

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE NUEVO LEÓN

CENTRO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN TECNOLÓGICA



DEGRADACIÓN DE CIPROFLOXACINO MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA, UTILIZANDO PERLAS DE TiO₂/QUITOSANO

TESIS

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA AMBIENTAL**

**PRESENTA
MARISOL ADRIANA ROBLES SALAZAR**

**DIRECTORA
Dra. NORMA ALICIA DE JESÚS RAMOS DELGADO**

**CO-DIRECTOR
Dr. JOSÉ LUIS HERNÁNDEZ GARCÍA**

**REVISOR
DR. MARIO EDUARDO ALMADA ORTIZ**

Cd. GUADALUPE, NUEVO LEÓN, MÉXICO,



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE NUEVO LEÓN
División de Estudios Profesionales

Trabajo de Titulación
Opción TI: Tesis

Proyecto: “DEGRADACIÓN DE CIPROFLOXACINO
MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA, UTILIZANDO
PERLAS DE TiO₂/QUITOSANO”

ALUMNO(S):
No. CONTROL:
CARRERA:
DIRECTORA:
CO-DIRECTOR:
REVISOR:

Marisol Adriana Robles Salazar
13480654
Ingeniería Ambiental
Dra. Norma Alicia de Jesús Ramos Delgado
Dr. José Luis Hernández García
Dr. Mario Eduardo Almada Ortiz

Guadalupe, N.L.

Octubre, 2018



**Dios, gracias por proporcionarme las herramientas
para esculpir mi vida.**

*A los que se dieron la oportunidad de viajar conmigo en esta aventura de la
vida personal y académica.*

Gracias

Agradecimientos

A mis padres por lograr hacer de mí un ser único, en especial a mi madre María (Estela) por hacerme fuerte a pesar de las adversidades vividas y por enseñarme a ser libre, Te amo: María de amor.

A mi gordo (Chuy) por ser mi complemento, muro y enseñarme que siempre hay que estar felices y vivir la vida.

Primos Alondra y Alan, Gracias por sus locuras.

Mi gran familia Huerta Salazar, los amo. En especial a mi tía Nine de la cual aprendí a tener coraje ante las adversidades.

A Oliver, por hacerme parte de su hermosa familia y siempre retarme a superarme, te amo.

David, Chino, Lupe, Cindy, Héctor, Magda, Esther, Cox...y de más amigos de mi Loma querida, gracias por llenar mi vida de emociones y recuerdos inolvidables. A mis amigos adoptivos Dante, Brix, Kelsi, Vicky, Lessly y Angel, gracias por hacer de mi estancia en Nuevo León más fácil, feliz e inolvidable.

A Pollito por ser como un hermano, y por hacerme reír siempre, Chelo y Danny gracias por cuidarme y hacerme sentir como en casa.

Dra. Norma, gracias por guiarme e introducirme en la investigación y nunca soltarme. Dr. Mister por ser mi protector y consejero. Dr. Mario, sus consejos, sabiduría e inteligencia me fueron de gran ayuda.

A todos aquellos que quedaron en el camino de la vida y volaron a un mundo ideal... Abuelitos Luz y Ciro, Luis, Gio, Pía, Paz, Justo, libras, y más que ahora no recuerdo... sus consejos y momentos inolvidables me han llevado a cumplir mis metas.

Ma Logia y Pa Tirzo, por su amor y humildad, gracias.

Al Instituto Tecnológico de Nuevo León, gracias por su apoyo para concluir una meta de mi vida.

Resumen

La fotocatalisis heterogénea ha aparecido como un proceso efectivo que atiende los problemas de contaminación del agua por contaminantes emergentes. En el presente trabajo se llevó a cabo la degradación del antibiótico ciprofloxacino (CPX) mediante el proceso de fotocatalisis heterogénea, utilizando compositos de TiO_2/Qs , los cuales se caracterizaron por microscopia óptica, microscopia electrónica de barrido y espectroscopia infrarroja. Los experimentos de degradación se llevaron a cabo por duplicado en condiciones de pH de 6.7, 8.7 y 4.4, con 1g de catalizador. Se inició con 30 minutos en oscuridad y posteriormente 210 minutos de reacción bajo una lámpara de luz UVA (365nm), tomándose muestras de cada media hora para analizarlas en HPLC-DAD a una longitud de onda de 277 nm. Los resultados obtenidos muestran una degradación del 96% a pH 8.7 y 6.7, mientras que a pH 4.4 se obtuvo 58% de degradación. El ajuste de los datos experimentales muestra que la cinética se describe de manera más adecuada usando el modelo de pseudo primer orden; obteniendo velocidad aparente mayor a pH 8.7 y la confiabilidad de los datos es mejor. Con respecto a la mineralización se tomaron muestras de la reacción cada hora y se analizaron en el Analizador de Carbono Orgánico Total (TOC), obteniendo concentraciones altas en pH de 8.7, por lo que se plantea que debido a que el TiO_2 genera mayores cantidades de radicales hidroxilo en medio básico, no solo pueden estar degradando el antibiótico, si no, también al composito, y libera Qs al medio acuoso.

Índice general

Índice de figuras	7
Índice de tablas	8
Índice de ecuaciones	8
1.- Introducción	9
2.- Objetivos	11
2.1.- Objetivo general	11
2.2.- Objetivos específicos	11
3.- Justificación	12
4.- Hipótesis	13
5.- Marco Teórico	14
5.1.- Contaminantes emergentes: caso ciprofloxacino	14
5.2.- Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)	20
5.3.- Fotocatálisis heterogénea	23
5.4.- El dióxido de titanio (TiO ₂) como fotocatalizador	27
5.5.- El quitosano como soporte	30
5.6.- Antecedentes	32
6.- Metodología	35
6.1.- Materiales	35
6.2.- Preparación de los compositos de quitosano y TiO ₂	36
6.3.- Determinación de ciprofloxacino mediante HPLC	38
6.4.- Degradación de ciprofloxacino a diferentes pH	38
7.- Resultados y discusión	40
7.1.-Caracterización de los compositos de TiO ₂ /Qs	40
7.1.1.- Microscopia óptica	40
7.1.2.- Microscopio electrónico de barrido (SEM)	40
7.1.3.- Espectroscopia de Infrarrojo	43
7.2.- Experimentos de fotólisis y adsorción	46
7.3.- Degradación de ciprofloxacino a diferentes pH	49
7.4.- Porcentaje de degradación y mineralización del contaminante	52
7.5.- Cinéticas de degradación fotocatalítica de CPX	53
8.- Conclusiones	56
9.- Referencias	57
10.-ANEXOS	62

Índice de figuras

Figura 1. Estructura química de Ciprofloxacino.	<u>17</u>
Figura 2. Diagrama de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de agua, en función de la carga orgánica existente y del volumen a tratar.	<u>21</u>
Figura 3. Esquema del proceso de fotocátalisis heterogénea	<u>24</u>
Figura 4. Esquema simplificado para la obtención de quitina y quitosano a partir de conchas de crustáceos.	<u>30</u>
Figura 5. Estructura química del quitosano.	<u>31</u>
Figura 6. Curva de calibración del CPX, en un rango lineal de 0 a 10mg/L.	<u>38</u>
Figura 7. Compositos de TiO ₂ /Qs entrecruzado observados en microscopio óptico.	<u>40</u>
Figura 8. Composito de TiO ₂ /Qs sin usar.	<u>41</u>
Figura 9. Superficie del composito de TiO ₂ /Qs sin usar.	<u>41</u>
Figura 10. Composito de TiO ₂ /Qs en contacto con CPX.	<u>42</u>
Figura 11. Superficie de composito de TiO ₂ / Qs en contacto con CPX.	<u>42</u>
Figura 12. FT-IR de a) TiO ₂ y b) Qs.	<u>43</u>
Figura 13. Espectro de IR del CPX, en polvo, del antibiótico comercial Kenzoflex.	<u>44</u>
Figura 14. FT-IR de a) TiO ₂ /Qs b) pH 6.7 c) pH 4.4 d) pH 8.7	<u>45</u>
Figura 15. Fotólisis del CPX a 10mg/L utilizando lámpara de UV (<365nm).	<u>46</u>
Figura 16. Carbón orgánico total del antibiótico CPX durante la fotólisis.	<u>47</u>
Figura 17. Adsorción del antibiótico CPX a 10 mg/L en las perlas de TiO ₂ /Qs.	<u>48</u>
Figura 18. Carbón orgánico total del antibiótico CPX a 10 mg/L en las perlas de TiO ₂ /Qs durante la adsorción.	<u>49</u>
Figura 19. Concentración del CPX de cada solución durante la degradación fotocatalítica.	<u>50</u>
Figura 20. Carbón orgánico total del antibiótico CPX en las perlas de TiO ₂ /Qs durante la degradación con luz UV.	<u>53</u>
Figura 21. Estudio de cinéticas de degradación fotocatalítica de CPX a pH 6.7, 8.7 y 4.4.	<u>54</u>

Índice de tablas

Tabla 1. Contaminantes emergentes para México	15
Tabla 2. Clasificación de las bacterias en base a su respuesta ante Ciprofloxacino.	17
Tabla 3. Clasificación de las Tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs).	21
Tabla 4. Ventajas de la fotocatalisis heterogénea.	27
Tabla 5. Propiedades físicas y estructurales de la estructura de anatasa y rutilo de TiO ₂ .	28
Tabla 6. Datos cinéticos de la reacción variando el pH de la solución de CPX a 10 mg/L.	55

Índice de ecuaciones

Ecuación 1. Velocidad de reacción química de Langmuir Hinshelwood	26
Ecuación 2. Expresión de velocidad de la reacción.	53
Ecuación 3. Constante de velocidad respecto al tiempo.	53
Ecuación 4. Cinética Langmuir–Hinshelwood.	54

1.- Introducción

Derivado del crecimiento poblacional, actualmente existe una gran demanda de productos de distinto origen y naturaleza química, entre ellos se encuentran los productos para el cuidado personal y de la salud. Estos productos son motivo de preocupación para la salud y el medio ambiente debido a que son químicos sintéticos que no se logran degradar fácilmente después de ser desechados. A estos productos y/o compuestos químicos se les conoce como contaminantes emergentes debido a que su presencia en el medio ambiente no se considera significativa y sus consecuencias han pasado inadvertidas [1]. Algunos contaminantes son productos farmacéuticos, del cuidado personal, surfactantes, aditivos industriales, plastificantes, plaguicidas y una gran variedad de compuestos químicos que alteran las funciones endocrinas [2], estos compuestos se han encontrado en efluentes de plantas tratadoras de aguas debido a que éstas no están diseñadas para eliminarlos, y como consecuencia, estos contaminantes pasan a formar parte de la cadena trófica.

Los productos farmacéuticos son compuestos que poseen una estructura química compleja, debido a sus propiedades físico-químicas, sus metabolitos, los productos de degradación y las características de los suelos, estas sustancias pueden llegar a alcanzar las aguas subterráneas; contaminando acuíferos, suelos y ecosistemas. El primer reporte sobre la contaminación por productos farmacéuticos tuvo lugar en una planta de tratamiento de aguas residuales de Kansas City en 1976, sin embargo, los resultados fueron ignorados por 15 años [3]. Estos fármacos suelen ser analgésicos, antihipertensivos y antibióticos [4].

Entre los antibióticos más utilizados se encuentra el ciprofloxacino, el cual fue uno de los primeros antibióticos de la familia de las fluoroquinolonas que se sintetizó. Debido a su gran espectro bactericida y su importante capacidad de penetración en diferentes tejidos, es uno de los antibióticos más recomendados en México. Además, el ciprofloxacino tiene más de 29 años de registro y uso en México [5]. Su presencia en el medio acuático y en las plantas de tratamiento de aguas residuales es persistente, tal como se ha detectado en efluentes de diversas

plantas de tratamiento de aguas residuales en Australia, Canadá, China, Italia, México, Suecia y los Estados Unidos [6]. Khetan y colaboradores (2007), reportaron la presencia de ciprofloxacino, ofloxacino y levofloxacino en el medio acuático y observaron que estos compuestos inhiben el crecimiento del alga verde-azul, alga (*p.subcapitata*) y planta acuática (*L. minor*), y además, causan la muerte de los crustáceos (*D. magna*) [7].

Debido a que el ciprofloxacino se ha mantenido en constante inserción al medio ambiente, es necesario incrementar el conocimiento sobre el origen, la transformación y los efectos de esta nuevo contaminante, con el objetivo de proponer técnicas y/o procesos para el tratamiento del agua contaminada con este compuesto, con el fin de garantizar la calidad de la misma y disminuir los efectos adversos del ciprofloxacino sobre la salud humana y los organismos acuáticos.

La fotocatalisis heterogénea es uno de los procesos de oxidación avanzada (PAOs) alternativa para el tratamiento y degradación de contaminantes en el agua. Este proceso está basado en la excitación de un semiconductor, mediante la adsorción de luz de distintas longitudes de onda. Y como resultado se obtienen los radicales hidroxilos responsables de la degradación de la materia orgánica.

Entre los distintos catalizadores a utilizar se encuentran los materiales semiconductores de banda ancha como el TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS . El TiO_2 es el material que mayor actividad fotocatalítica ha mostrado, además el TiO_2 presenta otras características deseables en un fotocatalizador: estabilidad frente a la corrosión, alta actividad, baja toxicidad y bajo costo.

Para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 , es necesario la implementación de algún otro material tal como el quitosano que adsorbe las moléculas del contaminante y las suministra continuamente para la degradación por TiO_2 impidiendo así la recombinación electrón-agujero.

Por ello en la presente tesis se desarrolló un composito de TiO_2 /Quitosano para mejorar el proceso fotocatalítico y lograr degradar el antibiótico ciprofloxacino (CPX).

2.- Objetivos

2.1.- Objetivo general

Degradar el antibiótico ciprofloxacino mediante fotocátalisis heterogénea, utilizando compositos de TiO_2 /Quitosano en forma de perlas.

2.2.- Objetivos específicos

- Preparar los compositos de TiO_2 /Qs en forma de perlas
- Caracterizar las perlas de TiO_2 /Qs por microscopia óptica, microscopia electrónica de barrido y por espectroscopia infrarroja.
- Implementar la metodología para la determinación de ciprofloxacino por cromatografía de líquidos (HPLC-DAD).
- Degradar el antibiótico ciprofloxacino (CPX) por fotocátalisis heterogénea utilizando perlas de TiO_2 /Qs, bajo irradiación luz UV.
- Evaluar el efecto del pH en la degradación de ciprofloxacino utilizando perlas de TiO_2 /Qs.
- Evaluar el grado de mineralización del antibiótico ciprofloxacino utilizando las perlas de TiO_2 /Qs.

3.- Justificación

A lo largo de los años nuestra sociedad ha generado un impacto muy negativo a nuestro planeta, debido al uso excesivo de productos sintéticos que no se logran degradar tan fácilmente. Actualmente es más evidente la contaminación de fuentes hídricas, principalmente en aguas residuales, y su presencia, así como los efectos adversos que ocasiona al medio ambiente y a la salud humana, frecuentemente pasa desapercibidas. Estos contaminantes son llamados contaminantes emergentes donde se destacan los siguientes compuestos químicos: productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, agentes tensoactivos, plastificantes y aditivos industriales. Los antibióticos son parte de los contaminantes emergentes, el incrementó en su producción y consumo ha generado descargas de aguas residuales con altas concentraciones de este tipo de compuestos, el tratamiento de éstas no ha sido suficientemente efectivo para la remoción de estos contaminantes, generando un problema mayor ya que algunos son catalogados como disruptores endocrinos. Por esta razón es necesario realizar investigaciones sobre estos contaminantes para degradarlos y mantener un control en los efluentes, ya que a un no existe normatividad que regula las descargas de los contaminantes emergentes, en especial de los antibióticos.

4.- Hipótesis

El antibiótico ciprofloxacino puede ser removido del medio acuoso en un alto porcentaje, mediante fotocatalisis heterogénea, utilizando compositos en forma de perlas de dióxido de titanio soportado en quitosano (TiO_2/Qs).

5.- Marco teórico

5.1.- Contaminantes emergentes: caso ciprofloxacino

Los contaminantes emergentes (CE) son compuestos de distinto origen y naturaleza química, otra particularidad de los CE, es que debido a su elevada producción, consumo y continua introducción de los mismos en el medio ambiente, no necesitan ser persistentes para poder ocasionar efectos negativos al medio ambiente [5].

Diversos estudios indican que los CE pueden causar afectaciones en el sistema endocrino, provocando que se perturben las funciones hormonales, por lo que es un tema de investigación a nivel mundial en diversas organizaciones como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA) y la Comisión Europea, entre otras. Tales investigaciones están enfocadas a la detección de estos contaminantes en diversas fuentes hídricas, al impacto que generan al medio ambiente, así como a los posibles tratamientos de las aguas contaminadas. Además, lo que los hace un riesgo al ecosistema y salud, es que no están incluidos en el monitoreo actual de programas de tratamiento de aguas [1].

Los principales contaminantes emergentes incluyen a los pesticidas o plaguicidas, productos farmacéuticos, compuestos “estilo de vida”, cuidado personal, surfactantes, productos para tratamientos de agua, adictivos industriales y subproductos. Es necesario realizar estudios tanto ambientales como de degradación, biodisponibilidad y toxicidad con el objetivo de desarrollar técnicas que permitan mejorar la calidad del agua, así como para optimizar la explotación de los recursos hídricos. [4].

En México, los principales contaminantes emergentes son los que se muestran a continuación en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Contaminantes emergentes para México [8].

Grupo	Compuesto
Esteroides y hormonas	1. Estradiol 2. Testosterona 3. Estrona 4. α -etinilestradiol 5. β -etinilestradiol
Productos para el cuidado personal	6. Galaxolida 7. Tonalida y otros (PCP) 8. Triclosan (enjuague bucal) 9. Oxibenzona 10. DEET (repelente de insectos)
Industriales	11. Pentaclorofenol (PCP) 12. Nonifenoles 13. Bisfenol A 14. Compuestos organiestánicos (organotinas) 15. Butilbencilftalato (BuBeP)
Fármacos	17. Ácido mefenámico 18. Sulfasalazina 19. Ibuprofeno 20. Diclofenaco 21. Nimesulida 22. Ketoprofeno 23. Metil de ácido salicílico 24. Gemfibrozil 25. Ácido clofíbrico y metabolitos 26. Benzafibrate 27. Carbamacepina 28. Salvasartan 29. Metilprednisolona 30. Tadalafilo 31. Dexametasona 32. Closfenamina 33. Astemisol 34. Amlodipino 35. Diltiazem 36. Pentoxifilina 37. Avilamicina 38. Metoprol 39. Citrato de sildenafilo
	40. Sulfametoaxol 41. Trimetropina 42. Ciprofloxacino 43. Roxitromicina

Antibióticos	44. Norfloxacin 45. Sulfadiazina 46. Cloranfenicol 47. Conazol 48. Imidazoles y triazoles 49. Sulfacloropiridazina
---------------------	---

Es muy común encontrar este tipo de contaminantes en aguas residuales no tratadas, así como en efluentes procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales, principalmente, debido a que estas no están diseñadas para remover este tipo de sustancias [8-9]. Entonces, una alta proporción de estos compuestos entran al medio acuático, alterando acuíferos y sistemas fluviales y marinos entre otros [10].

Se ha propuesto una alternativa para la eliminación de los CE en aguas residuales es la aplicación de técnicas tales como los PAOs y los procesos de filtración por membranas. La aplicación de estas alternativas permite obtener resultados satisfactorios en la remoción de contaminantes orgánicos [11].

Ciprofloxacino

Ciprofloxacino o ciprofloxacina (CPX) es un antibiótico sintético de segunda generación, que se deriva del grupo de las fluoroquinolonas, se caracteriza por la presencia de flúor en la posición 6 y piperacina en la posición 7 de la molécula tal como se muestra en la **Figura 1**. Su nombre IUPAC es ácido 1-ciclopropil-6-fluoro-4-oxo-7-(piperazin-1-il)-quinolin-3-carboxílico. Debido, a que es una fluoroquinolona de segunda generación, presenta un amplio espectro bactericida y tiene mayor actividad ante gérmenes gramnegativos (incluida *Pseudomonas aeruginosa*) y algunos patógenos atípicos (*C. trachomatis*, *Mycoplasma spp*) [12].

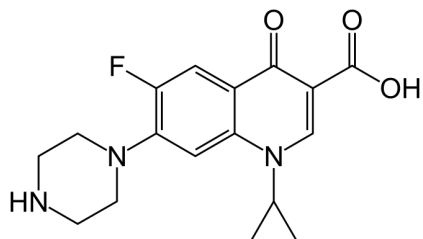


Figura 1. Estructura química de Ciprofloxacino.

En la **Tabla 2** se mencionan algunas bacterias sobre las cuales el ciprofloxacino presenta actividad efectiva, no efectiva y poca actividad [12].

Tabla 2. Clasificación de las bacterias en base a su respuesta ante Ciprofloxacino.

Es efectivo contra:	Poca actividad contra:	Ninguna actividad contra:
<ul style="list-style-type: none"> - <i>Enterobacteriaceae</i> - <i>Vibrio</i> - <i>Haemophilus influenzae</i> - <i>Haemophilus ducreyi</i> - <i>Neisseria gonorrhoeae</i> - <i>Neisseria meningitidis</i> - <i>Moraxella catarrhalis</i> - <i>Brucella</i> - <i>Campylobacter</i> - <i>Mycobacterium intracellulare</i> - <i>Legionella sp</i> - <i>Pseudomonas aeruginosa</i> - <i>Bacillus anthracis</i> 	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Streptococcus pneumoniae</i> - <i>Chlamydia trachomatis</i> - <i>Chlamydia pneumoniae</i> 	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Bacteroides</i> - <i>Burkholderia cepacia</i> - <i>Enterococcus faecium</i> - <i>Ureaplasma urealyticum</i> - <i>Streptococcus pyogenes</i>

Actualmente, este tipo de fluoroquinolona se utiliza para tratar [13]:

Infecciones de las vías respiratorias

- Bronconeumonía y neumonía lobar por aerobios gramnegativos (el ciprofloxacino no es el fármaco de elección en la neumonía neumocócica).
- Bronquitis aguda y reagudización de la bronquitis crónica.
- Exacerbación pulmonar aguda asociada a infección por *Pseudomonas aeruginosa* en pacientes con fibrosis quística.
- Bronquiectasia.
- Empiema.

Infecciones del tracto genitourinario

- Uretritis complicadas y no complicadas
- Cistitis aguda no complicada en mujeres
- Anexitis
- Prostatitis bacteriana crónica
- Epididimitis
- Pielonefritis
- Uretritis o cervicitis gonocócica no complicada
- Infecciones gastrointestinales
- Fiebre tifoidea y diarrea infecciosa cuando el tratamiento antibiótico esté indicado.

Infecciones osteoarticulares

- Osteomielitis por bacterias gramnegativas
- Artritis séptica
- Infecciones en la piel y tejidos blandos
- Úlceras y quemaduras infectadas por bacterias gramnegativas
- Infecciones sistémicas graves causadas por gramnegativos
- Bacteriemia y septicemia
- Infecciones en pacientes inmunodeprimidos
- Pacientes en unidades de cuidados intensivos con problemas específicos, como quemaduras infectadas

Infecciones en las vías biliares

- Colangitis
- Colecistitis
- Empiema de la vesícula biliar
- Infecciones intrabdominales
- Peritonitis
- Abscesos intrabdominales

Infecciones pélvicas

- Salpingitis
- Endometritis
- Enfermedad inflamatoria pélvica

Infecciones otorrinolaringológicas

- Otitis media
- Sinusitis aguda
- Mastoiditis

Mecanismo de acción

El ciprofloxacino inhibe la actividad de la ADN girasa bacteriana (topoisomerasa IV), la cual es una enzima esencial en el superenrollamiento y en la replicación del ADN. La administración de este antibiótico puede ser por vía oral, intravenosa, ótica y ocular, se excreta a través de los riñones [13].

Toxicidad

Debido, a que CPX pertenece al grupo de los fluoroquinolonas es común que se tengan efectos secundarios, tales como náusea, diarrea, vómito, dispepsia, la colitis pseudomembranosa y hasta se han encontrado reacciones de fotosensibilidad cutánea [12].

Iweriebor y colaboradores (2015), obtuvieron resultados que indicaban que las aguas residuales hospitalarias pueden ser una de las fuentes de bacterias resistentes a antibióticos que entran en las plantas de tratamiento. Incluso el

efluente final dispuesto al medio ambiente, estaba contaminado con especies de enterococos multi resistentes, que compromete la salud de animales y humanos expuestos [14].

En el caso de ecotoxicidad los estudios reportados son muy pocos pero con datos alarmantes, tal es el caso de los estudios realizado por Pereira y colaboradores (año), ellos demostraron que los farmacéuticos ciprofloxacina, bezafibrato, gemfibrozil, simvastatina y diclofenaco presentaban un cociente de riesgo (RQ) mayor a uno, planteando un riesgo a algas, dáfnidos y peces. Pero, en el caso de la ciprofloxacina se obtuvo un RQ de 2.851 en niveles tróficos bajos, con esto puede ser que las algas sean las que corren mayor peligro frente a este antibiótico. Se necesita un estudio toxicológico a largo plazo y estudios crónicos durante el tiempo de vida de la especie, sobre todo en los peces [15].

5.2.- Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)

Las Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs o PAOs) son procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes.

Marín y colaboradores (2015), definen que los métodos pueden ser catalíticos químicos o fotoquímicos que involucran la generación y uso de especies transitorias reactivas como el radical hidroxilo (HO^{\bullet}), el cual posee alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica [16]. Estos radicales son producidos por combinaciones de peróxido de hidrogeno, radiación UV, ozono y materiales semiconductores de banda ancha como el TiO_2 , y también por la combinación de peróxido de hidrogeno por iones de hierro llamada reacción de Fenton [17-18].

Domènech y colaboradores (2001) en la **Tabla 3** mencionan, aquellas tecnologías que involucran principalmente al radical HO^{\bullet} [19].

Tabla 3. Clasificación de las Tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs).

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Oxidación en agua sub/y supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	Procesos fotoquímicos
Procesos Fenton (Fe_2+/H_2O_2) y relacionados	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UV_V)
Oxidación electroquímica	UV/peróxido de hidrógeno
Radiólisis y y tratamiento con haces de electrones	UV/O^3
Plasma no térmico	Foto-Fenton y relacionadas
Descarga electrohidráulica – Ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea

En la **Figura 2**, se muestra la efectividad de los distintos procesos en función del caudal a tratar y de la concentración de contaminante, expresado como concentración de Carbono Orgánico Total (COT) en mg/L. Para caudales elevados con alta carga contaminante, los tratamientos más efectivos son la oxidación húmeda avanzada y la incineración. Mientras que los procesos de oxidación avanzada son interesantes con caudales y cargas de contaminantes moderados ($30 \text{ m}^3/\text{h}$, $[TOC] < 500 \text{ ppm}$). Entre ellos, los procesos fotocatalíticos son altamente efectivos en un rango limitado de $[TOC] < 100\text{ppm}$ y caudales de $30 \text{ m}^3/\text{h}$.

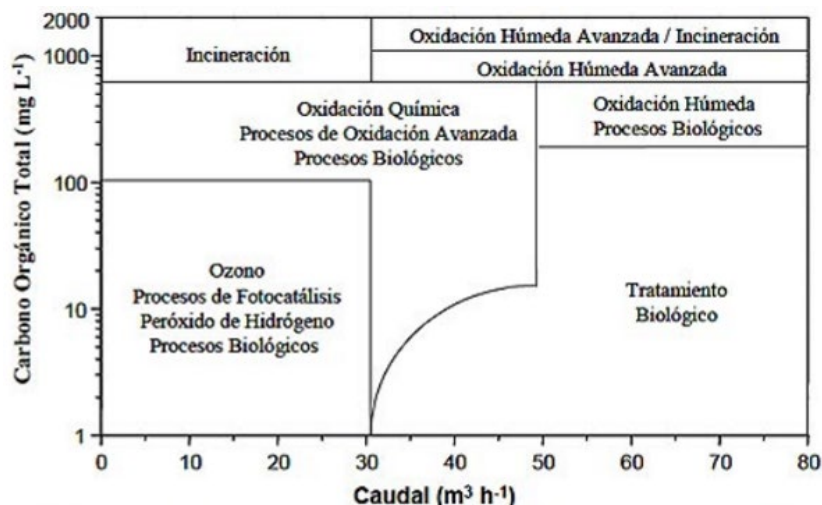


Figura 2. Diagrama de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de agua, en función de la carga orgánica existente y del volumen a tratar.

A continuación se muestran las ventajas que esta alternativa ayuda para la descontaminación del agua [19].

- No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- Se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante, mientras otras tecnologías convencionales no lo logran.
- Usualmente no generan barros que a vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Debido a la gran ventaja que presentan los PAOs, son aptas para su implementación en la descontaminación del agua, logrando ser más eficientes, sustentables y algunas veces más económicas que las tecnologías convencionales.

5.3.- Fotocatálisis heterogénea

El proceso de fotocatálisis heterogénea es parte de los procesos fotoquímicos de los PAOs. En este proceso se hace uso de un fotocatalizador, habitualmente un semiconductor de banda ancha, absorbe energía radiante (visible o UV) y en la interfase entre el catalizador excitado y la disolución, se producen las reacciones de degradación y/o de eliminación de los contaminantes.

En la interfase hay una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfase semiconductor – solución acuosa tiene como rasgo distintivo que la redistribución de carga se extiende significativamente tanto del lado de la solución como del lado del semiconductor [16].

La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, que a su vez inyectan electrones en el semiconductor.

En la **Figura 3** se esquematiza los procesos químicos que suceden en una partícula de semiconductor, en este caso una partícula de dióxido de titanio, durante la excitación por medio de la luz UV. Ocurre una migración de electrones (e^-) de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), lo que a su vez forma un fotohuevo (h^+) en dicha BV, estos interactúan con el agua para formar el radical libre $\cdot\text{OH}$. Los electrones en la BC interactúan con el oxígeno molecular para formar el radical superóxido ($\cdot\text{O}_2$) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) que a su vez generan radicales $\cdot\text{OH}$.

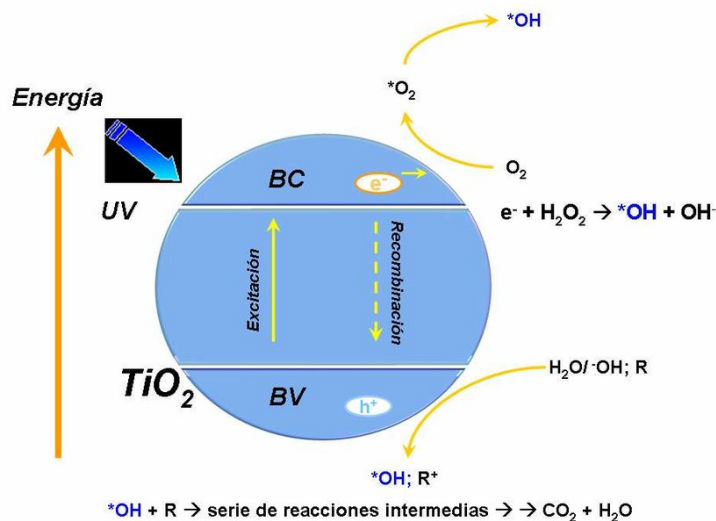


Figura 3. Esquema del proceso de fotocatalisis heterogenea

En diversas investigaciones mencionan que esta especie excitada ($*OH$) tiene un potencial de oxidación a un mayor que el ozono (O_3), el agua oxigenada, el cloro (Cl_2) y el óxido de cloro (Cl_2O), y que también puede interactuar con las especies químicas contaminantes en la disolución y desencadenar en ellas el proceso de degradación. Estas propiedades oxidativas le permiten propiciar la mineralización de una gran variedad de especies químicas muchas de ellas tóxicas como fenoles, colorantes, sustancias indicadoras ácido-base y compuestos aromáticos así como iniciar la precipitación de metales pesados debido a la reducción de estos a través de una serie de reacciones que se llevan a cabo en el proceso [20-23].

Por lo que, la implementación de este tipo de proceso para el tratamiento de contaminantes complejos, como fármacos y otras sustancias, presenta una solución para la degradación y mineralización de sustancias contaminantes como lo expuesto en estudios realizados con el naranja de metilo, la fenolftaleína, colorantes comerciales y fenoles presentes en aguas residuales industriales [24-26] y sobre todo se presenta como una alternativa viable debido a que la fuente de energía es la luz solar y el catalizador es poco tóxico.

Para lograr que el proceso de fotocatalisis heterogénea sea eficiente, es necesario tener en cuenta los siguientes parámetros [27]:

- *Longitud de onda e intensidad de la luz.* Las variaciones de la velocidad de reacción va unida a la longitud de onda en la cual el fotocatalizador generan los pares electrón-hueco más cerca de la superficie, siendo menor el tiempo empleado para la migración de estos pares electrón-hueco hasta la superficie de la partícula y, por tanto, menores las posibilidades para que ocurra la recombinación de los mismos antes de que se produzca en la superficie de la partícula las reacciones con las especies químicas presentes en el agua.
- *El catalizador.* Cuanto mayor sea la dosis del catalizador, mayor será en principio la eficiencia obtenida, si bien el efecto de la turbidez ocasionada por sus partículas también aumenta, dificultando la difusión de la luz ultravioleta. En lo que respecta a su disposición, el dióxido de titanio puede estar en suspensión o inmovilizado [28, 29].
- *Efecto del oxígeno.* Durante el proceso fotocatalítico se generan huecos que producen radicales hidroxilo en la interfase del semiconductor con el agua. Y los electrones generados requieren una especie receptora de electrones, evitando recombinación de éstos con los huecos. Por lo tanto, el oxígeno molecular actúa como aceptor de electrones generándose el radical superóxido, promotor de más radicales hidroxilos.
- *Temperatura y pH.* Investigaciones realizadas mencionan que la temperatura no suele ser un parámetro significativo ya que no afecta la velocidad de la reacción [30]. En cambio el pH, puede llegar a prolongar la degradación del contaminante, pero también se ha comprobado que éste afecta el tamaño de las partículas, la carga superficial y las posiciones de los máximos y mínimos de las bandas del TiO_2 debido a su carácter anfotérico.
- *Concentración inicial del contaminante.* Las cinéticas de degradación fotocatalítica siguen generalmente el mecanismo de Langmuir Hinshelwood

donde la velocidad de reacción varía proporcionalmente a la fracción de superficie cubierta por el sustrato, **Ecuación 1.**

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{inicial} = -\frac{k \cdot k_{ads} \cdot C}{1 + k_{ads} \cdot C}$$

Ecuación 1. Velocidad de reacción química de Langmuir Hinshelwood

Donde k_{ads} =Coeficiente de adsorción (L/mg), k =Constante cinética (mg/L·min), C =Concentración del contaminante (mg/L). Los valores de las constantes son influenciadas por el pH, la temperatura, el catalizador y la intensidad de la radiación además de las propiedades de los compuestos involucrados [30].

- Calidad del agua a tratar. El agua presenta en muchas ocasiones la presencia de turbidez, sólidos en suspensión y materia orgánica e inorgánica en el agua a tratar pueden restar eficiencia a la oxidación fotocatalítica.

Una vez teniendo en cuenta los anteriores parámetros, Domènech y colaboradores (2010) proponen las siguientes estrategias para mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico [19]:

- *Modificación del semiconductor.* ya sea para extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o bien para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco y minimizar su recombinación. La separación efectiva de las cargas fotogeneradas puede conseguirse, por ejemplo, por medio de la deposición de metales en la superficie del semiconductor
- *Uso de un sistema de semiconductores acoplados.* La iluminación de uno de los dos produce una respuesta en el otro semiconductor o en la interfaz entre los dos. Con ello se logra aumentar la eficiencia de la separación de cargas fotogeneradas y extender la respuesta a irradiaciones menos energéticas.

- *Uso de fotocatalizadores soportados*, con aplicación de potenciales eléctricos. Se logra mediante una separación de las reacciones anódicas y catódicas, y se reduce drásticamente la recombinación electrón – hueco.

La fotocatalisis heterogénea presenta una serie de ventajas para ser utilizada en la degradación de contaminantes orgánicos, incluyendo los fármacos y diversos contaminantes emergentes (**Tabla 4**)

Tabla 4. Ventajas de la fotocatalisis heterogénea.

Ventajas
Es el único método que realmente destruye sustancias tóxicas hasta compuestos totalmente inocuos. Por ejemplo, en el caso de sustancias orgánicas, los subproductos que se obtienen son agua, CO ₂ y simples ácidos inorgánicos.
Es capaz de destruir prácticamente cualquier tipo de sustancia orgánica, incluidas mezclas complejas.
Las sustancias contaminantes son eliminadas en un único proceso, sin necesidad de ser extraídas previamente del medio en que se encuentran disueltas.
La aportación de energía es casi nulo, debido a que, se puede realizar en temperaturas de 30 y 80° C.
Se puede hacer uso de la radiación solar o UV, logrando ser un proceso sustentable.

5.4.- El dióxido de titanio (TiO₂) como fotocatalizador

El dióxido de titanio es uno de los fotocatalizadores más utilizados y estudiados para la aplicación en la degradación de contaminantes orgánicos en agua, esto debido a sus excelentes propiedades ópticas y electrónicas, bajo costo, baja toxicidad, así como a su estabilidad química y térmica. Además, el titanio está ampliamente distribuido en la superficie de la tierra y es el noveno elemento más abundante en la corteza terrestre, comprendiendo un 0.62% estimado de la corteza terrestre [31].

El elemento de titanio fue descubierto por William Gregor en 1791, al que llamó menachanite pero fue nombrado titanio cuatro años más tarde por Klaproth, las reacciones químicas fundamentales en las que se basa la actual industria del titanio fueron conocidas antes de 1800, aunque no estaba disponible en los mercados hasta 1916, cuando comenzó a producirse masivamente [32].

Fue hasta en 1972, que Fujishima y Honda inventaron la división foto electroquímica del agua sobre TiO_2 para formar H_2 y O_2 , lo que abrió mayores posibilidades de conversión de energía solar por semiconductores. Y desde entonces, se abrió la investigación de la utilización del TiO_2 como fotocatalizador en la fotocatalisis heterogénea [33].

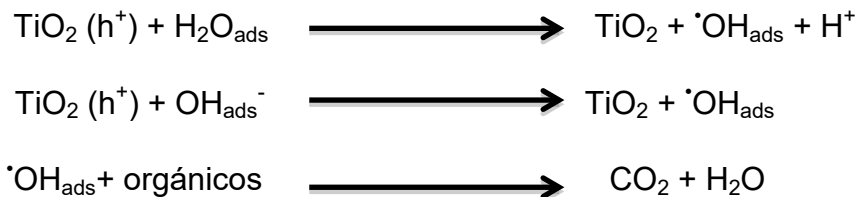
En el TiO_2 existe en tres fases diferentes: anatasa, rutilo y brookita. En la **Tabla 5** se muestran las propiedades de las fases anatasa y rutilo, las cuales son las más utilizadas.

Tabla 5. Propiedades físicas y estructurales de la estructura de anatasa y rutilo de TiO_2 . [34]

Propiedades	Anatasa	Rutilo
Peso molecular (g / mol)	79.88	79.88
Punto de fusión (° C)	1825	1825
Punto de ebullición (°C)	2500-3000	2500-3000
Gravedad específica	3.9	4.0
Absorción de luz (nm)	$\lambda \leq 385$ nm	$\lambda \leq 415$ nm
Dureza Mohr	5.5	6.5 a 7
Índice de refracción	2.55	2.75
Constante dieléctrica	31	114
Estructura de cristal Constantes de redícula tetragonal (Å°)	Tetragonal a= 3.784 c= 9.515	Tetragonal a= 4.5936 c= 2.9587
Densidad (g / cm ³)	3.79	4.13
Longitud de enlace Ti-O (Å°)	1.937 1.965	1.949 1.980

La fase de anatasa TiO_2 tiene un intervalo de banda mayor o prohibida (3,2 eV) en comparación con otras dos fases de rutilo (3,0 eV) y brookita. Por lo que la fase anatasa resulta más eficiente en la aplicación del proceso fotocatalítico.

Cuando el TiO_2 se irradia con luz ultravioleta, se forma un par e^-/h^+ y cuando entra en contacto con el agua absorbida, los fotohuecos (h^+) generados la oxidan y forman los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), con un fuerte poder oxidativo de descomposición y, por lo tanto, reacciona con materia orgánica. En presencia de oxígeno, los radicales intermedios en los compuestos orgánicos y las moléculas de oxígeno experimentan reacciones en cadena de los radicales y consumen oxígeno para finalmente formar dióxido de carbono y agua como se muestra a continuación, proceso que se conoce como mineralización [35]:



Bajo ciertas condiciones, los compuestos orgánicos reaccionan directamente con los fotohuecos (h^+) dando como resultado la descomposición oxidativa. En presencia de aire, se produce la reducción del oxígeno en lugar de generación de hidrógeno y se forman aniones superóxido ($\text{O}_2^{\cdot -}$) que se adhieren a los productos intermedios en la reacción oxidativa, formando peróxido o cambiando a peróxido de hidrógeno y luego a agua [35].



Por estas razones el dióxido de titanio es uno de los fotocatalizadores semiconductores más prometedores en el futuro para aplicaciones medioambientales, sobre todo en la degradación de compuestos orgánicos por medio de la fotocatálisis solar heterogénea.

5.5.- El quitosano como soporte

El quitosano, es un amino-polisacárido compuesto principalmente de unidades repetitivas de 2- amino-2-desoxi- β -D-Glucopiranososa, fue descubierto por Rouget en 1859, quien encontró que al tratar quitina con una solución caliente de hidróxido de potasio se obtiene un producto soluble en ácidos orgánicos. Esta “quitina modificada”, como él la llamó, se tornaba de color violeta en soluciones diluidas de yoduro y ácido, mientras la quitina era verde. Más tarde, en 1894, fue estudiada por Hoppe-Seyler quién la denominó “quitosano”.

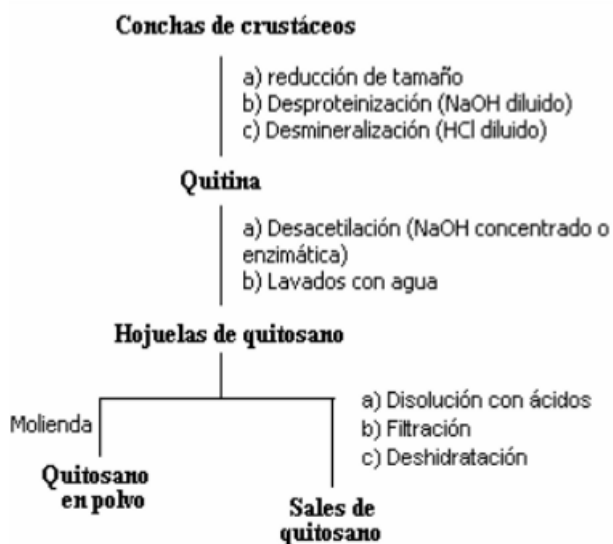


Figura 4. Esquema simplificado para la obtención de quitina y quitosano a partir de conchas de crustáceos.

En la siguiente **Figura 4** se esquematiza el proceso para la obtención de la quitina y quitosano, el quitosano se obtiene a partir de la desacetilación de la quitina [36].

El quitosano se puede encontrar de forma natural en las paredes celulares de algunas plantas y hongos (por ejemplo en el *Mucor rouxii* llega a representar hasta un tercio de su peso). Sin embargo, la fuente más importante de quitosano, a nivel industrial, lo constituye la quitina, la cual, mediante un proceso de desacetilación química o enzimática, ha permitido producirlo a gran escala (37).

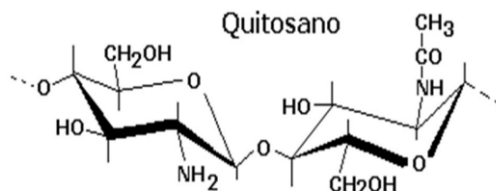


Figura 5. Estructura química del quitosano.

En la **Figura 5** Se muestra la estructura química del quitosano. se observa la presencia de grupos aminos en la cadena polimérica, lo que hace que este material sea más versátil y se logren realizar modificaciones, tales como las reacciones de anclaje de enzimas, reacciones de injerto, obtención de películas entrecruzadas, etc. Como consecuencia de la hidrólisis del grupo N-acetilo, aumenta la capacidad hidrofílica del quitosano y pasa a ser soluble en soluciones ácidas diluidas (acético, fórmico, clorhídrico, entre otros) ya que el pKa del grupo amino del quitosano es de 6,5 [38]. La protonación de los grupos amino del quitosano en medio ácido le confiere un carácter altamente reactivo. Además, la capacidad de unión del quitosano con los iones metálicos se atribuye a estos grupos quelantes (NH_2^- y OH^-).

Algunas de las propiedades funcionales del quitosano son: biodegradabilidad, biocompatibilidad, mucoadhesión, capacidad filmogénica, hemostático, promotor de absorción, actividad antimicrobiana, anticolesterolémica y antioxidante [39].

Este es útil para la descontaminación del agua, en donde, actúa como agente floculante, agente coagulante, y es aplicado en tratamientos de flotación para la remoción de aceite de pescado en agua [40], también es un agente filtrante para piscinas y spas, remoción de metales, remoción de surfactantes, etc.

Han reportado que el TiO_2 soportado sobre quitosano es más eficiente para degradar contaminantes orgánicos del agua utilizando fotocatalisis heterogénea, debido a que el quitosano adsorbe los contaminantes del medio, suministrando al TiO_2 el contaminante para mantener una eficiencia en el proceso [41-42].

5.6.- Antecedentes

Actualmente, los productos farmacéuticos, en específico los antibióticos, son contaminantes del agua debido a su entrada continua en el ambiente acuático, su presencia es notoria aun cuando se encuentran en concentraciones bajas. El CPX es uno de los antibióticos más utilizados a partir de 1980, su presencia en el medio acuático puede plantear graves amenazas al ecosistema y a la salud humana al inducir la proliferación de la resistencia bacteriana a los medicamentos. Por lo que su degradación o eliminación del medio acuático es indispensables. Existen diversas técnicas y tratamientos para la eliminación del CPX, uno de ellos es la fotocatalisis heterogénea.

Eskandari y colaboradores (2018), emplearon la fotocatalisis heterogénea con luz UVC para degradación del CPX (Grado analítico) a una concentración de 10 mg/L a un pH de 5 usando nanopartículas de ZnO q sintetizadas través del método sol-gel. Llevándose a cabo con CPX a 10 mg/L con 0.15 g/L de ZnO por 140 min bajo una lámpara que emitía radiación a una longitud de onda de 254 nm, las muestras se tomaron en intervalos de 10 min y fueron analizadas en un espectrofotómetro UV-visible a 273 nm, el resultado fue la degradación del CPX en un 100% [43].

Por otra parte, Thakur y colaboradores (2015) emplearon la fotocatalisis heterogénea utilizando una lámpara de mercurio que emitía radiación de 366 nm y cerámica de vidrio con un tratamiento previo de $(70\text{B}_2\text{O}_3-29\text{Bi}_2\text{O}_3-1\text{Dy}_2\text{O}_3)$ -xBT (donde BT corresponda a BaO-TiO_2) para la degradación de 5 ml de CPX ($0.1 \mu\text{g} / \text{ml}$). El proceso de fotocatalisis fue por 150 min y las muestras fueron analizadas usando un espectrofotómetro de fluorescencia, teniendo un resultado eficiente en la degradación y concluyendo que el TiO_2 resulta más eficiente si se encuentra sintetizado [44].

Otro estudio de degradación de varias fluoroquinolonas, entre las que se encuentra el CPX, es presentado por Li y colaboradores (2011), donde hacen uso de la fotocatalisis por medio de una lámpara de xenón de 800 W utilizando TiO_2 como catalizador. El proceso de fotocatalisis se llevó a cabo por 90 min, el

CPX (Grado analítico) tenía una concentración de $0.028 \text{ mmol L}^{-1}$, a partir de esta concentración se realizaron tres experimentos a diferentes pH (2, 6 y 9), de igual manera se utilizaron cuatro dosis de TiO_2 (0.1, 0.5, 1.0 y 1.5 g L^{-1}). Durante la fotocatalisis se tomaron muestras para su posterior análisis en HPLC-UV a una longitud de 254, también se determinó el carbono orgánico total TOC y se evaluó la actividad bacteriana. Como resultado se obtuvo que el pH 9 es óptimo para la degradación del CPX y que una concentración de TiO_2 de 0.5 g L^{-1} es suficiente para llevar a cabo la degradación en un 96%, de la misma manera el carbono orgánico total disminuyó en condiciones alcalinas y neutras, sin embargo solamente se presentó un 58% de eliminación del TOC inicial [45].

En el proceso de fotocatalisis heterogénea es común encontrar los catalizadores en diferentes presentaciones ya sea, líquido, sólido y acoplado a algún otro material o sustancia que logre hacer más eficiente la degradación, tal es el caso del TiO_2 que se ha soportado en diversas matrices como quitosano, provocando la fácil y rápida degradación de contaminantes.

Farzana y colaboradores (2014), reportan la utilización de perlas de quitosano impregnadas de dióxido de titanio para degradar los colorantes Rojo Reactivo 2 (RR), Azul de metileno (MB) y Rodamina B (RB) mediante fotocatalisis heterogénea, usando cuatro lámparas de mercurio colocadas en paralelo que emitían una longitud de onda de 365 nm. Utilizaron diferentes cantidades de perlas variando de 25 a 150 mg. Comprobaron que el máximo porcentaje de eliminación de los colorantes se alcanzó con 100 mg de perlas después de 90 min de irradiación. El colorante RR tuvo un porcentaje de remoción del 94%, El MB un 90.9% y RB un 80.2%. También se midió el carbono orgánico disuelto (COD) de la solución para verificar la viabilidad de la fotocatalisis. El porcentaje de reducción de COD fue de 82%, 75.8% y 71.2% para el RR, MB y RB respectivamente. Los autores concluyen que las perlas de quitosano impregnadas de dióxido de titanio son aptas para el proceso fotocatalítico, además la producción de este material es rentable [41].

En el presente trabajo se utilizó el método de preparación de perlas de quitosano impregnadas de dióxido de titanio reportado por Farzana y colaboradores (2014), el estudio dio como resultado la degradación de los colorantes RR a pH 3, MB a pH 9 y RB a pH 9 con un porcentaje de degradación alrededor de 68%, 85% y 87% respectivamente [46].

6.- Metodología

6.1.- Materiales

Reactivos

- Dióxido de titanio (TiO_2) Degussa P25
- Quitosano (75% desacetilado) por Sigma Aldrich
- Ácido acético 2%
- Hidróxido de sodio (NaOH) a 0.5M
- Glutaraldehído 2% por Sigma Aldrich
- Ciprofloxacino estándar 100ppm.
- Ciprofloxacino comercial, Kenzoflex (Tabletas: 250mg)
- Hidróxido de sodio (NaOH) a 0.1M

Equipos

- Cromatografía líquida de alta eficiencia con detector de arreglo de diodos (HPLC-DAD, Agilent 1260 serie Infinity).

Es una técnica analítica utilizada para separar los componentes de una mezcla basándose en diferentes tipos de interacciones químicas entre las sustancias analizadas y la columna cromatográfica.

- Analizador de Carbono Orgánico Total TOC-L Shimadzu.

Es un equipo usado para el análisis del contenido de carbono de las muestras líquidas. El carbono orgánico total se mide por la cantidad de dióxido de carbono que se genera al oxidar la materia orgánica en condiciones especiales.

- Espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier, (FTIR, Thermo Scientific Nicolet is10).

Es una técnica analítica utilizada para identificar materiales orgánicos, poliméricos y, en algunos casos, inorgánicos. El método utiliza luz infrarroja para escanear muestras de prueba y observar las propiedades químicas, que proporciona un espectro de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas.

- Plancha de agitación Thermo Scientific.

Es una placa que permite que se agite de forma automática el líquido puesto en ella, esto sucede al introducimos en él un pequeño imán o barra de agitación.

- Potenciómetro de pH.

Es un sensor utilizado en el método electroquímico para medir el pH de una disolución.

- Lámpara UVA. Spectroline XX-15N (365nm, 120V, 60Hz, 0.7Amps)

- Microscopio óptico LX500 Labomed.

Es un tipo de microscopio que utiliza la luz visible y un sistema de lentes para magnificar imágenes de muestras.

- Estereoscopio Luxeo 4D Labomed

Técnica de grabación de la información visual tridimensional o a la creación de la ilusión de profundidad en una imagen.

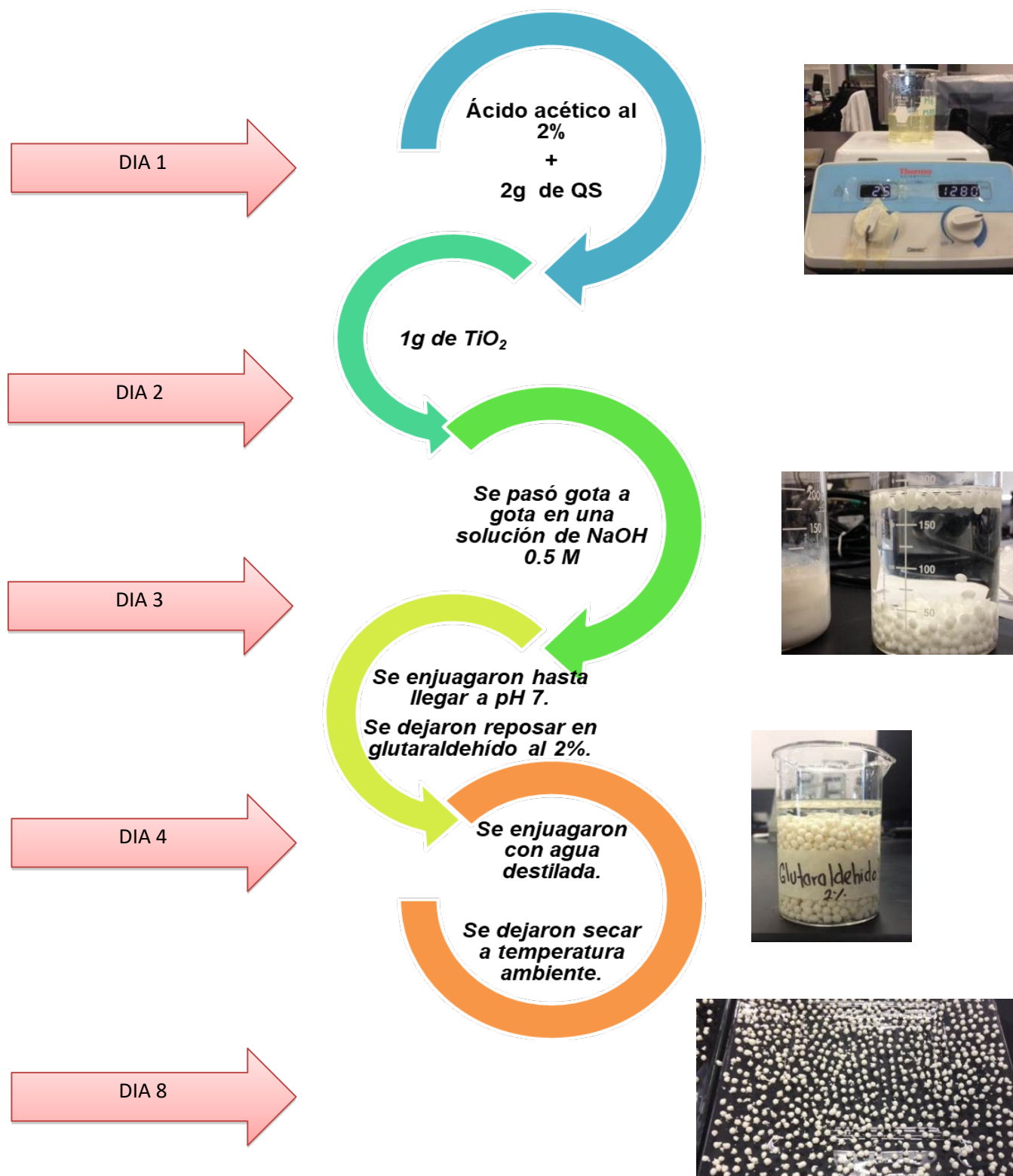
6.2.- Preparación de los compositos de quitosano y TiO_2

Siguiendo la metodología propuesta por Farzana y colaboradores (2014) se realizó la preparación de los compositos de TiO_2 /Qs por entrecruzamiento con glutaraldehído 2% por Sigma Aldrich [46].

En un vaso de precipitados se depositaron 100ml ácido acético al 2% y se le agregaron 2g de quitosano y se dejó en agitación por 24 horas. A la solución obtenida se le agregó 1g dióxido de titanio (TiO_2), y nuevamente se dejó en agitación por 24 horas. Como resultado se obtuvo una solución homogénea de color blanco. Para la formación de compositos se utilizó una pipeta de plástico con la cual se tomó la solución de TiO_2 /Qs y se dispense gota a gota en 100 ml de NaOH (0.5M), dejándose reposar en la solución por 24 horas. Los compositos obtenidos fueron lavados con agua destilada hasta llegar a pH 7 (neutro). Las perlas formadas y enjuagadas, se dejaron reposar 2 días en una solución de 100ml glutaraldehído al 2% para efectuar el entrecruzamiento y finalmente se lavaron con agua destilada y se secaron a temperatura ambiente.

El procedimiento anterior, se simplifica en el siguiente diagrama.

Diagrama 1. Preparación de compositos de quitosano y TiO_2 .



6.3.- Determinación de ciprofloxacino mediante HPLC

La determinación de CPX se llevó a cabo mediante cromatografía de líquidos fase reversa (HPLC-DAD Agilent 1200 serie Infinity), se utilizó una columna Agilent Pore Shell 120 Bonus RP (2.7 μ m, 4.6 x 150mm), fase móvil de ACN: agua+0.1% ácido acético (pH 3.28) (60:40) en modo isocrático, la longitud de onda fue de 277 nm la corrida duró 5min, y el tiempo de retención (T_R) de 0.7min.

Se realizó una curva de calibración para CPX con un rango lineal de (0 a 10mg/L) y se obtuvo la ecuación de la recta $y = 611.19x-231.2$ y un coeficiente de correlación $R^2=0.9909$.

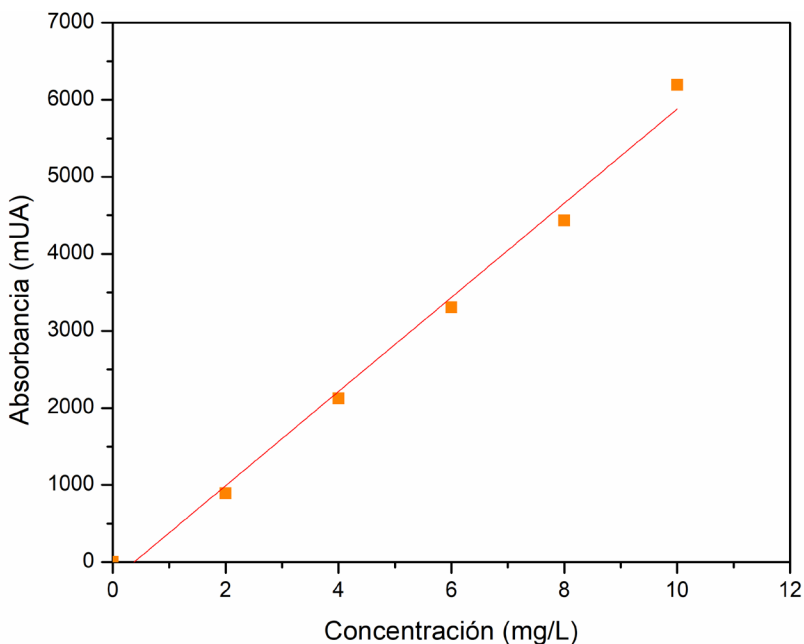


Figura 6. Curva de calibración del CPX, en un rango lineal de 0 a 10mg/L.

6.4.- Degradación de ciprofloxacino a diferentes pH

Para los experimentos de degradación de CPX, se tomó una solución de 250mL a una concentración de 10mg/L y se le agregó 1g de perlas de TiO_2/Qs , y se mantuvo en agitación, en oscuridad por 30min y después bajo irradiación UV por 4 horas, utilizando una lámpara Spectroline Modelo XX-15N (365nm, 120V,

60Hz, 0.7Amps). Cada 30 min se tomó una alícuota para determinar la concentración de ciprofloxacino en HPLC y cada hora para determinar el contenido de carbono orgánico total. Con fines comparativos se evaluó la fotólisis del CPX, es decir, la reacción llevada a cabo únicamente por la luz UV, sin catalizador, y por otro lado, la adsorción del CPX en el compositos, es decir, la reacción llevada a cabo en oscuridad.

7.- Resultados y discusión

7.1.-Caracterización de los compositos de TiO₂/Qs

7.1.1.- Microscopia óptica

Una vez obtenidos los compositos de TiO₂/Qs fueron observados en un microscopio óptico. En la **Figura 7**, en se observa que poseen una morfología casi esférica con un tamaño aproximado de 2 mm de diámetro y con una superficie casi lisa y brillante.



Figura 7. Compositos de TiO₂/Qs entrecruzado observados en microscopio óptico.

7.1.2.- Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Del mismo modo se observaron las perlas por microscopia electrónica de barrido (MEB). En la **Figura 8**, se observa como el composito de forma semi esférica que presenta pequeñas protuberancias y con un radio aproximado de 500µm.

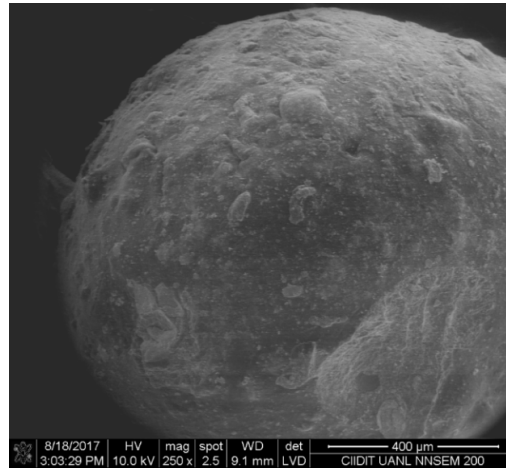


Figura 8. Composite de TiO_2/Qs sin usar.

En la **Figura 9**, se muestra la superficie del composite de TiO_2/Qs y se observan protuberancias que se atribuyen a la presencia del TiO_2 , además se observa una distribución uniforme de Qs que es más oscuro con respecto al TiO_2 .

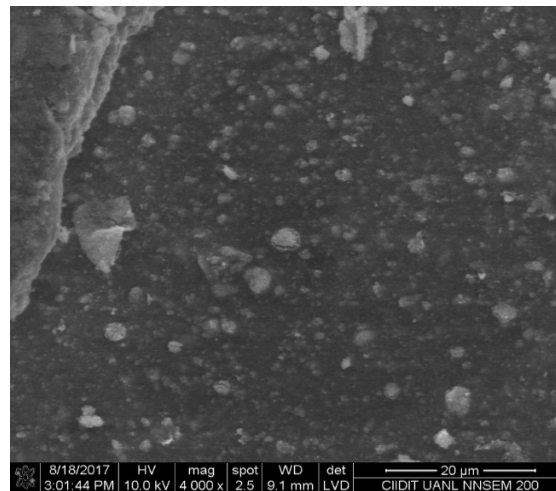


Figura 9. Superficie del composite de TiO_2/Qs sin usar.

En la **Figura 10** muestra la superficie de una perla usada en una reacción de degradación, y se puede observar el desgaste superficial que sufrió el composite durante el proceso fotocatalítico.

Una vez realizado el experimento de degradación, el composite se analizó de nuevo y los resultados se muestran en las **Figuras 10 y 11**. En la primera, se observa el desgaste superficial que sufrió el composite durante el proceso

fotocatalítico, en la segunda, se aprecia la presencia de fracturas y cavidades debido a desprendimiento tanto de TiO_2 como de quitosano. Pero aún existe la distribución de TiO_2/Qs .

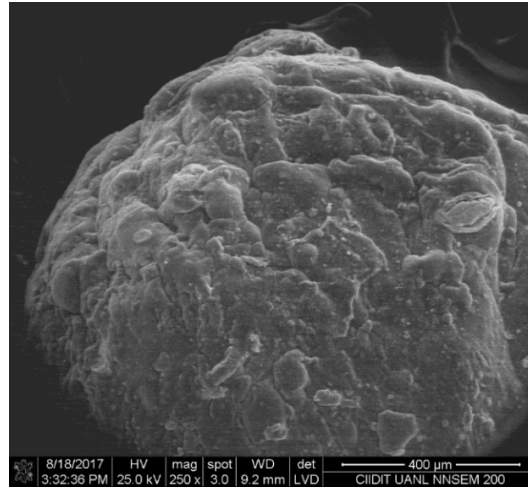


Figura 10. Composito de TiO_2/Qs en contacto con CPX.

Al realizarse un acercamiento de la superficie (**Figura 11**) es evidente que existen fracturas en la superficie con posibles desprendimientos de quitosano, y a la vez existen cavidades como resultado del desgaste mecánico, pero aún se ve una buena distribución de TiO_2 .

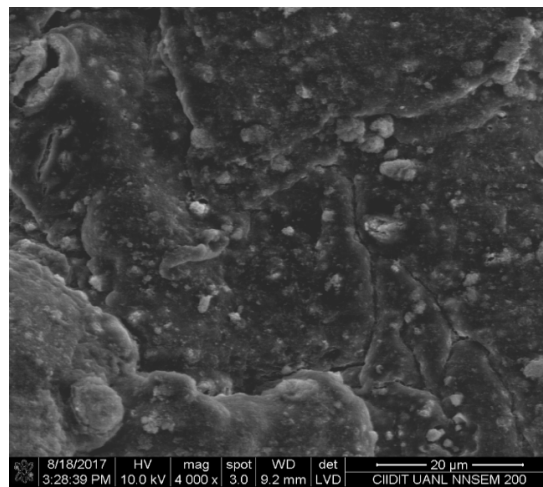


Figura 11. Superficie de composito de TiO_2/Qs en contacto con CPX.

7.1.3. Espectroscopia de Infrarrojo

Se analizaron los compuestos a utilizar en el proceso fotocatalítico, tales como TiO_2 , Qs y CPX, por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR). Una vez obtenidos los compositos de TiO_2 /Qs también fueron analizados por FT-IR, esto para corroborar que el entrecruzamiento se haya llevado a cabo, se buscó la presencia de quitosano y TiO_2 en el composito. Posterior a los experimento de degradación se analizaron de nuevo para observar si existe un cambio en la composición de los compositos y si existe alguna señal que indique la presencia de CPX. Todas las muestras se escanearon dentro del rango de número de onda de $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

En lo que respecta al FT-IR, la **Figura 12a** muestra el espectro del TiO_2 y se observan tres señales significativas. A 3407 cm^{-1} se presenta vibración del estiramiento de los grupos -OH^- , en 1640 cm^{-1} se observa una pequeña señal que indica vibraciones de flexión del OH del agua adsorbida en la superficie de TiO_2 , así mismo, se observa una señal en 650 cm^{-1} que corresponde a los enlaces de flexión de Ti-O-Ti.

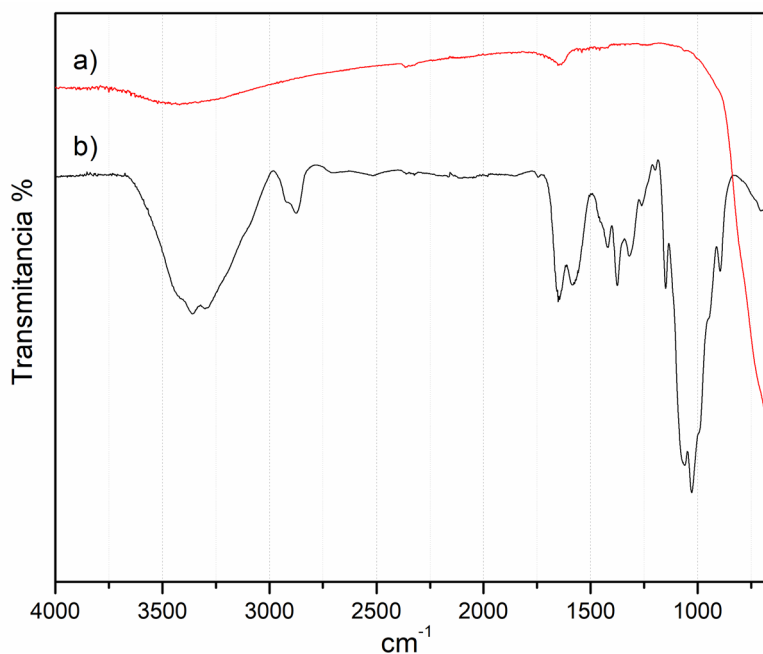


Figura 12. FT-IR de a) TiO_2 y b) Qs.

El espectro de infrarrojo correspondiente al quitosano se muestra en la **Figura 12b**, en este se observa la señal a $3365\text{--}3290\text{ cm}^{-1}$ la banda de vibración correspondiente al estiramiento N-H y O-H. La señal que aparece a 1266 cm^{-1} también puede asociarse los grupos OH del quitosano. La banda de adsorción que se presenta en $2929\text{--}2873\text{ cm}^{-1}$ corresponde al estiramiento de C-H. Además, se observa la presencia del estiramiento de N-H que se encuentran en 1648 cm^{-1} . Las bandas que aparecen a $1421\text{--}1375\text{ cm}^{-1}$ se pueden asignar a los grupos CH_2 y CH_3 , la banda de absorción a 1145 cm^{-1} puede atribuirse al estiramiento del éter C-O-C. Las bandas de $1059\text{--}1029\text{ cm}^{-1}$ se pueden atribuir al estiramiento de C-O. Y por último, el pico de 898 cm^{-1} corresponde a la flexión de C-H. En la **Figura 13** se muestra el espectro de infrarrojo del CPX analizado de la marca comercial Kenzoflex. Los principales señales se presentan en 3526 cm^{-1} que corresponde al estiramiento del O-H, en 1703 cm^{-1} se presenta estiramiento del carbonilo (COOH). La banda de vibración en $1622.\text{cm}^{-1}$ corresponde a C=O y en 1494 cm^{-1} se presenta el estiramiento del C-H. Otra característica del CPX que se presenta en la figura es la presencia del grupo aromático C=C, el cual se presenta en 1389 cm^{-1} . Por último, el pico 1269 cm^{-1} corresponde al estiramiento de C-F.

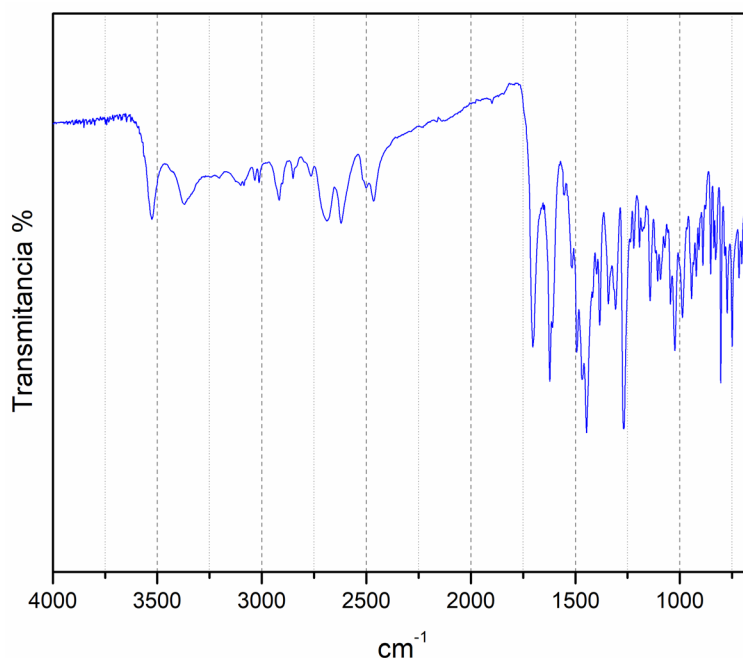


Figura 13. Espectro de IR del CPX, en polvo, del antibiótico comercial Kenzoflex.

Las perlas utilizadas en las reacciones de degradación bajo diferentes pH fueron también analizadas, y los espectros pueden observarse en la **Figura 14**, donde se presentan señales similares a las presentadas en el espectro del Qs de la **Figura 12b**, se mantienen la misma señal correspondiente a la banda de vibración de estiramiento del N-H y O-H, pero la señal es menos definida a pH 4.4. La banda de adsorción del C-H que se presenta en 2929 cm^{-1} es más pequeña en el espectro correspondiente a TiO_2/Qs que en los demás, mientras que la señal a 2873 cm^{-1} es más notoria.

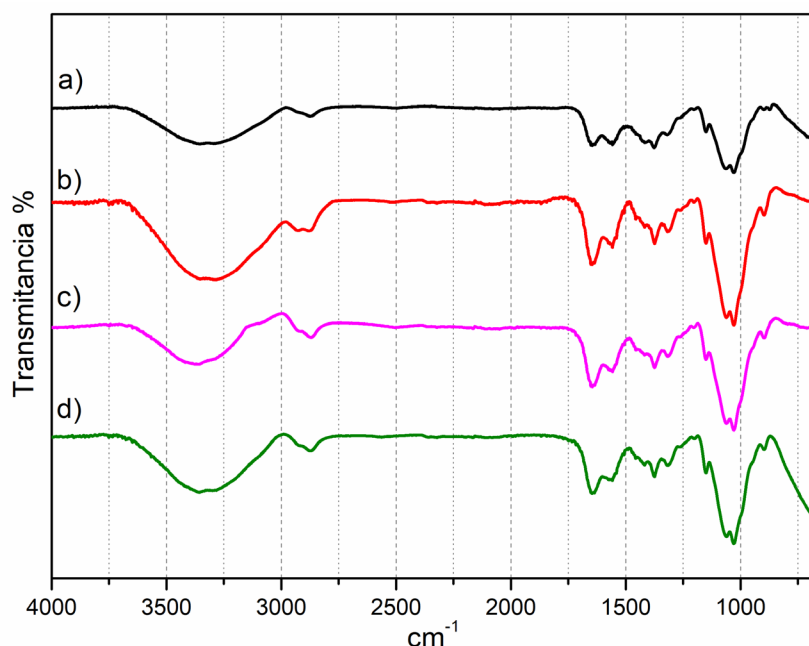


Figura 14. FT-IR de a) TiO_2/Qs b) pH 6.7 c) pH 4.4 d) pH 8.7

En el caso de las señales de estiramiento de N-H a 1648 cm^{-1} se observa un ligero crecimiento en los espectros b), c) y d), a comparación del espectro del TiO_2/Qs , este crecimiento se le atribuye a la incorporación del Ti-OH [43]. Otra señal que muestra un ligero cambio en su forma es la correspondiente a C-H a 898 cm^{-1} , para los últimos tres espectros se mantiene la señal pequeña pero en el espectro correspondiente a el compuesto TiO_2/Qs la señal es más pequeña, la intensidad de esta señal se puede deber al pH del medio en el que se encuentran durante el experimento fotocatalítico. Por último, se observa una señal a 650 cm^{-1} que corresponde a los enlaces de flexión de Ti-O-Ti, su intensidad cambia en el

espectro correspondiente a pH 8.7 y se puede deber a que la superficie del composito sufre pérdida de Qs, dejando en la superficie una mayor presencia de TiO_2 , lo que puede llevar a una mejor degradación del CPX en un pH básico, pero existe la posibilidad que los resultados de TOC puedan ser elevados a pH 8.7, debido a la presencia de quitosano en solución como lo veremos más adelante en los resultados.

7.2.1.- Experimentos de fotólisis y adsorción

Se llama fotólisis, fotodisociación o fotodescomposición a la disociación de moléculas orgánicas complejas por efecto de la luz. Este estudio es necesario para determinar el grado de descomposición del CPX solo por el efecto de la luz UV.

El estudio se realizó con la misma solución del antibiótico CPX a utilizar en la degradación y se colocó en luz UVA (365nm) por 4 horas, tomándose muestras cada 30 minutos y analizadas en HPLC-DAD. Obteniendo los resultados mostrados en la **Figura 15**. Donde se puede notar que la concentración del antibiótico CPX disminuye cerca del 10%, por lo que es necesario el uso de un fotocatalizador.

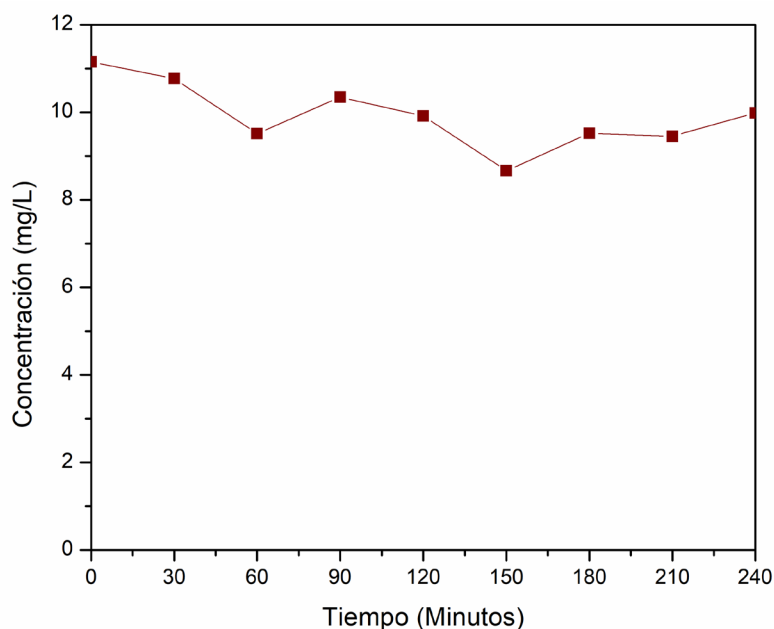


Figura 15. Fotólisis del CPX a 10mg/L utilizando lámpara de UV (<365nm).

Se llevó a cabo el análisis de TOC para conocer el grado de mineralización durante la fotólisis. En la **Figura 16**, se muestran los resultados de cada hora de la solución de CPX, evidenciando que la degradación del antibiótico CPX por fotólisis resulta ineficiente.

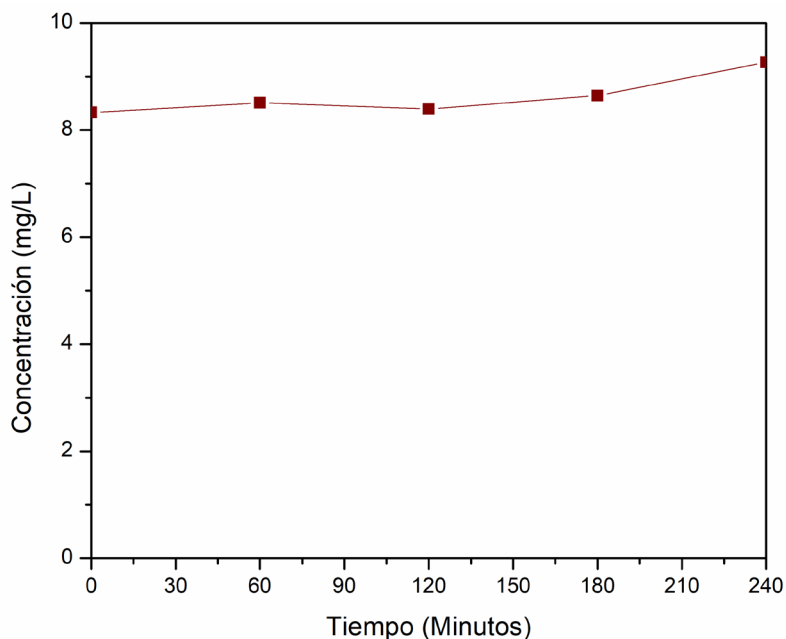


Figura 16. Carbón orgánico total del antibiótico CPX durante la fotólisis.

La adsorción es un proceso mediante el cual los átomos, iones o moléculas son retenidos en la superficie de algún material adsorbente, en este caso, el antibiótico CPX puede adsorberse en la superficie de la matriz de quitosano. Por ello se realizaron algunos experimentos para evaluar la adsorción de los compositos de TiO_2/Qs ante el antibiótico CPX. Los cuales se presentan en la **figura 17**. Este estudio se realizó utilizando de una solución de CPX comercial a una concentración de 10 ppm, ésta se puso en contacto con 1 gramo de compositos de TiO_2/Qs entrecruzado. Se tomaron muestras cada media hora y se analizaron en HPLC-DAD, teniendo una concentración inicial de 10.538mg/L y finalizando a 7.431 mg/L, la remoción del antibiótico CPX fue del 30 % en un lapso de 4 horas. Por lo tanto, el composito de TiO_2/Qs logra adsorber CPX pero de manera no muy ineficiente, por lo que es necesaria la utilización de luz para

activar nuestro fotocatalizador y lograr hacer más eficiente el proceso de remoción.

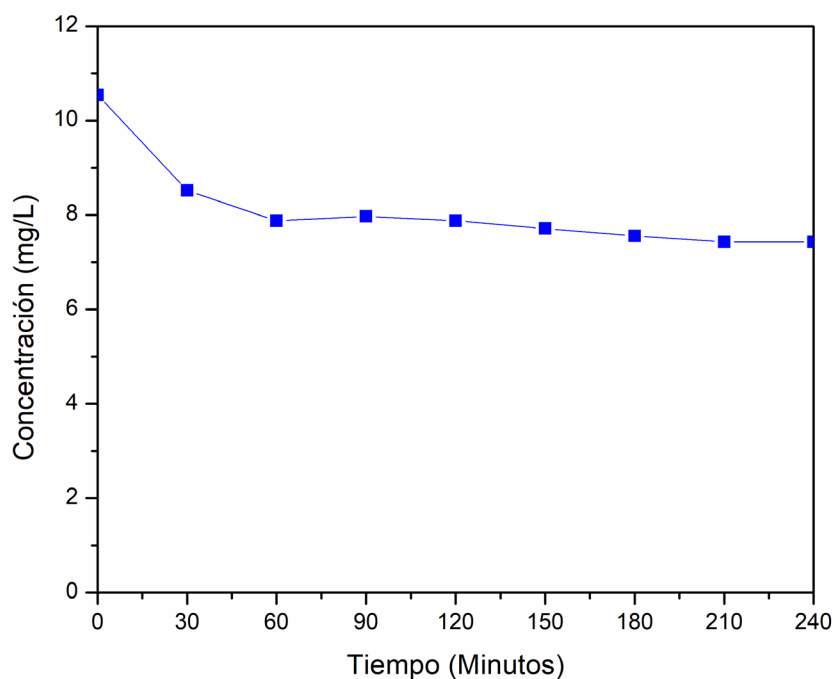


Figura 17. Adsorción del antibiótico CPX a 10 mg/L en las perlas de TiO_2/Qs .

Posterior al análisis en HLC-DAD, se tomaron las muestras de cada hora y se determinó el TOC para corroborar si se obtenía una mineralización del antibiótico CPX. Como se muestra en la **Figura 18**, inicialmente tuvo 15.12 mg/L de carbono orgánico total y transcurridas las 4 horas, subió a 68.96 mg/L. Esto puede estar relacionado con la degradación del compuesto, de tal manera que ese incremento en el TOC puede deberse a la presencia de quitosano suspendido en la solución analizada.

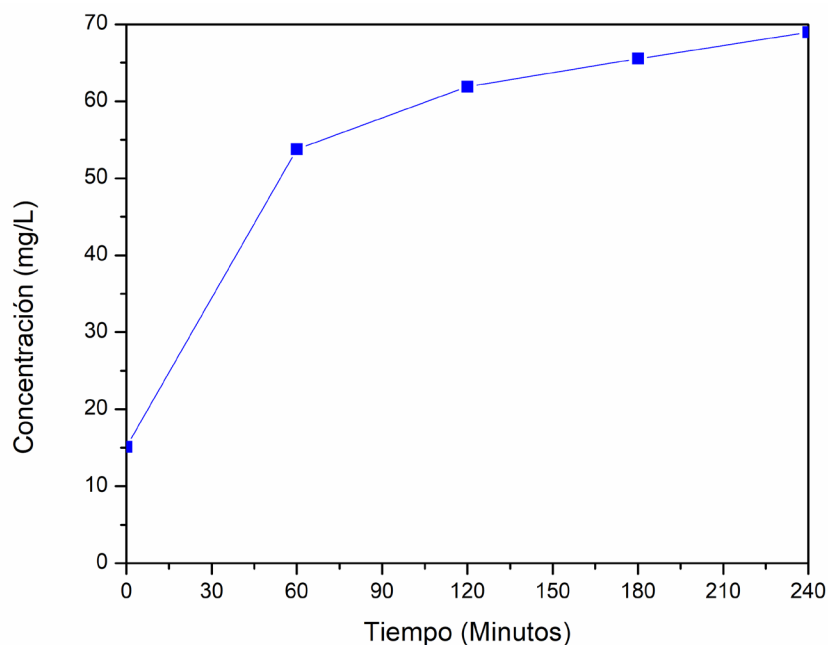


Figura 18. Carbón orgánico total del antibiótico CPX a 10 mg/L en las perlas de TiO₂/Qs durante la adsorción.

7.3.- Degradación de ciprofloxacino a diferentes pH

Los experimentos de degradación del CPX a 10 mg/L se realizó con 1 g de las perlas de TiO₂/Quitosano durante 210 min tomando 30 minutos inicialmente para adsorción. Posterior a los 30 minutos, se llevo a cabo la fotocatalisis por 210 minutos con una lámpara UVA (365nm), los experimentos fueron realizados por duplicado para cada pH.

En la **Figura 19**, se muestran los resultados de degradación. Se observa que el CPX se degradó con mayor eficiencia a pH básico de 8.7 y al pH de 6.7 (pH natural del CPX a 10mg/L) al termino de los 210 minutos. Mientras que a pH ácido, la eficiencia fue menor.

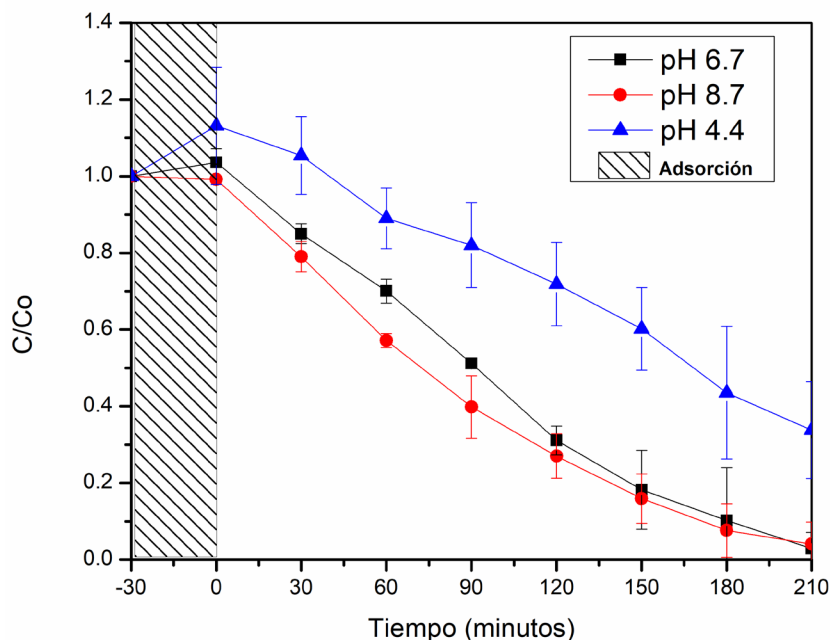
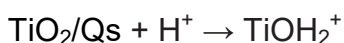
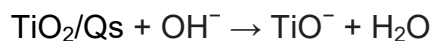


Figura 19. Concentración del CPX de cada solución durante la degradación fotocatalítica.

Al respecto, Farzana (2014) reportan un punto de carga cero (PZC) para las perlas de TiO_2/Qs de 6.3 y para el TiO_2 de 6.37 por lo que a pH menor del PZC la superficie del catalizador está cargada. En cambio a pH mayor del PZC la superficie de las perlas se carga negativamente, favoreciendo la adsorción de los contaminantes a su alrededor, en este caso del CPX [45-46].



Reacción del TiO_2/Qs a pH menor de su PZC.



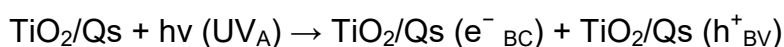
Reacción del TiO_2/Qs a pH mayor de su PZC.

En cuanto al antibiótico, Li (2011), reporta que el CPX tiene dos valores de pKa, 6 y 8.80, por lo que el tener un pH alcalino para la degradación del CPX provoca una eficiente degradación ya que, el TiO_2 produce mayores cantidades de radicales HO^\bullet a pH básico, y el CPX a pH básico se disocia con facilidad [45].

Teniendo como resultado una degradación del 96% en 210 min a pH 8.7 y 6.7, mientras que a pH 4.4 se obtuvo una menor degradación, obteniendo 58% de degradación del CPX en 210 minutos.

Diversos autores reportan que sus experimentos de degradación con TiO_2 a pH alcalino provoca un incremento en la degradación de los sustratos, debido a que los radicales $\text{HO}\cdot$ se generan más fácilmente por que los iones HO^- disponibles en la superficie de TiO_2 aumentan a pH alcalino [45,47]. También, Elmorsi y colaboradores (2017) reportan que al aumentar el pH a 10.5 en sus experimentos, la constante de velocidad aumenta y alcanza una eficiencia aproximada de 95% de degradación, confirmando que la concentración de iones HO^- aumenta y que a la misma vez mejorara la generación de radicales $\text{HO}\cdot$ [48]. De la misma manera Laid y colaboradores (2014), mencionan que la degradación máxima se presentó a pH alcalino, y proponen que esto se debe a una formación más eficiente de radicales $\text{HO}\cdot$ que generan una eficiente degradación de los contaminantes [49].

Cuando el composito de TiO_2/Qs se irradia con luz (UVA) los electrones (e^-) en la banda de valencia (BV) se excitan y migran a la banda de conducción (BC) llevando a cabo la generación simultánea de foto-huecos en la BV. Las siguientes reacciones son sugeridas para el CPX usando el TiO_2/Qs [45].



Los fotohuecos reaccionan con los HO^- para producir el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) que es un oxidante extremadamente fuerte para la mineralización parcial o completa de contaminantes orgánicos. Tal como se muestra en las reacciones siguientes.



7.4.- Porcentaje de degradación y mineralización del contaminante

Para calcular el porcentaje de degradación y mineralización del contaminante en la solución se utilizó la siguiente formula:

$$D (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * (100)$$

En donde C_0 es la concentración inicial del CPX y C_t es la concentración del CPX en el tiempo t . Para calcular el porcentaje de mineralización se utilizó la siguiente formula:

$$TOC (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * (100)$$

En donde C_0 es el carbono orgánico total inicial de la solución y C_t es el carbono orgánico total de la solución en el tiempo t .

En la **Figura 20**, se muestran los resultados del análisis de TOC que se realizaron a las muestras tomadas de la degradación del CPX a 10 mg/L, Se tomaron 5 alícuotas para cada reacción. Las reacciones se realizaron por duplicado, en la figura se muestra una cantidad alta de TOC después de una hora de fotocátalisis, lo que indica que no se realizó la oxidación total por lo que no existió una degradación total.

Sin embargo, se ha reportado que en condiciones alcalinas se logra una disminución de TOC que en condiciones neutras y ácidas, similar a lo sucedido en la degradación [45]. Por lo que se plantea que debido a que el TiO_2 genera mayores cantidades de radicales hidroxilo en un medio de pH básico, no solo pueden estar degradando el antibiótico, si no, también al composito y libera Qs al medio acuoso, tal como se mostraron en los resultados de SEM en la **Figura 11**.

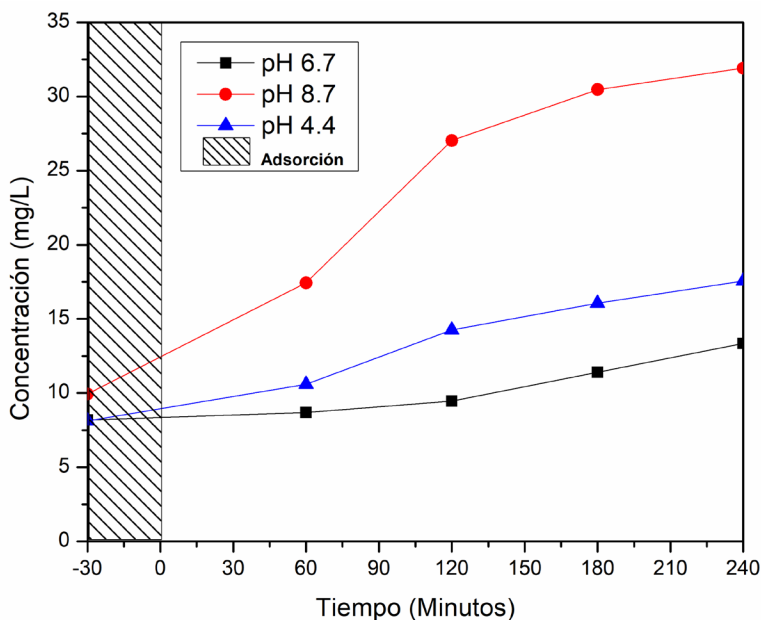


Figura 20. Carbón orgánico total del antibiótico CPX en las perlas de TiO_2/Qs durante la degradación con luz UV.

7.5.- Cinéticas de degradación fotocatalítica de CPX

La degradación fotocatalítica de CPX a pH de 4.4, 6.7 y 8.7, corresponde a la cinética de pseudo primer orden, la expresión de velocidad está dada por la siguiente **Ecuación 2**.

$$r = -\frac{dC}{dT} = kC$$

Ecuación 2. Expresión de velocidad de la reacción.

Donde k es la constante de velocidad de pseudo primer orden. La integración de la ecuación anterior con el límite de $C = C_0$ a $t = 0$ siendo C_0 la concentración inicial de la solución a granel da como resultado **Ecuación 3**.

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = kt$$

Ecuación 3. Constante de velocidad respecto al tiempo.

Donde, C_0 es la concentración de equilibrio del antibiótico y la concentración de C_t en el tiempo t . En los últimos años, la expresión de la velocidad de Langmuir-Hinshelwood (L-H) se ha utilizado con éxito para la degradación fotocatalítica heterogénea que describe la relación entre la velocidad inicial del antibiótico r_0 y la concentración inicial C_0 . Quedando la siguiente **Ecuación 4**.

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kKC_0}$$

Ecuación 4. Cinética Langmuir–Hinshelwood.

Donde k es la velocidad de reacción constante ($\text{mg L}^{-1}\text{min}^{-1}$) y K es el coeficiente de adsorción del reactivo (L mg^{-1}).

En base a todo lo anterior se realizó la cinética de la degradación del CPX, obteniendo una línea recta con intersección en cero, como se muestra en la **Figura 21**.

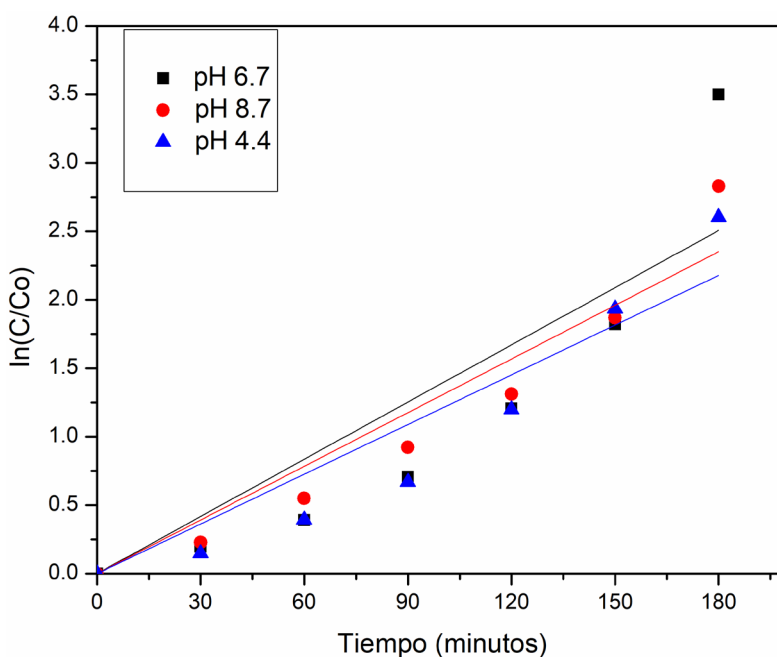


Figura 21. Estudio de cinéticas de degradación fotocatalítica de CPX a pH 6.7, 8.7 y 4.4.

En la **Figura 21**. Se aplicó regresión lineal y la **Ecuación 3**, donde se presentan las $\ln (C_0 / C_t)$ frente al tiempo con diferentes pH de la solución CPX a 10mg/L.

De la misma manera se aplicó regresión lineal para cada uno de los tres pHs con los que se realizaron los experimentos de degradación, obteniendo la constante aparente de velocidad (min^{-1}) y el valor de R^2 . Como resultado se obtiene que la degradación de CPX presenta una constante de velocidad aparente mayor cuando el pH es más alto entre mayor pH tenga la solución mayor es el valor constante de velocidad k_{app} (min^{-1}) y la confiabilidad de los datos es mejor. Por otra parte, aun manteniendo el pH de 6.7 que es el pH natural de la solución, se obtiene una velocidad de reacción a comparación del pH 4.4. El tiempo de vida media se define como el tiempo que tarda la reacción en reducir en un 50% la concentración del contaminante. En la **Tabla 6**, se observa que los tiempos de vida media del ciprofloxacino, bajo la reacción de fotocatalisis a diferentes pHs, llevan el siguiente orden el pH 8.7 (61 min) < pH 6.7 (67 min) < pH 4.4 (95 min).

Tabla 6. Datos cinéticos de la reacción variando el pH de la solución de CPX a 10 mg/L.

pH	k_{app} (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$
4.4	0.0073	0.9129	95 min
6.7	0.0103	0.9192	67 min
8.7	0.0113	0.9714	61 min

8.- Conclusiones

- Se logró la preparación de los compositos en forma de perlas de TiO_2/Qs , con una morfología semi-esférica y un tamaño promedio de 2mm.
- Se llevó a cabo la degradación de hasta un 96% del CPX bajo condiciones de pH 8.7 y 6.7, y bajo luz UVA (365nm) en un tiempo de 3.5h.
- El pH 8.7 fue mejor para la degradación de CPX, ya que en condiciones básicas se promueve la generación de los radicales $\cdot\text{OH}$.
- No se logró observar el grado de mineralización en las reacciones de degradación, ya que las perlas de TiO_2/Qs sufrieron desgaste por la reacción fotocatalítica y por acción mecánica.
- Los resultados de las reacciones de degradación fueron ajustados al modelo de pseudo-primer orden de Langmuir – Hinshelwood (L-H), y se obtuvieron los siguientes parámetros: pH 8.7, $k_{app}=0.0113 \text{ min}^{-1}$ > pH 6.7, $k_{app}=0.0103\text{min}^{-1}$ > pH 4.4, $k_{app}= 0.0073 \text{ min}^{-1}$.
- Los tiempos de vida media del CPX, bajo la reacción de fotocatálisis a diferentes pH, llevan el siguiente orden el pH 8.7 (61 min) < pH 6.7 (67 min) < pH 4.4 (95 min).

9.- Referencias

- [1] Barceló, D., López, María J. (2007). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Panel Científico-Técnico de seguimiento de la política de aguas. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC. Barcelona
- [2] García, G. C., Gortáres, M. P. y Droguí, P. (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. Química Viva. Universidad de Buenos Aires. Agosto.10 (2). pp. 96-105. Buenos Aires, Argentina.
- [3] Hignite, C., Azarnoff, D.L.. (1977). Drugs and drugs metabolites as environmental contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and Salicylic acid in sewage water effluent. Life. Sci. 20 (2). pp.337-341.
- [4] Gil, Janet M. Soto, María A. Usma, Iván J. y Gutiérrez, Darío O. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. Producción + Limpia. Julio - diciembre. 7 (2). pp.52-73
- [5] Petrovic, M, González S, Barcelo D (2003) TRAC-Trends Anal. Chem. 22, 685.
- [6] Castro, P. L. I., Baños, M. M. I., López, L. M. A., Torres, G. B. L. (2015). Ecofarmacovigilancia en México: perspectivas para su implementación. Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas. 46. pp.16-40. Asociación Farmacéutica Mexicana, A.C. Distrito Federal, México.
- [7] Khetan SK, Collins TJ. (2007). Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry. Chem Rev. 107(6). pp. 2319-64.
- [8] Muñoz, C. J. E. (2012). Contaminantes emergentes: a aspectos químicos microbiológicos y de salud. En G. Moeller & G. Buelna (Eds.). Contaminantes emergentes: su importancia, retos y perspectivas sobre la medición, el tratamiento y la reglamentación. Jiutepec, México: IMTA. pp. 19-27.
- [9] Petrovic, M., Díaz, A., Ventura, F., Barceló, D. (2003). Occurrence and removal of estrogenic short-chain ethoxy nonylphenolic compound and their halogenated derivatives during drinking water production. Environmental Science & Technology.27. pp. 4442-4448.
- [10] Andreozzi, R., Raffele, M., Nicklas, P. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and solar photodegradation in aquatic environment. Chemosphere.50. pp. 1319–1330.

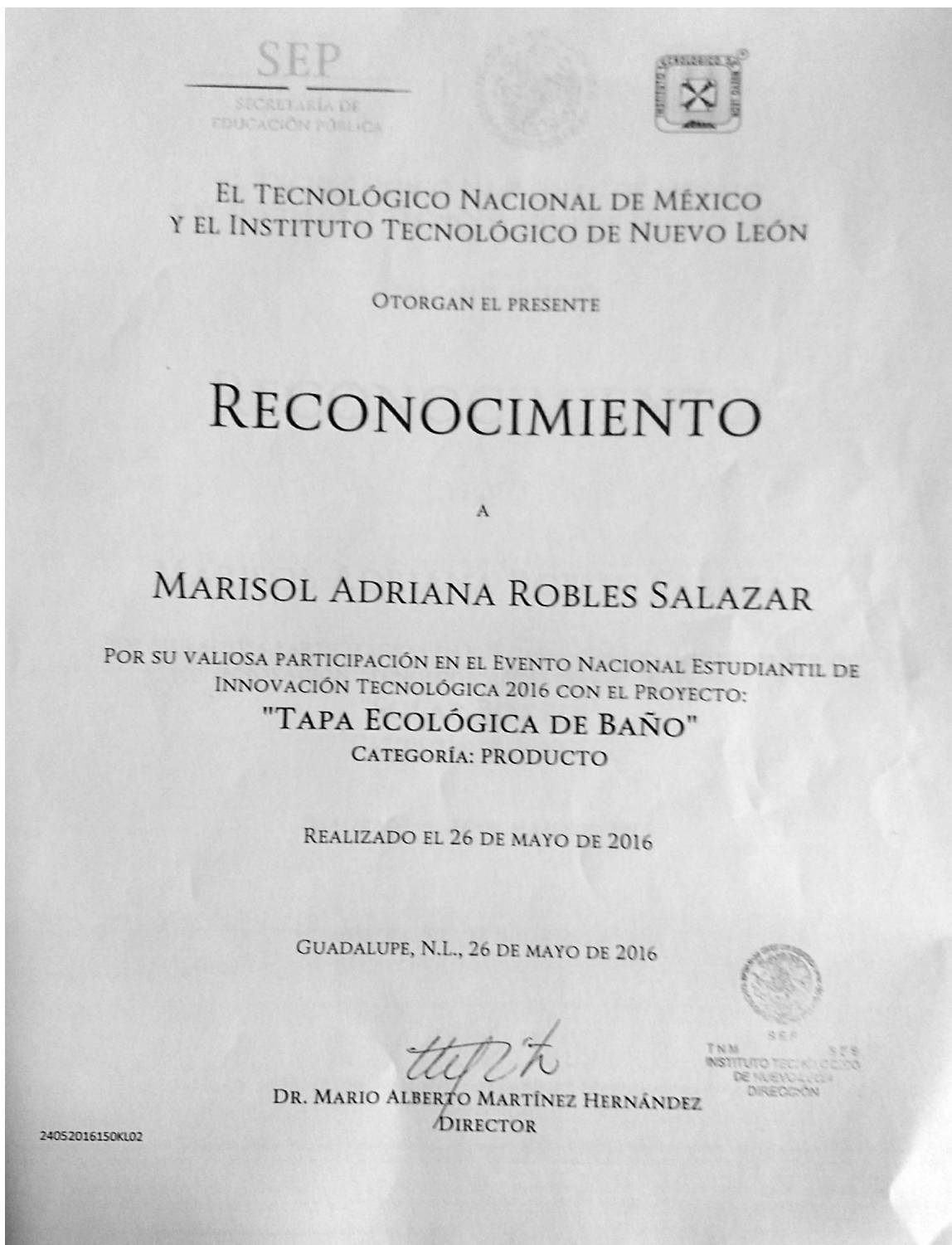
- [11] Rubio, C. A., Chica, A. E. L. y Peñuela, M. G. A. (2013). Procesos de tratamiento de aguas residuales para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes. *Ambiente & Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*. 8 (3). pp. 93-103.
- [12] Suárez, O. A. T. y Vera, V. V. (2011). Uso y abuso del ciprofloxacino. *FARMACOLOGÍA CLÍNICA. MEDISAN*. Santiago de Cuba, Cuba. 15(3). pp.384.
- [13] Campos, S. A. E, Martínez, E. M. y Mendoza, P. N. (2008) Quinolonas. *Rev.Fac Med UNAM*. 51(4). pp. 173-7.
- [14] Iweriebor, B.C., Gaqavu, S., Obi, L.C., Nwodo, U.U. & Okoh, A.I. (2015). Antibiotic Susceptibilities of Enterococcus Species Isolated from Hospital and Domestic Wastewater Effluents in Alice, Eastern Cape Province of South Africa. *International Journal Environmental Research and Public Health*. 12. pp. 4231-4246. Retrieved from doi: 10.3390/ijerph120404231.
- [15] Pereira, A.M.P.T., Silva, L.J.G., Meisel, L.M., Lino, C.M. & Pena, A. (2015). Environmental impact of pharmaceuticals from Portuguese wastewaters: geographical and seasonal occurrence, removal and risk assessment. *Environmental Research*. 136. pp. 108–119. Retrieved from doi: 10.1016/j.envres.2014.09.041.
- [16] Marín, J. M., Montoya, J., Monsalve, E., Granda, C. F., Ríos, L.A., Restrepo, G. (2007). Degradación de naranja de metilo en un nuevo fotorreactor solar de placa plana con superficie corrugada. *Scientia et Technica Año XIII, No 34*. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701.
- [17] Lucas M.S., Dias A.A., Sampaio A., Amaral C., Peres J.A. (2007). Degradation of a textile reactiv azo dye by a combined chemicalbiological process: Fenton´s reagent-yeast. *Water research* 41. pp. 1103-1109.
- [18] Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., Casas J.A., Rodríguez, J.J. (2007). Aplicación de Fenton oxidación to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials* 143. pp. 128-134.
- [19] Domènech, X., Jardim, W. F., y Litter, M. I., (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea; Blesa, M.A., Ed.; CYTED: La Plata, Argentina. pp. 3–26.
- [20] Herrmann, Jean M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Revista Catalysis Today*. 53. pp.115–129.

- [21] Epling, Gary. Lin, Chitosan. (2002). Photoassisted bleaching of dyes utilizing Dioxide de titanio and visible light. Revista Chemosphere. 46. pp.561–570.
- [22] Garcés, Luis .Mejía, E. Santamaría, J. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Revista lasallista de la investigación 1 No 1.
- [23] LACHHEB, Hinda. PUZENAT, Eric. HOUAS, Ammar. KSIBI, Mohamed. ELALOU, Elimame. GUILLARD, Chantal. Herrmann, Jean-Marie. (2002). Photocatalytic degradation of various types of dyes [Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV irradiated titania. Revista Applied Catalysis B: Environmental. 39. pp. 75–90. Elsevier Science B.V. All rights reserved. PII: S0926-3373(02)00078-4.
- [24] Forero, Jorge. Ortiz, Olga.; Ríos, Fabian. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. CT&F. Ciencia tecnología y Futuro. 3: 1.
- [25] GIL, E. Molina, K. Aplicación de los sistemas fotocatalíticos para la destrucción de compuestos orgánicos y otras sustancias en fuentes hídricas. Consultado el 20 de Marzo de 2018, de www.eafit.edu.co/NR/rdonlyres/50B7AFB239D2-4C86
- [26] Assabane, A. Ichou, Y. Tahiri, H. Guillard, C. Herrmann, J. M. (2000). Photocatalytic degradation of polycarboxylic benzoic acids in UV-irradiated aqueous suspensions of titania. Identification of intermediates and reaction pathway of the photomineralization of trimellitic acid [1,2,4 benzene tricarboxylic acid). Revista Applied Catalysis B: Environmental.24. Pp.71–87.
- [27] Garcés, Giraldo, L. F., Mejía, Franco, E. A., Santamaría, Arango, J. J., (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Revista Lasallista de Investigación. 1. pp.83-92. Corporación Universitaria Lasallista Antioquia, Colombia.
- [28] Gómez, L., (2000). Fotooxidación de vertidos químicos: Revisión y experiencias de procesos de oxidación avanzada. En: Ingeniería Química. 371. pp. 211-216. Madrid.
- [29] Garces, Giraldo, L. F., (2003). Fotocatalisis con TiO₂ de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar. Tesis de maestría. Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería. Medellín.

- [30] Marin, S. J. M., (2002). Fotodegradación sensibilizada con TiO_2 y Fe^{3+} de los pesticidas malation y metomil en aguas. Trabajo de grado. (Maestría en ingeniería ambiental). Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería. Medellín.
- [31] B. A. Kennedy, Surface Mining: 2nd edition, (1990).
- [32] B. Jelks. (1966). Titanium: its occurrence, chemistry and technology, New York, Ronald Press,
- [33] A. Fujishima, and K. Honda, Nature, 238, 37 (1972).
- [34] T. Brock, M. Groteklaes, Mischke. European Coatings Handbook, (2000).
- [35] H.K. Shon, S. Phuntsho, Y. Okour, D.L. Cho, J.B. Kim, S. Na. y J.-H. Kim. Visible Light Responsive Titanium Dioxide (TiO_2). Faculty of Engineering, University of Technology, Sydney, P.O. Box 123, Broadway, NSW 2007, Australia. Consultado el 20 de Marzo de 2018, de <https://opus.lib.uts.edu.au/bitstream/10453/9199/1/2008005324.pdf>
- [36] Lárez, Velásquez, C. (2003). Algunos usos del quitosano en sistemas acuosos. Revista Iberoamericana de Polímeros, 4:2. Mérida (Venezuela).
- [37] Muzzarelli R. "Chitin". Editorial Pergamon Press. Primera edición.(1974).
- [38] N. Acosta, C. Jiménez, V. Borau, A. Heras, (1993). Extraction and characterization of chitin from crustaceans, Biomass and Bioenergy 5(2). pp. 145-153.
- [39] I. Aranaz, M. Mengibar, R. Harris, I. Paños, B. Miralles, N. Acosta, G. Galed, A. Heras, (2009). Functional Characterization of Chitin and Chitosan. Current Chemical Biology. 3(2) pp. 203-230.
- [40] Konovalova I., Stepanova N., Vasilevskii P. y Bereza I., Russian J. (2001). Appl. Chem. 74(3). pp. 449-454.
- [41] Farzana M. H. y Meenakshi S. (2014). Synergistic effect of chitosan and titanium dioxide on the removal of toxic dyes by the photodegradation technique. Industrial & Engineering Chemistry Research .53. pp. 55-63.
- [42] Farzana M. H. y Meenakshi S. (2015). Exploitation of zinc oxide impregnated chitosan beads for the photocatalytic decolorization of an azo dye. International Journal of Biological Macromolecules. 72. pp. 900-910.
- [43] Eskandari M., Goudarzi N. y Moussavi S. G. (2018). Application of low-voltage UVC light and synthetic ZnO nanoparticles to photocatalytic

- degradation of ciprofloxacin in aqueous sample solutions. *Water and Environment Journal* 32 pp. 58–66. doi:10.1111/wej.12291.
- [44] Thakur V., Kushwaha H.S., Singh A., Vaish R., Punia R. y L. Singh. (2015). A study on the structural and photocatalytic degradation of ciprofloxacin using $(70\text{BaO} \cdot 29\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$ $(\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2)$ glass ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 428. pp.197–203.
- [45] Li. W., Guo C., Sua B. y Xu J. (2011). Photodegradation of four fluoroquinolone compounds by titanium dioxide under simulated solar light irradiation. *J Chem Technol Biotechnol*. 87 pp. 643–650. [wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/jctb.2759.
- [46] Farzana M. H. y Meenakshi S. (2014). Photo-decolorization and detoxification of toxic dyes using titanium dioxide impregnated chitosan beads. *International Journal of Biological Macromolecules* .70. pp.420–426.
- [47] Konstantinou I. K. y T. A. Albanis. (2004). TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental* .49. pp. 1–14. doi:10.1016/j.apcatb.2003.11.010.
- [48] Elmorsi T. M. (2017). Toward Visible-Light Responsive Photocatalysts: Nano-Potassium Doping Zinc Oxide (K-ZnO) for degradation of 2-Naphthol. *Physical Chemistry*. 7(2). pp. 42-53. DOI: 10.5923/j.pc.20170702.03.
- [49] Laid N., Bouanimba N., Zouaghl R. y Sehili T. (2014). Study of the photocatalytic degradation of a cationic dye in aqueous solution by different types of catalysts. *Sciences & Technologie A* – 39. pp. 75- 82. Université Constantine 1, Algérie.

10.-ANEXOS





SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



EL TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
Y EL INSTITUTO TECNOLÓGICO DE NUEVO LEÓN

OTORGAN EL PRESENTE

RECONOCIMIENTO

A

MARISOL ADRIANA ROBLES SALAZAR

POR SU VALIOSA PARTICIPACIÓN EN EL EVENTO NACIONAL ESTUDIANTIL DE
INNOVACIÓN TECNOLÓGICA 2016 CON EL PROYECTO:

"SOLAR BOTTLE"
CATEGORÍA: PRODUCTO

REALIZADO EL 26 DE MAYO DE 2016

GUADALUPE, N.L., 26 DE MAYO DE 2016

DR. MARIO ALBERTO MARTÍNEZ HERNÁNDEZ
DIRECTOR



TNM SEP SES
INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN

24052016175KL02

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
OTORGA EL PRESENTE

Reconocimiento

Se le otorga a:

*SRTA. MARISOL ADRIANA ROBLES SALAZAR, DRA. NORMA ALICIA RAMOS DELGADO, DRA. DIANA ALONSO
SEGURA, DR. JOSÉ LUIS HERNÁNDEZ GARCÍA*

POR SU PARTICIPACIÓN CON EL TRABAJO

FOTO-DECOLORACIÓN DE NARANJA DE METILO UTILIZANDO PERLAS DE TiO_2 /QUITOSANO

IV CONGRESO INTERNACIONAL DE
QUÍMICA E INGENIERÍA VERDE



Llevado a cabo el:
6, 7 Y 8 de Septiembre 2017



Dr. Eduardo Soto Regalado



FALCÓN | División Analítica

ThermoFisher
SCIENTIFIC

INSTRUMENTOS Y EQUIPOS FALCON S.A. DE C.V.

Otorga el presente diploma a:

I.A. MARISOL ADRIANA ROBLES SALAZAR

Por haber asistido al Seminario:

**"ACTUALIZACION EN TECNICAS DE CROMATOGRAFIA LIQUIDA Y
ESPECTROMETRIA DE MASAS DE ALTA RESOLUCION"**

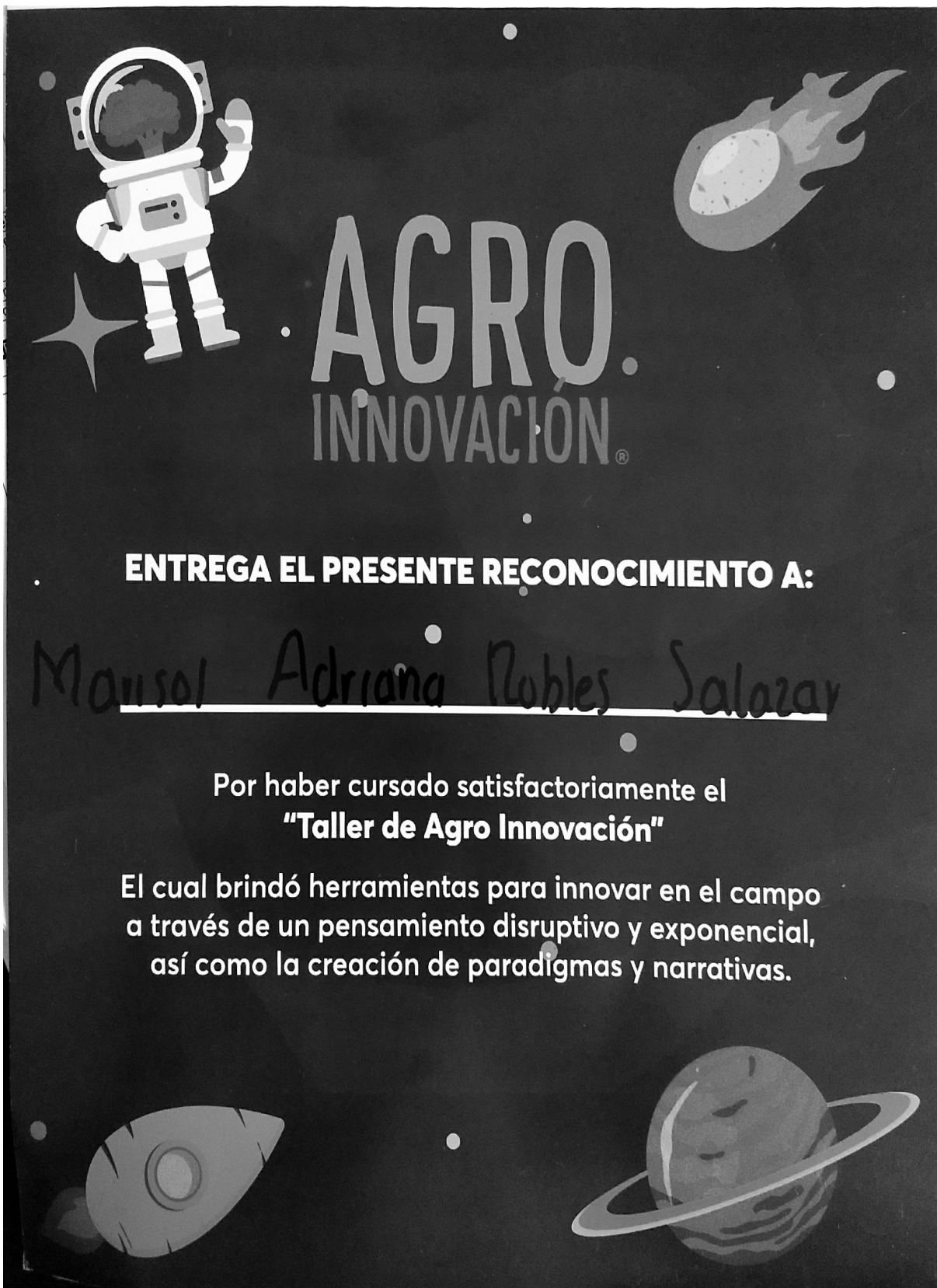
Impartido el 26 de Octubre de 2017 en Monterrey, N.L. México
con duración de 8 Hrs.

Dra. Caroline Fernandes J.

Especialista de Life Science Thermo Fisher Scientific

M.C. Miguel Angel Sanchez A.

Gerente Técnico Nacional UHPLC, LC/MS



AGRO. INNOVACIÓN.®

ENTREGA EL PRESENTE RECONOCIMIENTO A:

Mansol Adriana Robles Salazar

Por haber cursado satisfactoriamente el
"Taller de Agro Innovación"

El cual brindó herramientas para innovar en el campo
a través de un pensamiento disruptivo y exponencial,
así como la creación de paradigmas y narrativas.