) al tiempo que se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material analizado. Es el método de caracterización más usado hoy en día. Este análisis puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. También se puede obtener información detallada de la química, organización y morfología de la superficie analizada, así como especiación y estados de oxidación (Sublemontier et al., 2014).

- TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS
- Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS). La espectroscopia UV-visible de reflectancia difusa, se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando esta interacciona con la materia en el rango de longitudes de onda entre 190 nm y 800 nm. La reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra. El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100 % de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado. La importancia del uso de esta técnica, es que a partir de la obtención de los espectros UV-visible se puede estimar el valor del ancho de banda prohibido de un sólido semiconductor usando la siguiente ecuación:

$$\alpha_b = \frac{B[h\nu - E_g]^n}{h\nu}$$

Donde α_b : Coeficiente de absorción, $h\nu$: Energía absorbida, B: constante de absorción, E_g : Energía de ancho de banda prohibida, n: $1/2$ (transición directa) o 2 (transición indirecta) (Gómez-Cerezo et al. 2013).

- Microscopía de fuerza atómica. La microscopía de fuerza atómica (por su acrónimo en inglés, AFM) usa una punta o sonda muy fina acoplada a una palanca flexible que va monitoreado su movimiento por un rayo láser que se refleja desde el final del cantiléver sobre un fotodiodo de división, y el sensor va registrando los cambios de altura y la traducción de esta fuerza inducida por reflexión de cantiléver en una fotocorriente. Esta fotocorriente a su vez se convierte en una señal de error que se utiliza para regular la distancia entre la punta y la superficie de la muestra. El escaneo de la muestra así resulta en una imagen tridimensional de la topología de la superficie y también proporciona información sobre las propiedades nanomecánicas de la muestra (Eifert y Kranz, 2014).

2. JUSTIFICACIÓN

Ante la preocupación por el aumento de resistencia de los microorganismos hacia los antibióticos, se han estado buscando las fuentes de contaminación por antibióticos que pudiesen estar contribuyendo a este fenómeno. Dejando de lado la automedicación, otra fuente de contaminación podría ser la presencia de antimicrobianos y fármacos en el ambiente. Existen diversos mecanismos mediante los cuales, estos compuestos pueden estar en contacto con los seres vivos, como: efluentes acuosos hospitalarios, inadecuada disposición de residuos farmacéuticos en descargas municipales, etc. Por lo cual los efluentes acuosos provenientes de hospitales han despertado un gran interés. Estos tienen efectos adversos en la salud y el ambiente, ya que el contenido de los diferentes fármacos en estos efluentes es perjudicial. Dentro de nuestro equipo de investigación, existe particular interés por el estudio de los antibióticos en el medio ambiente.

La presencia de estos compuestos químicos provenientes de los efluentes hospitalarios, al estar expuestos en el ambiente, los microorganismos pueden adquirir cierta resistencia. Es de vital importancia evitar que esta problemática aumente, afectando de manera significativa el sector salud. Evitar estos procesos, que implican tanto el incremento en el consumo de medicamentos (antibióticos) como el riesgo de que los microorganismos muten más rápido que el avance de los antibióticos. Es por ello que las investigaciones actuales se centran en desarrollar tecnologías capaces de degradar los antibióticos persistentes en estos efluentes. En esta investigación se busca obtener nanomateriales capaces de ser activos bajo luz visible, para ser utilizados en procesos de oxidación avanzada como la fotocatalisis heterogénea, con el objetivo de degradar antibióticos en solución acuosa. Ya que las tecnologías actuales no son capaces de eliminar completamente estos compuestos, se optó por elegir tecnologías innovadoras como los procesos de oxidación avanzada que están resultando una buena alternativa por sus bajos costos y por aprovechar la luz visible, además de haber demostrado ser eficaz en la degradación de compuestos químicos recalcitrantes.

Siendo el TiO_2 dopado con Fe y N un material prometedor para aprovechar la energía de la luz visible para eliminar los contaminantes ambientales y antibióticos específicamente en el agua mediante los procesos de fotocatalisis heterogénea.

Por otra parte, se buscó dopar con nitrógeno y hierro al TiO_2 , con la finalidad de cambiar su índice de refracción y conductividad eléctrica, para que sea capaz de adsorber mayor cantidad de luz y conducirla, así como reducir su ancho de banda prohibida, para hacerlo foto catalíticamente activo bajo luz visible. Se eligió el hierro por su capacidad para formar iones, por ser un elemento abundante, de precio accesible y la gran afinidad hacia el TiO_2 , al igual con un no metal como el nitrógeno ya que se adapta fácilmente a la red iónica del TiO_2 debido a un radio iónico muy similar al oxígeno, esperando aumentar la actividad fotocatalítica. Lo anterior con la finalidad de obtener un nanomaterial de bajo costo, y con alta actividad fotocatalítica, capaz de actuar en el rango de luz visible, en solución acuosa.

Teniendo como objetivo que los avances de estos procesos reduzcan los riesgos a la salud y al medio ambiente, degradando antibióticos de la manera más adecuada y viable, que contribuyan a la disminución de la exposición a estos fármacos y por tanto evitando un problema mayor de resistencia a estos. Contribuyendo a disminuir costo en el tratamiento de aguas residuales y hacer más seguro el consumo de estos efluentes para su reutilización.

3. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad fotocatalítica de materiales nano-estructurados de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ en la degradación de antibióticos en solución acuosa.

3.1. Objetivos específicos.

- Sintetizar soluciones coloidales de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ empleando procesos sol-gel y radiación de microondas.
- Producir polvos nano-estructurados de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$
- Caracterizar polvos nano-estructurados de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ empleando técnicas espectroscópicas (UV-Vis, DRS), difracción de rayos X, fisisorción de N_2 y microscopía electrónica (SEM, XPS).
- Preparar y caracterizar materiales soportados de tipo $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$
- Evaluar actividad fotocatalítica de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ en la degradación de antibióticos.
- Optimizar variables (concentración de catalizador, pH, fuente de radiación) de reacción foto-catalítica de degradación de antibióticos.
- Evaluar eficiencia de degradación empleando técnicas analíticas (COT y HPLC).

4. HIPÓTESIS

Al dopar el TiO_2 con Fe y N, se aumenta su actividad fotocatalítica en presencia de luz UV-visible, teniendo la capacidad de degradar antibióticos en solución acuosa.

5. METODOLOGÍA

5.1. Síntesis de catalizador de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ por el método sol-gel.

1. Se colocaron 20 mL de ácido acético glacial en un matraz Erlenmeyer de 250 mL y se le agregó 0.071 g de nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 - 9\text{H}_2\text{O}$) (0.5: 95 molar Fe/Ti). Se agitó hasta que se disolvió por completo (Solución A).
2. En 30 mL de agua desionizada se disolvió 0.9 g de goma arábica, se dejó en agitación a 60°C por 30 min. Una vez pasados los 30 minutos y fría la solución, se le agregaron 2.11 g de cloruro de amonio (NH_4Cl) (1:10 M N/ TiO_2) (solución B).
3. Posteriormente se agregó gota a gota 10 mL de isopropóxido de titanio IV ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) en agitación constante a la solución A.
4. La solución se puso en refrigeración unos minutos para enfriar.
5. Una vez fría la solución A se añadió gota a gota a la solución B.
6. Se dejó en agitación constante por 12 h a temperatura ambiente.
7. Después de la síntesis el sol-gel se colocó en una cápsula de porcelana y se puso a secar en una parrilla eléctrica.
8. Ya secos los polvos, se metieron a calcinar a 400°C por 4 h.
9. Luego se lavaron los polvos con una disolución de agua destilada y etanol, en una proporción de 2:1. Se centrifugó a 4500 rpm por 10 min., se decantó y repitió todo el proceso de lavado 3 veces.
10. Luego se secó en cápsula de porcelana a 100°C y se almacenó a temperatura ambiente.

5.2. Síntesis de catalizador de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ por el método de radiación de microondas.

1. En 10 mL de ácido acético glacial se disolvieron 0.0353 g (0.5: 95 M Fe/Ti) de nitrato de hierro (solución A).
2. En 15 mL de agua desionizada se disolvió 0.45 g de goma arábica, se dejó en agitación a 60°C por 30 min. Una vez pasados los 30 min y fría la solución, se le agregaron 0.1872 g (1:10 M N/ TiO_2) de cloruro de amonio y se reservó (solución B).

3. Se agregó gota a gota 5 mL de isopropóxido de titanio IV a la solución A, en constante agitación.
4. La solución B se agregó gota a gota a la solución A.
5. La solución se colocó en tubos para presión y se pasó el tubo al reactor de microondas bajo las siguientes condiciones: tiempo= 15 min., presión=300 psi, a 100 W y a 120 °C o 150° (para la obtención de muestras a dos diferentes temperaturas).
6. Después del calentamiento en microondas, la solución se pasó a secar en una parrilla de calentamiento a 100 °C hasta que se secaron los polvos.
7. Los polvos se calcinaron a 400 °C por 4 h.
8. Luego se lavaron los polvos con una disolución de agua destilada y etanol, en una proporción de 2:1. Se centrifugó a 4500 rpm por 10 min., se decantó y repitió todo el proceso de lavado 3 veces.
9. Luego se secó en cápsula de porcelana a 100° C y se almacenó a temperatura ambiente.

5.3. Caracterización de las nanopartículas por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica (SEM).

Se realizó la caracterización de los polvos nano-estructurados de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ por DRX en un difractómetro SIEMENS D-5000 modelo VPCEA40EL, y en microscopio electrónico SEM JEOL modelo JSM-671F, con espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS). El tamaño de partícula se calculó con la ecuación de Scherrer a partir de los patrones de

DRX de los materiales. La ecuación es:
$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Dónde: L es el tamaño promedio del cristal, K es el factor de forma del cristal y su valor es de 1.9, λ longitud de onda de los rayos X, β corrección de ancho a la mitad de la reflexión máxima de la DRX y θ es el ángulo de difracción.

5.4. Caracterización de las nanopartículas por espectrofotometría de reflectancia difusa (DRS).

Se determinó el ancho de banda prohibido (E_g) de los materiales sintetizados tanto por el método de sol-gel como por el método de radiación por microondas a partir del espectro obtenido en un espectrofotómetro UV-Vis (UV/Vis Evolution 300 Thermo Scientific con esferas de integración. Con los espectros UV-Vis obtenidos y la teoría de Kubelka-Munk se obtuvieron los valores de ancho de banda prohibido (E_g) usando la ecuación:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

donde R es la reflectancia y $F(R)$ es proporcional al coeficiente de extinción (α). El modelo básico de Kubelka-Munk asume la iluminación difusa de la capa de partículas. Una función Kubelka-Munk modificada se puede obtener multiplicando el $F(R)$ por $h\nu$, utilizando el coeficiente correspondiente (n) asociada a una transición electrónica de la siguiente manera: $(F(R) * h\nu)^n$, $n = 2$ para una transición permitida indirecta (trazada como $(h\nu)^{1/2}$ frente a E en eV).

5.5. Caracterización de las nanopartículas por fisisorción de N_2 .

Se determinó el área superficial de los materiales sintetizados a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K, usando el equipo Quantachrome Autosorb-1. El área superficial se calculó utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), y el diámetro medio de los poros se calculó usando el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH).

5.6. Caracterización por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Los espectros de las muestras se realizaron en un XPS PHI VersaProbe II usando una fuente monocromática de Al $K\alpha$, con una energía de rayos X de 1486.6 eV a una velocidad de exploración de 0.2 eV. El haz de tensión fue de 100 μ m, con una potencia de 25 W y 15 KV de rayos X. Los análisis de las muestras fueron procesados mediante el uso del software Multipak[®] v9.0.5.8.

5.7. Espectro de emisión de las lámparas.

Se determinó el espectro de emisión de la lámpara utilizada en los experimentos, utilizando un detector Ocean optic usb2000 y el software OOIbase. El cual analiza el espectro de la luz emitida, esta es separada por varios enrejados de difracción en los diferentes componentes espectrales.

5.8. Curva de calibración para estreptomicina en espectrofotómetro UV-Visible.

Para realizar la curva de calibración se partió de una solución de STR a una concentración de 30 mg L^{-1} , para la cual se pesaron 15 mg de STR, posteriormente se pasó a un matraz aforado de 500 mL y se aforó con agua destilada. A partir de esta solución patrón se hicieron diluciones, para obtener las soluciones estándar con concentraciones de STR de 2.5, 5, 10, 15, 20 y 25 mg L^{-1} . La solución inicial se preparó 12 h antes y se mantuvo en agitación constante por 1 h. Para su análisis se utilizó un espectrofotómetro UV-Visible (Thermo Scientific Helios Omega UV-Vis) y se midió la absorbancia a una longitud de onda de 230 nm.

5.9. Curva de calibración de amoxicilina para HPLC.

Para realizar la curva de calibración se partió de una solución de AMX a una concentración de 40 mg L^{-1} , para la cual se pesaron 40 mg de AMX, se colocó en un matraz aforado de 1 L y se mantuvo en agitación constante por 2 horas para su total dilución, posteriormente se aforó con agua desionizada. A partir de allí se hicieron diluciones, para obtener las soluciones estándar con una concentración de AMX de 2, 5, 10, 15, 20 y 30 mg L^{-1} . Para su análisis se utilizó un sistema de HPLC YL9100 YOUNG IN con un detector PDA y se midió a una longitud de onda de 230 nm. Se utilizó la columna en Phenomenex Luna fase reversa C_{18} (4.6 mm x 250 mm, $10 \mu\text{m}$) la fase móvil consistió en un buffer de fosfatos (pH 4.4; 0.05 M) el cual consistió en una disolución de metanol y fosfato monobásico de sodio dihidratado en una proporción de 60:40, v/v. El flujo de inyección fue de 1 mL min^{-1} . Se inyectó un volumen de 1 mL con una velocidad de fase móvil de 1 mL min^{-1} .

5.10. Evaluación de la degradación de amoxicilina mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC).

Se realizó degradación fotocatalítica de una solución de AMX de 30 mg L^{-1} con 1 g L^{-1} del catalizador $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_2\text{-xN}_x$ a tres diferentes valores de pH: 3.5, 7 y 9.5, tomando estos valores de pH de acuerdo al pK_a del antibiótico y estudiar su comportamiento a diferentes valores de la escala, tratando de abarcar ácidos y bases. Tomando una muestra de 2 mL previamente filtrada con un filtro Millex[®]-GS (Filtro de microporo $0.22 \mu\text{m}$) cada hora, durante cinco horas. Con un período de adsorción en oscuridad de 1 hora e irradiación con luz visible por 4 horas, se utilizaron dos fuentes de irradiación para su comparación: un reflector de luz blanca de 23 W y una lámpara común de 75 W. Se realizaron tres repeticiones correspondientes a cada ensayo. Estas muestras se analizaron por cromatografía de líquidos (HPLC) a una longitud de onda de 230 nm. El cálculo de la concentración se realizó en base a la ecuación de la recta proporcionada por la curva de calibración de AMX remanente.

5.11. Evaluación de la degradación de estreptomycin mediante espectrofotometría de UV-Visible.

Se realizó foto-degradación de una solución de STR de 30 mg L^{-1} con 1 g L^{-1} del catalizador $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_2\text{-xN}_x$ a tres diferentes valores de pH: 3.5, 7 y 8, tomando estos valores en referencia al pK_a del antibiótico. Tomando muestra inicial. Luego de un período de adsorción en oscuridad de 1 hora se tomó muestra cada hora por 4 horas bajo luz visible, se utilizaron dos fuentes de irradiación diferente: un reflector de luz blanca de 23 W y una lámpara común de 75 W, con tres repeticiones correspondientes a cada ensayo. Estas muestras se analizaron en espectrofotómetro Thermo Scientific Helios Omega UV-Visible a 210 nm. El cálculo de la concentración se realizó en base a la ecuación de la recta proporcionada por la curva de calibración de STR remanente.

5.12. Evaluación de la degradación de amoxicilina y estreptomicina mediante carbono orgánico total (COT).

Para el análisis se tomó una muestra de 15 mL previamente filtrada con un filtro Millex[®]-GS (Filtro de microporo 0.22 μm) y se determinó el COT en un analizador Shimadzu TOC-VCSH.

5.13. Determinación por demanda química de oxígeno (DQO)

Se realizó el análisis con viales reactivos de digestión para análisis de DQO bajo (Hach), se tomó una muestra de 2 mL y se colocó en digestor DRB200 (Hach) por 2 h, se enfriaron a temperatura ambiente y se midieron en espectrofotómetro UV/Vis (Hach) en el programa 430 LR COD.

5.14. Cinéticas de adsorción.

1. Se preparó una solución del antibiótico (AMX y STR) a la concentración utilizada (30 mg L⁻¹) y se pasaron 30 mL de la solución a un matraz.
2. Se agregó 30 mg del catalizador.
3. Se colocó la solución y el catalizador en un matraz, y se mantuvo en agitación constante por 5 h en oscuridad.
4. Se tomaron muestras cada hora previamente filtrada con un filtro Millex[®]-GS (Filtro de microporo 0.22 μm) y se analizaron en espectrofotómetro Thermo Scientific Helios Omega UV-Vis a diferentes longitudes de onda, dependiendo el antibiótico en cuestión (AMX 230 nm y STR 195 nm).

5.15. Inmovilización de nanopartículas de Fe⁺³-TiO_{2-x}N_x en perlitas de vidrio por impregnación.

A) Lavado de perlitas.

Primeramente, antes de recubrir las perlitas, se llevó a cabo un proceso de lavado. Se colocaron las perlitas (5-6 mm de diámetro) en un vaso de precipitado y se

agregó HCl (1%) hasta cubrirlos completamente y se llevó a baño ultrasónico (Branson 2510) por 10 min. Se decantó y repitió el proceso dos veces más, por último, se lavó con acetona, se decantó y se secaron en el horno de secado (Hinotek DHG-9035A). Se lavó con HCl para retirar cualquier resto de grasa o polvo que pudiese estar adherido a la superficie.

B) Recubrimiento de las perlitas por impregnación-centrifugación.

1. En una cápsula de porcelana se colocó una cantidad de perlita (peso inicial).
2. Se agregó el coloide de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ (preparado por el método sol-gel anteriormente mencionado) hasta recubrir la perlita.
3. Se dejó reposar 1h a temperatura ambiente y drenó el exceso.
4. Posteriormente las perlitas se colocaron en un tubo con colador y se centrifugaron a 252 g durante 2 min.
5. Las perlitas ya centrifugadas se secaron en horno a 100 °C durante 10 min.
6. Una vez secas se calcinaron a 350 °C por 4 h.
7. Se utilizó un colador para separar los residuos.
8. La perlita se enjuagó con agua destilada, se pasó a secar en el horno de secado a 120 °C por una hora, posteriormente y una vez frías se pesaron.
9. El proceso se repitió 6 veces y al final se pesó (peso final).

5.16. Inmovilización de nanopartículas de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ en láminas de vidrio por inmersión.

A) Lavado de láminas de vidrio

1. Se colocaron las láminas de vidrio en una caja Petri y se agregó acetona hasta cubrir el soporte.
2. Las laminillas se dejaron reposar 5 min.
3. Posteriormente se pasó a enjuagar con etanol y luego con agua destilada.
4. Se dejaron secar a temperatura ambiente.
5. Las laminillas eran nuevas y se lavaron con esta metodología para retirar impurezas o polvo adherido.

B) Recubrimiento del soporte por inmersión (dip-coating)

1. Se preparó cantidad suficiente de coloide de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ para recubrir toda la laminilla de vidrio.
2. Se colocó la laminilla en el dip-coater y se programó de la siguiente manera: Velocidad media, 1 ciclo, 15 segundos de inmersión.
3. Teniendo cuidado se retiró el exceso de la parte posterior de la laminilla y se calcinó a 350 °C por 4 h.

4. Las laminillas se enjuagaron con agua destilada y repitió el proceso 9 veces.

C) Caracterización por microscopia de fuerza atómica (AFM)

1. Las laminillas con las nanopartículas soportadas fueron analizadas en un microscopio de fuerza atómica Bruker Dimension Edge TM, la imagen se tomó en modo tapping, punta de silicio con una constante de fuerza de 26 N/m y el barrido se realizó a 0.2 micrometros por seg.

D) Evaluación fotocatalítica con AMX y STR.

1. Se colocaron 4 laminillas de vidrio con las nanopartículas soportadas en el fondo de un vaso de precipitado.
2. Se agregó la solución de AMX o STR (30 mg L^{-1}) hasta cubrir completamente las laminillas.
3. Se colocó una fuente de burbujeo para mantener la solución en constante movimiento.
4. Se irradió con luz visible por 5 h y se tomaron muestra inicial y final, para posteriormente ser analizadas por DQO o espectroscopia de UV-Vis, según fuera el caso.

6. RESULTADOS

6.1. Síntesis de las nanopartículas.

6.1.1. Síntesis de nanopartículas de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ por el método sol-gel.

Se realizó la síntesis del catalizador, y se logró producir polvos nano-estructurados de dióxido de titanio co-dopado con hierro y nitrógeno, con un rendimiento de 86.02 %. En la figura 6 se muestran imágenes del sol-gel obtenido de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$. En la figura 7 se muestran las nano-partículas sintetizadas como producto final, cuyas características son: textura fina, tamaño uniforme y de color amarillo paja, como resultado del dopaje.



Figura 6 Producto de la síntesis de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ mediante el proceso sol-gel.



Figura 7 Polvos de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ obtenidos de la síntesis, después de secar el material mediante el proceso sol-gel.

Se realizaron varias síntesis, las cuales luego se homogeneizaron para obtener el material con el cual se trabajó durante todos los experimentos.

6.1.2. Síntesis de nanopartículas de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ sintetizados por microondas bajo presión a 120 °C y 150 °C.

En la figura 8 a, se muestra el producto obtenido de la síntesis por microondas a 120 °C. Para obtener este catalizador se irradió la muestra por microondas durante 15 min. Posteriormente se realizaron síntesis aumentando el tiempo de radiación a 30 min, a la cual se le llamó microondas 2. En la figura 8 b, se observan los polvos obtenidos de la síntesis.

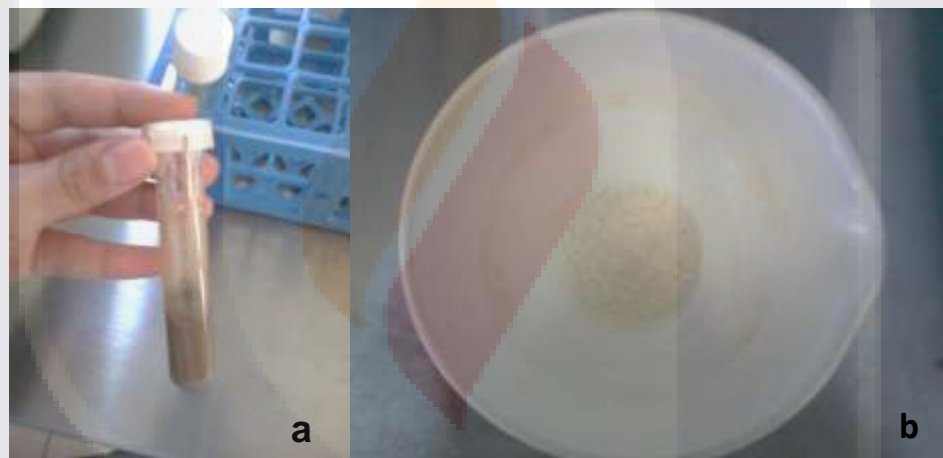


Figura 8 síntesis de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ por microondas a 120 °C. a) síntesis por microondas a 120 °C. b) polvos obtenidos de la síntesis.

En la figura 9 se muestra la síntesis por microondas a 150 °C. En el inciso a, se logra observar síntesis después de salir del reactor de microondas. Y en el inciso b, se muestran los polvos obtenidos después de secar el producto de la síntesis.



Figura 9 síntesis de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_2\text{-xNx}$ por microondas a $150\text{ }^\circ\text{C}$. a) solución sintetizada por microondas a $150\text{ }^\circ\text{C}$. b) polvos obtenidos de la síntesis.

Se logró la síntesis de las nanopartículas por el método de radiación de microondas en el cual se obtuvo un rendimiento del 82.80 %. Al igual que con las nanopartículas sintetizadas por el método sol-gel, también se realizaron varias síntesis, con el objetivo de obtener un lote con el que se trabajó durante todos los experimentos. También se sintetizó un lote de nano-partículas de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_2\text{-xNx}$ por el método de microondas bajo presión sin calcinar (Figura 10), con el objetivo de ver la variación en la actividad fotocatalítica. Las múltiples síntesis fueron homogenizadas para obtener el lote con el que se trabajó. Las nanopartículas obtenidas de la síntesis con microondas solo se lavaron y secaron, a diferencia de las anteriores.

De igual manera se sintetizaron nano-partículas de $\text{TiO}_2\text{-xNx}$ al 8 % y $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ 0.05 % que fueron los porcentajes usados para el dopaje del material co-dopado, la síntesis se realizó por ambos métodos de síntesis, sol-gel y radiación de microondas (Figura 11), con el objetivo de comparar la actividad fotocatalítica entre los materiales co-dopados y los dopados. En la tabla 3 se muestran los polvos que fueron sintetizados, así como el nombre que se les asignó, para facilitar su manejo en este documento.



Figura 10 Síntesis de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ por el método de microondas bajo presión.



Figura 11 síntesis de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ al 5 % y $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ al 8 %, sintetizados por el método de microondas bajo presión.

Tabla 3 Sistema de identificación de los catalizadores sintetizados.

Método de síntesis	Catalizador	Id.
Sol-gel	$\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$	TNF-SG
	$\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$	TF-SG
	$\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$	TN-SG
Microondas	$\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$	TNF-MW
	$\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$	TF-MW
	$\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$	TN-MW

6.2. Caracterización de las nanopartículas.

A continuación, se muestra la caracterización realizada para las partículas de TNF-SG y TNF-MW. La caracterización de las muestras TF-SG, TF-MW, TN-SG y TN-MW se presenta en los apéndices A, B, C y D, respectivamente.

6.2.1. Espectro de emisión de las lámparas.

Cabe mencionar que se utilizaron dos fuentes de luz (lámpara convencional OSRAM de luz blanca de 75 W y un reflector Westinghouse #37813 de 23 W) con el objetivo de comparar el efecto de la intensidad de la luz en la degradación de los antibióticos utilizados. Se determinó el espectro de emisión de las lámparas utilizadas en los experimentos, y se realizó fotocátalisis para determinar el porcentaje de degradación. En base a esto se pudo determinar que al utilizar el reflector de 23 W se obtuvo una mayor degradación, por lo cual se utilizó esta lámpara para llevar a cabo todos los experimentos realizados en este proyecto.

En la figura 12 y 13 pueden observarse los resultados de los espectros de emisión de las dos lámparas utilizadas. En los espectros obtenidos se puede observar que las emisiones de luz de ambas lámparas están dentro del rango visible.

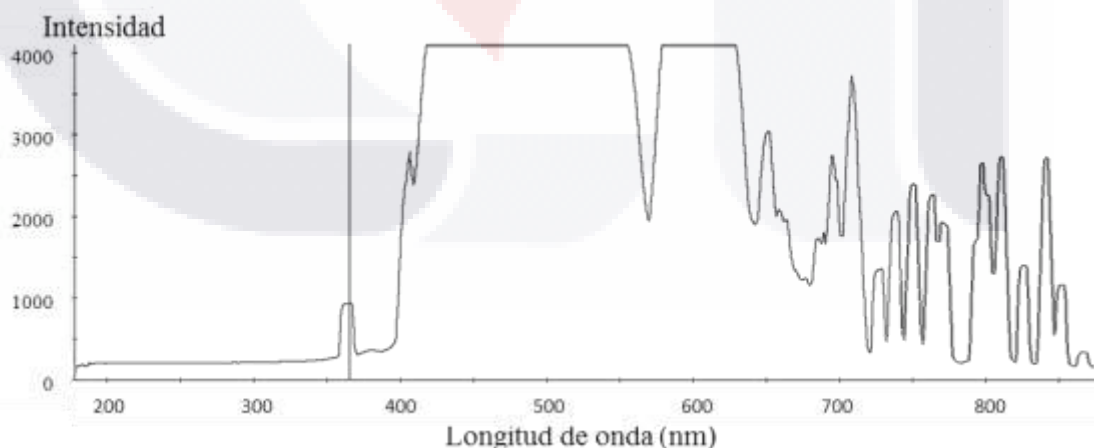


Figura 12 Espectro de emisión de reflector Westinghouse #37813 de 23 W.

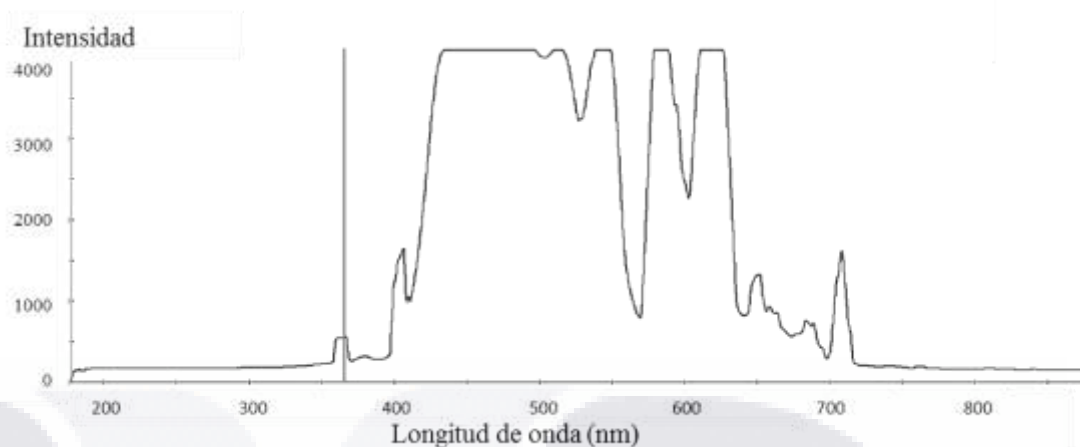


Figura 13 Espectro de emisión de lámpara OSRAM de 75 W.

6.2.2. Caracterización de nanopartículas por difracción de rayos X (DRX).

La DRX fue usada para verificar la fase cristalina de los catalizadores sintetizados tanto por el método sol-gel como radiación de microondas. En las figuras 14 y 15 se muestra el patrón de difracción de rayos X, los cuales muestran que la fase cristalina obtenida en todas las muestras es anatasa. Se observa el patrón característico, incluyendo el pico de difracción máxima característico de la formación de cristales en su forma anatasa a 2θ , ubicado entre los 24° y 27° , en las 2 muestras de los catalizadores sintetizados por los diferentes métodos. Los cristales fueron obtenidos a una temperatura de calcinación de 400°C . No se observan señales correspondientes a la fase rutilo. Así mismo con los resultados obtenidos por la DRX y empleando la ecuación de Scherrer, se calculó el tamaño de cristal, siendo de 7.72 nm para el TNF-SG y 7.09 nm para las nanopartículas de TNF-MW

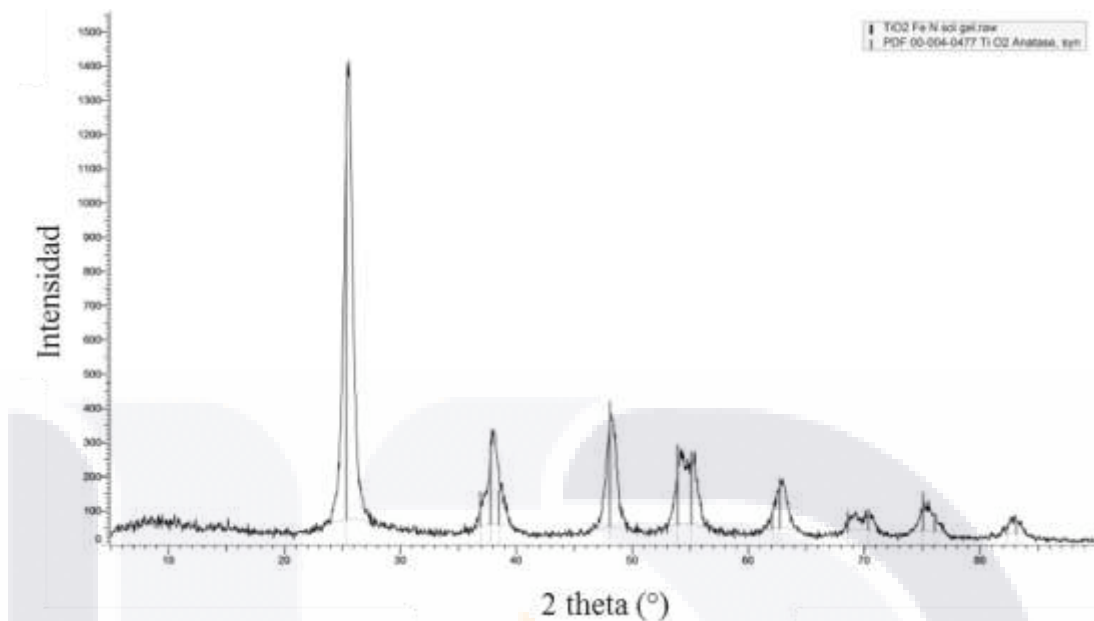


Figura 14 Patrón de DRX de nanopartículas de TNF-SG.

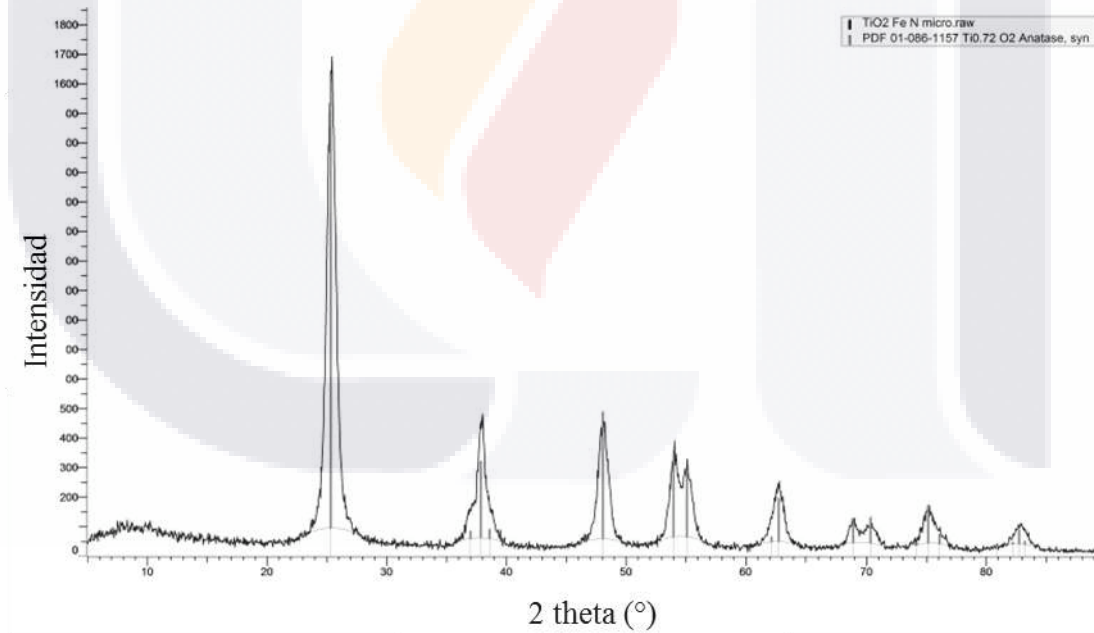


Figura 15 Patrón de DRX de nanopartículas de TNF-MW

6.2.3. Caracterización de las nanopartículas por microscopía de barrido electrónico (SEM) y espectrometría de dispersión de energía (EDS).

En la imagen obtenida por SEM se logró observar la morfología de los polvos obtenidos por síntesis sol-gel, en la cual se observan las nanopartículas con una distribución uniforme y forma irregular, además se confirmó el tamaño de partícula calculado con la ecuación de Scherrer (7.72 nm). En la figura 16 se puede observar a un aumento de 50,000 X en las partículas de TNF-SG formando aglomerados de 300 nm aproximadamente. En la figura 17 a un aumento de 100,000 X se pueden observar más claramente la formación de las partículas sintetizadas, de un tamaño uniforme de entre 7 y 8 nm.

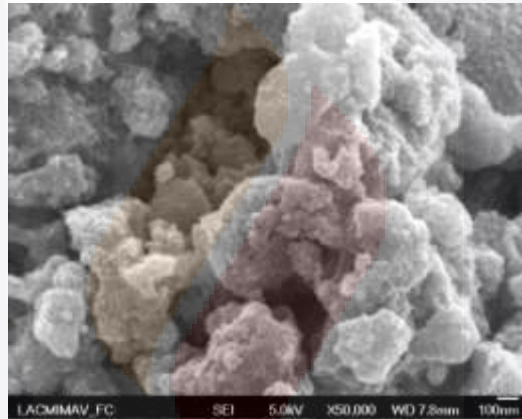


Figura 16 Micrografía de SEM, donde se observa la aglomeración de nanopartículas de TNF-SG a un aumento de 50,000 X.

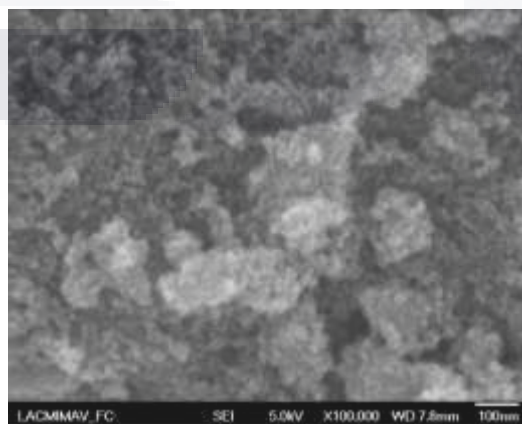


Figura 17 Micrografía de SEM, donde se observan las nanopartículas de TNF-SG a un aumento de 100,000 X.

El espectro de emisión EDS que indica la composición química de los polvos TNF-SG, se muestra en la figura 18 y los elementos de contenido se muestran en la tabla 4. En el cual se observa que su principal composición es titanio y oxígeno. Al igual se pudo observar carbono, el cual pudo haberlo obtenido de la goma arábica que se utilizó para la síntesis. No se detectaron los elementos Fe y N como se esperaba, por el bajo porcentaje incorporado, por lo cual se realizaron estudios de XPS para comprobar la incorporación de los dopantes al material.

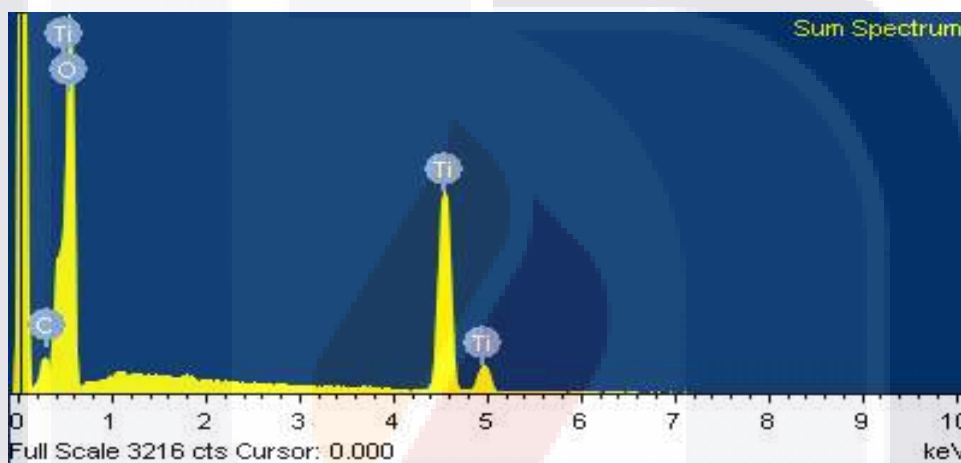


Figura 18 Espectro de EDS de las nanopartículas TNF-SG.

Tabla 4 Contenido elemental de EDS del material TNF-SG.

Elemento	Peso (%)	Contenido atómico (%)
C	6.55	11.07
O	58.36	74.05
Ti	35.09	14.87
Total	100.00	

Respecto a las nanopartículas de dióxido de titanio co-dopado con hierro y nitrógeno, sintetizado por medio de radiación con microondas, en la figura 19 se pueden observar a un

aumento de 20,000 X aglomeración de las partículas de TNF-MW. En la imagen mostrada en la figura 20 al hacer un aumento a 100,000 X se observan más claramente la formación de las partículas que están formando aglomerados, los cuales tienen una forma irregular y tamaño uniforme de 7 nm aproximadamente, el cual fue confirmado mediante el uso de la ecuación de Scherrer.

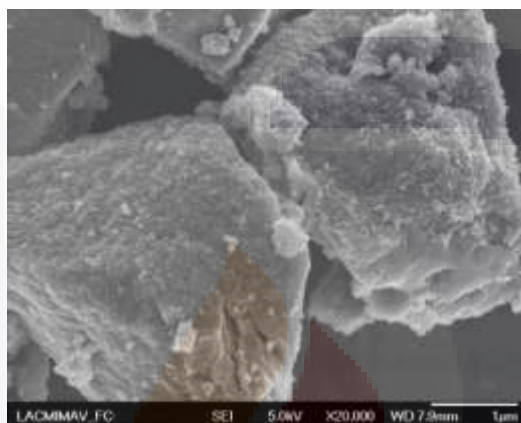


Figura 19 Aglomeración de nanopartículas de TNF-MW observadas a un aumento de 20,000 X.

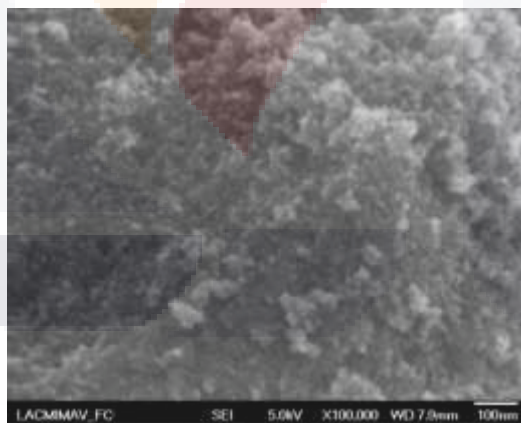


Figura 20 Nanopartículas de TNF-MW observadas a un aumento de 100,000 X.

El espectro de emisión EDS de composición química de los polvos sintetizados de TNF-MW, se muestra en la figura 21 y los elementos de contenido se muestran en la tabla 5. En el cual se observa que su principal composición es titanio y oxígeno. Adicionalmente se observan señales de carbono, el cual pudo haberlo obtenido de la goma arábiga que se

utilizó para la síntesis. También se aprecian señales de aluminio, las cuales corresponden al material del porta muestras. No se detectaron los elementos Fe y N como se esperaba, por el bajo porcentaje incorporado, ya que los límites de detección de este análisis es 1 %, por lo cual se realizaron estudios de XPS para comprobar la incorporación de los dopantes al material.

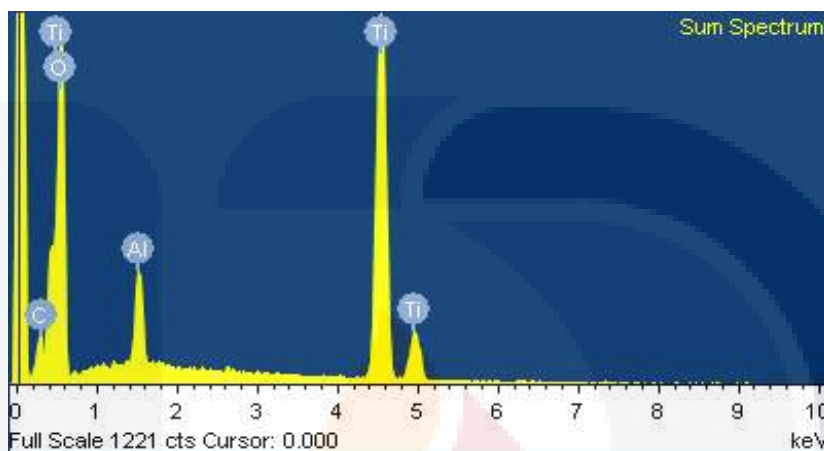


Figura 21 Espectro de EDS de las nanopartículas de TNF-MW.

Tabla 5 Contenido elemental de EDS del material TNF-MW.

Elemento	Peso (%)	Contenido atómico (%)
C	2.82	5.34
O	51.39	72.95
Ti	45.78	21.71
Total	100.00	

6.2.4. Caracterización de las nanopartículas por espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).

En la figura 22 se muestran los espectros UV-Vis de las muestras de TiO₂ co-dopado con Fe y N. Se puede observar claramente que el borde de la banda se desplaza hacia la región visible. El borde de la banda para la muestra del catalizador sintetizado por el método sol-gel aparece a aproximadamente 490 nm, mientras que el material sintetizado por

microondas muestra una intensidad de absorción más alta a una longitud de onda de 413 nm. Se utilizó la teoría de Kubelka-Munk para el análisis de los espectros de reflectancia difusa. En la tabla 6 se muestran los valores de energía de banda prohibida (E_g) obtenido a partir de los catalizadores sintetizados de TNF-SG y TNF-MW, los cuales se compararon con el dióxido de titanio comercial (P25). En esta tabla se observa que se logró reducir el ancho de banda prohibida en los catalizadores sintetizados por ambos métodos, siendo menor para el catalizador sintetizado por el método sol-gel obteniendo un ancho de banda prohibida de 3.00 eV con el catalizador sintetizado por el método de microondas y de 2.53 eV para el catalizador sintetizado por el método sol-gel. Al aumentar el tiempo de radiación en la síntesis por microondas (30 min) se logró obtener un catalizador el cual se nombró microondas 2, el cual presentó un ancho de banda menor al sintetizado previamente.

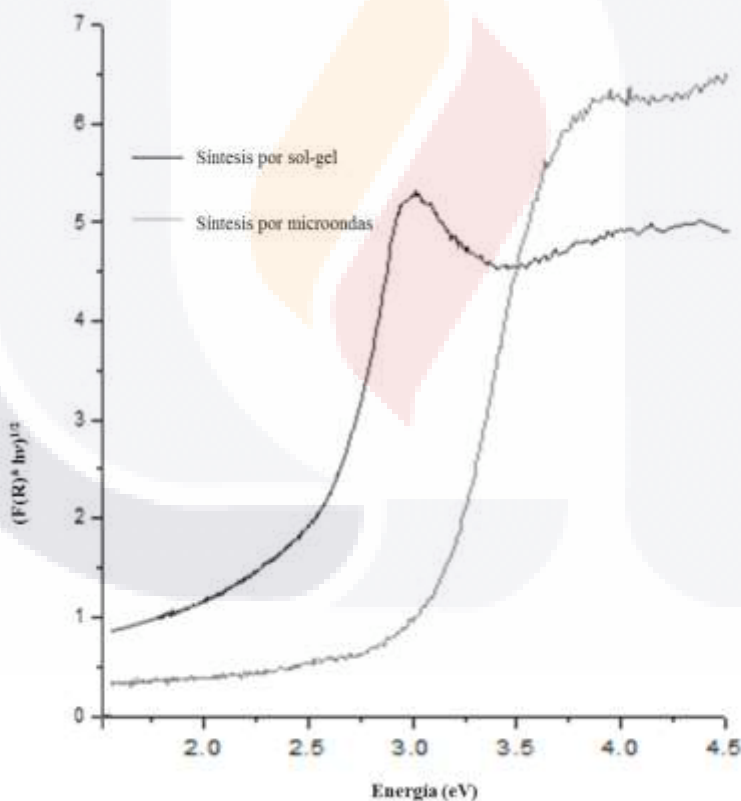


Figura 22 Espectro de reflectancia difusa de nano-partículas de TNF-SG Y TNF-MW.

Tabla 6 Energía de banda prohibida (E_g) determinada para el TNF-SG y TNF-MW.

Método de síntesis	Catalizador	E_g (eV)
Comercial	TiO ₂ (P25)	3.2
Sol-gel	Fe ⁺³ -TiO _{2-x} N _x	2.53
Microondas	Fe ⁺³ -TiO _{2-x} N _x	3.00
Microondas 2	Fe ⁺³ -TiO _{2-x} N _x	2.87

6.2.5. Caracterización por fisorción de N₂

Se determinó el área superficial de las nanopartículas sintetizadas tanto por el método sol-gel como por radiación con microondas a partir de las isothermas de adsorción de N₂ usando el método BET y el tamaño de poro fue obtenido por el método BJH (Apéndice E). Las nanopartículas sintetizadas por el método sol-gel presentan un área superficial de 103.1 m²/g con un tamaño de poro de 45 Å lo cual lo califica como un material mesoporoso, mientras que las sintetizadas por radiación con microondas presentaron un área mayor, que fue de 135.3 m²/g y un tamaño de poro de 87 Å de igual manera este se clasifica como material mesoporoso. En la figura 24 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N₂ para ambos catalizadores. Dichas isothermas son de tipo IV, típico de materiales mesoporosos, con poros cilíndricos de tamaño y forma uniforme según la clasificación de la IUPAC.

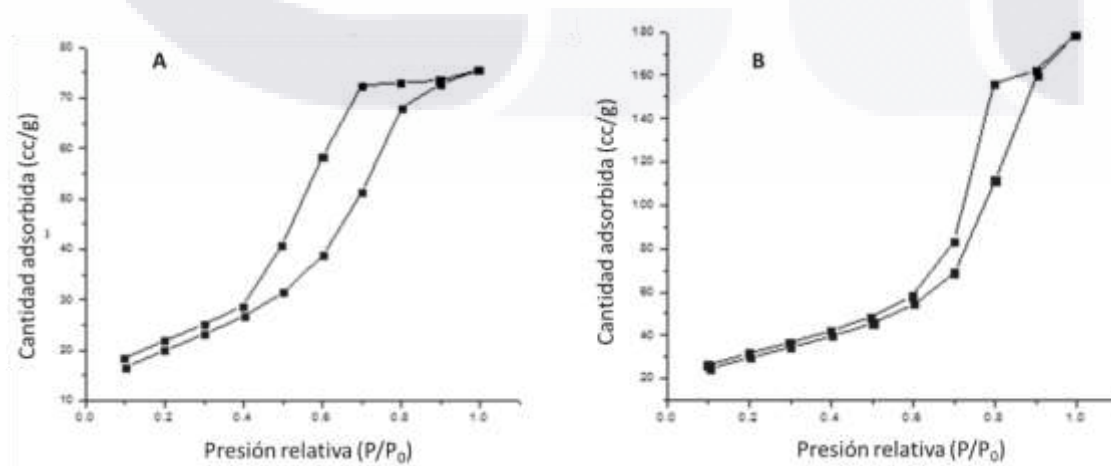


Figura 23 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las nano-partículas de: A) TNF-SG; B) TNF-MW.

6.2.6. Caracterización por XPS

Para justificar el cambio en el valor de E_g para los catalizadores dopados, se llevó a cabo el análisis XPS para obtener información sobre los estados de oxidación y coordinación geométrica de los elementos de la muestra. En la figura 24 se observa el espectro general obtenido de las nanopartículas de TNF-SG, en el cual se muestran los elementos previstos Ti, O, N y Fe, además de C, el cual fue contaminación accidental por la goma arábiga utilizada en el proceso de síntesis.

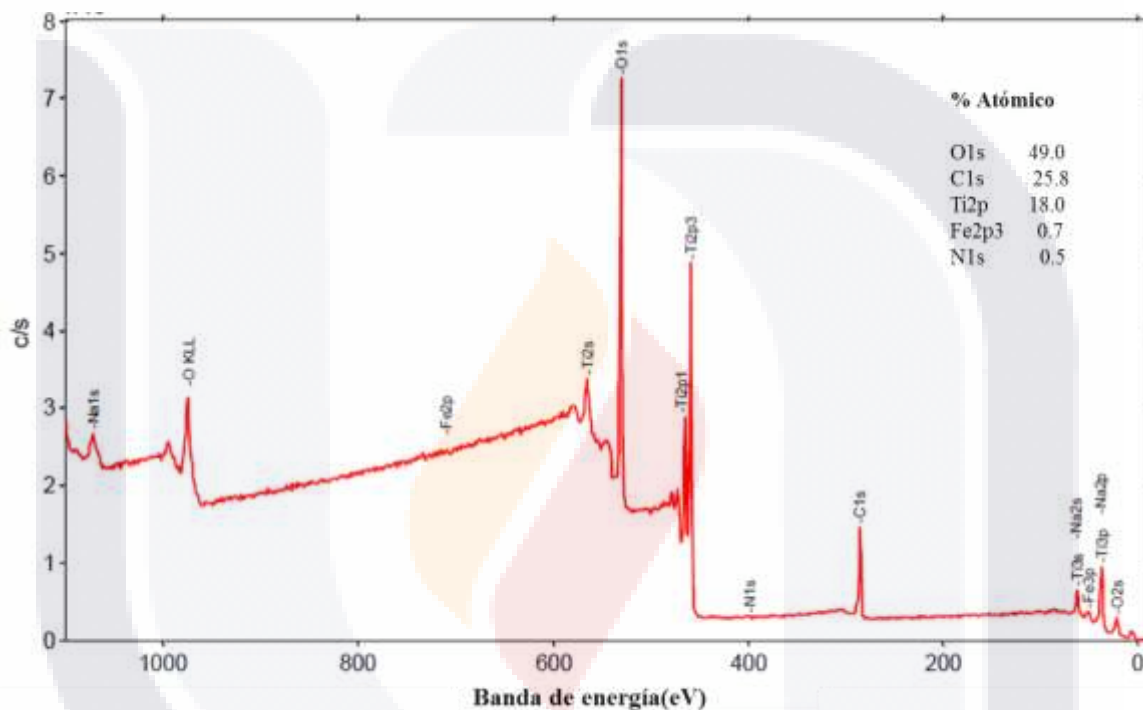


Figura 24 Espectro general de las nanopartículas de TNF-SG.

Se muestran dos picos menores correspondientes al Fe en la región Fe2p y N en la región N1s, que son muy poco evidentes, pero al hacer exploraciones en alta resolución se confirmaron los elementos presentes en la muestra.

En la figura 25 se muestran los espectros de alta resolución designados para N, Fe, Ti y O. El espectro de la figura 25 inciso a, muestra la región N1s para nitrógeno. A pesar del ruido, pueden identificarse los dos picos característicos. El primer pico a 399.45 eV y el segundo pico a 402.07 eV. En el espectro del inciso b, se muestran 4 picos, el primer pico a 528.15 eV, el segundo y principal a 529.43 eV, el tercero a 530.06 y el cuarto pico a 531.26

eV. En el inciso c se muestra el espectro para el Ti, el cual muestra tres pares de dobletes. El primer doblete a 456.63 y 461.75 eV, el principal a 458.07 y 463.79 eV y el tercer doblete a 459.28 y 465.00 eV. Se muestra el espectro de la región Fe2p en el inciso d. En el análisis se encontró la presencia de óxidos de Fe (III) y (II). Finalmente, en el inciso e se muestra el espectro de la región C1s, en el cual se observan 4 picos principalmente. El primero a 283.97 eV, el segundo a 284.69, el tercero a 285.94 y el 287.86.

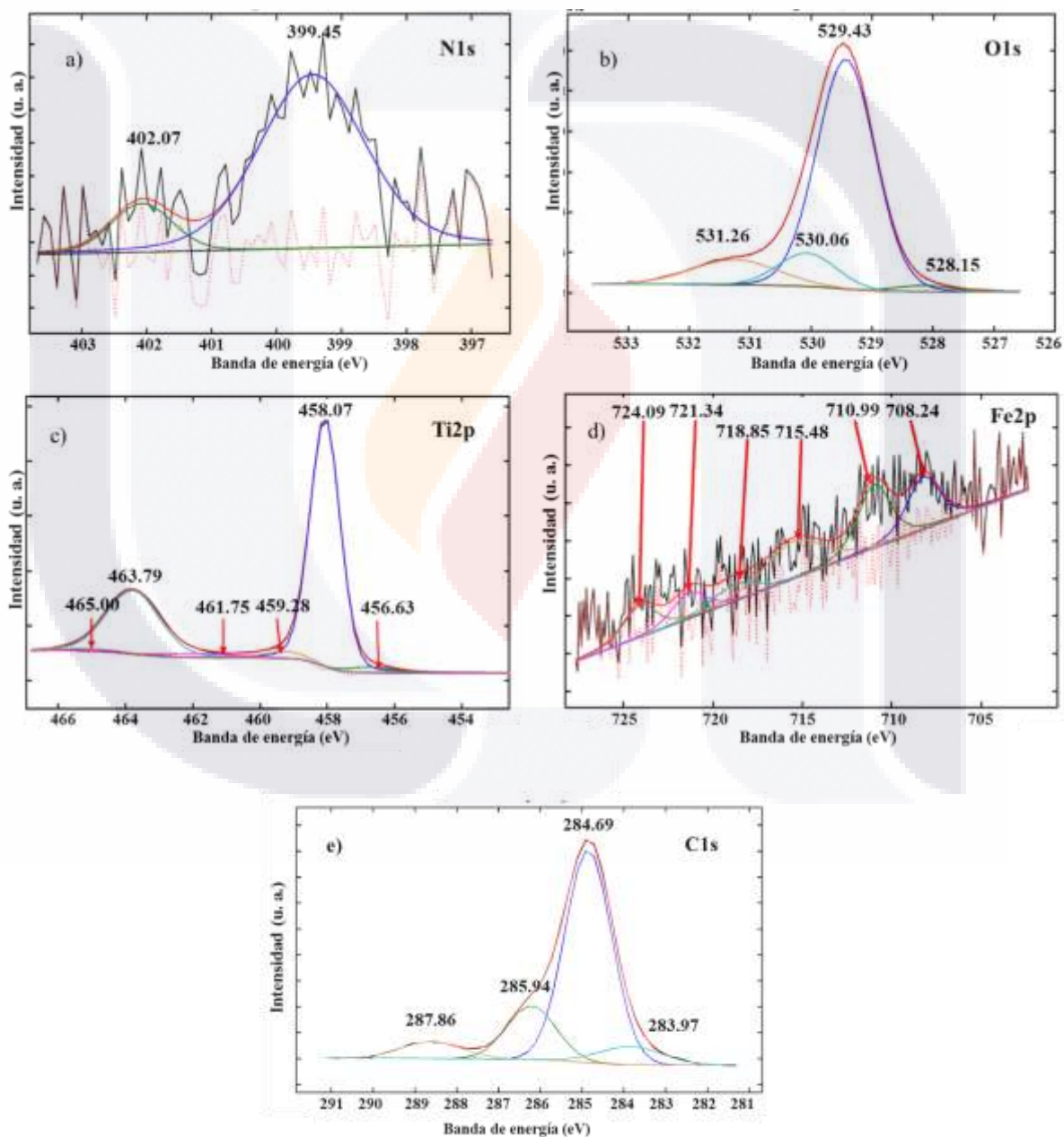


Figura 25 Espectros XPS de N1s, O1s, Ti2p y Fe2p de las nanopartículas de TNF-SG.

En la figura 26 se muestra el espectro general de las nanopartículas de TNF-MW, en el cual se muestran los mismos picos que en la muestra anterior. En este hay un ligero cambio en los porcentajes atómicos, el carbono es menor y el titanio ha aumentado en un 18%, el nitrógeno se mantiene próximo al 0.5% frente al 0.5 de la muestra anterior y la cantidad de hierro disminuyó casi cuatro veces en comparación de la muestra anterior. En los espectros realizados a alta resolución se puede ver más claramente la evidencia de incorporación de los elementos.

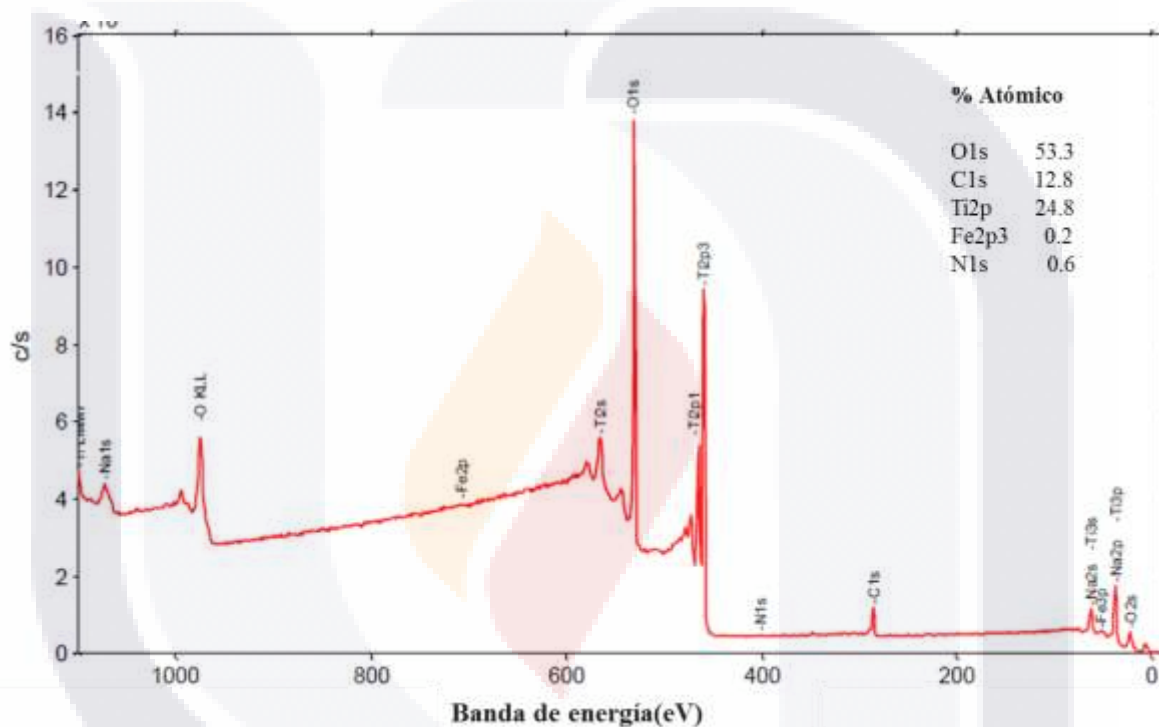


Figura 26 Espectro general de las nanopartículas de TNF-MW.

En la figura 27 se muestran los espectros de alta resolución para las nanopartículas de TNF-MW. En el inciso a se muestra el espectro para N1s, en el cual se observan las mismas características generales que en la muestra anterior, solo que el pico principal es más angosto, lo cual puede estar relacionado con especies $-NH_x$. El espectro para el O1s se ilustra en el inciso b, éste muestra los mismos picos presentes en la muestra anterior, con una ligera disminución en los picos 530.32 y 531.35 eV. En el inciso c se muestra el espectro para el Ti en el cual hay un ligero cambio en el primer y segundo doblete, pero las asignaciones dadas anteriormente no cambian. Además, hay una disminución del doblete a

459.12 eV el cual se relaciona con el óxido de titanio (IV) puro, el cual es consistente con el espectro O1s. En el inciso d muestra una leve disminución de la resolución, debido a la menor cantidad de Fe presente en la muestra. Por último, en el inciso e se muestra el espectro del C1s, en el cual se muestran sólo tres picos en comparación con los catalizadores TNF-SG. El primer pico a 284.70 eV, el segundo a 286.09 eV y el tercero a 288.40 eV.

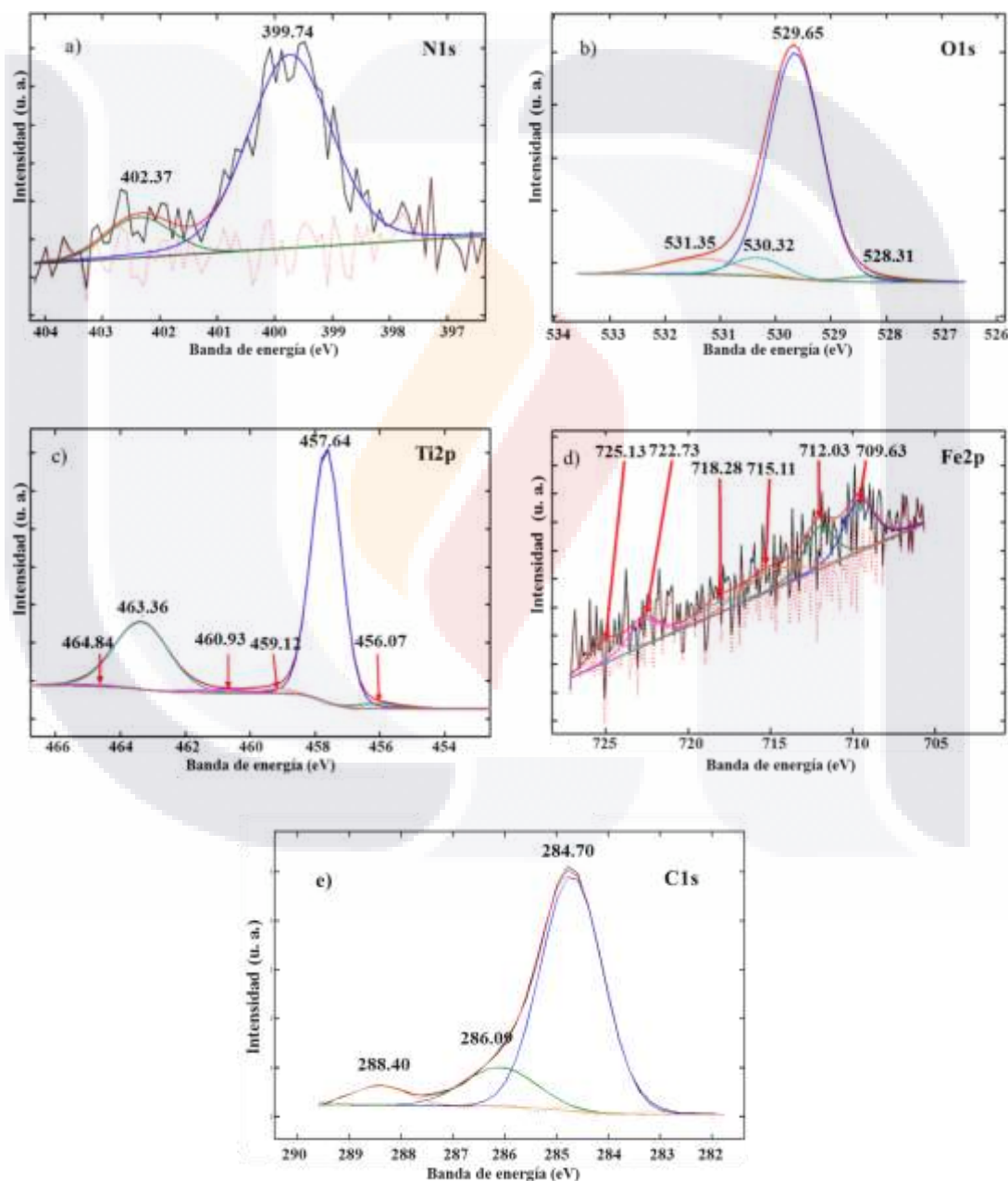


Figura 27 Espectros XPS de N1s, O1s, Ti2p y Fe2p de las nanopartículas de TNF-MW.

6.3. Evaluación fotocatalítica de las nanopartículas.

Para evaluar la actividad fotocatalítica de las nanopartículas TNF-SG y TNG-MW se probaron diferentes variables como pH, concentración de catalizador, adición de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) y fuente de luz. Primeramente, se probó con la adición de 30 μL de peróxido de hidrogeno en las soluciones, sin embargo, no hubo diferencia estadística significativa en el porcentaje de degradación, por lo que se optó por no adicionarlo. Posteriormente se evaluó con la concentración de catalizador, utilizando 0.5 y 1.0 $g L^{-1}$, obteniendo degradaciones de 27.21, 31.67 y 42.21 % a pH 3.5, 7 y 9.5 respectivamente para AMX, para STR 9.84, 18.29 y 34.72 % a pH 3.5, 7 y 8 respectivamente, valores obtenidos con la adición de 0.5 $g L^{-1}$ de catalizador. Con la adición de 1.0 $g L^{-1}$ se obtuvieron mejores resultados, como se describe a lo largo del documento. Al igual con la fuente de luz se obtuvieron mejores resultados al utilizar un reflector de luz visible de 23 W, por lo que se procedió a realizar todos los experimentos con esta fuente de luz. Los resultados obtenidos se describen mejor a lo largo del documento.

6.3.1. Evaluación de la degradación de amoxicilina determinado por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) empleando TNF como catalizador.

Se realizó la degradación fotocatalítica, utilizando una solución de AMX ($30 mg L^{-1}$), la cual se irradia con luz visible durante un período de 4 h a diferentes valores de pH (3.5, 7 y 9.5). El cálculo de la concentración se realizó en base a la ecuación de la recta obtenida de la curva de calibración (Apéndice F). Primeramente, se realizaron ensayos para determinar el valor de pH al cual se obtenía una mayor degradación del antibiótico (Figura 28), en la cual se determinó que el mejor pH para la degradación era de pH 3.5. Como fuente de luz se utilizó un reflector de luz visible de 23 W (Westinghouse #37813). Al irradiar la solución de AMX ($30 mg L^{-1}$) con la lámpara de 23 watts a los diferentes valores de pH se pudo observar que se obtuvo mayor degradación a un pH ácido (3.5). Obteniendo una degradación del antibiótico desde $30 mg L^{-1}$ hasta $14.82 mg L^{-1}$, con un porcentaje de degradación media del 50.59 %, utilizando el catalizador de TNF-SG.

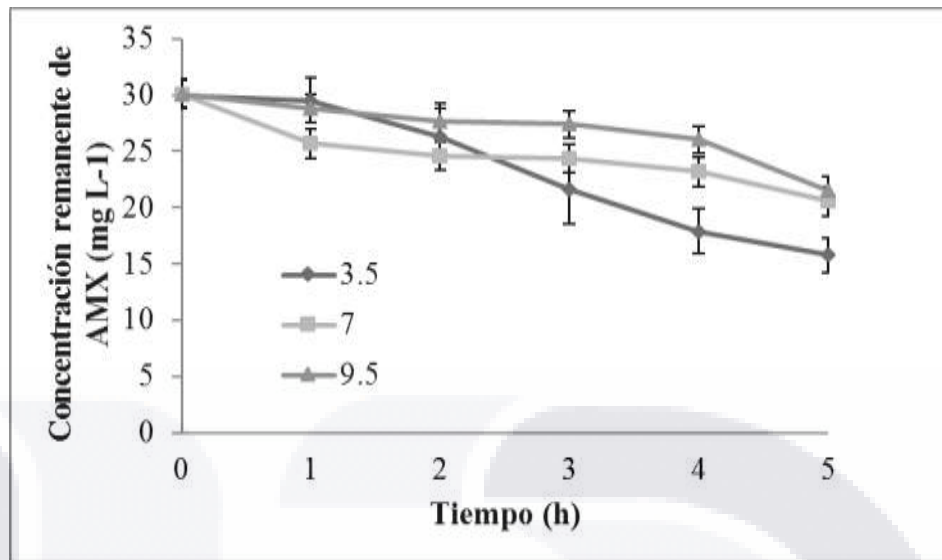


Figura 28 Evaluación de la degradación fotocatalítica de amoxicilina (AMX), empleando TNF-SG como catalizador a diferentes valores de pH. (n=3)

Se hicieron los respectivos ensayos de degradación fotocatalítica con una solución de AMX (30 mg L^{-1}) a pH 3.5, por un período de irradiación con luz visible de 4 h, y se analizó por HPLC. En la figura 29, se pueden observar los resultados obtenidos, en el cual se muestra que se obtuvo una mayor degradación a un pH ácido y con el catalizador sintetizador TNF-SG, obteniendo una degradación de 58.61 %. Con las nanopartículas de TNF-MW se obtuvo una degradación del 46.12 %, con una AMX residual de 16.16 mg L^{-1} .

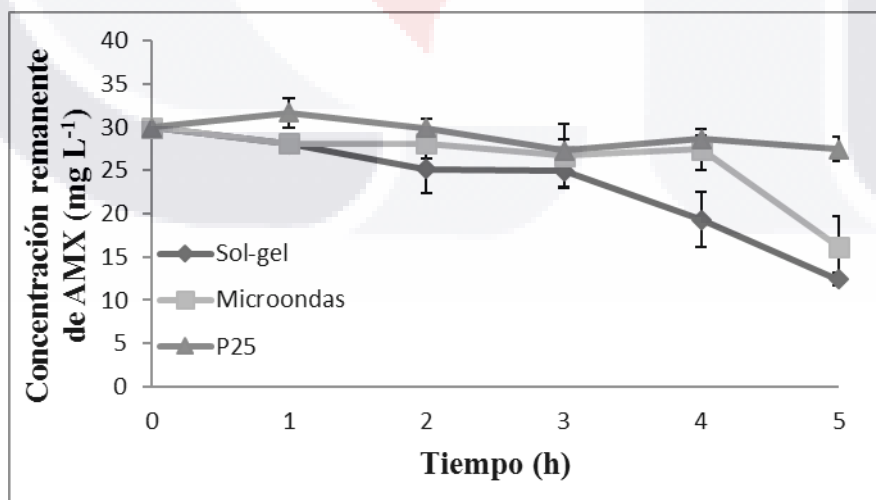


Figura 29 Evaluación de la degradación fotocatalítica de amoxicilina (AMX), empleando TNF-SG Y TNF-MW como catalizador a pH 3,5, utilizando reflector de 23 W y analizado por HPLC. (n=3)

6.3.2. Evaluación de la degradación de amoxicilina determinado por cromatografía de líquidos (HPLC) empleando TF como catalizador.

Se sintetizaron catalizadores de TF tanto por el método de sol-gel como por el método de radiación de microondas, con el fin de comparar el porcentaje de degradación de los antibióticos probados con respecto al material co-dopado de TNF. Para la síntesis de estos catalizadores se utilizó nitrato de hierro nona hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y tetraisopropóxido de titanio ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$), como precursores del Fe y el TiO_2 .

El análisis se realizó por espectrofotometría a tres diferentes valores de pH: 3.5, 7 y 9.5 (Figura 30). Se utilizó una solución de AMX a una concentración de 30 mg L^{-1} . En la cual se observó que solo a pH de 3.5 se degradó el antibiótico. Por lo cual se hicieron ensayos a este pH para verificar la alta degradación del antibiótico a este pH.

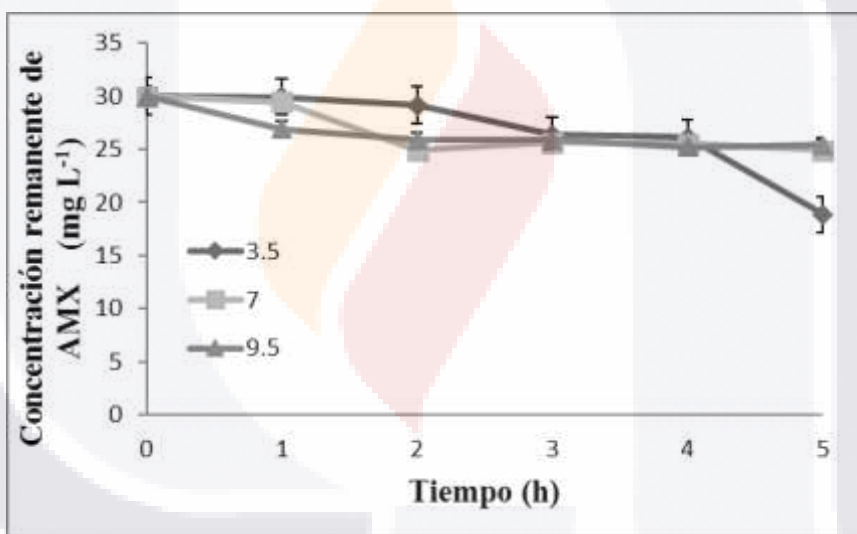


Figura 30 Evaluación de la degradación fotocatalítica de amoxicilina (AMX), empleando TF como catalizador a diferentes valores de pH. (n=3)

Se hicieron los respectivos ensayos de degradación fotocatalítica a pH 3.5 y se analizaron. En la figura 31, se pueden observar los resultados obtenidos al irradiar la solución de AMX por cuatro horas bajo luz visible, en el cual se muestra que con las nano-partículas TF-SG se obtuvo una mayor degradación que con las TF-MW, obteniendo un porcentaje de degradación de 40.99 % con el catalizador TF-SG y un 39.30 % con TF-MW. Sin embargo, con el catalizador comercial (P25), solo fue de 4.58 % lo cual indica su baja actividad bajo luz visible.

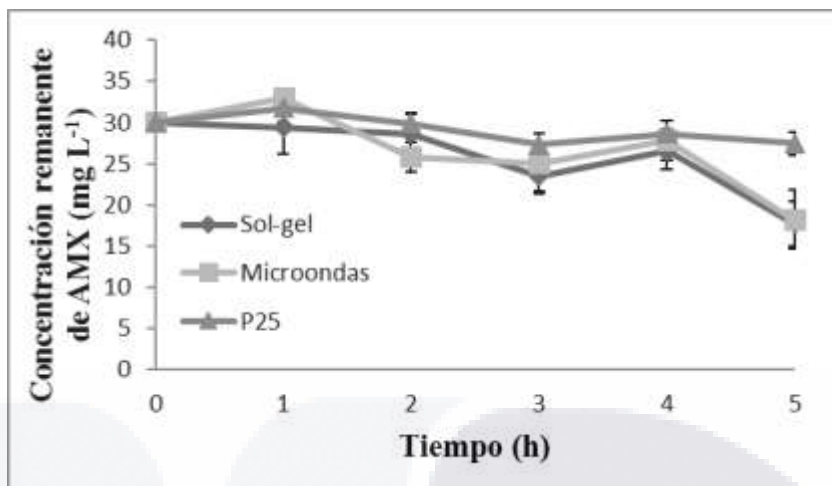


Figura 31 Evaluación de la degradación fotocatalítica de amoxicilina (AMX), empleando TF-SG Y TF-MW como catalizador a pH 3.5, utilizando lámpara de 23 W. (n=3)

6.3.3. Evaluación de la degradación de amoxicilina determinado por cromatografía de líquidos (HPLC), empleando TN como catalizador.

De igual manera se sintetizaron catalizadores de TN por los dos métodos de síntesis utilizados en este trabajo. Para la síntesis de estos catalizadores se utilizó tetraisopropóxido de titanio ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) y cloruro de amonio (NH_4Cl), como precursores del TiO_2 y el N. Al igual que con los catalizadores anteriores, primeramente, se realizó una prueba de degradación a diferentes valores de pH con la finalidad de comparar la eficiencia de degradación entre los diferentes valores de pH. En la figura 32 se puede observar que al igual que con los anteriores catalizadores a un pH ácido se mostró mayor degradación, aunque a los diferentes valores de pH fue muy similar, por lo tanto, se realizaron las degradaciones a este valor de pH (3.5).

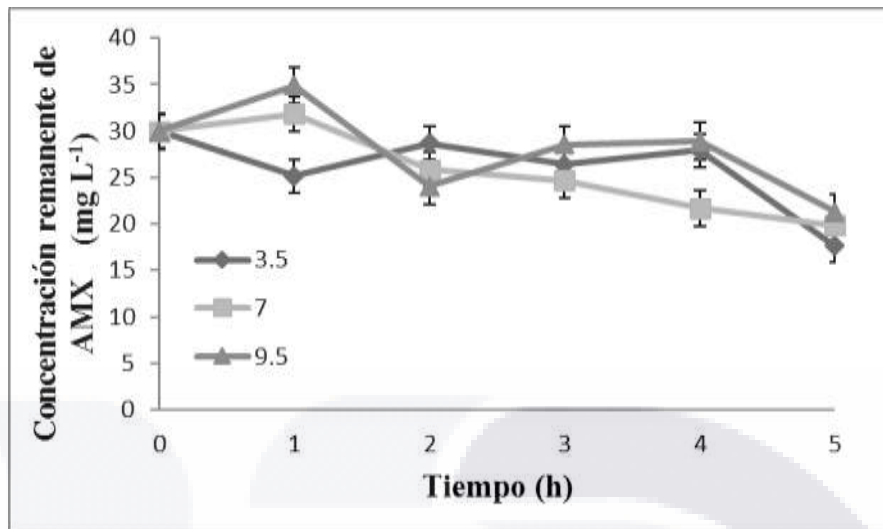


Figura 32 Evaluación de la degradación fotocatalítica de amoxicilina (AMX), empleando TN como catalizador a diferentes valores de pH. (n=3)

Se obtuvo mayor porcentaje de degradación utilizando el catalizador sintetizado por el método sol-gel que el sintetizado por microondas. Los resultados obtenidos se pueden observar en la figura 33. Con el catalizador TN-SG se logró obtener una degradación de hasta el 41.25 % y 40.21 % con el catalizador TN-MW, porcentajes muy similares entre ambos catalizadores. Mientras que la degradación de la AMX con el TiO₂ comercial (P25) es menor al 5 %.

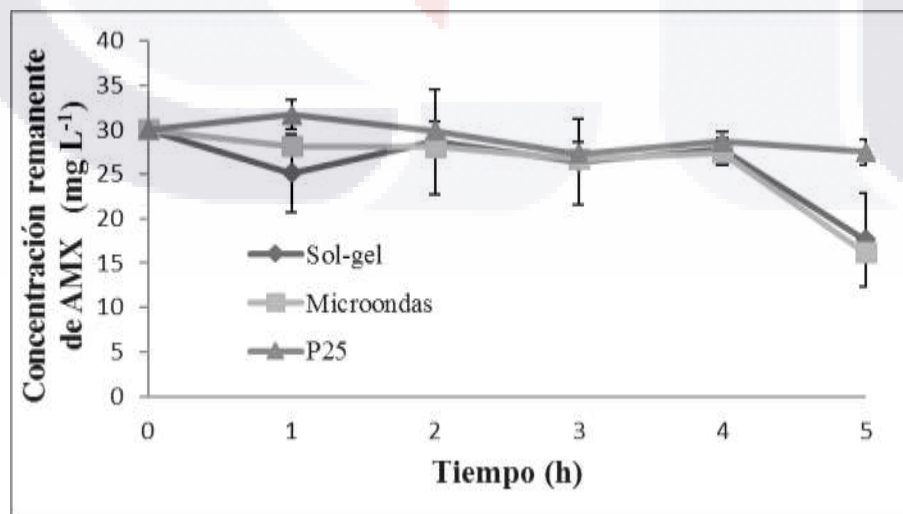


Figura 33 Evaluación de la degradación fotocatalítica de amoxicilina (AMX), empleando TN-SG Y TN-MW como catalizador a diferentes valores de pH 3.5, utilizando lámpara de 23 W. (n=3)

No se observó cambios en la eficiencia de degradación con las dos fuentes de luz utilizada, pero si a los diferentes valores de pH.

Comparando los diferentes catalizadores sintetizados por las diferentes metodologías, las diferentes fuentes de luz y los diferentes valores de pH. Se observó que el mejor catalizador y las mejores condiciones para la degradación de la AMX fueron las siguientes: El catalizador de TNF-SG, utilizando un reflector de 23 W como fuente de irradiación de luz visible, ajustando a pH 3.5.

6.3.4. Evaluación de la degradación de estreptomicina determinado por espectrofotometría UV-visible, empleando TNF como catalizador.

Al igual que con la AMX, se realizaron experimentos de fotodegradación con estreptomicina, utilizando las mismas variables (pH, fuente de luz y catalizador). La determinación de la concentración a través del tiempo se realizó en base a la ecuación de la recta obtenida de la curva de calibración (Apéndice G), calculando la concentración de AMX remanente. Primeramente, se realizaron experimentos a diferentes valores de pH (3.5, 7 y 8) con el objetivo de determinar a qué valor de pH se obtiene una mayor degradación del antibiótico. Se cambió el pH 9.5 por 8 de acuerdo a las propiedades del antibiótico, como pK_a .

En la figura 34 se muestran los resultados obtenidos a diferentes pH 3.5, 7 y 8. Se puede observar que a un pH básico (8) hay mayor degradación, por lo tanto, se realizaron diferentes ensayos a este pH y con las distintas variables, para determinar el porcentaje de degradación del antibiótico.

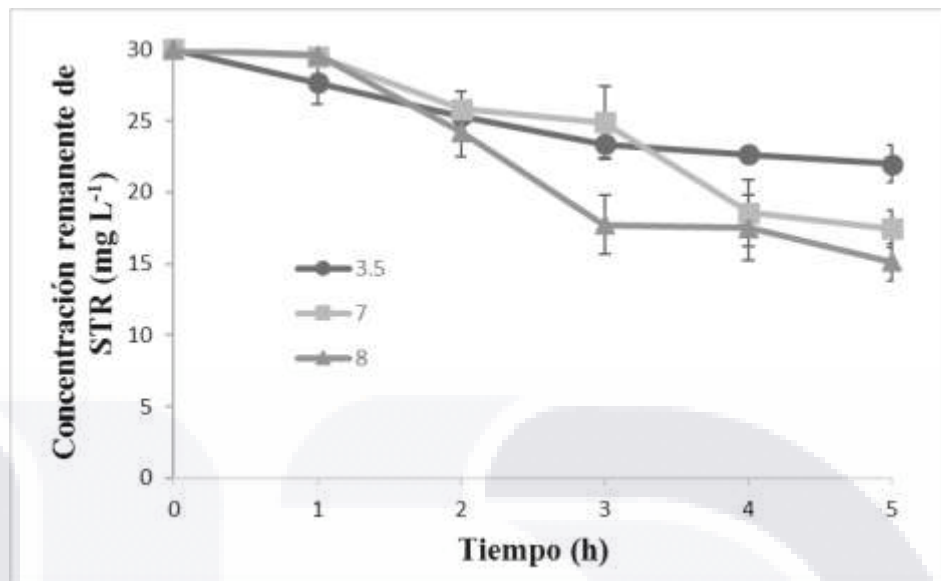


Figura 34 Evaluación de la degradación fotocatalítica de estreptomicina (STR), empleando TNF como catalizador a diferentes pH. (n=3)

Al determinar que a pH 8 se obtuvo una mayor degradación, se realizaron ensayos con los diferentes catalizadores de TNF-SG Y TNF-MW. En la figura 35 se pueden observar los resultados obtenidos de la fotocatalisis, en el catalizador TNF-SG se obtuvo una degradación del 49.70% después de 4 horas de radiación, mientras que con el catalizador TNF-MW se obtuvo una degradación menor, que fue del 39.88 %, comparando con el catalizador de TiO₂ comercial (P25) este solo alcanzó un 6.9 % de degradación.

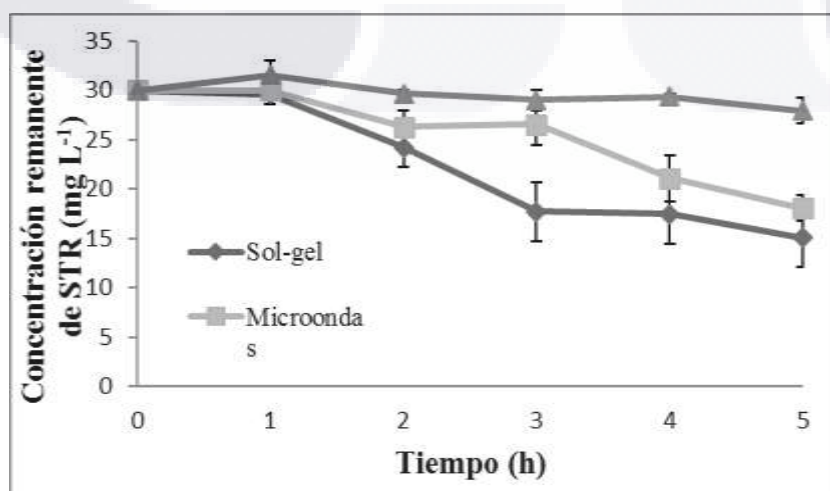


Figura 35 Evaluación de la degradación fotocatalítica de estreptomicina (STR), empleando TNF-SG Y TNF-MW como catalizador a pH 8, utilizando reflector de 23 W. (n=3)

6.3.5. Evaluación de la degradación de estreptomicina por espectrofotometría UV-visible empleando TF como catalizador.

Se realizaron los ensayos correspondientes con solución de STR (30 mg L⁻¹) utilizando el catalizador de TF a diferentes valores de pH, con el objetivo de observar el comportamiento de degradación del antibiótico en la solución. Se observó que al realizar la fotocatalisis a pH básico (8) se obtiene un mayor porcentaje de degradación, por lo cual se realizaron los experimentos a este pH, los resultados se muestran en la figura 36.

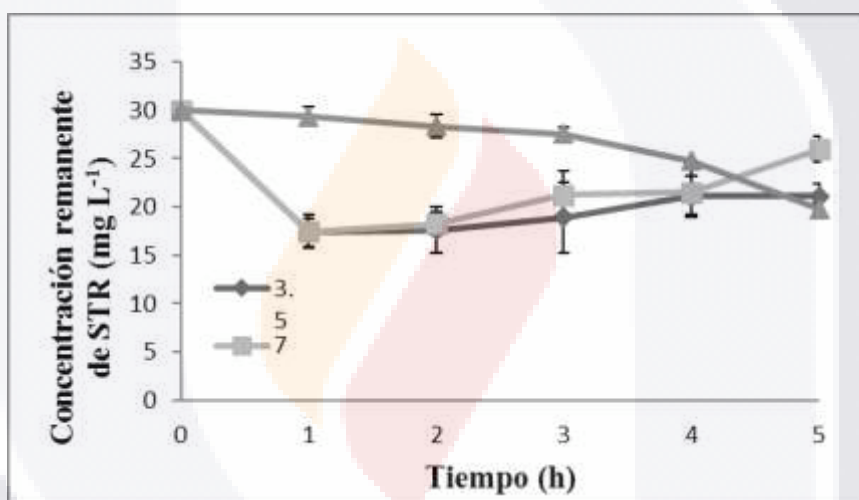


Figura 36 Evaluación de la degradación fotocatalítica de estreptomicina (STR), empleando TF como catalizador a diferentes pH. (n=3)

Con los catalizadores obtenidos por ambos métodos de síntesis, se obtuvieron resultados muy similares, con el catalizador TF-SG se obtuvo una degradación de 34.08 % y con el TF-MW 29.82 % de degradación (Figura 37).

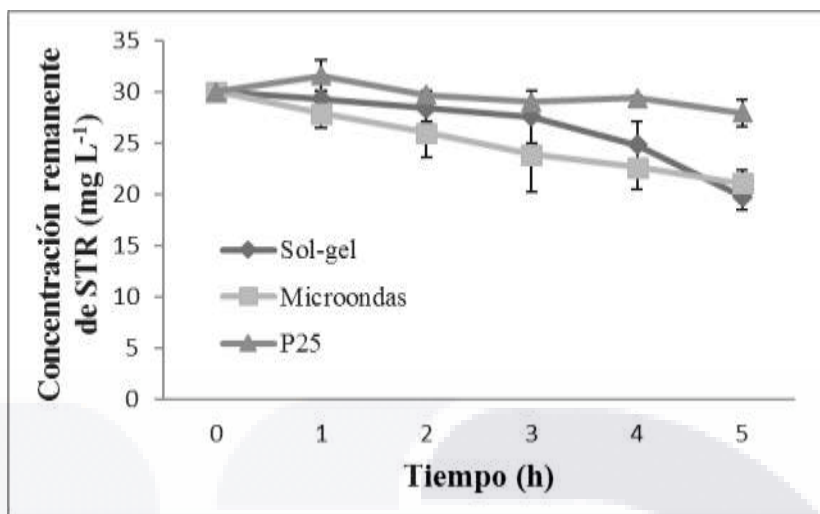


Figura 37 Evaluación de la degradación fotocatalítica de estreptomicina (STR), empleando TF-SG Y TF-MWG como catalizador a pH 8, utilizando reflector de 23 W. (n=3)

Al utilizar el catalizador de TF se obtuvieron menores porcentajes de degradación que los obtenidos con el catalizador TNF. Sin importar el método de síntesis de los catalizadores TF o la fuente de luz, los resultados en la degradación de la STR fueron muy similares.

6.3.6. Evaluación de la degradación de estreptomicina determinado por espectrofotometría de UV-visible empleando TN como catalizador.

Se comparó el catalizador TNF con el catalizador de TN para determinar la eficiencia del catalizador co-dopado con el que solo esta dopado con nitrógeno (N) bajo las mismas condiciones de reacción. Primeramente, se realizaron pruebas para determinar el valor de pH al cual se obtenía una mayor degradación (Figura 38), observando que al igual que con los catalizadores utilizados anteriormente, a un pH básico (8) se obtiene una ligera mayor degradación de la STR, por lo cual posteriormente se trabajó a este pH para probar las diferentes fuentes de radiación.

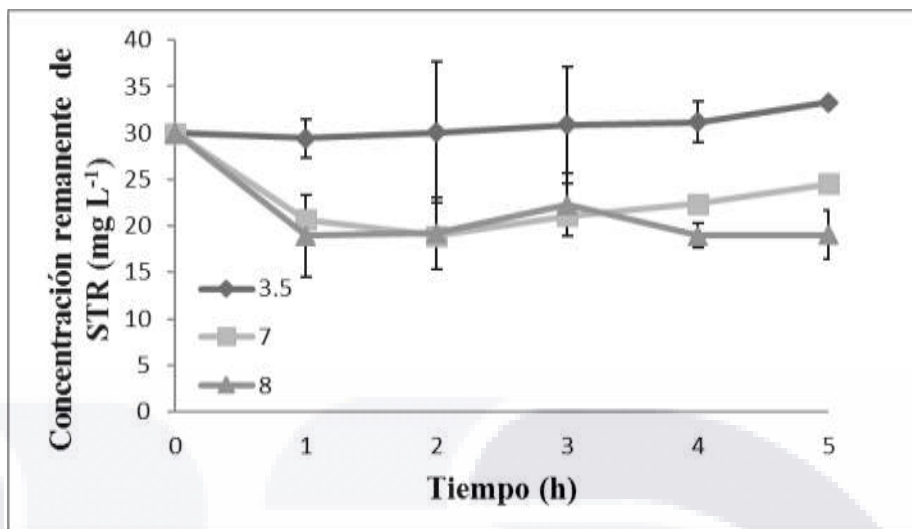


Figura 38 Evaluación de la degradación fotocatalítica de estreptomicina (STR), empleando TN como catalizador a diferentes valores de pH. (n=3)

Se realizó la fotocatalisis bajo luz visible utilizando los catalizadores TN-SG Y TN-MW. Los resultados se muestran en la figura 39, en el cuál se observa que no hay diferencia significativa en la degradación de la STR utilizando las nanopartículas sintetizadas por ambos métodos (~33%); sin embargo, la actividad de ambos catalizadores fue superior a la del TiO₂ comercial P25 (<5 %).

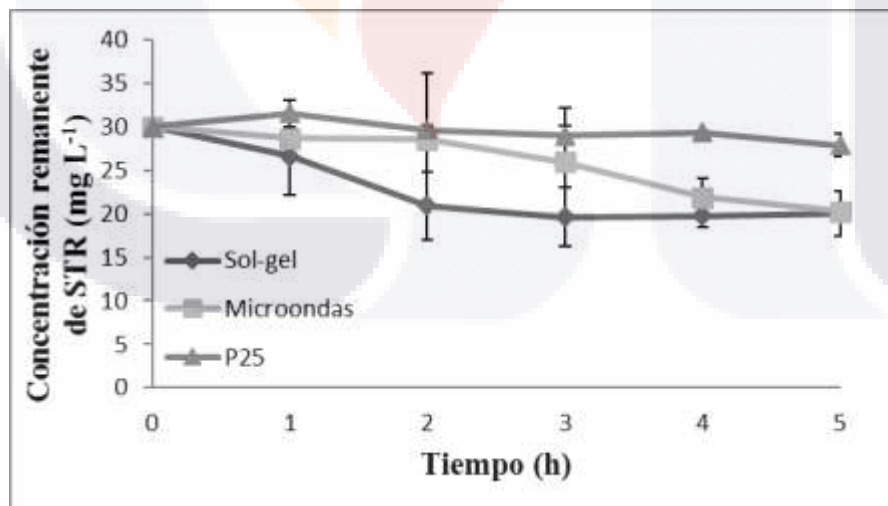


Figura 39 Evaluación de la degradación fotocatalítica de estreptomicina (STR), empleando TN-SG Y TN-MW como catalizador a pH 8, utilizando reflector de 23 W. (n=3)

Los resultados mostraron que al utilizar el reflector de 23 W se obtuvieron mayores porcentajes de degradación de la estreptomicina en todos los ensayos, que utilizando la

lámpara común de 75 W. También se observó que no hubo diferencia en la degradación de la STR al utilizar los catalizadores sintetizados por ambos métodos de síntesis. Los resultados indican que las eficiencias de degradación fueron similares a las obtenidas con el catalizador de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$, sin embargo, más bajas que las obtenidas con el material co-dopado (TNF).

6.3.7. Evaluación de la mineralización de amoxicilina determinado por el abatimiento del carbono orgánico total (COT), empleando diferentes catalizadores.

Durante los experimentos fotocatalíticos se determinó el porcentaje de mineralización de la solución de AMX mediante el análisis de COT, después de ser irradiados con luz visible por 4 h, utilizando dos fuentes de radiación, reflector de 23 W y lámpara de 75 W. Los resultados obtenidos se agruparon y promediaron, y se pueden observar en la tabla 7. Los resultados obtenidos con los catalizadores sintetizados en este trabajo fueron comparados con el catalizador TiO_2 comercial (P25).

Tabla 7 Evaluación de la determinación de mineralización de amoxicilina (30 mg L^{-1}) con diferentes variables después de 4 h de irradiación con luz visible. (n=3)

Determinación de COT de amoxicilina					
Fuente de luz visible	Método de síntesis	Catalizador	% de Mineralización		
			pH 3.5	pH 7	pH 9.5
Reflector de 23 Watts	Sol-gel	$\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$	41.51±0.13	25.76±2.93	0
		$\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$	34.64±5.01	0	0
		$\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$	32.94±4.73	15.59±0.43	0
	Microondas	$\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$	35.99±0.49	15.62±0.27	0
		$\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$	25.51±4.91	0	0
		$\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$	28.46±2.13	16.17±1.54	0
Comercial	TiO_2	0.13±4.93	0	0	
Lámpara de 75 Watts	Sol-gel	$\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$	33.57±1.04	0	0
		$\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$	22.44±1.45	0	0
		$\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$	28.83±0.40	0	0
	Microondas	$\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$	26.39±2.00	0	0
		$\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$	21.27±0.08	0	0
		$\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$	24.34±0.96	0	0
Comercial	TiO_2	0	0	0	

Para la determinación del COT se realizaron varios experimentos a diferentes condiciones de: pH, concentración de catalizador, método de síntesis del catalizador y fuente de luz. Se utilizaron diferentes valores de pH: 3.5, 7 y 9.5. Los diferentes catalizadores fueron sintetizados tanto por el método sol-gel como por radiación de microondas, los catalizadores utilizados fueron: TNF, TF, TN y TiO₂ comercial (P25), con el objetivo de comparar su eficiencia fotocatalítica. Además, se probaron dos diferentes fuentes de luz: una lámpara común de 75 W y un reflector de 23 W.

Como se puede observar en la tabla 7, no se logró mineralización con ningún catalizador empleado con las diferentes variables a pH básico (9.5). A pH neutro (7) solo se obtuvo mineralización con los catalizadores de TNF y TN sintetizados por los dos métodos mencionados anteriormente y solo con el uso del reflector de 23 W, aunque la mineralización fue muy baja, destacándose mayor mineralización con el TNF sintetizado por el método sol-gel, irradiado con el reflector de 23 W, obteniendo una mineralización de 41.51 %.

El porcentaje más alto de mineralización, se alcanzó con el catalizador de TNF sintetizado por el método de sol-gel a un pH ácido (3.5) e iluminado con el reflector de 23 W, con el cual se obtuvo una mineralización del 41.51 % después de 4 h de radiación bajo luz visible. No se obtuvo mineralización con el dióxido de titanio comercial (P25), confirmando que este no tiene actividad fotocatalítica bajo luz visible.

6.3.8. Evaluación de la mineralización de estreptomycin determinado por el abatimiento del carbono orgánico total (COT), empleando diferentes catalizadores.

Se probaron como variables, diferentes valores de pH (3.5, 7 y 8) y dos diferentes fuentes de luz (lámpara de 75 W y reflector de 23 W) y la determinación se realizó 4 h después de irradiación. Se utilizaron estos valores de pH, como referencia para probar tanto a pH ácidos como básicos.

En la tabla 8, se encuentran resumidos los resultados obtenidos. Se puede observar que con los catalizadores de TNF y TN se obtiene mayor mineralización del antibiótico a un pH de 8, sin importar el método de síntesis y la fuente de luz, mientras que con el catalizador de TF se obtiene mayor mineralización a un pH ácido. Sin embargo, con el catalizador de TNF se obtiene una mayor mineralización en comparación con los otros catalizadores, sin importar el pH, fuente de luz y método de síntesis. También se puede observar una vez más que con el TiO₂ comercial (P25) no se obtiene mineralización, debido a que este no es activo bajo la luz visible. Se logra destacar que con el catalizador de TNF-SG, en una solución a pH 8 e irradiado con un reflector de 23 W, se obtiene una mayor mineralización del antibiótico, obteniendo una mineralización de 34.72 % después de 4 horas de radiación. Se logra observar que no hay diferencia significativa entre la mineralización obtenida con TNF iluminado por las dos diferentes fuentes de luz, pero si entre método de síntesis y pH.

Tabla 8 Evaluación de la determinación de mineralización de estreptomicina (30 mg L⁻¹) mediante carbono orgánico total (COT) con diferentes variables. (n=3)

Determinación de COT de estreptomicina						
Fuente de luz visible	Método de síntesis	Catalizador	% de Mineralización			
			pH 3.5	pH 7	pH 8	
Reflector de 23 Watts	Sol-gel	Fe ⁺³ -TiO _{2-x} N _x	25.85±1.40	24.64±1.12	34.72±2.60	
		TiO ₂ -Fe ⁺³	33.75±1.70	13.46±2.15	10.95±1.50	
		TiO _{2-x} N _x	0	18.52±2.03	22.38±0.43	
	Microondas	Fe ⁺³ -TiO _{2-x} N _x	3.50±2.10	18.30±1.31	29.86±1.10	
		TiO ₂ -Fe ⁺³	12.30±2.30	0	4.18±0.20	
		TiO _{2-x} N _x	0	9.68±4.40	17.99±1.13	
	Comercial	TiO ₂	0	0	0	
	Lámpara de 75 Watts	Sol-gel	Fe ⁺³ -TiO _{2-x} N _x	30.66±1.10	24.64±0.4	34.12±1.5
			TiO ₂ -Fe ⁺³	18.76±2.30	13.46±3.09	4.00±2.30
TiO _{2-x} N _x			0	0	10.54±2.11	
Microondas		Fe ⁺³ -TiO _{2-x} N _x	0	18.30±3.40	19.04±1.30	
		TiO ₂ -Fe ⁺³	12.30±1.75	0	1.00	
		TiO _{2-x} N _x	0	0	9.68	
Comercial		TiO ₂	0	0	0	

6.3.9. Cinéticas de adsorción.

En la figura 40 se pueden observar las cinéticas de adsorción con AMX y STR realizadas a temperatura ambiente, con los 2 diferentes catalizadores de TiO₂ co-dopado con Fe y N, sintetizados por los métodos de sol-gel y microondas a diferentes valores de pH.

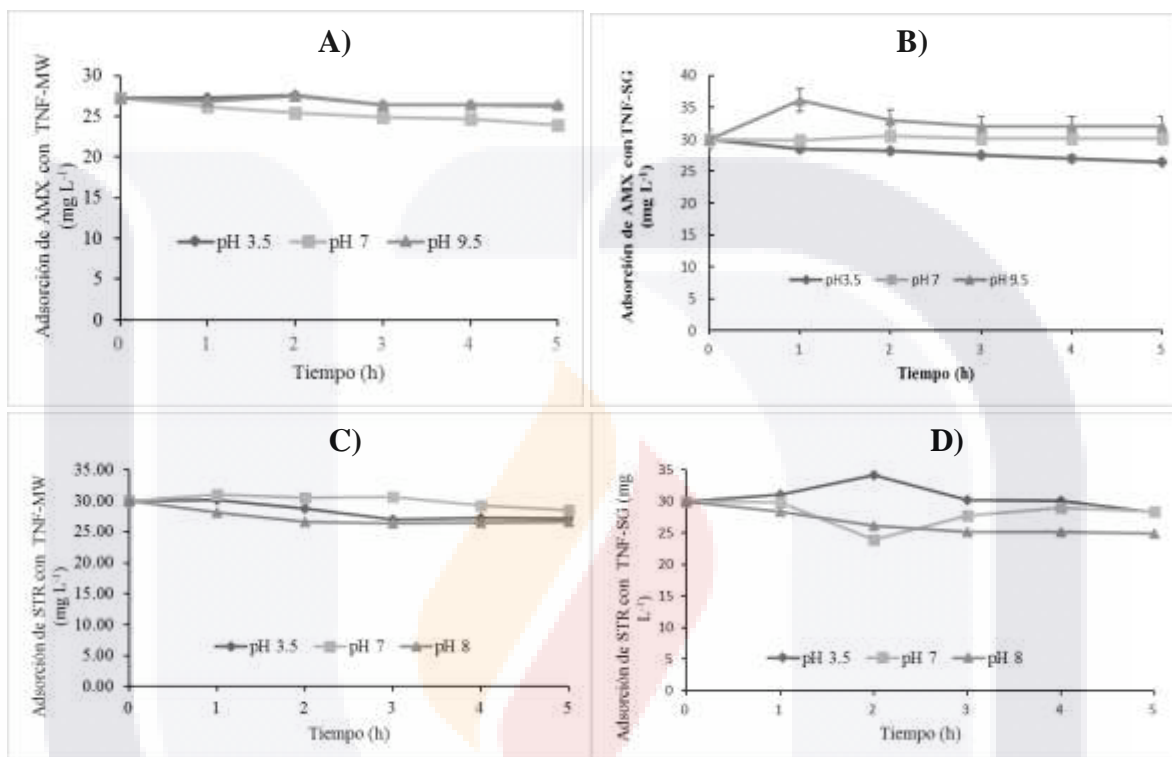


Figura 40 Cinéticas de adsorción.

A) Cinética de adsorción con AMX (30 mg L⁻¹) con catalizador TNF-MW, a diferentes valores de pH (3.5, 7 y 9.5). B) Cinética de adsorción con AMX (30 mg L⁻¹) con catalizador TNF-SG, a diferentes valores de pH (3.5, 7 y 9.5). C) Cinética de adsorción con STR (30 mg L⁻¹) con catalizador TNF-MW a diferentes valores de pH (3.5, 7 y 9.5). D) Cinética de adsorción con STR (30 mg L⁻¹) con catalizador TNF-SG a diferentes valores de pH (3.5, 7 y 9.5). (n=3).

En el inciso a), se muestran las gráficas correspondientes a la adsorción de AMX (30 mg L⁻¹), utilizando el catalizador TNF-MW, a diferentes valores de pH (3.5, 7 y 9.5), en el cual la media de adsorción para el pH de 3.5 es de 12.17 %, para el pH de 7 es de 3.85 % y para el pH de 9.5 una adsorción de 3.38 %. En el inciso b), se observa la cinética de adsorción con solución de AMX (30 mg L⁻¹) utilizando el catalizador TNF-SG, en el cual la adsorción fue de 11.73 % para el pH 3.5, mientras que para los valores de pH 7 y 9.5 en lugar de observarse una disminución en la AMX residual debido a la adsorción, se observó un

aumento en la lectura, la cual pudo haberse dado por la producción de metabolitos secundarios que son detectados en el mismo rango de luz. En el inciso c), se presenta la cinética de adsorción con STR (30 mg L^{-1}) con catalizador TNF-MW, a diferentes valores de pH, en el cual se observa una adsorción media de 9.52 % a un pH de 3.5, 5.01 % a un pH de 7 y 11.42 % a un pH de 8. Por último, en el inciso d) se muestra la cinética de adsorción de STR (30 mg L^{-1}) utilizando TNF-SG como catalizador a diferentes valores de pH (3.5, 7 y 8). En esta figura se muestra que a pH 3.5 se obtuvo una adsorción de 5.91 %, a pH de 7 una adsorción de 5.60 % y a un pH de 8 se obtuvo una adsorción de 17.01 %. Con estas pruebas se logra observar que a un pH ácido la AMX se adsorbe más al catalizador, y a pH de 8 hay más adsorción con la STR.

6.3.10. Evaluación de degradación de amoxicilina (30 mg L^{-1}) bajo luz visible determinado por espectrofotometría de UV-visible, empleando P25 como catalizador.

Se realizó un ensayo para evaluar la actividad fotocatalítica de P25 bajo luz visible en la degradación de AMX a pH de 3.5, bajo las mismas condiciones de concentración, temperatura y luz, que se han venido manejando durante todos los experimentos. En la figura 41 se puede observar que no hubo degradación después de 4 horas de radiación. Esto se realizó con el objetivo de comprobar que el P25 no degrada la amoxicilina bajo luz visible, contrario al catalizador sintetizado de TNF, que degrada bajo luz visible.

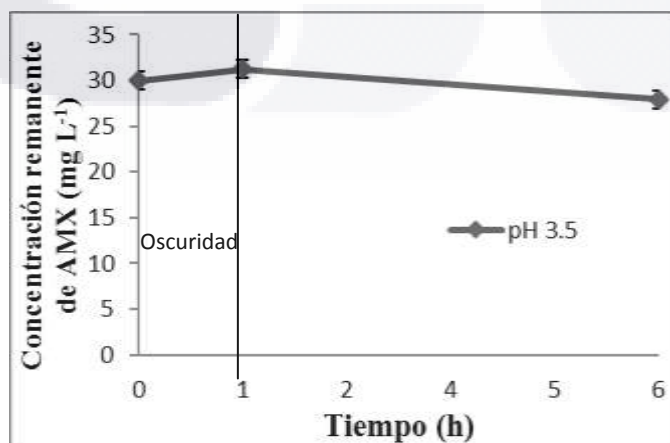


Figura 41 Evaluación de la degradación de amoxicilina (AMX) (30 mg L^{-1}) con P25 como catalizador, bajo luz visible. (n=3)

6.3.11. Evaluación de fotólisis de amoxicilina (mg L^{-1}) bajo luz visible sin catalizador, determinado por espectrofotometría UV-visible, sin catalizador.

Se realizaron experimentos en los cuales se colocó la solución de AMX bajo las mismas condiciones de fotocatalisis, periodo de oscuridad de 1 h, y 4 h bajo luz visible, agitación constante y pH 3.5, que fue al que se observó mayor degradación, pero sin utilizar catalizador. Lo anterior con la finalidad de ver si la AMX se degradaba por si sola bajo estas condiciones. Los resultados se pueden observar en la figura 42, el cual muestra que no hubo degradación del antibiótico en cuestión. Comprobando así que la acción de degradación es mediada por el catalizador utilizado durante la fotocatalisis.

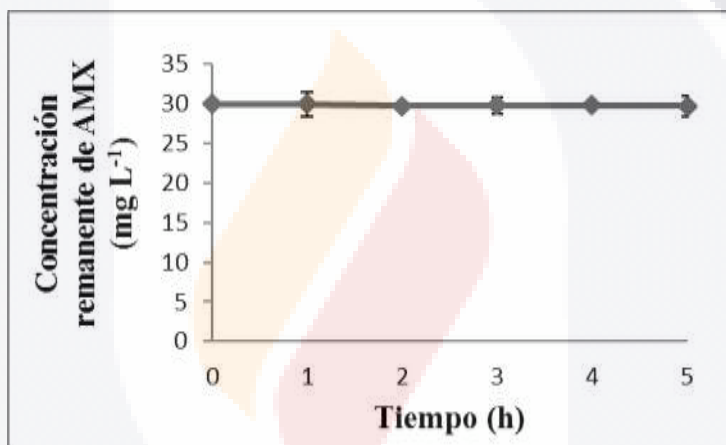


Figura 42 Evaluación de fotólisis de amoxicilina (AMX) (30 mg L^{-1}) sin catalizador, bajo luz visible a pH 3.5. (n=3)

6.3.12. Evaluación de fotólisis de estreptomicina (30 mg L^{-1}) bajo luz visible sin catalizador, determinado por espectrofotometría UV-visible, sin catalizador.

Al igual que con la AMX, se realizaron experimentos en los cuales se colocó la solución de STR bajo las mismas condiciones de fotocatalisis, período de oscuridad de 1 h, y 4 h bajo luz visible, agitación constante y pH 8, que fue al que se observó mayor degradación, pero sin utilizar catalizador. Esto con la finalidad de ver si la STR se

degradaba por si sola bajo estas condiciones. Los resultados se pueden observar en la figura 43, el cual muestra que no hubo degradación del antibiótico en cuestión.

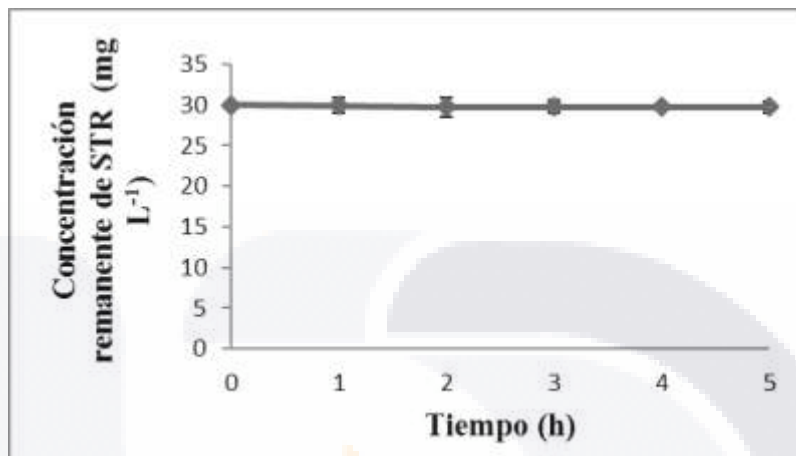


Figura 43 Evaluación de fotólisis de estreptomicina (STR) (30 mg L^{-1}) sin catalizador, bajo luz visible a pH 8.

6.4. Soporte de nanopartículas

6.4.1. Inmovilización de nanopartículas de TNF en perlitas de vidrio por impregnación y rotación.

6.4.1.1. Recubrimiento del soporte por impregnación y rotación.

Se depositaron las nanopartículas de TNF en las perlitas de vidrio, pero la cantidad fue baja, aproximadamente 0.0014 g en 25.86 g de perlita de vidrio (en un área de 453.75 cm^2), por lo cual, no fueron eficientes para implementarse en la degradación de antibióticos por fotocatalisis, ya que no se obtuvo una buena adhesión y hay desprendimiento del material mayor al 30 % durante el proceso, por lo que no resultó ser un buen soporte para las nanopartículas. En la figura 44 se pueden observar las perlitas de vidrio recubiertas con las nanopartículas de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_2\text{-xN}_x$.



Figura 44 Perlitas de vidrio recubiertas con nanopartículas de TNF.

Para evaluar la estabilidad del material en las perlititas de vidrio, se realizaron experimentos empleando agua destilada y se irradió con luz visible por 5 h. Las perlititas fueron pesadas al inicio y término de este proceso y por diferencia de peso se determinó la pérdida del material. En la primera fotocatalisis se perdió hasta 33.0 % del material, al seguir con una segunda prueba, se perdió el 10 % y así sucesivamente se fue perdiendo el material.

6.4.1.2. Evaluación fotocatalítica

Se evaluó la actividad fotocatalítica con las nanopartículas soportadas en las perlititas de vidrio utilizando soluciones de AMX y STR (30 mg L^{-1}). En la cual solo se obtuvo una reducción de AMX muy baja de la DQO, la cual fue de 16.67 %, en 5 h bajo irradiación con luz visible. Los experimentos se realizaron por DQO, ya que al hacerlos por UV-Vis los subproductos de la degradación interferían en las lecturas.

Con la STR se logró una degradación del 21.05 % después de irradiar la solución con luz visible por 5 h. Valores muy bajos en comparación de la utilización de las nanopartículas en polvo.

6.4.2. Inmovilización de nanopartículas de TNF en laminillas de vidrio por inmersión.

7.4.2.1. Recubrimiento del soporte por inmersión (dip-coating)

Se realizó el soporte de nanopartículas de TNF en laminillas de vidrio, por el método de inmersión, la cual se recubrió con 10 capas del coloide para fijar la mayor cantidad posible de material. Después de recubrir con 10 capas, se logró fijar $\approx 0.0018 \text{ g}$ del catalizador en

un área 12 cm^2 de la superficie de las laminillas de vidrio. En la figura 45 se puede observar la película delgada depositada en la laminilla después de los recubrimientos, la cual se observa de manera uniforme.



Figura 45 Laminilla de vidrio recubierta con nanopartículas de TNF depositadas por dip-coating.

Se realizaron 2 pruebas de adhesión del catalizador a la laminilla. A) Mediante simulación fotocatalítica, pero utilizando solo agua destilada por 5 h bajo irradiación de luz visible. Se pesó la laminilla antes y después del proceso, para determinar la pérdida de material por diferencia de peso. B) Prueba de la cinta adhesiva citada por Natarajan et al. (2011), para esto se pesó la laminilla previamente, luego se aplicó una cinta adhesiva en la superficie de la laminilla y se retiró rápidamente, posteriormente se pesó para obtener los resultados.

Mediante la primera prueba (A) se perdió 1.9 % del material la primera vez que se sometió a la prueba, posteriormente se repitió el proceso 2 veces más y no hubo diferencia de peso, por lo cual no hubo pérdida del material. Mediante la prueba de la cinta adhesiva no hubo pérdida ni ganancia de peso, por lo cual no hubo pérdida del material adherido.

7.4.2.2. Caracterización por AFM

En la figura 46 se puede observar la superficie de la laminilla de vidrio con el material de TNF soportado, en la cual se observa claramente la formación de las nanopartículas, aglomeradas en la superficie de la laminilla. En la figura 47 se observa una imagen en 3D de la película depositada en la laminilla.

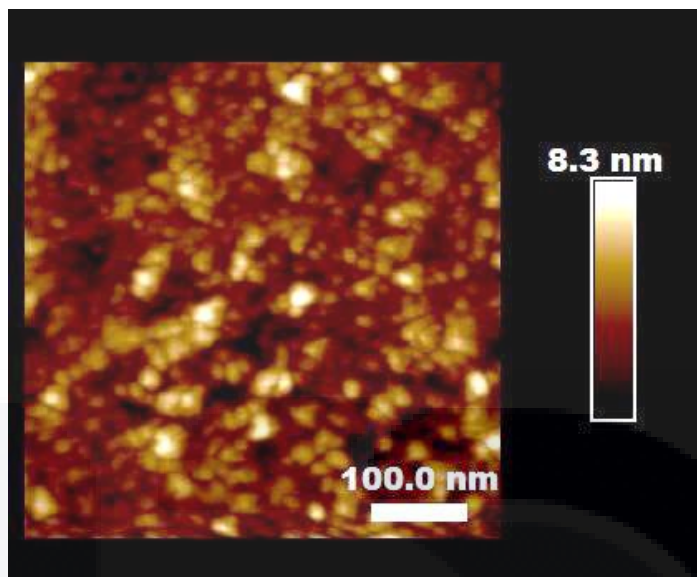


Figura 46 Imagen de nanopartículas de TNF soportadas en la superficie de una laminilla de vidrio.

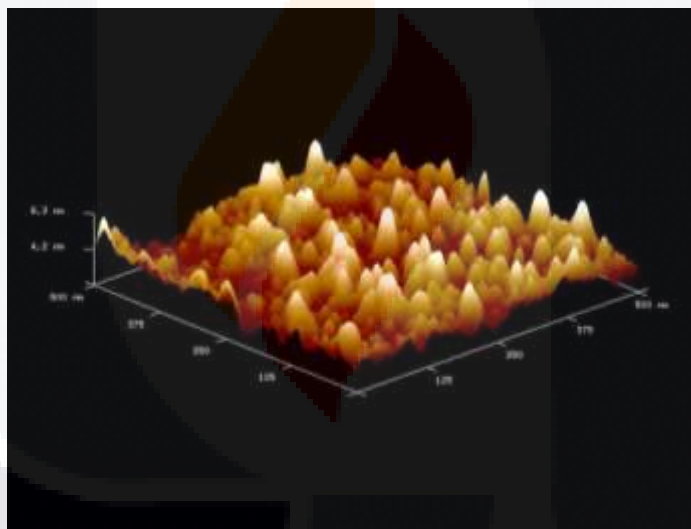


Figura 47 Imagen tridimensional de nanopartículas de TNF soportadas en la superficie de una laminilla de vidrio.

Con los datos obtenidos del AFM, y con ayuda de los programas ImageJ® y Origin 8® se logró calcular el tamaño de las partículas soportadas en la laminilla de vidrio. El histograma de distribución se puede observar en la figura 48, en el cual se muestra que el tamaño promedio de partícula obtenido es de 13.27 ± 1.02 nm.

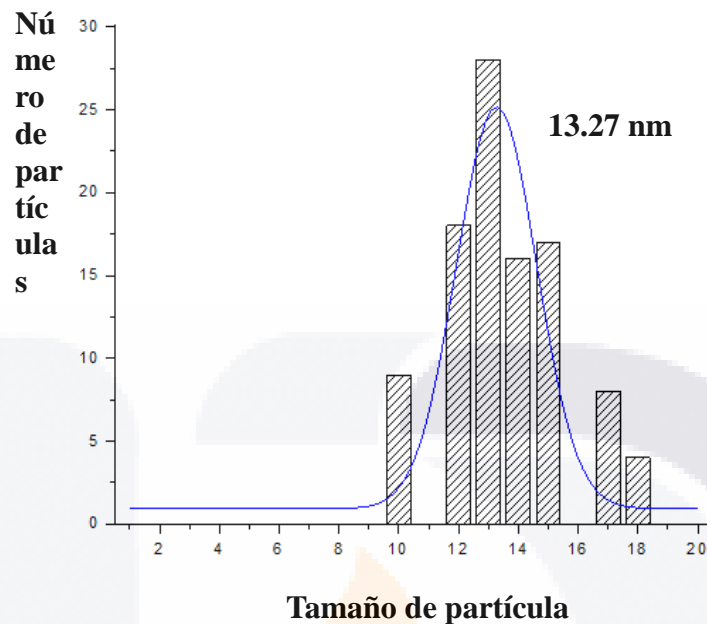


Figura 48 Histograma de distribución de partículas de TNF.

7.4.2.3. Evaluación fotocatalítica

Se realizó la evaluación fotocatalítica con las nanopartículas soportadas en las laminillas de vidrio, se utilizaron soluciones de AMX y STR (30 mg L⁻¹) para determinar la eficiencia del catalizador en la degradación de estas soluciones En el cual se colocaron laminillas equivalentes (masa / volumen) utilizados en las degradaciones con el catalizador en polvo. En la degradación de AMX, se obtuvo una reducción de la DQO del 25.3 %, en 5 h de radiación con luz visible.

Con la STR, se obtuvo 27.8% de degradación, después de 5 h de irradiación con luz visible. Como se puede observar se obtuvo un mayor porcentaje de degradación de STR en comparación con la AMX. Esto puede ser debido a que las partículas depositadas en el vidrio, tienen una menor superficie de contacto, por lo cual la aglomeración de las partículas no permite que la luz llegué a las partículas que están al fondo. Se obtuvieron mejores resultados en la degradación de los antibióticos AMX y STR, utilizando las nanopartículas soportadas en las laminillas de vidrio que utilizando las perlititas de vidrio.

7. DISCUSIÓN

7.1. Síntesis y caracterización

Las propiedades macroscópicas de los materiales (color, apariencia, textura, etc.) son muy similares entre ambos catalizadores de TNF independientemente del método de síntesis. En ambos catalizadores se obtuvieron polvos de textura fina, con partículas de tamaño uniforme de color paja, indicativo de la incorporación de los dopantes, ya que el TiO_2 P25 es color blanco. Resultados muy similares a los obtenidos por Selcuk et al., (2013), quienes utilizando el mismo método de síntesis (SG) obtuvieron partículas de dióxido de titanio co-dopado con Fe y N, obteniendo partículas de características físicas similares. Por ambos métodos mostraron alta reacción, con un rendimiento de 86.02 % y 82.80 % para la síntesis de SG y MW respectivamente.

Para la síntesis se utilizó ácido acético glacial ya que ha sido demostrado que durante la catálisis ácida se incrementa la velocidad de hidrólisis y la formación de cristales son creados a partir de los precursores hidrolizados, utilizado con el fin de iniciar la hidrólisis por medio de una reacción de esterificación a partir de alcóxidos de titanio, reduciendo o previniendo la condensación y la precipitación del titanio (Carp et al., 2004). Las principales ventajas del método de sol-gel es que se pueden realizar síntesis de polvos ultra finos a bajas temperaturas sin procesos complejos (Yu et al., 2016) y la mezcla resulta homogénea a nivel molecular, lo que permite la incorporación de los dopantes dentro de la red cristalina del material (Zaleska, 2008; Hernandez-Ramírez y Medina-Ramírez, 2015). Una desventaja de usar éste método es que al dopar con N al TiO_2 , podría perderse por volatilización durante el proceso, por lo cual un sistema cerrado pudiese ser más favorable para lograr que el contenido de N no escapé y se incorporé en el TiO_2 . En este trabajo, se evaluó el uso de un sistema cerrado activado por radiación de microondas para la preparación de materiales de TiO_2 co-dopado con Fe y N. Técnicas de calentamiento por microondas se han utilizado ampliamente para la preparación de alta temperatura de varios materiales, estos procesos presentan varias ventajas principalmente sobre técnicas/procedimientos de calentamiento convencionales, incluyendo las siguientes: alta velocidad de calentamiento, la reducción del tiempo de reacción, mayor uniformidad en el

producto y mejores propiedades físico-químicas, mayor eficiencia energética que proporciona microestructuras más finas, mejorando la calidad del producto por el intercambio de energía directa entre las moléculas, las ondas electromagnéticas se producen en el magnetron y se transmiten a través de un tubo metálico hueco en una cavidad resonante, donde los materiales se van a procesar. Los materiales se calientan debido a sus fricciones moleculares, causada por la polarización de las moléculas, la cual implica dos procesos: la polarización iónica dipolar y conducción. (Zhu y Hang, 2013; Esquivel et al., 2013; Cao et al., 2015). Como era de esperar, mediante el uso de microondas para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas de TNF, el tiempo de síntesis se redujo de 15 horas a 4.2 horas, y posteriores análisis mostraron que estos materiales presentan partículas más pequeñas que las obtenidas por SG (7.09 nm MW y 7.72 nm SG) con una mejor homogeneidad en la distribución de tamaño de cristal que las obtenidas por SG.

Por DRX se demostró que se obtuvieron cristales en fase anatasa en ambos catalizadores TNF-SG y TNF-MW, con un tamaño de partícula promedio de 7.72 nm para las nanopartículas sintetizadas por el método sol-gel y de 7.09 nm para las sintetizadas por radiación de microondas, de acuerdo a los resultados de la DRX y la ecuación de Scherrer. La ausencia de las señales características de especies de hierro (Fe_2O_3) o nitrógeno (N_xO_y) pueden estar justificados, puesto que la cantidad de dopaje del Fe y el N es tan baja, que no puede ser detectada por este método (DRX) ya que esta técnica tiene una sensibilidad de 1 %. Sin embargo, óxidos de hierro y nitrógeno pueden estar presentes, en concentraciones por debajo de los límites de detección de esta técnica, por lo cual se recurrió a la caracterización por XPS y un análisis elemental por absorción atómica. El tamaño de las partículas depende tanto de las condiciones de síntesis, composición y temperatura de calcinación, en la síntesis va a depender de los reactivos que se utilicen y el método de síntesis, por ejemplo, al usar una síntesis por sol-gel las partículas suelen aglomerarse, por lo cual dan tamaños de partículas mayores, esto debido a la alta tasa de hidrólisis de los alcóxidos de titanio, lo cual puede causar precipitación incontrolada y una condensación temprana de las nanopartículas, sin embargo se pueden utilizar catalizadores para disminuir la velocidad de hidrólisis (Valencia et al. 2013; Liu et al., 2012). De igual forma a mayor temperatura de calcinación los cristales serán de mayor tamaño, de acuerdo a Kedziora et

al., (2012). Así mismo puede variar el tamaño de la partícula con grandes concentraciones de los dopantes (Songkhum y Tantirungrotechai, 2012), a pequeñas concentraciones el tamaño al disminuye, mientras más se aumenta la concentración, el tamaño de partícula aumenta debido a que llegue a la saturación y este se empieza a acumular en forma de óxidos en la superficie. Estudios previos de nuestro equipo de investigación indican que dopando al TiO_2 con diferentes concentraciones de Fe (1, 3 y 5 %), el tamaño de partícula se reducía, mientras que al usar un dopaje mayor a 5 % el tamaño de la partícula aumentaba ya que se alcanzaba el límite de solubilidad y la cantidad excesiva de hierro se depositaba en la superficie del material en forma de óxidos (Medina-Ramírez et al., 2014). Los patrones de la DRX mostraron la formación de cristales de TiO_2 anatasa, pero no mostraron cristales rutilo, esto debido a la temperatura de calcinación manejada (400°C). Lo cual coincide con Sadeghzadeh et al., (2008) quienes mencionan que alrededor de los 600°C aparecen los picos de fase rutilo, y conforme se va aumentando la temperatura, el pico anatasa va desapareciendo.

Lee et al., (2013) sintetizaron nanopartículas de TiO_2 dopado con N al 8 %, ellos obtuvieron partículas de 4.48 ± 0.02 nm de diámetro, un aumento no significativo en comparación del TiO_2 puro (5.00 nm). Sin embargo, de acuerdo con Livraghi et al., (2009) el tamaño de partícula va disminuyendo con el aumento de dopaje N, ellos hicieron estudios en los que trataron de incorporar desde 1 hasta 30% con respecto a TiO_2 , aunque solo se logró incorporar hasta 20% de N. Lee et al., (2013) sugieren que esto es debido a la forma en que este enlazado el N en la red tridimensional, ya sea de modo sustitucional o intersticial, ya que al estar en forma intersticial formará enlaces largos, con la formación de óxidos de nitrógeno, por lo tanto son las partículas más grandes, al estar de modo sustitucional remplazan lugares del Ti, haciendo que la estructura decrezca por la diferencia de los radios iónicos. Wang et al., (2012) han comparado el tamaño de partícula usando TiO_2 y muestras dopadas con N, Fe y N + Fe, se observó que el tamaño de partícula con N y Fe, fueron más bajos que la simple dopado. Estos resultados revelan que el dopaje con Fe y N reducen el tamaño de los cristales, debido a que los radios iónicos de los dopantes son similares. Al incorporar más de un dopante a la red del TiO_2 como el Fe y el N puede reducir aún más el tamaño de partícula, en comparación con sólo utilizar uno de

los agentes de dopado. De igual manera en este trabajo se obtuvieron partículas más pequeñas (7,72 (SG) y 7,09 (MW) nm, con el material co-dopado TNF, en comparación con las nanopartículas TF-SG, TF-MW, TN-SG y TN-MW quienes presentaron tamaño de 10.61, 9.45, 9.55 y 9.47 nm respectivamente. Es bien sabido que el tamaño de partículas de TiO_2 depende de la composición (puro o dopado) y temperatura de calcinación, características muy importantes se encuentran en la morfología del catalizador (Kedziora et al., 2012). La reducción en el tamaño de los cristalitas de los materiales se debe a la incorporación de dopantes (Fe, C y N) dentro de la estructura de TiO_2 . La composición elemental de los materiales, se encontró por análisis XPS, los cuales indicaron la presencia de todos los elementos propuestos (Ti, O, N, Fe) en los materiales y algunos contaminantes accidentales (Na y C). Entre las nanopartículas sintetizadas por ambos métodos SG y MW varía la composición atómica de los elementos. El contenido de Ti en las nanopartículas TNF-MW es de 24.1% mientras que para las nanopartículas de TNF-SG es de 18%, en oxígeno el contenido es de 53.3% y 49% para MW y SG respectivamente, 12.8% y 25.8% en carbono para MW y SG, para hierro de 0.2% en MW y 0.7% en SG, en el contenido de nitrógeno 0.6% y 0.5% para MW y SG y en contenido de sodio 8.9% y 6% para MW y SG respectivamente. Siendo éste último elemento contaminación. La cantidad de carbono encontrada como dopante puede ser el responsable del valor más bajo encontrado de E_g para los materiales preparados por el método MW. Además, la incorporación de C es responsable de la actividad de la luz visible ya que este elemento está presente en concentraciones más altas en comparación con N o Fe dopantes. Mediante SEM-EDS se determinó la composición química de los catalizadores, en el cual se determinó que en el catalizador TNF-SG el contenido de carbono (11.07 %) era mayor que en el material TNF-MW (5.34 %).

En el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las nanopartículas de TNF-SG y TNF-MW se logró observar la morfología de los catalizadores y sus tamaños medios de partícula. Las micrografías de baja magnificación muestran claramente que los aglomerados se componen de un gran número de partículas esféricas muy pequeñas, esto se debe a la pérdida de agua entre la estructura de las nano-partículas y la falta de una buena pulverización antes del análisis SEM, esto de acuerdo a lo mencionado por Moeinian y

Akhbari (2015). Las micrografías SEM de gran aumento de las muestras ilustran que las partículas son de tamaño uniforme, con valores de diámetro de acuerdo con los calculados por la ecuación de Scherrer. Mediante los análisis realizados se determinó que no hay diferencias significativas entre las partículas de TNF-SG y TNF-MW en cuanto a cristalinidad, morfología y tamaño, ya que ambos son cristales anatasa, de forma semejante a esferas y tamaño similar (7.09 MW y 7.72 nm SG).

A partir de los espectros UV-Vis y la teoría de Kubelka-Munk se calculó la energía de banda prohibida (E_g) de los catalizadores TNF-SG y TNF-MW, mostrando una E_g de ~ 2.53 eV, para las nanopartículas de TNF-SG, y una energía de banda de ~ 3.00 eV para las nanopartículas de TNF-MW, sin embargo, al optimizar la síntesis por microondas se logró reducir más el ancho de banda, hasta una E_g de ~ 2.87 eV, esto mediante el aumento de tiempo de radiación con microondas en el reactor durante la síntesis. Estos materiales presentaron menor energía de banda prohibida en comparación con el TiO_2 comercial (P25, Degussa), que mostró una energía de banda prohibida de 3.2 eV (Pandikumar y Ramaraj, 2012). Estos resultados muestran que mediante la inserción de los dopantes (Fe y N) se redujo el ancho de banda prohibido, presentando un intervalo menor el material sintetizado por el método sol-gel, debido también a la incorporación de C, como indican los resultados del análisis XPS. Esto confirma también que el material es activo bajo luz visible. Khan y Berk (2014) sintetizaron nanopartículas de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$, utilizando la misma concentración de dopaje de hierro (0.5 %) y lograron reducir la energía de banda prohibida hasta 2.84 eV. Dentro de nuestro grupo de trabajo se sintetizaron materiales nanoestructurados de TiO_2 dopado con Fe por el método sol-gel a diferentes concentraciones (1, 3 y 5%) concluyendo que a mayor concentración de dopante (Fe) disminuye la energía de banda prohibida, obteniendo una E_g de 2,71, 2,47 y 2,26 eV para 1, 3 y 5%, respectivamente. En este trabajo se obtuvo una E_g de 2.53 eV, más pequeña que los reportados por estos autores. Por lo que es un indicativo de que el material incorporado, hierro y nitrógeno, contribuyó a obtener un ancho de banda inferior en el material sintetizado en este trabajo. Por lo cual puede ser evidencia de que, al dopar el material con N y Fe, se logró reducir aún más el ancho de banda prohibido, como se realizó en este trabajo, ya que se obtuvo una menor energía de banda prohibida (2.53 eV en la síntesis por sol-gel) utilizando la misma concentración de

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

hierro (0.5 %) y una concentración de nitrógeno del 10 %. La E_g se reduce debido a la excitación de los electrones de la banda de valencia N (2p) a la banda de conducción del Ti en lugar de partir del O (2p) como en el TiO_2 , iones de nitrógeno sustituyen al oxígeno en la red del TiO_2 y por lo tanto los estados localizados del N (2p) se sitúan por encima de la banda de valencia (Shifu et al., 2007). El dopaje con N induce a la formación de estos estados localizados justo por encima de la banda de valencia por lo cual se necesita menor energía para que puedan pasar a la banda de conducción, presentando actividad bajo luz visible. Estos estados tienen la consecuencia de que el hueco generado por irradiación de luz visible es menos móvil que el generado por la luz ultravioleta, evitándose la recombinación (Di Valentin et al., 2005). También el dopaje con el hierro causa la transición de electrones de los intervalos de banda que se sitúan justo por encima de la banda de valencia (Khan y Berk, 2014). La captura directa e indirecta de electrones de hierro que contienen centros de color, también es probable que se produzcan (Horikoshi et al., 2011).

Se determinó el área superficial de los catalizadores de TNF y se pudo observar que para el catalizador sintetizado por el método de sol-gel el área superficial fue de $103.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y para el sintetizado por radiación de microondas de $135.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Si comparamos nuestros resultados con otros trabajos anteriormente publicados, podemos observar que nuestros materiales presentan un área superficial más alta: por ejemplo, Hiro et al., (2011), prepararon TiO_2-xNx , obteniendo un área superficial de $41 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Babić et al., (2012) prepararon TiO_2 dopado con Fe por el método sol-gel a diferentes concentraciones, encontrando que con los materiales dopados con hierro a 0.3, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 y 5.0 %, mostraron valores de área superficial de 47, 26, 32, 62, 178 y $278 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ respectivamente. Sin embargo, Medina-Ramírez et al., (2014) también prepararon TiO_2 dopado con Fe por el método sol-gel a concentraciones de 1, 3 y 5 %, mostrando valores de área superficial de 177.3, 167.6, y $165.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ respectivamente. Horikoshi et al., (2011) utilizaron TiO_2 (P25) y lo doparon con N observando que el catalizador obtenido presento un área superficial de $41 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, valor inferior en comparación con el P25 ($56 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Por otro lado, Hu et al., (2011) sintetizaron nanopartículas de dióxido de titanio co-dopado con Fe y N, obteniendo un área superficial de $133 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, resultados similares a los obtenidos en este trabajo. Al

comparar los resultados de este trabajo con los reportes anteriores se puede concluir que, aunque al dopar con Fe y N contribuyen al aumento en el área superficial. El tamaño de partícula pequeño y gran área superficial encontrados en los materiales conducen a un aumento en el número de sitios activos disponibles en la superficie, lo que resulta en un aumento de la eficiencia fotocatalítica, y por lo tanto una mayor tasa de transferencia interfacial de los portadores de carga para la fotocatalisis, de acuerdo a Medina-Ramírez et al., (2014).

Se realizó la caracterización de las nanopartículas TNF por XPS para entender el cambio en la E_g en los diferentes catalizadores, sintetizados por ambos métodos de síntesis: sol-gel y radiación con microondas.

Para el catalizador TNF-SG se observaron los espectros correspondientes al O, N, Ti y Fe, donde se observó lo siguiente: En el espectro de la región N1s para nitrógeno a pesar del ruido, se pudieron identificar los dos picos característicos. El primer pico a 399.45 eV el cual se puede atribuir a la formación de uniones Ti-O-N/ N-Ti-O (Yoo et al., 2016; Powell et al., 2015). El segundo pico a 402.07 eV que se relaciona con enlaces N-H, que puede ser debido a los grupos amino, absorbidos de grupos amonio (NH_3). No hay evidencia de formación de óxidos de nitrógeno (N-O_x) ni la formación de enlaces N-Ti-N (Carbajo et al., 2011; Pietrzak, 2009; Shifu et al., 2007). En el espectro del oxígeno (O1s), se muestran 4 picos, el cuarto pico a 531.26 eV el cual se relaciona con contaminación accidental. El pico principal a 529.43 eV se relaciona con el oxígeno en la red del óxido de titanio en Ti_2O_3 y el tercer pico a 530.06 eV, el cual se relaciona con el oxígeno en la red del TiO_2 (O-Ti-O) (Manzo-Robledo et al., 2015; Powell et al., 2015). Esperaría encontrarse Ti (IV) por que el Ti (III) es muy inestable, pero principalmente se encontró oxinitruro de titanio (III) el cual puede explicarse mirando la región Ti2p, el cual contiene naturalmente Ti (III) (Yoo et al., 2016; Pietrzak, 2009).

En el espectro Ti2p se muestra el resultado para el Ti, el cual muestra tres pares de dobletes. El primer doblete a 456.63 y 461.75 eV que corresponden a los enlaces N-Ti-O y O-Ti-O-N en Ti (III) (Powell et al., 2015; T. Yang et al., 2015; Chisaka et al., 2016; Zeb et al., 2015). El segundo y principal pico a 458.07 y 463.79 eV el cual se relaciona con la formación de Ti_2O_3 , sin embargo, también puede ser óxido mixto Ti (IV) / Ti (III), ya que

es solo ligeramente desplazado hacia la región 459 a 458 eV del TiO₂ puro (Crişan et al., 2015; Yoo et al., 2016). El tercer doblete a 459.28 y 465.00 eV el cual se relaciona con la formación de óxido de titanio puro (IV), y es de baja intensidad, que puede ser debido a la formación mencionada anteriormente de óxidos mixtos y/o principalmente Ti (III) tanto con O-Ti-O y enlaces N-Ti-O / O-Ti-O-N (Qin et al., 2015; Chisaka et al., 2016). No hay evidencia de la formación de enlaces N-Ti-N (455 eV), lo cual concuerda con la evidencia encontrada en el espectro N1s. Finalmente en el espectro Fe2p se muestra la región para el Fe. El análisis que se muestra para esta región no pudo ser completado, debido a la pobre relación ruido-síñal en el espectro. En el análisis se encontró la presencia de óxidos de Fe (III) y (II), los cuales podrían ser análogos a los encontrados en el espectro Ti2p (O-Fe-O-N y N-Fe-O) pero los picos son demasiado amplios, lo que sugieren la existencia de más óxidos de hierro (Crişan et al., 2015), sin embargo, necesitaría una mayor resolución para identificar las especies. El multidopaje puede ser conflictivo a la hora de determinar la especiación química (Di Valentin et al., 2005). En este estudio, los espectros de XPS para la región C1s exhibe cuatro señales principales: el primer pico a 283.97 eV, el cual está relacionado con la formación de enlaces O-Ti-C, evidencia de la sustitución de átomos de oxígeno en la red del titanio (Shi et al., 2015; Yun et al., 2012; Qi et al., 2014; Zarrabi, Entezari and Goharshadi 2015). El segundo a 284.69 eV está asociado a carbono intersticial C-C (Shi et al., 2015; Yun et al., 2012; Qi et al., 2014; Zarrabi, Entezari and Goharshadi 2015). El tercer pico a 285.94 eV muestra un incremento en la intensidad el cual se puede relacionar con un incremento de la incorporación de carbono en la red del TiO₂ (C-O, C=C, C=O) (Shi et al., 2015; Yun et al., 2012; Qi et al., 2014; Zarrabi, Entezari and Goharshadi 2015). Y por último el cuarto pico a 287.86 eV muestra evidencia de la formación de enlaces O-Ti-C en la red del titanio, relacionado con la sustitución de átomos de oxígeno en la red (Yun et al., 2012).

Para el catalizador TNF-MW se presentaron los mismos picos que en la muestra para el TNF-SG, sin embargo, hubo un ligero cambio en la composición atómica entre los catalizadores TNF-SG y TNF-MW, en donde el catalizador TNF-SG tiene una mayor cantidad de C y Fe (25.8 y 0.7 %) que el catalizador TNF-MW (12.8 y 0.2 %). El elemento Fe en las muestras se encuentra principalmente en estado de oxidación ⁺³ ya que se utilizó

Fe(NO₃)₃ como precursor del hierro. El carbono que se encuentra en las muestras se debe a la contaminación con goma arábica y/o el precursor de titanio, que se utilizaron para la síntesis de las nanopartículas. Para el catalizador sintetizado por microondas se presentaron los mismos picos de la muestra de catalizador sintetizados por sol-gel, sin embargo, hubo un ligero cambio en la composición atómica entre estos catalizadores. Wang et al., (2011) sugieren que el mayor contenido carbono como dopante (3MW-9% SG en peso) hicieron la diferencia en la disminución de la E_g, esto debido a la integración de carbono en la red cristalina del TiO₂ de manera sustitucional e intersticial. La diferencia en el contenido de carbono entre los diferentes catalizadores SG (25.8 %) y MW (12.8 %) puede ser explicado por el incremento en los enlaces carbono presentes en el catalizador TNF-SG; lo cual indica una fuerte incorporación del carbono en la red del titanio con este método. El mayor contenido de carbono que se encuentra en las nanopartículas sintetizadas por el método SG puede ser debido a la duración de la reacción de síntesis, en el que, a permanecer más tiempo en contacto con los precursores, estos se fueron integrando en la red.

Al dopar con N da lugar a ocupar niveles localizados por encima de la banda de valencia, debido al aumento de repulsión Coulomb, donde las especies diamagnéticas son ligeramente más altos en energía que las paramagnéticas (Di Valentin et al., 2007). En ambos catalizadores TNF-SG y TNF-MW la cantidad de nitrógeno introducido no varía significativamente por lo cual no puede ser el causante de la diferencia de E_g entre ambos. Sin embargo, el Fe varía de 0.7 % en TNF-SG a 0.2 % en TNF-MW lo cual puede significar una reducción en la E_g.

También es bien sabido que el dopaje con C crea un nuevo nivel de energía (C 2p) que se localiza justo por encima de la banda de valencia del TiO₂ (O 2p), resultando en una disminución del ancho de banda prohibida, este estrechamiento de la banda prohibida facilita la migración de los electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción cuando la muestra se irradia con luz visible (Cordero-García et al., 2016; Di Valentin et al., 2005). La incorporación de carbono que se encuentra en diferentes proporciones, tanto en la síntesis permitirá la reducción de la bangap (E_g). Sin embargo, el Fe varía de 0,7% en el catalizador sintetizado por sol-gel y 0,2% en catalizador sintetizado por microondas, lo que puede significar una reducción en la E_g. Varios estados localizados en la banda prohibida se atribuyen a la sustitución de átomos de carbono con átomos de O,

átomos de C intersticiales y vacantes de oxígeno, esta causa el desplazamiento del borde de absorción hacia la región visible con respecto al material no dopado (Cordero-García et al., 2016). Las especies de carbono podrían actuar como fotosensibilizador para inducir la absorción de la luz visible y la respuesta, mejorando de este modo la actividad fotocatalítica bajo la luz visible, reduciendo la brecha de banda mediante la creación de estados de interfaz localizada (Wang et al., 2011). En este trabajo la formación de C = O y C-OH se confirmó mediante XPS, sin embargo, no hay evidencia de la formación de enlaces Ti-C (Yang y Wong, 2014). Debido a la inclusión de altas concentraciones de carbono, éste puede estar en la red de TiO₂ en diferentes formas, mostrando mejores propiedades físico-químicas para el catalizador, como la reducción de intervalo de banda y la reducción de tamaño de partícula por disminución de la unión en la formación de enlaces CO (Di Valentin et al., 2005).

7.2. Evaluación fotocatalítica

Para la evaluación de la degradación con los catalizadores sintetizados se utilizaron soluciones de AMX y STR a una concentración de (30 mg L⁻¹) para permitir que la evaluación de la eficacia del proceso dentro de una escala medible y la determinación precisa de la AMX residual y carbono orgánico total, con las técnicas empleadas en este trabajo. De igual manera la concentración del catalizador a utilizar, se determinó en base a experimentos previos en los cuales se evaluó 0.5 g L⁻¹ y 1 g L⁻¹ de catalizador, obteniendo mejores resultados en la degradación de los antibióticos probados (AMX y STR) con 1 g L⁻¹ de catalizador, dato que coincide con lo reportado por Giraldo et al., (2010). Elmolla y Chaudhuri (2010b) coinciden en que 1 g L⁻¹ es la concentración ideal para obtener mejores resultados en la degradación fotocatalítica y evitar la aglomeración de las partículas. La evaluación de la AMX se realizó por HPLC debido a que al hacerlo por UV-Vis los productos de la degradación del antibiótico interferían en la lectura de las absorbancias, por eso se pasó a un método más sofisticado y más preciso.

Se evaluaron las nanopartículas de TNF en la degradación de AMX y STR. Se comparó la actividad fotocatalítica de los materiales de TNF sintetizados mediante radiación de microondas a 120 °C y 150 °C, con el objetivo de estudiar la modificación en la actividad foto-catalítica de los materiales, en función de la temperatura de síntesis. Para ello se

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

evaluó la degradación de una solución de AMX (30 mg L^{-1}) y se analizó mediante espectrofotometría de UV-vis. En los resultados se pudo observar una diferencia en la degradación de la solución de AMX (30 mg L^{-1}) con los catalizadores sintetizados a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ y a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, con 23.79% y 30.22% de degradación respectivamente. En todos los ensayos se observa mayor degradación con el catalizador sintetizado a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ con respecto al sintetizado a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, esto puede deberse al poco tiempo de irradiación con microondas a alta temperatura, lo cual pudo ser insuficiente para llevar a cabo las reacciones de síntesis. Liu et al., (2012) mencionan que al aumentar la temperatura de irradiación con microondas y prolongar el tiempo de reacción se logra reducir el ancho de banda prohibida (Eg). Sin embargo, se obtuvieron mejores resultados en la síntesis de este tipo de catalizador y con estos mismos se procedió a llevar a cabo los posteriores experimentos.

Al hacer experimentos con la variable pH se pudo observar mayor porcentaje de degradación en la solución de AMX de 30 mg L^{-1} a un pH de 3.5, con 1.0 mg L^{-1} del catalizador sintetizado por sol-gel, obteniendo un 58.28% de degradación en 240 minutos con irradiación con luz visible, en comparación con los de pH 7 y 9.5 que obtuvieron un porcentaje de degradación de 32.29% y 16.60% respectivamente. Indicando que el pH ácido favorece la degradación de la AMX. En el caso del catalizador de TNF-MW también se obtuvo una mayor degradación a pH ácido (3.5), obteniendo una degradación de hasta 42.41% . El efecto del pH sobre la degradación de los antibióticos puede explicarse teniendo en cuenta las propiedades del catalizador y el antibiótico a diferentes valores de pH. A medida que aumenta el pH de la solución, la carga del catalizador cambia, de positivo en un pH ácido a negativo en un pH básico, ya que el punto de carga cero del catalizador es alrededor de 6. La amoxicilina presenta 3 pK_a a diferentes pH. $\text{pK}_{a1} = 2.4$, $\text{pK}_{a2} = 7.4$ y $\text{pK}_{a3} = 9.6$ (Homem et al., 2010). A un pH ácido, entre los pK_a 1 y 2 de la AMX, ésta presenta tanto cargas positivas como negativas, el grupo carboxilo está cargado negativamente y el grupo amino positivo, coincidiendo con el catalizador, que a este pH está cargado positivamente, por lo que se favorecen las atracciones electrostáticas entre ambos, favoreciendo la adsorción y para que se lleven a cabo las reacciones de óxido reducción, tanto la degradación del antibiótico. A pH alcalino la AMX y el catalizador están cargados negativamente y las fuerzas de repulsión entre el catalizador y el antibiótico

se manifiestan. La degradación se da actuando sobre el anillo β -lactámico por su inestabilidad, por hidrólisis u oxidación (Dimitrakopoulou et al., 2012). Elmolla et al., (2010) degradaron una solución de AMX a un pH de 5, obteniendo una degradación del 42.3 % en 300 minutos de irradiación UV, usando 1 g L^{-1} del catalizador TiO_2 . Resultados similares se obtuvieron en este ensayo, indicando que a un pH ácido se logra una mayor degradación (58.28 %).

Se logró degradación de STR (30 mg L^{-1}) con el catalizador de TNF sintetizado por ambos métodos de síntesis (Sol-gel y radiación por microondas). Se utilizó espectrofotometría UV-Vis para el análisis, en el cual se observó que a un pH básico (8) se obtuvo una mayor eliminación de la STR en comparación con un pH ácido y neutro, por lo cual se hicieron los ensayos utilizando el valor de pH 8. Se obtuvo una eficiencia de 49.70 % utilizando el catalizador sintetizado por el método sol-gel y 39.38 % con el sintetizado por radiación de microondas después de 240 min de irradiación con luz visible. Lo anterior sugiere que es un buen catalizador para la eliminación de este antibiótico. Hay pocas referencias en las que haya reportado la degradación de la STR con algún tipo de catalizador con TiO_2 y mucho menos bajo luz visible, por lo que estos resultados son muy alentadores y prometedores para la degradación de este antibiótico. La STR se descompone al variar el pH o la temperatura, la descomposición se debe a que se hidroliza a estreptidina y estreptobiosamina por medio de la ruptura del anillo aminociclitol (Hidalgo y Mondragon, 1969). La STR es intensamente básica, los primeros pasos de la protonación tienen lugar a pH alto y se degrada rápidamente en esas soluciones. La STR presenta 3 pKa, los cuales son: 8.29, 12.33 y 13.55, pertenecientes a los grupos amino. (Orgován y Noszál, 2012; Sarri et al., 2006). A un pH básico la STR está mayormente protonada, mientras que el catalizador tendrá cargas negativas, por lo cual se favorecen las atracciones electrostáticas entre el catalizador y el antibiótico, para que se lleven a cabo las reacciones de óxido reducción.

Se midió la mineralización mediante carbono orgánico total (COT) tanto para AMX como para STR obteniendo 41.51 % con AMX a un pH de 3.5 y 34.72 % con STR a pH 8, utilizando el catalizador TNF-SG, mientras que con el catalizador TNF-MW se obtuvo una menor mineralización, 35.99 % para AMX y 29.86 % para STR. De igual manera se midió

el porcentaje de mineralización con materiales dopados ($\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$ y $\text{TiO}_2\text{-xNx}$) utilizando los mismos valores de pH utilizados en cada una de las soluciones (AMX y STR) y bajo las mismas condiciones fotocatalíticas. Con los catalizadores dopados, se obtuvieron menores porcentajes de degradación que con los catalizadores co-dopados: Con el catalizador de TF-SG se obtuvieron porcentajes de mineralización de 34.64, 0 y 0 % para los valores de pH 3.5, 7 y 9.5 respectivamente, utilizando AMX como solución, y para STR de 33.75, 13.46 y 10.95 % a valores de pH 3.5, 7 y 8 respectivamente. Mientras que con el catalizador TF-MW valores aún más bajos, 12.30, 0 y 4.18 % a pH 3.5, 7 y 9.5 respectivamente. Con el catalizador de TN-SG se obtuvieron porcentajes de mineralización de 32.94, 15.59 y 0 % a pH 3.5, 7 y 9.5 respectivamente para AMX, en el caso de STR se obtuvo 0, 18.52 y 22.38% de mineralización para pH 3.5, 7 y 8 respectivamente. Con el catalizador de TN-MW se obtuvieron porcentajes de mineralización de 28.46, 16.17 y 0 % a pH 3.5, 7 y 9.5 respectivamente para AMX, y para STR 0, 9.68 y 17.99 % de mineralización a pH 3.5, 7 y 8 respectivamente. De los resultados de las pruebas fotocatalíticas se encontró que con los catalizadores co-dopados TNF-SG y TNF-MG se obtienen mejores en la degradación y mineralización de la AMX y la STR, independientemente del pH y el método de síntesis, debido a las características físico-químicas de los catalizadores discutidas anteriormente. De acuerdo a los resultados obtenidos por XPS el catalizador esto se debe a que el TNF-SG tiene un mayor porcentaje de Fe y C que el TNF-MW, por lo cual lo hace tener mayor actividad fotocatalítica, ya que, a mayor concentración de C, menor será la energía de banda prohibida (E_g) necesaria para ser activado (Cordero-García et al., 2016), de igual manera a mayor concentración de Fe menor será la E_g como menciona Medina-Ramírez et al., (2014). Así mismo los mejores valores de pH para obtener los mejores resultados en la degradación y mineralización de los antibióticos, fueron a pH ácido 3.5 para AMX y básico 8 para STR. Y el mejor método de síntesis fue mediante sol-gel, ya que los catalizadores sintetizados por este método presentaron mayor eficiencia en la degradación de los antibióticos probados.

Los resultados obtenidos en este trabajo con el catalizador TNF-SG muestran ser mejores que los obtenidos por Pereira et al., (2014) quienes usaron TiO_2 en una concentración de 0.5 g L^{-1} a pH 7.5 para degradar una solución de AMX (40 mg L^{-1}), obteniendo 29 % de

mineralización de AMX después de 5.8 h de irradiación con luz UV-solar. Por lo cual con este catalizador se logró reducir tiempo de exposición a la luz para llevar a cabo el proceso de fotocátalisis, se reduce el costo por el uso de lámparas convencionales en lugar de lámparas UV, y lo hace amigable con el medio ambiente. Chem et al., (2015) mencionan que mediante la fotocátalisis con TiO_2 como catalizador los productos de degradación tanto de STR como de AMX son menos tóxicos a los 30 minutos de irradiación con luz UV que la molécula inicial. Sin embargo, si se tiene una total mineralización, no se debe preocupar por la formación de productos tóxicos, ya que al final los productos de la mineralización son CO_2 y H_2O , los cuales no son tóxicos.

Se sintetizaron nano-partículas de dióxido de titanio dopados con hierro (Fe^{+3}) al 0.5 % tanto por el método sol-gel como por radiación de microondas, con el fin de comparar la degradación de AMX y STR, con los nano-polvos sintetizados de dióxido de titanio co-dopado con Fe y N. Se realizó la fotocátalisis bajo las mismas condiciones que se utilizaron para el TNF: pH (3.5, 7 y 9.5), concentración de catalizador (1 g L^{-1}), concentración de antibiótico (30 mg L^{-1}) y luz visible. Cabe mencionar que se realizaron ensayos a los diferentes valores de pH (3.5, 7 y 9.5), donde se observó que a un pH ácido se observó mayor degradación, por lo cual se realizaron los ensayos a este pH. Los resultados muestran que la degradación de AMX con el catalizador de dióxido de titanio dopado con Fe a un pH de 3.5 fue de 40.99 % con el catalizador sintetizado por sol-gel y de 33.38 % con el sintetizado por radiación de microondas, utilizando luz visible en un tiempo de 4 horas de radiación. Rendimiento muy por debajo de los reportados por Pedroza-Herrera et al., (2013), quienes obtuvieron una degradación del 92.13 % con el mismo catalizador con adición de H_2O_2 bajo las mismas condiciones, sin embargo ellos usaron como activador H_2O_2 , por lo cual se favoreció la producción de iones $\text{OH}\cdot$. Esta variación puede deberse a la fuente de luz utilizada por Pedroza-Herrera et al., (2012), ya que no menciona las características de la lámpara utilizada para llevar a cabo el proceso de fotocátalisis. En tanto a la degradación de estreptomycin, se evaluó a pH 8, con las mismas condiciones de luz, y concentración de antibiótico y catalizador, con lo cual se obtuvo una degradación de 34.08 % con el catalizador sintetizado por el método sol-gel y 29.82 % con el catalizador sintetizado por radiación de microondas. Se observó que con el catalizador sintetizado por

el método sol-gel es mejor en la degradación de los antibióticos, independientemente de darle las condiciones óptimas para que se lleve a cabo la degradación. Como ya se mencionó anteriormente esto se debe a que el catalizador TNF-SG tiene una menor E_g el cual se atribuye a la cantidad de dopaje incorporado.

De igual manera se realizó síntesis de catalizador de dióxido de titanio dopado con nitrógeno al 8 % por ambos métodos de síntesis utilizados, para comparar la eficiencia de degradación de AMX y STR, con el co-dopado con Fe y N. El proceso de fotocatalisis fue el mismo, bajo las mismas condiciones de pH, concentración y luz. Se realizó la evaluación a los 3 diferentes valores de pH manejados (ácido, neutro y básico), en el cual se observó que a pH ácido se obtenía mayor degradación de la AMX y a pH básico mayor degradación de la estreptomicina, por lo cual los ensayos se realizaron a estos pH para cada uno de los antibióticos.

Después de 4 h de radiación bajo luz visible con el catalizador de TiO_2 dopado con N, sintetizado por el método sol-gel se obtuvo 41.25 % de degradación de AMX mientras que con el catalizador sintetizado por radiación de microondas se obtuvo un 40.21 % de degradación, sin diferencia estadística significativa, lo cual podría ser que tuvieran el mismo contenido de N sin importar el método de síntesis. Mientras que la degradación de la estreptomicina fue de 33.30 % y 32.46 % con los catalizadores sintetizados por el método sol-gel y radiación de microondas respectivamente. No se reporta degradación de AMX y STR con este tipo de catalizador TNF, sin embargo Vaiano et al., (2014) degradaron un antibiótico (espiramicina) en un 45 % bajo luz visible, después de 6 horas de radiación, utilizando catalizador de TiO_2 dopado con N. Mientras que en este trabajo se lograron porcentajes de degradación similares con la AMX y STR, pero obtenidos después de 4 h de radiación con luz visible, utilizando el mismo tipo de catalizador. El bajo porcentaje de degradación obtenido en nuestro trabajo puede deberse a que durante el proceso de síntesis de las nanopartículas el nitrógeno se volatilizó y no se logró obtener el dopaje óptimo con este material. Sin embargo, el porcentaje de degradación obtenido con ambos catalizadores (TN y TF) fue muy similar, siendo mejores los catalizadores sintetizados por el método SG, ya que tienen un ancho de banda prohibido menor que los sintetizados por MW, lo cual los hace más activos fotocatalíticamente.

Los resultados de degradación obtenidos en este trabajo indican que los catalizadores sintetizados por SG son más eficientes que los sintetizados por MW. Esto debido al contenido de los dopantes N y Fe, y la incorporación de C, que fue mayor en los catalizadores sintetizados por SG, de acuerdo a los resultados de la XPS. Otro factor que influyó en la diferencia de la actividad fotocatalítica del catalizador, fue el ancho de banda prohibido (E_g) que fue menor en el catalizador sintetizado por SG. La temperatura y el tiempo de síntesis en el microondas, influye en la características físico-químicas del catalizador, así como en el ancho de banda prohibido, no darle el tiempo de radiación adecuado, hace que no se complete la síntesis y disminuya su eficiencia fotocatalítica según explica Liu et al., (2013).

7.3. Inmovilización de las nanopartículas en diferentes soportes

Algunos de los problemas que se presentan al utilizar los catalizadores en polvos son: a) que necesitan separación o filtración, b) es problemático usarlos en flujos continuos, ya que pueden ser arrastrados y c) las partículas pueden segregarse a altas concentraciones (Han et al., 2009). Esto hace que se incrementen los costos post-tratamiento para recuperar el catalizador (Koutantou et al., 2013). Por ello se ha buscado solucionar estos problemas inmovilizando las nano-partículas en distintos soportes de diferentes materiales.

En este estudio se utilizaron perlitas de vidrio y laminillas de vidrio para lograr este objetivo. Para el recubrimiento de los soportes se utilizaron nanomateriales TNF-SG, ya que es un proceso muy eficiente en la producción de láminas delgadas y en la preparación de múltiples capas, sobre todo si las capas son depositadas por métodos de inmersión o rotación (Afsharpour y Hadadi, 2014).

El uso de perlitas de vidrio como soporte de las nanopartículas no fue muy efectivo, ya que el material se desprendía fácilmente y en grandes cantidades en cada ciclo de fotocatalisis. El uso de laminillas de vidrio resultó muy eficiente en el soporte de las nanopartículas, aunque las cantidades de nanopartículas que retuvo fue bajo (0.0018 g) en 12 cm^2 , fue aún mayor que el material retenido por las perlitas de vidrio, en el cual se logró soportar 0.0014 g (453.75 cm^2) de catalizador en 25.86 g de perlitas de vidrio. La adhesión del material fue

mayor y la pérdida del material solo fue de 1.9 % en el primer ciclo de fotocatalisis, posteriormente no hubo perdida del material. En algunos trabajos como el realizado por Liu, et al. (2012) han usado pre-recubrimientos para evitar el efecto negativo de algunos iones de Na^+ , mejorar la adhesión del catalizador y mejorar la actividad fotocatalítica. Las imágenes por AFM realizadas en la laminilla de vidrio con las nanopartículas soportadas mostraron una superficie irregular con nanopartículas de 13.27 nm de diámetro en promedio.

En cuanto a la actividad fotocatalítica, se obtuvo una mayor degradación de los antibióticos utilizados (AMX y STR) con las nanopartículas soportadas en las laminillas de vidrio que, con las perlitas de vidrio, lo cual puede deberse a una menor cantidad de material adherido a las perlitas o a que la luz no llega a todos los sitios de las perlitas. En el caso de usar películas, se reduce la actividad fotocatalítica debido a que es mucho menor el área superficial expuesta en las laminillas que si usáramos las partículas en suspensión, según explica Han et al., (2009).

8. CONCLUSIONES

- Se logró la síntesis de nano-partículas de TiO_2 dopado con Fe y N, utilizando el método de sol-gel, usando cloruro de amonio como precursor del N, y nitrato de hierro nonahidratado como precursor del Fe, además de goma arábica. Obteniendo un rendimiento de 86.02 %.
- Se logró la síntesis de nano-partículas de TiO_2 dopado con Fe y N, utilizando el método de radiación por microondas, usando cloruro de amonio como precursor del N, y nitrato de hierro nonahidratado como precursor del Fe, con un rendimiento de 82.21 %.
- Los resultados de los estudios por DRX para los catalizadores sintetizados de TiO_2 co-dopado con Fe y N (sintetizados por el método sol-gel y radiación por microondas), muestran que las nano-partículas de TiO_2 están en su forma cristalina anatasa, con un tamaño de cristal de 7.72 nm y 7.09 nm, respectivamente.
- Por medio de la espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa se logró observar que las nano-partículas de TiO_2 dopadas con Fe y N, sintetizadas por el método sol-gel presentaron un ancho de banda prohibida de ± 2.53 eV, las nano-partículas sintetizadas por el método de microondas ± 3.00 y 2.87 eV, obteniendo una E_g menor con el catalizador sintetizado por el método sol-gel, lo cual hace activo al material bajo luz visible. Este análisis junto con XPS permitió confirmar el co-dopaje del TiO_2 , el cual al incorporarse a la red cristalina del TiO_2 , actuó a nivel energético, disminuyendo su ancho de banda prohibido, esto también nos confirma la presencia del dopaje.
- Se observó mayor degradación de la estreptomycin con el catalizador $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ sintetizado por el método sol-gel a un pH de 8, alcanzando hasta 49.70 ± 2.7 % de degradación en 4 horas de irradiación bajo luz visible y hasta 34.72 ± 2.60 % de mineralización. Esto por ruptura del anillo aminociclitol.

- TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS
- Los polvos de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ sintetizados por el método sol-gel resultaron ser más eficientes en la degradación de amoxicilina en un pH ácido. Obteniendo una degradación de 58.28 ± 0.21 % y hasta un 41.51 ± 0.13 % de mineralización en 4 horas de irradiación bajo luz visible.
 - Se observa mayor degradación de la amoxicilina a un pH de 3.5, en comparación con los de pH 7 y 9.5. Lo cual indica que a un pH ácido se favorece la degradación del fármaco en cuestión. Por dos causas: por la carga eléctrica tanto del catalizador como del antibiótico que favorecen la atracción electrostática para que se lleven a cabo las reacciones de óxido-reducción, y a que a un pH por debajo del neutro se favorece la degradación por ruptura del enlace β -lactámico de la amoxicilina, que sufre ruptura por hidrólisis u oxidación.
 - Se confirmó que el TiO_2 (P25) no es eficiente en la degradación de amoxicilina bajo luz visible.
 - Los catalizadores co-dopados $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ sintetizados por el método sol-gel mostraron mayor actividad en la degradación de los antibióticos (amoxicilina y estreptomycin) en general, en comparación con los catalizadores que solo fueron dopados por uno de los dopantes ($\text{TiO}_2\text{-Fe}$ y $\text{TiO}_2\text{-N}$).
 - Se logró una degradación total de la amoxicilina a las 7 horas y de la estreptomycin a las 8 horas de irradiación con luz visible, utilizando el catalizador de $\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ sintetizados por el método sol-gel.
 - Al someter las soluciones de los antibióticos (amoxicilina y estreptomycin) a las mismas condiciones en las que se realizó la fotocatalisis, pero sin catalizador, se comprueba que las soluciones no se degradan por fotólisis bajo estas condiciones.

9. GLOSARIO

Analito. En química, un analito es un componente (elemento, compuesto o ion) de interés analítico de una muestra. Es una especie química cuya presencia o contenido se desea conocer, identificar y cuantificar, mediante un proceso de medición química.

Antibiótico. Un antibiótico, es una sustancia química producida por un ser vivo o derivado sintético, que mata o impide el crecimiento de ciertas clases de microorganismos sensibles, generalmente son fármacos usados en el tratamiento de infecciones por bacterias, de ahí que se les conozca como antibacterianos.

Catalizador. Es aquello que permite desarrollar un proceso de transformación de tipo catalítico. Es aquel que modifica la velocidad de una reacción química, ya sea que aumente la velocidad o la inhiba.

Degradación. Se refiere a varias reacciones en que las moléculas orgánicas pierden uno o varios átomos de carbono, o donde las moléculas complejas se descomponen en otras más simples.

Dopaje. Se denomina dopaje al proceso intencional de agregar impurezas en un semiconductor extremadamente puro (también referido como intrínseco) con el fin de cambiar sus propiedades eléctricas. Las impurezas utilizadas dependen del tipo de semiconductores a dopar.

Efluente. Término empleado para nombrar a las aguas o líquidos residuales que fluyen de una instalación. Estas aguas pueden contener desechos sólidos, líquidos o gases que son emitidos por viviendas y/o industrias.

Fármacos. Es cualquier sustancia que produce efectos medibles o sensibles en los organismos vivos y que se absorbe, puede transformarse, almacenarse o eliminarse. Son moléculas bioactivas que, en virtud de su estructura y configuración química, pueden interactuar con macromoléculas proteicas, generalmente denominadas receptores,

localizadas en la membrana, citoplasma o núcleo de la célula, dando lugar a una acción y un efecto evidenciable.

Fotocatálisis. Se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato. En la química, la fotocatalisis es la aceleración de una fotorreacción en presencia de un catalizador.

Fotocatalizador. Es un material semiconductor que se activa mediante luz y no modifica la reacción química. Estos producen portadores de carga (pares electrón-hueco) los cuales generan radicales libres capaces de llevar a cabo reacciones de óxido-reducción.

Inerte. Cuerpo que permanece inactivo al combinarse con otro.

Macrocontaminantes. Contaminantes que se encuentran presentes en proporciones mayores a g L^{-1} .

Microcontaminantes. Son compuestos de diverso origen y naturaleza química, cuya presencia y consecuencias en el medio ambiente han pasado inadvertidas. Y se encuentran presentes en bajas concentraciones (ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$).

Mineralización. Es la transformación de la materia orgánica hasta CO_2 , agua y algunas sales minerales.

Nanopartículas. Son partículas muy diminutas con por lo menos una dimensión menor que 100 nm.

Nefrotoxicidad. Es la toxicidad ejercida sobre los riñones, órganos cuya integridad funcional es esencial para el mantenimiento de la homeostasis corporal de los seres humanos.

Ototóxicidad. Es el efecto nocivo, reversible o irreversible, producido sobre el oído por diversas sustancias denominadas ototóxicos y que afectaran a la audición o al equilibrio.

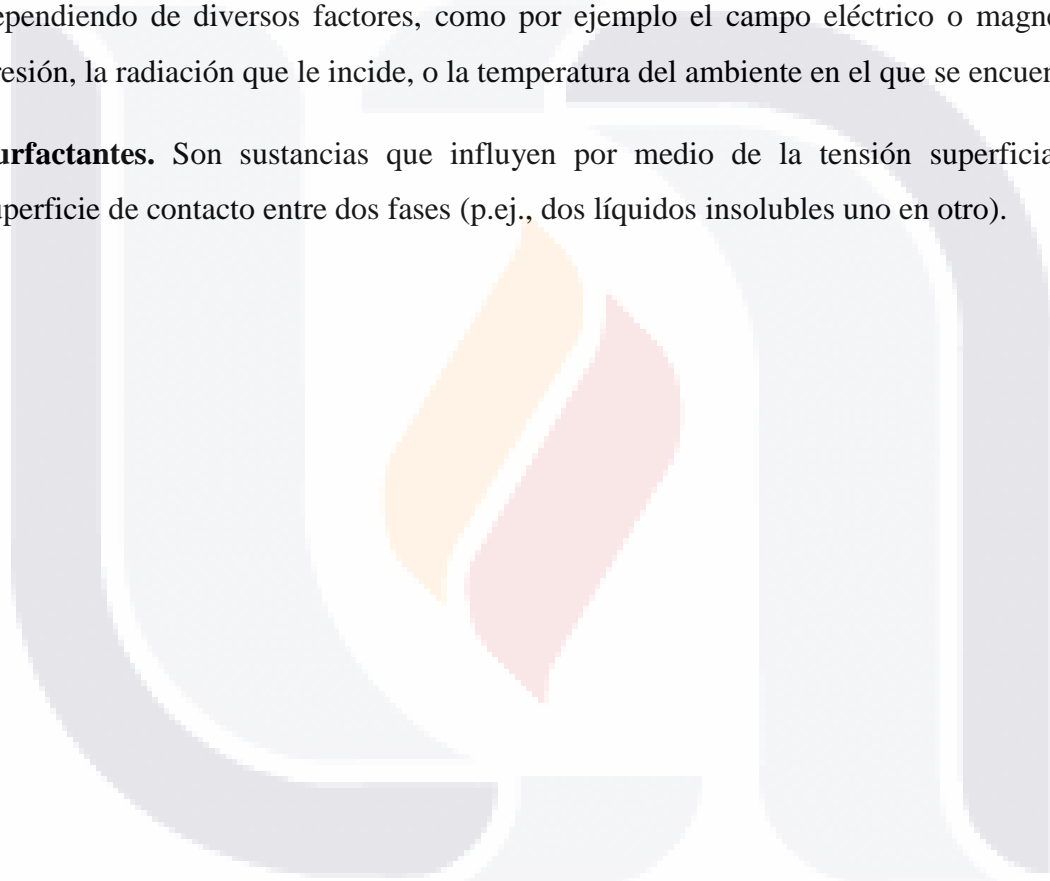
Patógeno. Se denomina patógeno a todo agente biológico externo que se aloja en un ente biológico determinado, dañando de alguna manera su anatomía, a partir de enfermedades o daños visibles o no.

Profilaxis. Conjunto de medidas que se toman para proteger o preservar de las enfermedades.

Recalcitrante. Son aquellos compuestos que, por tener una estructura muy estable químicamente, se resisten al ataque de microorganismos o de cualquier mecanismo de degradación sea biológico o químico.

Semiconductor. Son elementos que se comportan como un conductor o como un aislante dependiendo de diversos factores, como por ejemplo el campo eléctrico o magnético, la presión, la radiación que le incide, o la temperatura del ambiente en el que se encuentre.

Surfactantes. Son sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases (p.ej., dos líquidos insolubles uno en otro).



10.REFERENCIAS

- Afsharpour, Maryam, and Mohammad Hadadi. 2014. "Titanium Dioxide Thin Film: Environmental Control for Preservation of Paper-Art-Works." *Journal of Cultural Heritage* 15 (5): 569–74. doi:10.1016/j.culher.2013.10.008.
- Agriopoulou, S., A. Koliadima, G. Karaiskakis, and J. Kapolos. 2016. "Kinetic Study of Aflatoxins' Degradation in the Presence of Ozone." *Food Control* 61 (March): 221–26. doi:10.1016/j.foodcont.2015.09.013.
- Al Aukidy, M, P Verlicchi, a Jelic, M Petrovic, and D Barcelò. 2012. "Monitoring Release of Pharmaceutical Compounds: Occurrence and Environmental Risk Assessment of Two WWTP Effluents and Their Receiving Bodies in the Po Valley, Italy." *The Science of the Total Environment* 438 (November). Elsevier B.V.: 15–25. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.08.061.
- Alaton, I Arslan, S Dogruel, E Baykal, and G Gerone. 2004. "Combined Chemical and Biological Oxidation of Penicillin Formulation Effluent." *Journal of Environmental Management* 73 (2): 155–63. doi:10.1016/j.jenvman.2004.06.007.
- Ambrus, Zoltán, Nándor Balázs, Tünde Alapi, Gyula Wittmann, Pál Sipos, András Dombi, and Károly Mogyorósi. 2008. "Synthesis, Structure and Photocatalytic Properties of Fe(III)-Doped TiO₂ Prepared from TiCl₃." *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (1–2): 27–37. doi:10.1016/j.apcatb.2007.11.041.
- Anotai, Jin, Ming-Chun Lu, and Parichat Chewpreecha. 2006. "Kinetics of Aniline Degradation by Fenton and Electro-Fenton Processes." *Water Research* 40 (9): 1841–47. doi:10.1016/j.watres.2006.02.033.
- Asiri, Abdullah M., Muhammed S. Al-Amoudi, Saleh a. Bazaid, Abdulmajid a. Adam, Khalid a. Alamry, and Sambandam Anandan. 2011. "Enhanced Visible Light Photodegradation of Water Pollutants over N-, S-Doped Titanium Dioxide and N-Titanium Dioxide in the Presence of Inorganic Anions." *Journal of Saudi Chemical Society*, June. King Saud University. doi:10.1016/j.jscs.2011.06.008.
- Attari, Azadeh, Ciaran McNally, and Mark G. Richardson. 2016. "A Combined SEM–

Calorimetric Approach for Assessing Hydration and Porosity Development in GGBS Concrete.” *Cement and Concrete Composites* 68 (April): 46–56.
doi:10.1016/j.cemconcomp.2016.02.001.

Augugliaro, Vincenzo, Marta Litter, Leonardo Palmisano, and Javier Soria. 2006. “The Combination of Heterogeneous Photocatalysis with Chemical and Physical Operations: A Tool for Improving the Photoprocess Performance.” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 7 (4): 127–44.
doi:10.1016/j.jphotochemrev.2006.12.001.

Ay, Filiz, and Fikret Kargi. 2010. “Advanced Oxidation of Amoxicillin by Fenton’s Reagent Treatment.” *Journal of Hazardous Materials* 179 (1–3): 622–27.
doi:10.1016/j.jhazmat.2010.03.048.

Babić, Biljana, Jelena Gulicovski, Zorana Dohčević-Mitrović, Dušan Bučevac, Marija Prekajski, Jelena Zagorac, and Branko Matović. 2012. “Synthesis and Characterization of Fe³⁺ Doped Titanium Dioxide Nanopowders.” *Ceramics International* 38 (1): 635–40. doi:10.1016/j.ceramint.2011.07.053.

Boillot, C, C Bazin, F Tissot-Guerraz, J Droguet, M Perraud, J C Cetre, D Trepo, and Y Perrodin. 2008. “Daily Physicochemical, Microbiological and Ecotoxicological Fluctuations of a Hospital Effluent according to Technical and Care Activities.” *The Science of the Total Environment* 403 (1–3): 113–29.
doi:10.1016/j.scitotenv.2008.04.037.

Bolong, N., a.F. Ismail, M.R. Salim, and T. Matsuura. 2009. “A Review of the Effects of Emerging Contaminants in Wastewater and Options for Their Removal.” *Desalination* 239 (1–3). Elsevier B.V.: 229–46. doi:10.1016/j.desal.2008.03.020.

Brown, Kathryn D, Jerzy Kulis, Bruce Thomson, Timothy H Chapman, and Douglas B Mawhinney. 2006. “Occurrence of Antibiotics in Hospital, Residential, and Dairy Effluent, Municipal Wastewater, and the Rio Grande in New Mexico.” *The Science of the Total Environment* 366 (2–3): 772–83. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.10.007.

Cao, Yingnan, Haijun Zhang, Faliang Li, Lilin Lu, and Shaowei Zhang. 2015. “Preparation and Characterization of Ultrafine ZrB₂–SiC Composite Powders by a Combined Sol–

gel and Microwave Boro/carbothermal Reduction Method.” *Ceramics International* 41 (6): 7823–29. doi:10.1016/j.ceramint.2015.02.117.

- Carbajo, J., C. Ad??n, A. Rey, A. Mart??nez-Arias, and A. Bahamonde. 2011. “Optimization of H₂O₂ Use during the Photocatalytic Degradation of Ethidium Bromide with TiO₂ and Iron-Doped TiO₂ Catalysts.” *Applied Catalysis B: Environmental* 102 (1–2). Elsevier B.V.: 85–93. doi:10.1016/j.apcatb.2010.11.028.
- Carp, O, C. L. Huisman, and A. Reller. 2004. “Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide.” *Progress in Solid State Chemistry* 32 (1–2): 33–177. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001.
- Chem, J Environ Anal, Raffaella Palmisano, Luigi Campanella, and Barbara Ambrosetti. 2015. “Photo-Degradation of Amoxicillin , Streptomycin , Erythromycin and Ciprofloxacin by UV and UV / TiO₂ Processes . Evaluation of Toxicity Changes Using a Respirometric Biosensor” 2 (3): 2–6.
- Chisaka, M, Y Ando, and N Itagaki. 2016. “Activity and Durability of the Oxygen Reduction Reaction in a Nitrogen-Doped Rutile-Shell on TiN-Core Nanocatalysts Synthesised via Solution-Phase Combustion.” *JOUR. Journal of Materials Chemistry A* 4 (7). The Royal Society of Chemistry: 2501–8. doi:10.1039/C5TA08235H.
- Chou, Tammy, and Guozhong Cao. 2003. “Adhesion of Solgel Derived Organic Inorganic Hybrid Coating on Polyester.Pdf.” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*.
- CNA. 2005. “Estadísticas Del Agua En México.” *Síntesis. México*.
- Cong, Ye, Jinlong Zhang, Feng Chen, Masakazu Anpo, and Dannong He. 2007. “Preparation , Photocatalytic Activity , and Mechanism of Nano-TiO₂ Co-Doped with Nitrogen and Iron (III),” no. Iii: 10618–23.
- Cordero-García, A., J. L. Guzmán-Mar, L. Hinojosa-Reyes, E. Ruiz-Ruiz, and A. Hernández-Ramírez. 2016. “Effect of Carbon Doping on WO₃/TiO₂ Coupled Oxide and Its Photocatalytic Activity on Diclofenac Degradation.” *Ceramics International* 42 (8). Elsevier: 9796–9803. doi:10.1016/j.ceramint.2016.03.073.
- Crişan, Maria, Mălina Răileanu, Nicolae Drăgan, Dorel Crişan, Adelina Ianculescu, Ines

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

Nițoi, Petruța Oancea, et al. 2015. “Sol–gel Iron-Doped TiO₂ Nanopowders with Photocatalytic Activity.” *Applied Catalysis A: General* 504 (September): 130–42. doi:10.1016/j.apcata.2014.10.031.

Czech, Božena, and Katarzyna Rubinowska. 2013. “TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation of Diclofenac, Metoprolol, Estrone and Chloramphenicol as Endocrine Disruptors in Water.” *Adsorption* 19 (2–4): 619–30. doi:10.1007/s10450-013-9485-8.

Diab, Atef M., Idriss M. Al-Turk, Mohamed K. Ibrahim, and Khalid D. Al-Zhrany. 2008. “Tracing of Gram-Negative Antibiotic-Resistant Bacteria in Hospitals Final Effluent at Al-Madinah Al- Mounwwarah.” *Journal of Taibah University for Science* 1 (January). Taibah University: 24–33. doi:10.1016/S1658-3655(12)60030-2.

Di Valentin, Cristiana, Emanuele Finazzi, Gianfranco Pacchioni, Annabella Selloni, Stefano Livraghi, Maria Cristina Paganini, and Elio Giamello. 2007. “N-Doped TiO₂: Theory and Experiment.” *Chemical Physics* 339 (1): 44–56. doi:10.1016/j.chemphys.2007.07.020.

Di Valentin, Cristiana, and Gianfranco Pacchioni. 2013. “Trends in Non-Metal Doping of Anatase TiO₂: B, C, N and F.” *Catalysis Today* 206 (May): 12–18. doi:10.1016/j.cattod.2011.11.030.

Di Valentin, Cristiana, Gianfranco Pacchioni, Annabella Selloni, Stefano Livraghi, and Elio Giamello. 2005. “Characterization of Paramagnetic Species in N-Doped TiO₂ Powders by EPR Spectroscopy and DFT Calculations.” *The Journal of Physical Chemistry. B* 109 (23): 11414–19. doi:10.1021/jp051756t.

Dimitrakopoulou, Despina, Irene Rethemiotaki, Zacharias Frontistis, Nikolaos P Xekoukoulotakis, Danae Venieri, and Dionissios Mantzavinos. 2012. “Degradation, Mineralization and Antibiotic Inactivation of Amoxicillin by UV-A/TiO₂ Photocatalysis.” *Journal of Environmental Management* 98 (May): 168–74. doi:10.1016/j.jenvman.2012.01.010.

Djerdj, Igor, Denis Arčon, Zvonko Jagličić, and Markus Niederberger. 2008. “Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles: Short Review and Doped Titanium Dioxide as Case Study for the Preparation of Transition Metal-Doped Oxide Nanoparticles.”

- Journal of Solid State Chemistry* 181 (7): 1571–81. doi:10.1016/j.jssc.2008.04.016.
- Eifert, Alexander, and Christine Kranz. 2014. “T © 2014.”
- Elmolla, Emad S., and Malay Chaudhuri. 2010. “Photocatalytic Degradation of Amoxicillin, Ampicillin and Cloxacillin Antibiotics in Aqueous Solution Using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ Photocatalysis.” *Desalination* 252 (1–3). Elsevier B.V.: 46–52. doi:10.1016/j.desal.2009.11.003.
- Eren, Zeynep. 2012. “Ultrasound as a Basic and Auxiliary Process for Dye Remediation: A Review.” *Journal of Environmental Management* 104 (August). Elsevier Ltd: 127–41. doi:10.1016/j.jenvman.2012.03.028.
- Escobedo-Morales, A., E. Sánchez-Mora, and U. Pal. 2007. “Use of Diffuse Reflectance Spectroscopy for Optical Characterization of Un-Supported Nanostructures.” *Revista Mexicana de Física S* 53 (5): 18–22.
http://www.researchgate.net/publication/229050010_Use_of_diffuse_reflectance_spectroscopy_for_optical_characterization_of_un-supported_nanostructures/file/79e41507eead49bb27.pdf.
- Esquivel, K., R. Nava, a. Zamudio-Méndez, M. Vega González, O.E. Jaime-Acuña, L. Escobar-Alarcón, J.M. Peralta-Hernández, B. Pawelec, and J.L.G. Fierro. 2013. “Microwave-Assisted Synthesis of (S)Fe/TiO₂ Systems: Effects of Synthesis Conditions and Dopant Concentration on Photoactivity.” *Applied Catalysis B: Environmental* 140–141 (August): 213–24. doi:10.1016/j.apcatb.2013.03.047.
- Frangos, Phivos, Wenhua Shen, Huijiao Wang, Xiang Li, Gang Yu, Shubo Deng, Jun Huang, Bin Wang, and Yujue Wang. 2016. “Improvement of the Degradation of Pesticide Deethylatrazine by Combining UV Photolysis with Electrochemical Generation of Hydrogen Peroxide.” *Chemical Engineering Journal* 291 (May): 215–24. doi:10.1016/j.cej.2016.01.089.
- Frugeri, Pedro Marcos, Ayla Campos do Lago, Célio Wisniewski, and Pedro Orival Luccas. 2014. “A Spectrophotometric Flow Injection System for Streptomycin Determination in Veterinary Samples.” *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 117 (January). Elsevier B.V.: 304–8.

doi:10.1016/j.saa.2013.08.008.

Fujishima, a, X Zhang, and D Tryk. 2008. "TiO₂ Photocatalysis and Related Surface Phenomena." *Surface Science Reports* 63 (12): 515–82.

doi:10.1016/j.surfrep.2008.10.001.

García-Reiriz, Alejandro, Patricia C. Damiani, and Alejandro C. Olivieri. 2007. "Different Strategies for the Direct Determination of Amoxicillin in Human Urine by Second-Order Multivariate Analysis of Kinetic–spectrophotometric Data." *Talanta* 71 (2): 806–15. doi:10.1016/j.talanta.2006.05.050.

Ginebreda, Antoni, Isabel Muñoz, Miren López de Alda, Rikke Brix, Julio López-Doval, and Damià Barceló. 2010. "Environmental Risk Assessment of Pharmaceuticals in Rivers: Relationships between Hazard Indexes and Aquatic Macroinvertebrate Diversity Indexes in the Llobregat River (NE Spain)." *Environment International* 36: 153–62. doi:10.1016/j.envint.2009.10.003.

Giraldo, Ana L, Gustavo a Peñuela, Ricardo a Torres-Palma, Nancy J Pino, Rodrigo a Palominos, and Héctor D Mansilla. 2010. "Degradation of the Antibiotic Oxolinic Acid by Photocatalysis with TiO₂ in Suspension." *Water Research* 44 (18): 5158–67. doi:10.1016/j.watres.2010.05.011.

Gómez, M José, Mira Petrović, Amadeo R Fernández-Alba, and Damià Barceló. 2006. "Determination of Pharmaceuticals of Various Therapeutic Classes by Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Analysis in Hospital Effluent Wastewaters." *Journal of Chromatography. A* 1114 (2): 224–33. doi:10.1016/j.chroma.2006.02.038.

Gómez-Cerezo, N., A. Kubacka, M. Fernández-García, and D. Tudela-Moreno. 2013. "Síntesis , Caracterización Y Análisis de Propiedades Fotocatalíticas de Compuestos." Universidad Autónoma de Madrid.

González, F., Lopéz, E., Saldaña, M., Barrera, A., Juárez, F. y Sánchez, J. 2006. "Calidad Del Agua En El Estado de Aguascalientes Y Sus Efectos En La Salud de La Población." *Retos de La Investigación Del Agua En México*.

Granja, Rodrigo H M M, Alfredo M Montes Niño, Roberto a M Zucchetti, Rosario E

Montes Niño, Raj Patel, and Alessandro G Salerno. 2009. "Determination of Streptomycin Residues in Honey by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry." *Analytica Chimica Acta* 637 (1–2): 64–67.
doi:10.1016/j.aca.2009.01.006.

Han, Fang, Venkata Subba Rao Kambala, Madapusi Srinivasan, Dharmarajan Rajarathnam, and Ravi Naidu. 2009. "Tailored Titanium Dioxide Photocatalysts for the Degradation of Organic Dyes in Wastewater Treatment: A Review." *Applied Catalysis A: General* 359 (1–2): 25–40. doi:10.1016/j.apcata.2009.02.043.

Helali, Sihem, Maria Inmaculada Polo-López, Pilar Fernández-Ibáñez, Bunsho Ohtani, Fumiaki Amano, Sixto Malato, and Chantal Guillard. 2013. "Solar Photocatalysis: A Green Technology for E. Coli Contaminated Water Disinfection. Effect of Concentration and Different Types of Suspended Catalyst." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 276 (February): 31–40.
doi:10.1016/j.jphotochem.2013.11.011.

Hernandez-Ramírez, A., and I. Medina-Ramírez. 2015. *Photocatalytic Semiconductors Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*.

Hidalgo y Mondragon, C. 1969. *Farmacia Química*. Edited by S.A. Alambra.

Homem, Vera, Arminda Alves, and Lúcia Santos. 2010. "Amoxicillin Degradation at Ppb Levels by Fenton's Oxidation Using Design of Experiments." *The Science of the Total Environment* 408 (24): 6272–80. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.08.058.

Homem, Vera, and Lúcia Santos. 2011. "Degradation and Removal Methods of Antibiotics from Aqueous Matrices--a Review." *Journal of Environmental Management* 92 (10): 2304–47. doi:10.1016/j.jenvman.2011.05.023.

Horikoshi, Satoshi, Yuya Minatodani, Hideki Sakai, Masahiko Abe, and Nick Serpone. 2011. "Characteristics of Microwaves on Second Generation Nitrogen-Doped TiO₂ Nanoparticles and Their Effect on Photoassisted Processes." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 217 (1). Elsevier B.V.: 191–200.
doi:10.1016/j.jphotochem.2010.10.008.

Hu, Shaozheng, Fayun Li, Zhiping Fan, and Chein-Chi Chang. 2011. "Enhanced

Photocatalytic Activity and Stability of Nano-Scaled TiO₂ Co-Doped with N and Fe.”

Applied Surface Science 258 (1): 182–88. doi:10.1016/j.apsusc.2011.08.028.

Isarain-Chávez, Eloy, Rosa María Rodríguez, Pere Lluís Cabot, Francesc Centellas,

Conchita Arias, José Antonio Garrido, and Enric Brillas. 2011. “Degradation of
Pharmaceutical Beta-Blockers by Electrochemical Advanced Oxidation Processes

Using a Flow Plant with a Solar Compound Parabolic Collector.” *Water Research* 45
(14): 4119–30. doi:10.1016/j.watres.2011.05.026.

Jo, Wan-Kuen, and Jong-Tae Kim. 2009. “Application of Visible-Light Photocatalysis with

Nitrogen-Doped or Unmodified Titanium Dioxide for Control of Indoor-Level
Volatile Organic Compounds.” *Journal of Hazardous Materials* 164 (1): 360–66.

doi:10.1016/j.jhazmat.2008.08.033.

Kanakaraju, Devagi, Beverley D. Glass, and Michael Oelgemöller. 2013. “Titanium

Dioxide Photocatalysis for Pharmaceutical Wastewater Treatment.” *Environmental
Chemistry Letters*, June. doi:10.1007/s10311-013-0428-0.

Kedziora, a., W. Strek, L. Kepinski, G. Bugla-Ploskonska, and W. Doroszkiewicz. 2012.

“Synthesis and Antibacterial Activity of Novel Titanium Dioxide Doped with Silver.”
Journal of Sol-Gel Science and Technology 62 (1): 79–86. doi:10.1007/s10971-012-

2688-8.

Khan, Hayat, and Dimitrios Berk. 2014. “Synthesis, Physicochemical Properties and

Visible Light Photocatalytic Studies of Molybdenum, Iron and Vanadium Doped
Titanium Dioxide.” *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 111 (1): 393–414.

doi:10.1007/s11144-013-0637-3.

Kim, I, N Yamashita, and H Tanaka. 2009. “Performance of UV and UV/H₂O₂ Processes

for the Removal of Pharmaceuticals Detected in Secondary Effluent of a Sewage
Treatment Plant in Japan.” *Journal of Hazardous Materials*.

Koutantou, Virginia, Maria Kostadima, Efthalia Chatzisyneon, Zacharias Frontistis,

Vassilios Binas, Danae Venieri, and Dionissios Mantzavinos. 2013. “Solar

Photocatalytic Decomposition of Estrogens over Immobilized Zinc Oxide.” *Catalysis
Today* 209 (June): 66–73. doi:10.1016/j.cattod.2012.11.004.

- Kumar, J., and a. Bansal. 2012. "Photodegradation of Amaranth in Aqueous Solution Catalyzed by Immobilized Nanoparticles of Titanium Dioxide." *International Journal of Environmental Science and Technology* 9 (3): 479–84. doi:10.1007/s13762-012-0064-4.
- Laborda, Francisco, Eduardo Bolea, Gemma Cepriá, María T. Gómez, María S. Jiménez, Josefina Pérez-Arategui, and Juan R. Castillo. 2015. "Detection, Characterization and Quantification of Inorganic Engineered Nanomaterials: A Review of Techniques and Methodological Approaches for the Analysis of Complex Samples." *Analytica Chimica Acta* 904 (November): 10–32. doi:10.1016/j.aca.2015.11.008.
- Langford, Katherine H, and Kevin V Thomas. 2009. "Determination of Pharmaceutical Compounds in Hospital Effluents and Their Contribution to Wastewater Treatment Works." *Environment International* 35 (5). Elsevier Ltd: 766–70. doi:10.1016/j.envint.2009.02.007.
- Lee, Hyun Uk, Soon Chang Lee, Saehae Choi, Byoungchul Son, Hyeran Kim, Sang Moon Lee, Hae Jin Kim, and Jouhahn Lee. 2013. "Influence of Visible-Light Irradiation on Physicochemical and Photocatalytic Properties of Nitrogen-Doped Three-Dimensional (3D) Titanium Dioxide." *Journal of Hazardous Materials* 258 (August). Elsevier B.V.: 10–18. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.04.028.
- Lee, Hyun Uk, Soon Chang Lee, Saehae Choi, Byoungchul Son, Sang Moon Lee, Hae Jin Kim, and Jouhahn Lee. 2013. "Efficient Visible-Light Induced Photocatalysis on Nanoporous Nitrogen-Doped Titanium Dioxide Catalysts." *Chemical Engineering Journal* 228 (July). Elsevier B.V.: 756–64. doi:10.1016/j.cej.2013.05.059.
- Lester, Y, H Mamane, I Zucker, and D Avisar. 2013. "Treating Wastewater from a Pharmaceutical Formulation Facility by Biological Process and Ozone." *SciVerse ScienceDirect*.
- Li, Li, Xiaomei Qin, Guobing Wang, Limin Qi, Guoping Du, and Zhijuan Hu. 2011. "Synthesis of Anatase TiO₂ Nanowires by Modifying TiO₂ Nanoparticles Using the Microwave Heating Method." *Applied Surface Science* 257 (18): 8006–12. doi:10.1016/j.apsusc.2011.04.073.

- LIU, Erqiang, Xiaoling GUO, Lei QIN, Guodong SHEN, and Xiangdong WANG. 2012. "Fabrication and Photocatalytic Activity of Highly Crystalline Nitrogen Doped Mesoporous TiO₂." *Chinese Journal of Catalysis* 33 (9): 1665–71. doi:10.1016/S1872-2067(11)60437-3.
- Liu, Xinlin, Peng Lv, Guanxin Yao, Changchang Ma, Pengwei Huo, and Yongsheng Yan. 2013. "Microwave-Assisted Synthesis of Selective Degradation Photocatalyst by Surface Molecular Imprinting Method for the Degradation of Tetracycline onto C1TiO₂." *Chemical Engineering Journal* 217 (February): 398–406. doi:10.1016/j.cej.2012.12.007.
- Liu, Yu, Hongbing Yu, Zhenning Lv, Sihui Zhan, Jiangyao Yang, Xinhong Peng, Yixuan Ren, and Xiaoyan Wu. 2012. "Simulated-Sunlight-Activated Photocatalysis of Methylene Blue Using Cerium-Doped SiO₂/TiO₂ Nanostructured Fibers." *Journal of Environmental Sciences* 24 (10): 1867–75. doi:10.1016/S1001-0742(11)61008-5.
- Livraghi, S., K. Elghniji, A.M. Czoska, M.C. Paganini, E. Giamello, and M. Ksibi. 2009. "Nitrogen-Doped and Nitrogen–fluorine-Codoped Titanium Dioxide. Nature and Concentration of the Photoactive Species and Their Role in Determining the Photocatalytic Activity under Visible Light." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 205 (2): 93–97. doi:10.1016/j.jphotochem.2009.04.010.
- Lyu, Jinze, Lizhong Zhu, and Clemens Burda. 2014. "Considerations to Improve Adsorption and Photocatalysis of Low Concentration Air Pollutants on TiO₂." *Catalysis Today* 225 (April). Elsevier B.V.: 24–33. doi:10.1016/j.cattod.2013.10.089.
- Mahamuni, N, and Y Adewuyi. 2010. "Advanced Oxidation Processes (AOPs) Involving Ultrasound for Waste Water Treatment: A Review with Emphasis on Cost Estimation."
- Mahamuni, Naresh N, and Yusuf G Adewuyi. 2010. "Advanced Oxidation Processes (AOPs) Involving Ultrasound for Waste Water Treatment: A Review with Emphasis on Cost Estimation." *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (6). Elsevier B.V.: 990–1003. doi:10.1016/j.ultsonch.2009.09.005.
- Manzetti, Sergio, and Rossella Ghisi. 2014. "The Environmental Release and Fate of

Antibiotics.” *Marine Pollution Bulletin* 79 (1–2): 7–15.

doi:10.1016/j.marpolbul.2014.01.005.

Manzo-Robledo, A., A. Cruz López, A.A. Flores Caballero, A.A. Zaldívar Cadena,

Máximo López, and O. Vázquez-Cuchillo. 2015. “Photoelectrochemical Properties of Sol–gel Synthesized Titanium Dioxide Nano-Particles Using Different Acids: X-Ray Photoelectron Spectroscopy Reveals the Induced Effect of Hydrolysis Precursor.”

Materials Science in Semiconductor Processing 31 (March): 94–99.

doi:10.1016/j.mssp.2014.11.020.

Markowska-Szczupak, a., K. Ulfig, and a.W. Morawski. 2011. “The Application of

Titanium Dioxide for Deactivation of Bioparticulates: An Overview.” *Catalysis Today* 169 (1). Elsevier B.V.: 249–57. doi:10.1016/j.cattod.2010.11.055.

Martinez, Jose Luis. 2009. “Environmental Pollution by Antibiotics and by Antibiotic

Resistance Determinants.” *Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987)* 157 (11).

Elsevier Ltd: 2893–2902. doi:10.1016/j.envpol.2009.05.051.

Medina-Ramírez, Iliana, Jingbo Louise Liu, Araceli Hernández-Ramírez, Cristina Romo-

Bernal, Gladis Pedroza-Herrera, Juan Jáuregui-Rincón, and Miguel A Gracia-Pinilla.

2014. “Synthesis, Characterization, Photocatalytic Evaluation, and Toxicity Studies of TiO₂--Fe³⁺ Nanocatalyst.” Article. *Journal of Materials Science* 49 (15): 5309–23.

doi:10.1007/s10853-014-8234-z.

Moeinian, Maryam, and Kamran Akhbari. 2015. “How the Guest Molecules in Nanoporous

Zn(II) Metal-Organic Framework Can Prevent Agglomeration of ZnO Nanoparticles.”

Journal of Solid State Chemistry 225 (May): 459–63. doi:10.1016/j.jssc.2015.02.017.

Mubedi, Josué Ilunga, Naresh Devarajan, Séverine Le Faucheur, John Kayembe Mputu,

Emmanuel K Atibu, Periyasamy Sivalingam, Kandasamy Prabakar, Pius T Mpiana,

Walter Wildi, and John Poté. 2013. “Effects of Untreated Hospital Effluents on the Accumulation of Toxic Metals in Sediments of Receiving System under Tropical

Conditions: Case of South India and Democratic Republic of Congo.” *Chemosphere*

93 (6): 1070–76. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.05.080.

Munafò, Placido, Enrico Quagliarini, Giovanni Battista Goffredo, Federica Bondioli, and

Antonio Licciulli. 2014. "Durability of Nano-Engineered TiO₂ Self-Cleaning Treatments on Limestone." *Construction and Building Materials* 65 (August): 218–31. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.04.112.

Nakata, Kazuya, and Akira Fujishima. 2012. "TiO₂ Photocatalysis: Design and Applications." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13 (3): 169–89. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001.

Natarajan, Kalithasan, Thillai Sivakumar Natarajan, H.C. Bajaj, and Rajesh J. Tayade. 2011. "Photocatalytic Reactor Based on UV-LED/TiO₂ Coated Quartz Tube for Degradation of Dyes." *Chemical Engineering Journal* 178 (December): 40–49. doi:10.1016/j.cej.2011.10.007.

Ninomiya, Kazuaki, Aya Fukuda, Chiaki Ogino, and Nobuaki Shimizu. 2014. "Targeted Sonocatalytic Cancer Cell Injury Using Avidin-Conjugated Titanium Dioxide Nanoparticles." *Ultrasonics Sonochemistry* 21 (5). Elsevier B.V.: 1624–28. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.03.010.

Ohtani, B. 2010. "Photocatalysis A to Z—What We Know and What We Do Not Know in a Scientific Sense." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 11 (4). Elsevier B.V.: 157–78. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001.

Oller, I, S Malato, and J a Sánchez-Pérez. 2011. "Combination of Advanced Oxidation Processes and Biological Treatments for Wastewater Decontamination—a Review." *The Science of the Total Environment* 409 (20). Elsevier B.V.: 4141–66. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.08.061.

Orgován, Gábor, and Béla Noszál. 2012. "NMR Analysis and Site-Specific Protonation Constants of Streptomycin." *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 59 (February): 78–82. doi:10.1016/j.jpba.2011.10.009.

Ortiz de García, Sheyla, Gilberto Pinto Pinto, Pedro García Encina, and Rubén Irusta Mata. 2013. "Consumption and Occurrence of Pharmaceutical and Personal Care Products in the Aquatic Environment in Spain." *The Science of the Total Environment* 444: 451–65. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.11.057.

Padilla-Robles, B.G., A. Alonso, S.A. Martínez-Delgado, M. González-Brambila, U.J.

Jaúregui-Haza, and J. Ramírez-Muñoz. 2015. “Electrochemical Degradation of Amoxicillin in Aqueous Media.” *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 94 (August): 93–98. doi:10.1016/j.cep.2014.12.007.

Pan, Rongjun, Shenghui Pan, Juying Zhou, and Yucheng Wu. 2009. “Surface-Modification of Indium Tin Oxide Nanoparticles with Titanium Dioxide by a Nonaqueous Process and Its Photocatalytic Properties.” *Applied Surface Science* 255 (6): 3642–47. doi:10.1016/j.apsusc.2008.10.010.

Pandikumar, Alagarsamy, and Ramasamy Ramaraj. 2012. “Titanium Dioxide-Gold Nanocomposite Materials Embedded in Silicate Sol-Gel Film Catalyst for Simultaneous Photodegradation of Hexavalent Chromium and Methylene Blue.” *Journal of Hazardous Materials* 203–204 (2). Elsevier B.V.: 244–50. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.12.019.

Pedroza-Herrera, G., A. Hernández-Ramírez, V. Álvarez-Martínez, J. Jauregui-Rincón, N. Chavéz-Vela, J. Lozano-Álvarez, and I. Medina-Ramírez. 2013. “Degradation of Amoxicillin Mediated by TiO₂-Fe⁺³ Nano-Photocatalyst and Visible Light.” *Departamento de Química. Universidad Autónoma de Aguascalientes*.

Pelaez, Miguel, Nicholas T. Nolan, Suresh C. Pillai, Michael K. Seery, Polycarpos Falaras, Athanassios G. Kontos, Patrick S.M. Dunlop, et al. 2012. “A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications.” *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (August). Elsevier B.V.: 331–49. doi:10.1016/j.apcatb.2012.05.036.

Pereira, João H O S, Ana C Reis, Olga C Nunes, Maria T Borges, Vítor J P Vilar, and Rui a R Boaventura. 2014. “Assessment of Solar Driven TiO₂-Assisted Photocatalysis Efficiency on Amoxicillin Degradation.” *Environmental Science and Pollution Research International* 21 (2): 1292–1303. doi:10.1007/s11356-013-2014-1.

Pietrzak, Robert. 2009. “XPS Study and Physico-Chemical Properties of Nitrogen-Enriched Microporous Activated Carbon from High Volatile Bituminous Coal.” *Fuel* 88 (10): 1871–77. doi:10.1016/j.fuel.2009.04.017.

Powell, Jonathan M, Jamie Adcock, Sheng Dai, Gabriel M Veith, and Craig A Bridges.

2015. "Role of Precursor Chemistry in the Direct Fluorination to Form Titanium Based Conversion Anodes for Lithium Ion Batteries." *JOUR. RSC Advances* 5 (108). The Royal Society of Chemistry: 88876–85. doi:10.1039/C5RA17258F.
- Pugachevskii, M. a. 2013. "Ultraviolet Absorption Spectrum of Laser-Ablated Titanium Dioxide Nanoparticles." *Technical Physics Letters* 39 (1): 36–38. doi:10.1134/S1063785013010239.
- Qi, Dianyu, Mingyang Xing, and Jinlong Zhang. 2014. "Hydrophobic Carbon-Doped TiO₂/MCF-F Composite as a High Performance Photocatalyst." *JOUR. The Journal of Physical Chemistry C* 118 (14). American Chemical Society: 7329–36. doi:10.1021/jp4123979.
- Qin, Yuan-Hang, Yunfeng Li, Thomas Lam, and Yangchuan Xing. 2015. "Nitrogen-Doped Carbon-TiO₂ Composite as Support of Pd Electrocatalyst for Formic Acid Oxidation." *Journal of Power Sources* 284: 186–93. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.03.040.
- Quero-Pastor, Maria, Alvaro Valenzuela, Jose M Quiroga, and Asuncion Acevedo. 2014. "Degradation of Drugs in Water with Advanced Oxidation Processes and Ozone." *Journal of Environmental Management* 137 (May): 197–203. doi:10.1016/j.jenvman.2014.02.011.
- Reynoso, L., J. Solorio, J. Sánchez, and M. Figueroa. 2009. "Sistema de Indicadores Ambientales Del Estado de Aguascalientes." *IMAE, SEMARNAT*. <http://www.aguascalientes.gob.mx/imaef/Pdf/SistemaIndicadoresAmbientales.pdf>.
- Rezayi, Toktam, and Mohammad H. Entezari. 2015. "Achieving to a Superhydrophobic Glass with High Transparency by a Simple Sol–gel–Dip-Coating Method." *Surface and Coatings Technology* 276 (August): 557–64. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.06.015.
- Rizzo, L, C Manaiá, C Merlin, T Schwartz, C Dagot, M C Ploy, I Michael, and D Fatta-Kassinos. 2013. "Urban Wastewater Treatment Plants as Hotspots for Antibiotic Resistant Bacteria and Genes Spread into the Environment: A Review." *The Science of the Total Environment* 447 (March). Elsevier B.V.: 345–60. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.01.032.
- Rodríguez-Rojas, Alexandro, Jerónimo Rodríguez-Beltrán, Alejandro Couce, and Jesús

Blázquez. 2013. “Antibiotics and Antibiotic Resistance: A Bitter Fight against Evolution.” *International Journal of Medical Microbiology : IJMM* 303 (6–7). Elsevier GmbH.: 293–97. doi:10.1016/j.ijmm.2013.02.004.

Sadeghzadeh Attar, a., M. Sasani Ghamsari, F. Hajiesmaeilbaigi, Sh. Mirdamadi, K. Katagiri, and K. Koumoto. 2008. “Synthesis and Characterization of Anatase and Rutile TiO₂ Nanorods by Template-Assisted Method.” *Journal of Materials Science* 43 (17): 5924–29. doi:10.1007/s10853-008-2872-y.

Sajjia, M., M. Oubaha, T. Prescott, and a.G. Olabi. 2010. “Development of Cobalt Ferrite Powder Preparation Employing the Sol–gel Technique and Its Structural Characterization.” *Journal of Alloys and Compounds* 506 (1). Elsevier B.V.: 400–406. doi:10.1016/j.jallcom.2010.07.015.

Sarmah, Ajit K, Michael T Meyer, and Alistair B a Boxall. 2006. “A Global Perspective on the Use, Sales, Exposure Pathways, Occurrence, Fate and Effects of Veterinary Antibiotics (VAs) in the Environment.” *Chemosphere* 65 (5): 725–59. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.03.026.

Sarri, Artemis K, Nikolaos C Megoulas, and Michael A Koupparis. 2006. “Development of a Novel Method Based on Liquid Chromatography-Evaporative Light Scattering Detection for the Direct Determination of Streptomycin and Dihydrostreptomycin in Raw Materials, Pharmaceutical Formulations, Culture Media and Plasma.” *Journal of Chromatography. A* 1122 (1–2): 275–78. doi:10.1016/j.chroma.2006.06.001.

Sedneva, T. a., E. P. Lokshin, V. T. Kalinnikov, and M. L. Belikov. 2012. “Photocatalytic Activity of Tungsten-Modified Titanium Dioxide.” *Doklady Physical Chemistry* 443 (1): 57–59. doi:10.1134/S0012501612030037.

Selcuk, M, M Boroglu, and I Boz. 2013. “Hydrogen Production by Photocatalytic Water-Splitting Using Nitrogen and Metal Co-Doped TiO₂ Powder Photocatalyst - Springer.”

SEMARNAT. n.d. “Agua” Consultado.

http://www.semarnat.gob.mx/archivosanteriores/informacionambiental/Documents/05_serie/yelmedioambiente/4_agua_v08.pdf.

- Serpone, Nick, Alexei V Emeline, Vyacheslav N Kuznetsov, and Vladimir K Ryabchuk. 2010. *Environmentally Benign Photocatalysts*. Edited by Masakazu Anpo and Prashant V. Kamat. Nanostructure Science and Technology. New York, NY: Springer New York. doi:10.1007/978-0-387-48444-0.
- Shan, Ang Ying, Tinia Idaty Mohd. Ghazi, and Suraya Abdul Rashid. 2010. "Immobilisation of Titanium Dioxide onto Supporting Materials in Heterogeneous Photocatalysis: A Review." *Applied Catalysis A: General* 389 (1–2). Elsevier B.V.: 1–8. doi:10.1016/j.apcata.2010.08.053.
- Shaykhi, Z.M., and A.A.L. Zinatizadeh. 2014. "Statistical Modeling of Photocatalytic Degradation of Synthetic Amoxicillin Wastewater (SAW) in an Immobilized TiO₂ Photocatalytic Reactor Using Response Surface Methodology (RSM)." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45 (4): 1717–26. doi:10.1016/j.jtice.2013.12.024.
- Shi, Jian-Wen, Zhenyu Wang, Chi He, Guodong Li, and Chunming Niu. 2015. "Carbon-Doped Titania Flakes with an Octahedral Bipyramid Skeleton Structure for the Visible-Light Photocatalytic Mineralization of Ciprofloxacin." Article. *RSC Adv.* 5 (119). The Royal Society of Chemistry: 98361–65. doi:10.1039/C5RA20888B.
- Shifu, Chen, Liu Xuqiang, Liu Yunzhang, and Cao Gengyu. 2007. "The Preparation of Nitrogen-Doped TiO₂-xNx Photocatalyst Coated on Hollow Glass Microbeads." *Applied Surface Science* 253 (6): 3077–82. doi:10.1016/j.apsusc.2006.06.058.
- Shojaie, Abdollah Fallah, and Mohammad Hassan Loghmani. 2010. "La³⁺ and Zr⁴⁺ Co-Doped Anatase Nano TiO₂ by Sol-Microwave Method." *Chemical Engineering Journal* 157 (1): 263–69. doi:10.1016/j.cej.2009.12.025.
- Silva, Jorge, Patricia Torres, Carlos Madera, and Reuso De. 2008. "Reuso de Aguas Residuales Domésticas En Agricultura . Una Revisión Domestic Wastewater Reuse in Agriculture . A Review" 26: 347–59.
- Songkhum, Patsaya, and Jonggol Tantirungrotechai. 2012. "Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Nitrogen and iron(III) Co-Doped TiO₂." *Research on Chemical Intermediates* 39 (4): 1555–61. doi:10.1007/s11164-012-0620-z.

- Soon, Ai Ni, and B.H. Hameed. 2011. "Heterogeneous Catalytic Treatment of Synthetic Dyes in Aqueous Media Using Fenton and Photo-Assisted Fenton Process." *Desalination* 269 (1–3). Elsevier B.V.: 1–16. doi:10.1016/j.desal.2010.11.002.
- Suarez, Sonia, Juan M Lema, and Francisco Omil. 2009. "Pre-Treatment of Hospital Wastewater by Coagulation-Flocculation and Flotation." *Bioresource Technology* 100 (7). Elsevier Ltd: 2138–46. doi:10.1016/j.biortech.2008.11.015.
- Sublemontier, Olivier, Christophe Nicolas, Damien Aureau, Minna Patanen, Harold Kintz, Xiaojing Liu, Marc André Gaveau, et al. 2014. "X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Isolated Nanoparticles." *Journal of Physical Chemistry Letters* 5 (19): 3399–3403. doi:10.1021/jz501532c.
- Teh, Chao Min, and Abdul Rahman Mohamed. 2011. "Roles of Titanium Dioxide and Ion-Doped Titanium Dioxide on Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants (Phenolic Compounds and Dyes) in Aqueous Solutions: A Review." *Journal of Alloys and Compounds* 509 (5). Elsevier B.V.: 1648–60. doi:10.1016/j.jallcom.2010.10.181.
- Vaiano, V., O. Sacco, D. Sannino, and P. Ciambelli. 2014. "Photocatalytic Removal of Spiramycin from Wastewater under Visible Light with N-Doped TiO₂ Photocatalysts." *Chemical Engineering Journal*, March. doi:10.1016/j.cej.2014.02.071.
- Valencia, Sergio, Ximena Vargas, Luis Rios, Gloria Restrepo, and Juan M. Marín. 2013. "Sol-gel and Low-Temperature Solvothermal Synthesis of Photoactive Nano-Titanium Dioxide." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 251 (January). Elsevier B.V.: 175–81. doi:10.1016/j.jphotochem.2012.10.025.
- Vargas, Ximena, Elias Tauchert, Juan-Miguel Marin, Gloria Restrepo, Ralf Dillert, and Detlef Bahnemann. 2012. "Fe-Doped Titanium Dioxide Synthesized: Photocatalytic Activity and Mineralization Study for Azo Dye." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 243 (September). Elsevier B.V.: 17–22. doi:10.1016/j.jphotochem.2012.06.001.
- Verlicchi, P., a. Galletti, M. Petrovic, and D. Barceló. 2010. "Hospital Effluents as a Source of Emerging Pollutants: An Overview of Micropollutants and Sustainable Treatment

Options.” *Journal of Hydrology* 389 (3–4). Elsevier B.V.: 416–28.

doi:10.1016/j.jhydrol.2010.06.005.

Vragović, Natalija, Davorin Bazulić, and Bela Njari. 2011. “Risk Assessment of Streptomycin and Tetracycline Residues in Meat and Milk on Croatian Market.” *Food and Chemical Toxicology : An International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association* 49 (2): 352–55.

doi:10.1016/j.fct.2010.11.006.

Wang, F, D van Halem, and J P van der Hoek. 2016. “The Fate of H₂O₂ during Managed Aquifer Recharge: A Residual from Advanced Oxidation Processes for Drinking Water Production.” *Chemosphere* 148 (April): 263–69.

doi:10.1016/j.chemosphere.2016.01.046.

Wang, Haiying, Jianhong Wei, Rui Xiong, and Jing Shi. 2012. “Enhanced Ferromagnetic Properties of Fe+N Codoped TiO₂ Anatase.” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (13). Elsevier: 2057–61. doi:10.1016/j.jmmm.2012.02.015.

Wang, Penghua, Tao Zhou, Rong Wang, and Teik-Thye Lim. 2011. “Carbon-Sensitized and Nitrogen-Doped TiO₂ for Photocatalytic Degradation of Sulfanilamide under Visible-Light Irradiation.” *Water Research* 45 (16). Elsevier Ltd: 5015–26.

doi:10.1016/j.watres.2011.07.002.

Yang, Liming, Liya E Yu, and Madhumita B Ray. 2008. “Degradation of Paracetamol in Aqueous Solutions by TiO₂ Photocatalysis.” *Water Research* 42 (13): 3480–88.

doi:10.1016/j.watres.2008.04.023.

Yang, Tao, Qun Li, Xiwang Chang, Kuo-Chih Chou, and Xinmei Hou. 2015. “Preparation of TiO_xNy/TiN Composites for Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light.” *JOUR. Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (43). The Royal Society of Chemistry: 28782–88. doi:10.1039/C5CP04768D.

Yang, Yu-Pei, and Ming-Show Wong. 2014. “Structural and Mechanical Properties of Annealed Thin Films of Pure and Carbon Doped Titania.” *Surface and Coatings Technology* 259: 129–35. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.03.014.

Yasmina, Mokhbi, Korichi Mourad, Sidrouhou Hadj Mohammed, and Chaouche Khaoula.

2014. "Treatment Heterogeneous Photocatalysis; Factors Influencing the Photocatalytic Degradation by TiO₂." *Energy Procedia* 50: 559–66. doi:10.1016/j.egypro.2014.06.068.

Yoo, Jung Bo, Hyo Jin Yoo, Hyuk Joon Jung, Han Sol Kim, Sora Bang, Jongmyung Choi, Hoyoung Suh, Ji-Hyun Lee, Jin-Gyu Kim, and Nam Hwi Hur. 2016. "Titanium Oxynitride Microspheres with the Rock-Salt Structure for Use as Visible-Light Photocatalysts." *J. Mater. Chem. A* 0. Royal Society of Chemistry: 1–8. doi:10.1039/C5TA06758H.

Yu, Jincheng, Xiaojun Liu, Li Ma, Haijiao Zheng, Yubai Zhang, Dezhi Gao, Hongyu Gong, and Yujun Zhang. 2016. "Microwave Assisted Synthesis of Dy₂Ti₂O₇ Ultrafine Powders by Sol–gel Method." *Ceramics International* 42 (9): 11177–83. doi:10.1016/j.ceramint.2016.04.026.

Yun, Jung-Ho, Roong Jien Wong, Yun Hau Ng, Aijun Du, and Rose Amal. 2012. "Combined Electrophoretic Deposition-Anodization Method to Fabricate Reduced Graphene Oxide-TiO₂ Nanotube Films." Article. *RSC Adv.* 2 (21). The Royal Society of Chemistry: 8164–71. doi:10.1039/C2RA20827J.

Zaleska, A. 2008. "Doped-TiO₂: A Review." *Recent Patents on Engineering*. file:///C:/Users/Cindy/Downloads/00b7d51e103e0c69cb000000.pdf.

Zarrabi, Mahshid, Mohammad H Entezari, and Elaheh K Goharshadi. 2015. "Photocatalytic Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene by C/TiO₂@MCM-41 Nanoparticles under Visible Light and Mild Conditions." Article. *RSC Adv.* 5 (44). The Royal Society of Chemistry: 34652–62. doi:10.1039/C5RA02513C.

Zeb, Gul, Pascal Viel, Serge Palacin, and Xuan Tuan Le. 2015. "On the Chemical Grafting of Titanium Nitride by Diazonium Chemistry." *RSC Adv.* 5 (62). Royal Society of Chemistry: 50298–305. doi:10.1039/C5RA07875J.

Zhang, Hanmin, Pengxiao Liu, Yujie Feng, and Fenglin Yang. 2013. "Fate of Antibiotics during Wastewater Treatment and Antibiotic Distribution in the Effluent-Receiving Waters of the Yellow Sea, Northern China." *Marine Pollution Bulletin* 73 (1). Elsevier Ltd: 282–90. doi:10.1016/j.marpolbul.2013.05.007.

Zhu, X H, and Q M Hang. 2013. “Microscopical and Physical Characterization of Microwave and Microwave-Hydrothermal Synthesis Products.” *Micron (Oxford, England : 1993)* 44 (January): 21–44. doi:10.1016/j.micron.2012.06.005.

Ziylan, A, and N Ince. 2011. “The Occurrence and Fate of Anti-Inflammatory and Analgesic Pharmaceuticals in Sewage and Fresh Water: Treatability by Conventional and Non-Conventional Processes.”



11. APÉNDICE

A. Caracterización de nanopartículas de TF-SG.

Con el objetivo de comparar la eficiencia de degradación de los catalizadores co-dopados ($\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_2\text{-xN}_x$) se sintetizó $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{+3}$, el cual se caracterizó por DRX, fisisorción de nitrógeno y reflectancia difusa.

En la gráfica A.1 se observan los resultados obtenidos de la DRX, usada para verificar la fase cristalina del catalizador. En la cual se muestra el pico de absorción máxima característico de la formación de cristales en su forma anatasa a 2θ , ubicado entre los 24° y 27° . Los cristales fueron obtenidos a una temperatura de calcinación de 400°C . No se observa el pico de absorción máxima característico de la formación de cristales en su forma rutilo. Así mismo con los resultados obtenidos por la DRX y empleando la ecuación de Scherrer, se calculó el tamaño medio de partícula, el cual fue de 10.61 nm .

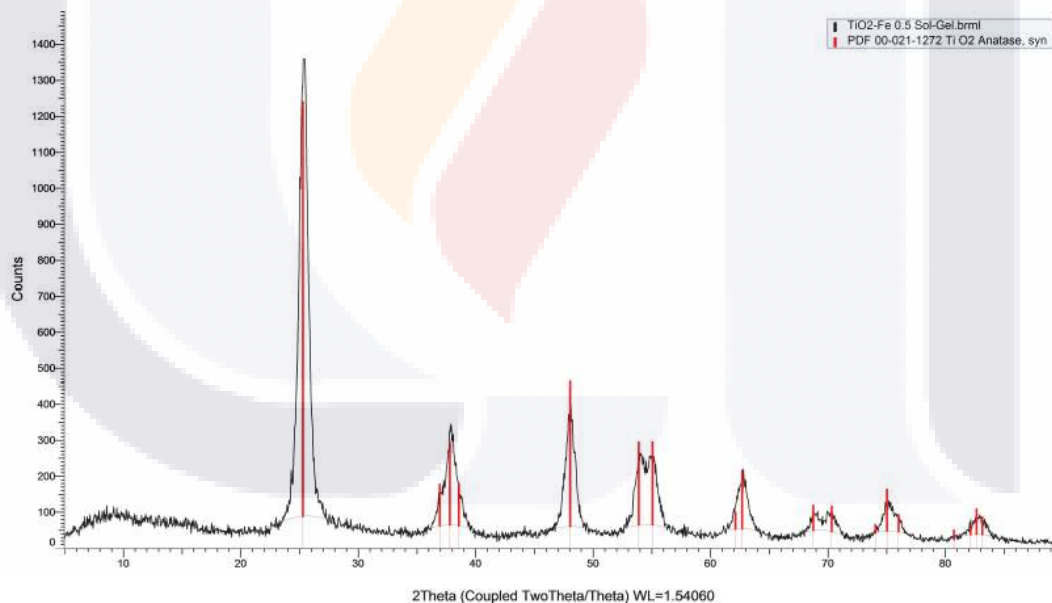


Figura A 1 Patrón de DRX de nanopartículas de TF-SG.

En la gráfica A.2 puede observarse el espectro obtenido reflectancia difusa. Al realizar el análisis, se logró observar que se reduce la energía de banda prohibida (E_g). Obteniendo un E_g de 2.69 eV . La reducción en el ancho de banda prohibida menor a 3.00 eV , indica que el

material es activo bajo luz visible, además es un indicativo de que el material esta dopado y están integrándose a la red del TiO₂, actuando a nivel energético.

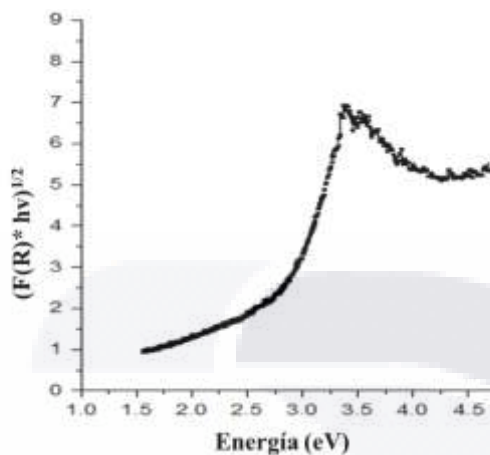


Figura A 2 Espectro de reflectancia difusa de nano-partículas de TF-SG.

Se determinó el área superficial del catalizador mediante adsorción-desorción de nitrógeno, y se logró observar que el área fue de 148.1 m² g⁻¹. Se observó que el material es mesoporoso con un tamaño de poro de 36.23 Å. En la gráfica A.3 se puede observar el isoterma de adsorción-desorción del material. El isoterma es del tipo IV de acuerdo a la IUPAC.

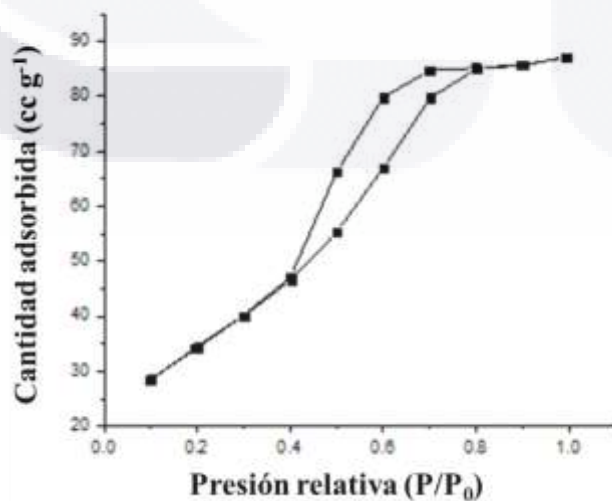


Figura A 3 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las nano-partículas de TF-SG.

B. Caracterización de nanopartículas de TF-MW.

Se realizó la síntesis de nanopartículas TF-MW y se caracterizaron por DRX, fisorción de nitrógeno y reflectancia difusa.

En la gráfica A.4 se observan los resultados obtenidos de la DRX, en la cual se muestra el pico de absorción máxima característico de la formación de cristales en su forma anatasa a 2θ , ubicado entre los 24° y 27° . Los cristales fueron obtenidos a una temperatura de calcinación de 400°C . Así mismo con los resultados obtenidos por la DRX y empleando la ecuación de Scherrer, se calculó el tamaño medio de partícula, el cual fue de 9.45 nm .

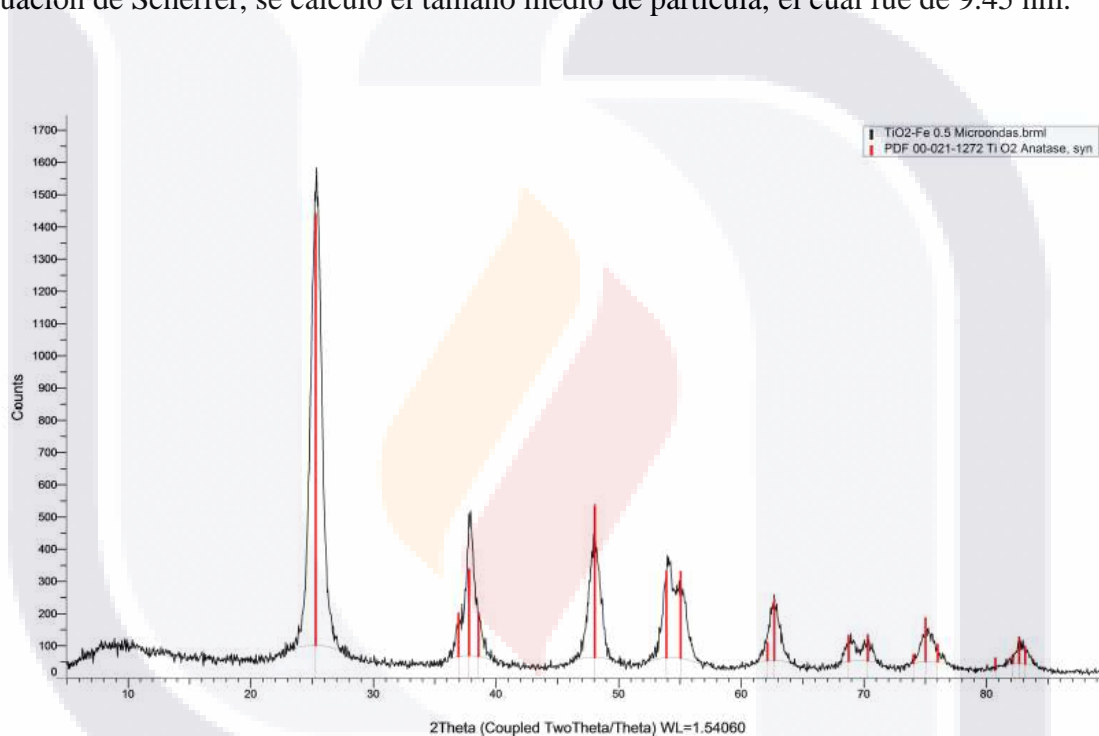


Figura A 4 Patrón de DRX de nanopartículas de TF-MW.

Por medio del análisis de reflectancia difusa, se logró observa que es mínima la reducción en la energía de banda prohibida (E_g), en comparación con el catalizador sintetizado por el método sol-gel. Obteniendo un E_g de 3.06 eV . En la gráfica A.5 se puede observar el espectro para el catalizador de TF-MW.

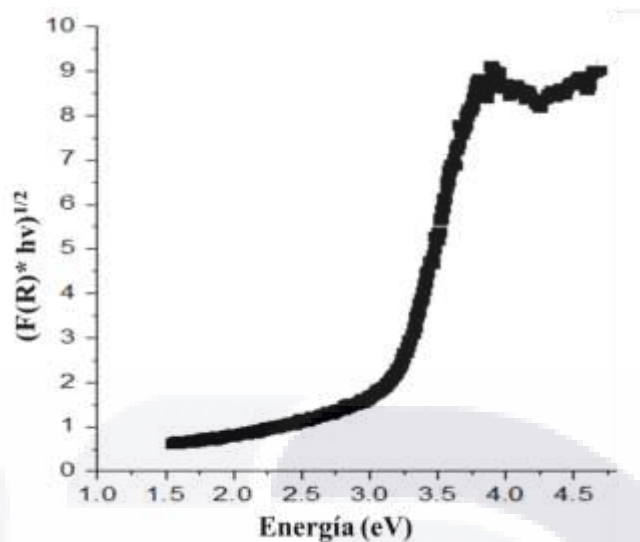


Figura A 5 Espectro de reflectancia difusa de nano-partículas de TF-MW

En la gráfica A.6 se puede observar el isoterma de adsorción-desorción del material. El área superficial del catalizador fue determinada mediante adsorción-desorción de nitrógeno, y se logró observar que el área fue de $164.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Se observó que el material es mesoporoso con un tamaño de poro de 61.25 \AA . El isoterma es del tipo IV de acuerdo a la IUPAC.

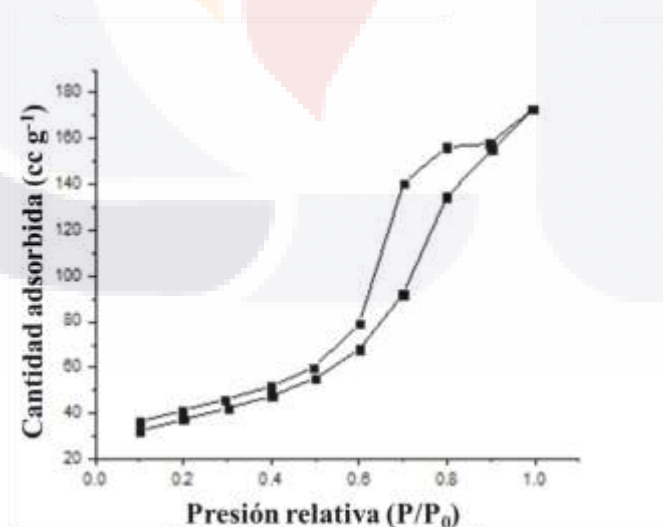


Figura A 6 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las nano-partículas de TF-MW

C. Caracterización de las nanopartículas de TN-SG

Con el objetivo de comparar la eficiencia de degradación de los catalizadores co-dopados ($\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_2\text{-xN}_x$) se sintetizó $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$, el cual se caracterizó por DRX, fisisorción de nitrógeno y reflectancia difusa.

En la gráfica A.7 se observan los resultados obtenidos de la DRX, usada para verificar la fase cristalina del catalizador. En la cual se muestra el pico de absorción máxima característico de la formación de cristales en su forma anatasa a 2θ , ubicado entre los 24° y 27° . Los cristales fueron obtenidos a una temperatura de calcinación de 400°C . No se observa el pico de absorción máxima característico de la formación de cristales en su forma rutilo. Así mismo con los resultados obtenidos por la DRX y empleando la ecuación de Scherrer, se calculó el tamaño medio de partícula, el cual fue de 9.55 nm .

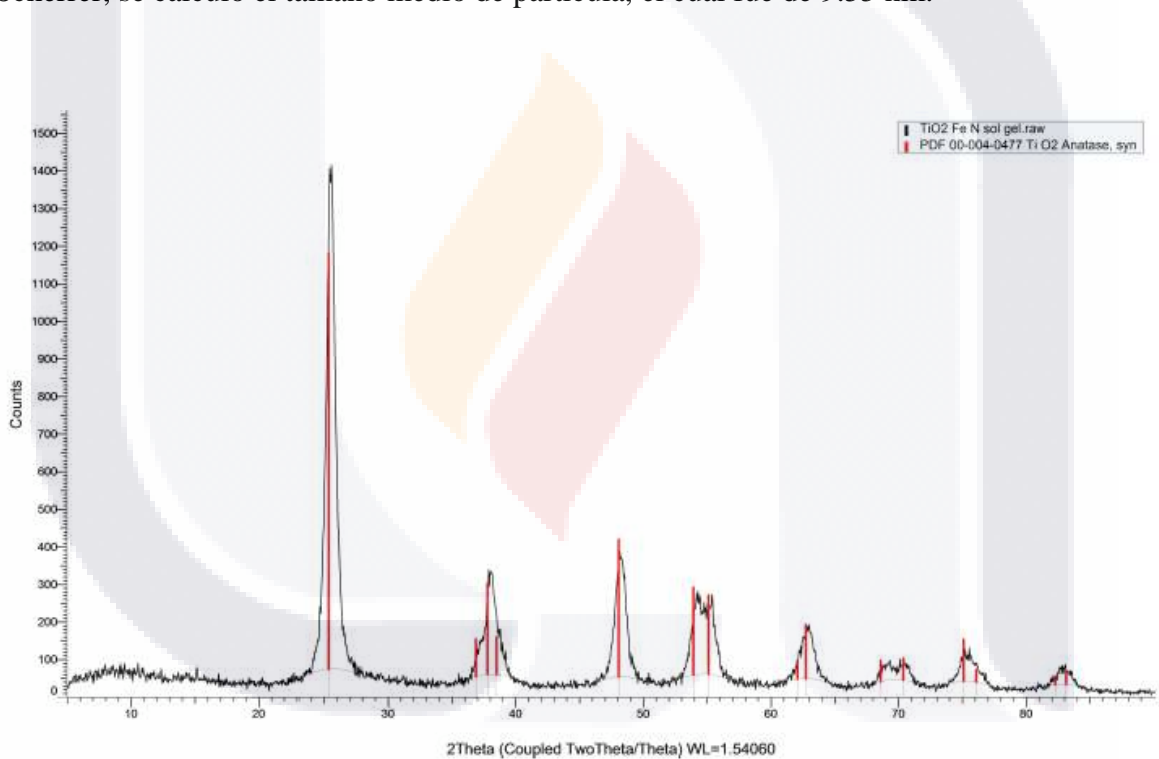


Figura A 7 Patrón de DRX de nanopartículas de TN-SG.

En la gráfica A.8 puede observarse el espectro obtenido reflectancia difusa. Al realizar en análisis, se logró observa que se reduce un poco la energía de banda prohibida (E_g) en comparación con el TiO_2 P25 (E_g 3.2). Obteniendo una E_g de 3.05 eV. La reducción de la E_g es un indicativo de que el material esta dopado y están integrándose a la red del TiO_2 , actuando a nivel energético.

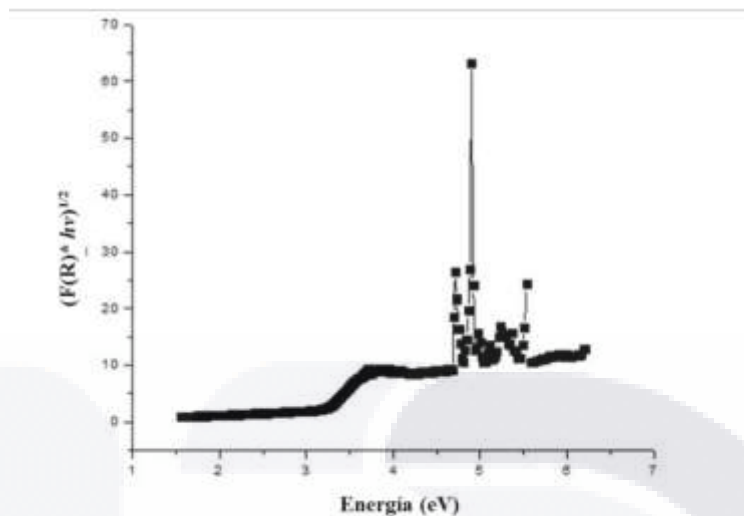


Figura A 8 Espectro de reflectancia difusa de nano-partículas de TN-SG.

D. Caracterización de las nanopartículas de TN-MW

Con el objetivo de comparar la eficiencia de degradación de los catalizadores co-dopados ($\text{Fe}^{+3}\text{-TiO}_2\text{-xN}_x$) se sintetizó $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$, el cual se caracterizó por DRX, fisisorción de nitrógeno y reflectancia difusa.

En la gráfica A.9 se observan los resultados obtenidos de la DRX, usada para verificar la fase cristalina del catalizador. En la cual se muestra el pico de absorción máxima característico de la formación de cristales en su forma anatasa a 2θ , ubicado entre los 24° y 27° . Los cristales fueron obtenidos a una temperatura de calcinación de 400°C . No se observa el pico de absorción máxima característico de la formación de cristales en su forma rutilo. Así mismo con los resultados obtenidos por la DRX y empleando la ecuación de Scherrer, se calculó el tamaño medio de partícula, el cual fue de 9.47 nm .

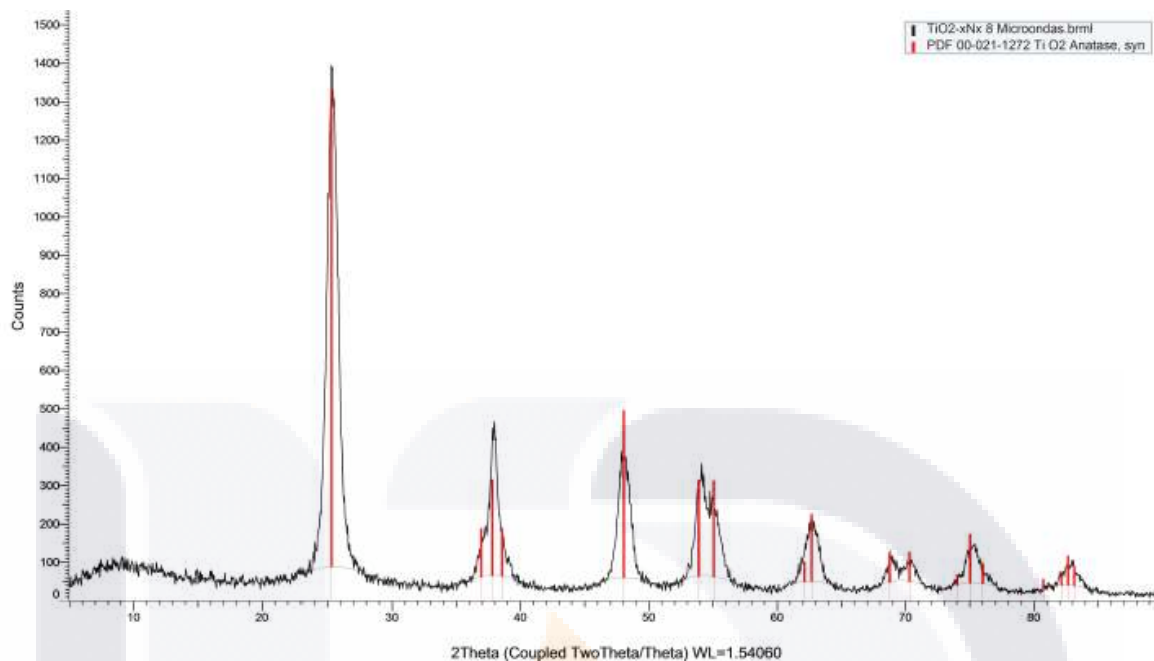


Figura A 9 Patrón de DRX de nanopartículas de TN-MW.

En la gráfica A.10 puede observarse el espectro obtenido reflectancia difusa. Al realizar en análisis, se logró observa que se reduce un poco la energía de banda prohibida (E_g) en comparación con el TiO_2 P25 (E_g 3.2). Obteniendo una E_g de 3.08 eV. La reducción de la E_g es un indicativo de que el material esta dopado y están integrándose a la red del TiO_2 , actuando a nivel energético.

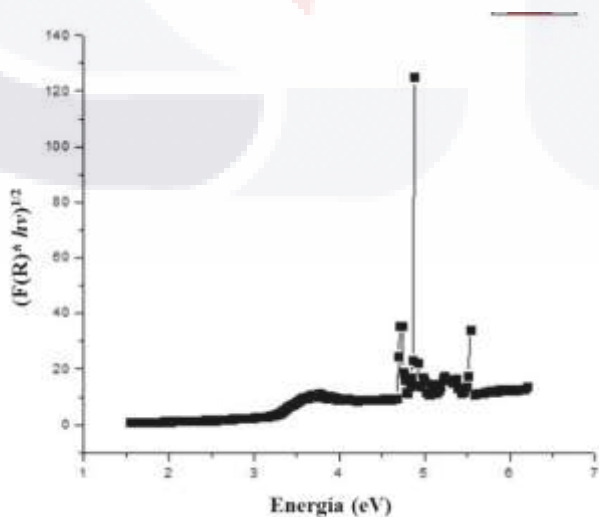


Figura A 10 Espectro de reflectancia difusa de nano-partículas de TN-MW.

E. Método brunauer, emmett y teller (BET)

La ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (33), conocida como ecuación BET, está basada en la consideración de las fuerzas de atracción de van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción. Estas fuerzas, que son de naturaleza física, hacen que la ecuación BET sea únicamente aplicable a fenómenos de adsorción física. Los autores enfocan el problema de la adsorción desde un punto de vista cinético, donde existe en todo momento un equilibrio dinámico en cada capa adsorbida. Amplían el concepto desarrollado por Langmuir sobre el mecanismo de condensación- evaporación a la segunda y restantes capas adsorbidas.

Para esta técnica se asume que un gas como por ejemplo el nitrógeno, como por ejemplo el nitrógeno a bajas temperaturas va a adsorberse sobre superficies sólidas limpias y llenará toda la superficie disponible formando capas múltiples. La ecuación BET permite el cálculo de la “mono capa” sobre la superficie.

La forma lineal de la ecuación que presenta Brunauer es:

$$V = \frac{V_m C P}{(P_0 - P) [1 + (C - 1) P/P_0]}$$

Que, puesta en forma práctica, para su aplicación gráfica, daría:

$$\frac{P}{V (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

En la que, además de la presión (P), la presión de la saturación del adsorbato (P₀) y el volumen de gas (V) adsorbido a la presión P, existen dos constantes: V_m, que es el volumen correspondiente a la monocapa, y C, que es una constante.

Para el análisis:

El sólido es desgasificado, pesado en un tubo de muestra y enfriado a 77K. El gas nitrógeno es introducido y adsorbido. Se utilizan relaciones progresivas de P/P₀ del Nitrógeno (en

los métodos volumétricos). Transductores de presión miden los cambios y permiten el cálculo de los volúmenes de Gas. O el N₂ (g) fluye sobre la muestra como un componente de una mezcla con He, en la técnica dinámica. Y la cantidad de N₂ (g) adsorbido se determina con un TCD.

F. Curva de calibración de amoxicilina por HPLC.

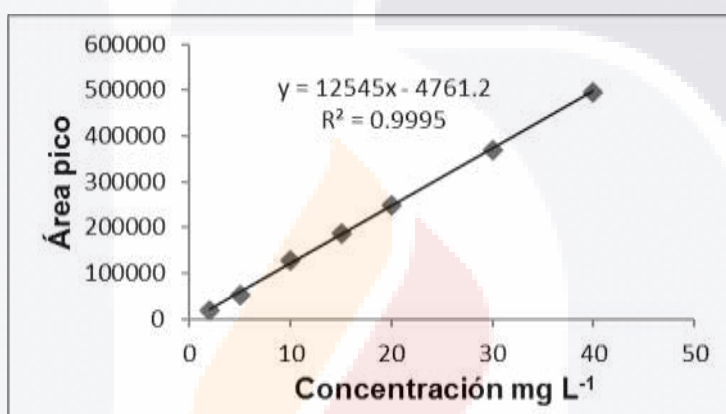


Figura A 11 Curva de calibración de amoxicilina obtenida por HPLC.

G. Curva de calibración para estreptomicina por espectrofotometría UV-visible.

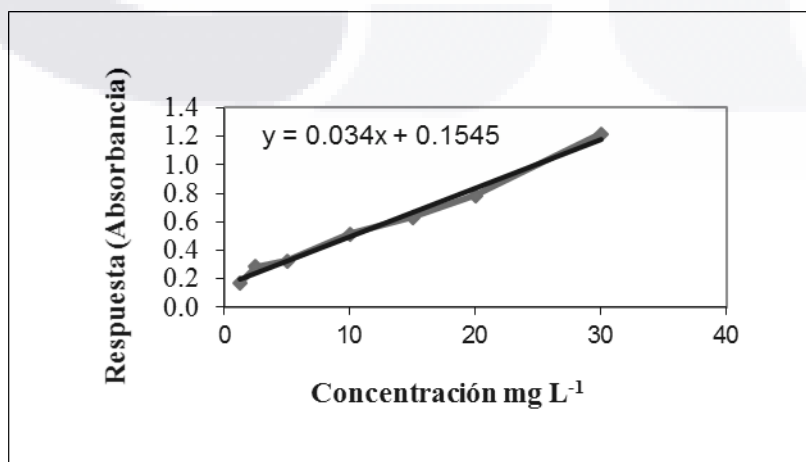


Figura A 12 Curva de calibración de estreptomicina obtenida por espectrofotometría UV-Vis.