



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Jefatura de Posgrado en Sustentabilidad Energética



Cuernavaca, Morelos, a 26 de agosto de 2021.

DR. J JESÚS ESCOBEDO ALATORRE
ENCARGADO DE DESPACHO DE LA DIRECCIÓN DEL CIICAp
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: "UTILIZACIÓN DE PELÍCULAS NANOTUBULARES DE TIO 2, PARA LA FOTO-DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES (FÁRMACOS) EN EL AGUA.", que presenta la alumna **KENDRA ISABEL MARTÍNEZ FLORES**, para obtener el título de **MAESTRÍA EN SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA**,

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ		
DR. DIEGO SEURET JIMÉNEZ		
MTRA. SANDRA ORTIZ GÓMEZ		
DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA		
DRA. CECILIA CUEVAS ARTEAGA		

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

JJEa*MLGE/nmc.

Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209.
Tel. (777) 329 70 00, Ext. 6212 / correo: merle.garcia@uaem.mx



Una universidad de excelencia

RECTORÍA
2017-2023



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

Diego Seuret Jimenez | Fecha: 2021-08-30 10:17:19 | Firmante
ilekKuCZ3X2WJGkdropX7leWUD+UkBoQkBXAnHnBHLqQTnkKl8CgW7TN6BELUdE5T7B0x4YAVm47+ieoZHpmlBZVofHBR13xgpSedfFe4W40UxhqTzKLU9vBCgeTZudXSkz/...

Cecilia Cuevas Arteaga | Fecha: 2021-11-17 07:10:51 | Firmante
0W5gc+isdz2Cip22HmyMxScaAGG5Bv9sDsSSJkJoawhpbpocf1vd0laS4237K+brng9gVJGBhp7yvoPmHUr7Wwd86un9Mo8qdDcCJs8VMIMSklb3tfe3cIqCio9GZ4by70IGs...

Rosenberg Javier Romero Dominguez | Fecha: 2021-11-17 13:40:10 | Firmante
cUyBRAXu4P3HHX31E5X0J5dzbRSHn7GLpJdaUD0WFF6Nq4hj0gkqkBBh3PvQKEmtugzn1XlRgUCR7OYejDEatPHQRVAYMANIQCTxVOgtMMyETR71UWIGR0kl...

Sandra Ortiz Gómez | Fecha: 2021-11-18 15:27:49 | Firmante
gLuHDowEAv75WnOp8pMzDQZTPuQL93oTsrAAKyju9LJOHNJA3KYKJ+mhrznoAGLTWsdNe+zjLyFKrMZUHKHkNmMUM36sgXZgXR2WwlaQ9E3nIqZyRrFFOuDSoB7o...

Petia Mujaylova Nacheva | Fecha: 2021-11-19 11:35:24 | Firmante
aLhdDImNDu9hPd7bXCM7H9YWOw7RCMgUzstsKXpWTGa+z11+5v6E1YItyMyGOCU5YmB0X0HBCO7eikJfMto9dFKMsWjpFeysQBQ0CISICQDFXpavLUA7VUdPceAw...

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



hEu7Ax8UV

https://firma.uaem.mx/mo/Repudio/QqJxvJUm0NamVukUxjSQw9MlD



Una universidad de excelencia

RECTORÍA 2017-2023





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y
APLICADAS (IICBA)

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y
CIENCIAS APLICADAS (CIICAp)

TESIS DE MAESTRÍA
EN SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA

PRESENTA
I.Q. KENDRA ISABEL MARTÍNEZ FLORES

UTILIZACIÓN DE PELÍCULAS NANOTUBULARES DE TiO_2 ,
PARA LA FOTO-DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES
EMERGENTES (FÁRMACOS) EN EL AGUA.

DRA. CECILIA CUEVAS ARTEAGA – DIRECTORA DE TESIS
DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA – CODIRECTORA DE
TESIS
DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
DR. DIEGO SEURET JIMÉNEZ
MTRA. SANDRA ORTIZ GÓMEZ

NOVIEMBRE 2021

CUERNAVACA, MOR.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



DEDICATORIA

El trabajo presente de investigación lo dedico principalmente a Dios, por ser Él quien ha puesto en mi la sabiduría y darme fuerza para continuar en este proceso de obtener uno de los anhelos más deseados.

A mis padres y hermanos por su apoyo y su amor gracias a ustedes he logrado llegar hasta aquí y convertirme en lo que soy.

A mi ahora esposo Aristeo Neri, por apoyarme en cada situación por más difícil que fuera.

Gracias.

AGRADECIMIENTOS

Principalmente quiero agradecer a Dios por permitirme la vida, por darme la oportunidad de participar en este proyecto, por darme fuerzas para poder culminar con el proyecto y por poner a las personas correctas en mi camino, lo cual han sido de suma importancia en mi vida personal y profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT-México) le agradezco por la beca recibida durante mi trayecto de posgrado.

Agradezco a mis padres, Celia Flores y Vicente Martínez y hermanos, Emmanuel y Merari los cuales de una u otra manera me brindaron su apoyo incondicional durante esta trayectoria de mi vida.

Por su orientación y atención a mis consultas sobre metodología, mi agradecimiento a mi directora de tesis la Dra. Cecilia Cuevas Arteaga, mi codirectora la Dra. Petia Mijaylova.

A mi compañera de trabajo experimental, la maestra Sandra Ortiz, quién siempre me tuvo la paciencia y me brindo todo su apoyo incondicional en mis dudas durante esta trayectoria.

Al comité revisor, él Dr. Rosenberg Javier Romero Domínguez y él Dr. Diego Seuret Jiménez, por la dedicación y el tiempo brindado en cada examen tutorial, así como en la revisión de la tesis y sus comentarios para fortalecer y mejorarla.

Agradezco al Centro de Investigación en Ingenierías y ciencias aplicadas de la UAEM (CIICAp) les agradezco y al Instituto Mexicano de tecnología del Agua (IMTA) que hicieron posible realizar el trabajo de tesis al permitirme usar sus instalaciones.

Agradezco a mi esposo Aristeo Neri por la ayuda brindada, la cual ha sido sumamente importante, estando a mi lado en los momentos buenos y malos durante toda esta trayectoria, por la paciencia y el impulso que me ha dado para seguir creciendo profesionalmente.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



LISTA DE ABREVIATURAS

Al₂O₃ : Óxido de Aluminio	K : Constante de adsorción del compuesto
bC : Banda de conducción	M : Molar
bV : Banda de valencia	MET : Metoprolol
CBZ : Carbamazepina	NaOH : Hidróxido de Sodio
CCC : Cúbica Centrada en el Cuerpo	Nm : nanómetros
CE : Contaminantes Emergentes	NOM : Norma Oficial Mexicana
CF : Compuesto Farmacéutico	OMS : Organización Mundial de la Salud
CIEMAT : Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas	O₃ : Ozono
COE : Contaminantes Orgánicos Emergentes	PFCP : Productos Farmacéuticos y de Cuidado Personal
COT : Carbono Orgánico Total	PFs : Productos Farmacéuticos
CO₂ : Dióxido de Carbono	pH : Potencial de Hidrógenos
CNA : Comisión Nacional de Agua (CNA)	POA : Procesos de Oxidación Avanzada
CVD : Deposición de Vapor Química	PTARs : Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales
C₀ : Concentración inicial	PZC : Punto de Carga Cero
DBO : Demanda Biológica de Oxígeno	Q : Caudal
EFS : Extracción en Fase Sólida	RPM : Revoluciones Por Minuto
EHC : Estructura Hexagonal Compacta	RF : Reactor Fotocatalítico
EPA : Agencia de Protección Ambiental	SSA : Secretaría de Salud y Asistencia
eV : Electrovolts	SPE : Extracción en Fase Solida
Fe : Hierro	SEMARNAT : Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
GC-MS : Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas	Ti : Titanio
HCl : Ácido Clorhídrico	TiO₂ : Dióxido de titanio
HF : Ácido Fluorhídrico	TRH : Tiempo de Retención Hidráulica
HO• : Radical Hidroxilo	UV : Ultravioleta
H₂O : Agua	UV-A : Luz en el ultravioleta cercano
H₂O₂ : Peróxido de Hidrógeno	V : Volts
H₂SO₄ : Ácido Sulfúrico	Vol : Volumen
IMTA : Instituto Mexicano de Tecnología del Agua	W : Watts
k : Constante de reacción	ZnO : Óxido de Zinc

RESUMEN

El agua por excelencia es considerada como un solvente universal y desafortunadamente una de las problemáticas mayores es la contaminación y la necesidad de proveer agua de calidad para la creciente población mundial. Frente a esta problemática mundial en torno al agua, la contaminación es un factor de gran importancia, ya que los contaminantes generados por la actividad industrial y doméstica pueden ser acumulados y transportados tanto por las aguas superficiales como por las subterráneas, deteriorando su calidad. Se hace necesario, por tanto, estudiar el comportamiento de los compuestos farmacéuticos en el agua y proponer técnicas de tratamiento que puedan eliminarlos. Respecto a las técnicas de tratamiento de aguas, se ha demostrado que la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 es una alternativa claramente eficaz y medioambientalmente ventajosa para la eliminación de sustancias orgánicas en matrices acuosas. En los procesos de degradación fotocatalizados cobra especial interés el análisis de la influencia que ejercen estos fenómenos.

En el presente trabajo se realizó la preparación de películas nanotubulares auto-ordenadas de TiO_2 mediante la técnica de anodización electroquímica utilizando el electrolito: 50% Vol. Glicerol +50% Vol. H_2O + NH_4F [0.27M], para utilizarlas en un reactor fotocatalítico (RF) y llevar a cabo la fotodegradación, la determinación de las mejores condiciones de degradación así como también el análisis de toxicidad, de los contaminantes emergentes como es la Carbamazepina y el Metoprolol para evaluar la eficiencia de la fotodegradación heterogénea como un Proceso de Oxidación Avanzada (POA) y aportar información sobre la degradación de los fármacos en el agua para más investigaciones.

ABSTRACT

Water par excellence is considered a universal solvent and unfortunately one of the biggest problems is pollution and the need to provide quality water for the growing world population. Faced with this global problem around water, pollution is a factor of great importance, since the pollutants generated by industrial and domestic activity can be accumulated and transported by both surface and underground waters, deteriorating their quality. Therefore, it is necessary to study the behavior of pharmaceutical compounds in water and to propose treatment techniques that can eliminate them. Regarding water treatment techniques, it has been shown that heterogeneous photocatalysis with TiO_2 is a clearly effective and environmentally advantageous alternative for the removal of organic substances in aqueous matrices. In photocatalyzed degradation processes, the analysis of the influence exerted by these phenomena is of special interest.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



In the present work, the preparation of TiO_2 self-ordered nanotubular films was carried out by means of the electrochemical anodization technique using the electrolyte: 50% Vol. Glycerol + 50% Vol. H_2O + NH_4F [0.27M), to be used in a photocatalytic reactor (RF) and carry out the photodegradation, the determination of the best working conditions as well as the toxicity analysis, of emerging pollutants such as Carbamazepine and Metoprolol to evaluate the efficiency of heterogeneous photodegradation as an Oxidation Process Advanced (POA) and provide information on the degradation of drugs in water for further research.

CONTENIDO

CAPÍTULO 1	12
1. INTRODUCCIÓN	12
1.1 AGUAS RESIDUALES EN MÉXICO	13
1.2 LEGISLACIÓN AMBIENTAL	14
1.3 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES	14
1.3.1 TRATAMIENTO PRIMARIO	15
1.3.2 TRATAMIENTO SECUNDARIO	15
1.3.3 TRATAMIENTO TERCIARIO	15
CAPÍTULO 2	17
2. MARCO TEÓRICO	17
2.1 MÉTODO SOL-GEL Y TiO₂	17
2.2 NANOESTRUCTURAS Y DOPAJE	17
2.3 PROPIEDADES DEL TITANIO (Ti)	19
2.4 PROPIEDADES DEL DIÓXIDO DE TITANIO (TiO₂)	20
2.5 OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA	21
2.6 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA)	22
2.6.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGENEA	24
2.6.2 MECANISMO DE REACCIÓN	26
2.7 PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON TiO₂	27
2.8 REACTORES FOTOCATALÍTICOS	30
2.9 REACTORES CON FUENTE DE IRRADIACIÓN ARTIFICIAL	30
2.10 CONTAMINANTES EMERGENTES (CE)	31
2.11 COMPOSICIÓN DEL AGUA RESIDUAL, CONTAMINANTES	32
2.12 FÁRMACOS	33
2.13 EFECTOS DE FÁRMACOS EN EL MEDIO AMBIENTE	36
2.14 FÁRMACOS SELECCIONADOS	36
2.14.1 CARBAMAZEPINA	37



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



2.14.2	METOPROLOL.....	38
2.15	MÉTODOS EXPERIMENTALES	39
2.15.1	ADSORCIÓN	40
2.15.2	FOTÓLISIS	40
2.15.3	FOTOCATÁLISIS.....	41
2.16	MÉTODO DE PRUEBA PARA LA TOXICIDAD.....	42
2.16.1	PRUEBA CON VIBRIO FISHERI	42
CAPÍTULO 3.....		44
3.	ESTADO DEL ARTE.....	44
3.1	UTILIZACIÓN DE PELÍCULAS DE TiO ₂	57
3.2	JUSTIFICACIÓN.....	58
3.3	HIPÓTESIS.....	59
3.4	OBJETIVO GENERAL.....	59
3.5	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	59
CAPÍTULO 4.....		60
4.	SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE TiO ₂ (PARTE EXPERIMENTAL 1)	60
4.1	METODOLOGÍA.....	60
4.2	MATERIAL Y EQUIPO PARA LA ANODIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	60
4.2.1	PREPARACIÓN DE LÁMINAS DE TITANIO	61
4.2.2	PULIDO ESPEJO DE LÁMINAS DE DIÓXIDO DE TITANIO	61
4.2.3	MONTAJE DE LA CELDA DE TEFLÓN.....	62
4.2.4	SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE TIO ₂	62
4.1.5	TRATAMIENTO TÉRMICO	63
4.2	METODOLOGÍA (PARTE EXPERIMENTAL 2)	65
4.3	LAVADO DE MATERIAL DE LABORATORIO	66
4.5	PREPARACIÓN DE SOLUCIONES MODELOS	68
4.5.1	PEPARACIÓN DE AGUA SINTÉTICA.....	72
4.6	CALIBRACIÓN DEL MULTIPARÁMETRO	73
4.7	PRUEBAS PRELIMINARES	75
4.8	CÁLCULO PARA EL CAUDAL DE TRABAJO.....	77



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



4.9	EXPERIMENTOS REALIZADOS EN EL REACTOR FOTOCATALÍTICO	78
4.9.1	ADSORCIÓN	79
4.9.2	FOTÓLISIS	80
4.9.3	FOTOCATÁLISIS	81
4.10	DSEÑO EXPERIMENTAL	82
4.12	EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA (SPE)	86
4.13	METODOLOGÍA DE LA EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA	86
4.13.1	PROCESAMIENTO DE LA MUESTRA	87
4.13.2	ELUCIÓN	87
4.14	CONCENTRACIÓN A SEQUEDAD DE LAS MUESTRA	88
CAPÍTULO 5		90
5.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	90
5.1	RESULTADOS DE ANÁLISIS DE MICROGRAFÍAS	91
5.1.1	Cálculo del factor de rugosidad y del área superficial	91
5.2	Curvas de Calibración para el Metoprolol y la Carbamazepina	93
5.3	Resultados de Adsorción, Fotólisis, Fotocatálisis y Tiempo de Reacción.	94
5.3.1	Para el Metoprolol (MET)	94
5.3.2	Para la Carbamazepina (CBZ)	96
5.5	ANÁLISIS DE TOXICIDAD	99
5.6	CONCLUSIONES	101
6.	REFERENCIAS	103

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

Una de las mayores problemáticas del siglo XXI es, quizá, la necesidad de proveer agua para la creciente población mundial. El suministro de agua debe satisfacer las demandas para consumo humano, agrícola e industrial. El panorama es tan preocupante que se estima que una sexta parte de la población mundial no tiene garantizado el acceso al agua potable y un gran porcentaje de personas no cuenta con servicios básicos de saneamiento. Mientras que la demanda de agua va en aumento en relación con el recurso hídrico disponible, existe una explotación desmedida de las fuentes, además de contaminación, mal uso y desperdicio, causados por la utilización de sistemas de distribución inadecuados e ineficientes.

Alrededor del mundo, los lagos, ríos, canales y otros cuerpos de agua son contaminados por descargas industriales, por la actividad antropogénica o por procesos naturales. En los países en desarrollo, la mayor parte de los desechos industriales se vierten al agua sin tratamiento alguno, contaminando así el recurso hídrico disponible, mientras que los países industrializados generan grandes cantidades de desechos peligrosos que impactan los ecosistemas y deterioran el agua, el aire y el suelo. Frente a esta problemática mundial en torno al agua, la contaminación es un factor de gran importancia, ya que los contaminantes generados por la actividad industrial y doméstica pueden ser acumulados y transportados tanto por las aguas superficiales como por las subterráneas, deteriorando su calidad (Cruz E.S. 2013).

Teniendo en cuenta que los compuestos farmacéuticos han sido diseñados para actuar sobre los organismos, cabe esperar que su introducción en los ecosistemas produzca alteraciones y efectos a medio y largo plazo. Además, se debe considerar que estos compuestos, una vez liberados, pueden reaccionar a través de numerosas vías, entre las cuales se incluye la fotólisis directa por acción de la radiación solar, para dar lugar a variados productos de degradación cuyas características pueden diferir notablemente respecto a las del compuesto de partida.

De este modo, el conocimiento de los efectos tóxicos de estos contaminantes y de sus metabolitos, junto con el análisis de su persistencia medioambiental son elementos que valorar para una correcta determinación del impacto que provoca su continua introducción en el medio ambiente.

Se hace necesario, por tanto, estudiar el comportamiento de estos contaminantes en agua y proponer técnicas de tratamiento que puedan eliminarlos.

Respecto a las técnicas de tratamiento de aguas, se ha demostrado que la fotocatalisis heterogénea

con TiO_2 es una alternativa claramente eficaz y medioambientalmente ventajosa para la eliminación de sustancias orgánicas en matrices acuosas. En los procesos de degradación fotocatalizados cobra especial interés el análisis de la influencia que ejercen los fenómenos de superficie el curso de la reacción. Los foto-productos son obtenidos mediante mecanismos distintos a los que gobiernan la degradación por fotólisis directa, por lo que ambos tipos de foto productos pueden diferir entre sí (Barceló D., López M.J. 2007).

Entre el amplio grupo de contaminantes emergentes, los productos farmacéuticos (PFs) son una de las principales preocupaciones para la comunidad científica, debido a que son ampliamente utilizados en la medicina humana y veterinaria y pueden llegar al medio ambiente acuático a través de diferentes rutas, la principal ruta de entrada es a través de las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs); sin embargo no se logra la remoción total de estos compuestos, lo que puede ocasionar efectos adversos a los organismos acuáticos (Stasinakis AS.,2011).

El análisis químico de dichos compuestos en muestras ambientales es todo un reto, específicamente por la cantidad de interferencias y por las bajas concentraciones que algunos de los compuestos presentan. Una de las etapas más críticas dentro del análisis químico, es la extracción de los compuestos de interés desde la muestra de agua, para ello se utilizan cartuchos de extracción en fase sólida (EFS), que permiten eliminar algunas interferencias y al mismo tiempo concentra los analitos de interés. El análisis químico se realiza mediante el uso de cromatografía de gases y de líquidos, ambas acopladas a espectrometría de masas. Dichas configuraciones han permitido realizar una vigilancia y control del medio ambiente por la presencia de contaminantes emergentes, dada la alta sensibilidad y selectividad que estas metodologías poseen (Kümmerer K. 2001).

1.1 AGUAS RESIDUALES EN MÉXICO

Los desafíos para la remediación de efluentes contaminados constan en asegurar la calidad e inocuidad del agua que es desechada en los cuerpos de agua naturales. En México la Comisión Nacional de Agua (CNA), es quien se encarga en darle seguimiento al marco legal que señalan las Normas Oficiales Mexicanas (NOM), la Secretaría de Salud y Asistencia (SSA) y la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) son las secretarías que contienen y realizan los estudios.

Norma Oficial Mexicana NOM-230-SSA1-2002
Norma Oficial Mexicana NOM-230-SSA1-1994
Norma Oficial Mexicana NOM-230-SSA1-1998
Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996
Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996
Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997

Uno de los impedimentos de las NOM es la falta de la regulación de los contaminantes emergentes, a nivel mundial es un reciente tema, el cual ha sido estudiado y debatido de manera constante (Ambriz, E. et al.,2014).

1.2 LEGISLACIÓN AMBIENTAL

La Organización Mundial de la Salud (OMS) considera que el agua está contaminada, cuando su composición o estado se encuentran alterados de tal modo que no reúne las condiciones para la utilización al consumo humano el cual se esperaría. La definición incluye las modificaciones de las propiedades físicas, químicas y biológicas del agua. Los orígenes de la contaminación del agua dulce pueden ser urbanos, industriales y mineros, así como agrícolas. Los contaminantes son en realidad una gran variedad de sustancias capaces, inclusive, de combinarse químicamente entre sí; se les puede agrupar en orgánicos (aminoácidos, ácidos grasos, ésteres, detergentes aniónicos, ansinas, amidas, etc.) e inorgánicos, como numerosas sales disueltas en forma de iones (sodio, manganeso, calcio, potasio, cloruros, nitratos, fluoruros, bicarbonatos, fosfatos y sulfatos). Estas sustancias pueden rebasar la capacidad de autodepuración del agua que le es dada por las bacterias, y la vida desaparece por completo de su seno por asfixia. El impacto de la contaminación es mayor en los ríos de escaso caudal que en los más grandes, pero aun algunos de éstos ya están fuertemente afectados. Para establecer los límites reglamentarios para los CE, se desarrollan nuevas investigaciones sobre las respuestas biológicas a estos contaminantes (de efectos agudos y crónicos) los cuales son de particular importancia (Gutiérrez Nájera, Raquel., 2007).

1.3 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Una planta de tratamiento de aguas residuales se encarga de evacuar sólidos, reducir la materia orgánica y los contaminantes y restaura la presencia de oxígeno. Los sólidos incluyen todo, desde trapos y maderas, a arena y partículas pequeñas que se encuentran en las aguas residuales. La

reducción de la materia orgánica y de los contaminantes es llevada a cabo usando bacterias útiles y otros micro-organismos que se usan para consumir la materia orgánica en el agua residual. Las bacterias y los micro-organismos son luego separados del agua. La restauración del oxígeno es importante ya que el agua debe tener suficiente oxígeno para sostener la vida.

Existen diferentes tratamientos de aguas y de manera general dichos tratamientos se dividen en:

1.3.1 TRATAMIENTO PRIMARIO

En el proceso de tratamiento primario, lo que se busca es remover la materia sedimentable, usando tratamientos físicos o físico-químicos. El tratamiento primario permite remover hasta el 60% de los sólidos suspendidos totales en el agua. El tratamiento que tiene lugar en esta parte del proceso es puramente mecánico. Los procesos posteriores son mecánicos, biológicos y químicos. Toda la serie de pasos que componen el tratamiento primario es llamada a veces clarificación. La meta de este proceso es retirar turbidez, partículas sólidas y materiales flotantes. Debido a que estos contaminantes interferirán con los procesos de tratamiento posteriores deben ser retirados con anterioridad (Ambriz, E. et al.,2014).

1.3.2 TRATAMIENTO SECUNDARIO

El Tratamiento Secundario se da para eliminar desechos y sustancias que con la sedimentación no se eliminaron, es decir la materia orgánica disuelta y coloidal, la cual se determina indirectamente mediante los parámetros Demanda bioquímica de oxígeno y Demanda química de oxígeno. Después del tratamiento primario del agua se pueden adicionar algunos procesos químicos para mejorar su calidad o si esto no es necesario se procede a la Desinfección. El proceso de tratamiento secundario retira 80.99% de la materia orgánica del agua residual. En el tratamiento secundario se aplican métodos biológicos. Para un tratamiento efectivo, se debe lograr un balance entre el nivel de desperdicios orgánicos, el oxígeno disuelto y los niveles bacteriales (Ambriz, E. et al.,2014).

1.3.3 TRATAMIENTO TERCIARIO

Consisten en procesos físicos y químicos especiales con los que se consigue limpiar las aguas de contaminantes concretos: fósforo, nitrógeno, minerales, metales pesados, virus, compuestos orgánicos, etc. Es un tipo de tratamiento más caro que los anteriores y se usa en casos más especiales como por ejemplo para purificar desechos de algunas industrias.

Algunas veces el tratamiento terciario se emplea para mejorar los efluentes del tratamiento biológico secundario. Se ha empleado la filtración rápida en arena para poder eliminar mejor los



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



sólidos y nutrientes en suspensión y reducir la demanda bioquímica de oxígeno. Una mejor posibilidad para el tratamiento terciario consiste en agregar uno o más estanques en serie a una planta de tratamiento convencional (Troconis, A.,2010).

Los tratamientos terciarios se pueden dividir en tres grandes grupos según la naturaleza de los constituyentes que remuevan (Troconis, A. 2010).

- Remoción de coloides orgánicos e inorgánicos y sólidos suspendidos. Estos contaminantes son usualmente removidos por medio de filtros de profundidad, filtros de superficie o membranas de filtración con un tamaño de poro micrométrico.
- Remoción de constituyentes orgánicos disueltos. Estos tratamientos son específicos al tipo de contaminante, ejemplo: ósmosis inversa, adsorción con carbón activado, precipitación química, oxidación química, electrodiálisis, destilación y procesos de oxidación avanzada.
- Remoción de constituyentes inorgánicos disueltos. Los principales tratamientos son: Precipitación química, intercambio iónico, ultrafiltración, ósmosis inversa, electrodiálisis y destilación.

CAPÍTULO 2

2. MARCO TEÓRICO

La nanotecnología (se deriva del griego nano que significa enano) es el control de la materia a escalas de entre 1 y 100 nanómetros. Es la posibilidad de manejar las cosas a escala molecular, atómica y subatómica, lo que podría reportar beneficios increíbles a las sociedades presentes y futuras. Entre sus campos de aplicación se incluyen: medioambiente, exploración espacial, tecnologías de la comunicación e informática, sector energético, textil, construcción y arquitectura, agricultura, ganadería, electrónica, cosmética, industria militar, automovilística, seguridad personal y vial, higiene y salud pública, deportes, espionaje y reducción de la brecha digital, entre otras (Mejías Sánchez, Y. 2007).

2.1 MÉTODO SOL-GEL Y TiO₂

El método sol-gel es un método general para sintetizar materiales. En un método sol-gel típico, se forma una suspensión coloidal o sol mediante la reacción de hidrólisis y polimerización de un precursor, que normalmente es una sal metálica inorgánica o un compuesto organometálico, tal como un alcóxido metálico (Minami, T. 2013). La polimerización y la pérdida completas de disolvente dan como resultado un cambio de líquido (sol) a sólido (gel). Cuando el sol se derrite en el molde, se forma un gel que luego se seca y se calienta a altas temperaturas para transformarlo en un material cerámico denso (Guzmán, A., et al., 2013).

Los nanomateriales de TiO₂ se han sintetizado mediante la hidrólisis de precursores de titanio por el método sol-gel. Este método se lleva a cabo habitualmente mediante una etapa de hidrólisis catalizada por ácido de alcóxido de titanio IV, seguida de condensación. La baja concentración de agua, el lento proceso de hidrólisis y el exceso de alcóxido de titanio son beneficiosos para el desarrollo de cadenas de Ti-O-Ti. El resultado de las cadenas de Ti-O-Ti es una estructura polimérica tridimensional muy compacta (Chen, X., et al., 2007).

2.2 NANOESTRUCTURAS Y DOPAJE

Los nanomateriales se encuentran en el campo de las ciencias aplicadas, donde los materiales se manipulan a nivel nanométrico, es decir, su estructura principal y / o funcional se encuentra entre 1 y 100 nm. La estructura del TiO₂ nanoestructurado puede tener una variedad de formas geométricas, como nanoesferas, nanobarras, nanotubos, escamas y sistemas interconectados



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



utilizados en fotocatalisis, células solares, baterías de iones de litio, pantallas electrocrómicas, etc. La obtención de diferentes nanomateriales se realiza en condiciones muy específicas. La gran cantidad de parámetros de las nanoestructuras semiconductoras y la tecnología de ingeniería estricta pueden controlar el tamaño, la forma, el volumen de los poros, la estructura de los poros, la fase cristalina, el crecimiento de la superficie y la dispersión de los nanomateriales de TiO_2 al promover la separación de cargas y utilizar su plano cristalino más reactivo. Mejorar el rendimiento fotocatalítico (Likodimos, V., et al., 2013; Nakata, K., et al., 2012)

La mejora de la eficiencia del TiO_2 también está relacionada con la expansión de la fotoactividad en el espectro de luz visible. Los cambios propuestos incluyen:

- El acoplamiento de semiconductores con menor ancho de banda,
- Síntesis de TiO_2 deficiente de oxígeno,
- Dopaje con átomos no metálicos y, (IV) dopaje con metales (Nakata, K., et al., 2012). Se ha encontrado que el Fe^{3+} es el mejor candidato para realizar dopajes metálicos por su tamaño similar al titanio (Ti^{4+} 0.068 nm; Fe^{3+} 0.064 nm) y a su energía de banda prohibida (~2.6 eV), este catión se inserta en la estructura cristalina del TiO_2 en una sustitución sin crear malformaciones. El aumento de la fotoactividad del TiO_2 dopado aparentemente está en función de una compleja relación entre la concentración del dopante, tamaño de nano-partícula, nivel de energía del dopante, configuración electrónica “d” e intensidad de la luz. El uso de un método sol-gel para el dopaje de TiO_2 a bajas temperaturas logra una síntesis en fase anatasa (estructura cristalina más fotoactiva del TiO_2) y sustitución homogénea del hierro (Chen, X., et al., 2007; Bloh, J. Z., et al., 2012).

La anodización es un proceso electroquímico que permite generar e incrementar las dimensiones de la capa de óxido metálico sobre la superficie de los metales de partida cuando es sometido a un campo eléctrico en la presencia de un electrolito (generalmente agua, como fuente de oxígeno). La tasa de crecimiento del óxido y la autopasivación se ralentizará a medida que aumenta el espesor de dicha capa. El espesor alcanzado dependerá del electrolito, el metal de partida, y el potencial aplicado. Al modificar el electrolito, la interfase metal-óxido puede ser químicamente atacada al mismo tiempo que crece. Ahora bien, si el ataque químico tiene una orientación preferencial en zonas con dimensiones sub-micrométricas, entonces se producirán nanoporos y nanotubos como estructuras de gran valor experimental. Con base en lo anterior, el campo eléctrico se utiliza para definir la dirección del ataque químico en la formación de nanoporos y nanotubos. Cuando el potencial que se aplica al metal inmerso en el electrolito es suficientemente anódico, su superficie pierde electrones (adquiriendo carga eléctrica positiva) y provoca que, el ion metálico migre hacia



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



el electrolito. De esta forma, los iones metálicos recién generados pueden reaccionar con la fuente de oxígeno (agua en este caso) y dar lugar a un óxido metálico que se precipita instantáneamente sobre la superficie en forma de una capa de óxido metálico estable (no se disuelve en el electrolito). Simultáneamente, el proceso de oxidación puede competir cinéticamente con la disolución selectiva para dar paso a la obtención de estructuras de arquitectura nanométrica. De esta forma, mediante el control de los parámetros de anodización, se pueden sintetizar matrices auto ensambladas de nanotubos y nano poros. Finalmente, se puede decir que el método de anodización electroquímica es el más deseado para aplicaciones prácticas y es viable para una amplia gama de estas (Díaz-Real JA., et al., 2016; L.H.M.L.M. Santos., et al., 2010).

2.3 PROPIEDADES DEL TITANIO (Ti)

La resistencia a la corrosión que presenta el titanio es debida al fenómeno de pasivación que sufre (se forma un óxido que lo recubre). Es resistente a temperatura ambiente al ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluido y al ácido clorhídrico (HCl) diluido, así como algunos ácidos orgánicos;

también es resistente a las bases, incluso a temperaturas mayores al ambiente. Sin embargo, se puede disolver en ácidos en caliente. Asimismo, se disuelve bien en ácido fluorhídrico (HF), o con fluoruros en ácidos (Pacheco, D., et al., 2010).

Características físicas.

- Es un metal de transición.
- Su densidad o peso específico es de 4507 kg/m^3 .
- Tiene un punto de fusión de $1675 \text{ }^\circ\text{C}$ (1941 K).
- La masa atómica del titanio es de 47.867 u.m.a.
- Es de color plateado grisáceo.
- Paramagnético. No se imanta gracias a su estructura electrónica.
- Abundante en la naturaleza.
- Forma aleaciones con otros elementos para mejorar las propiedades mecánicas.
- Muy resistente a la corrosión y oxidación.
- Es refractario.
- Poca conductividad. No es muy buen conductor del calor ni de la electricidad.

Características mecánicas.

- Mecanizado por arranque de viruta similar al acero inoxidable.
- Maleable, permite la producción de láminas muy delgadas.
- Dúctil, permite la fabricación de alambre delgado.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



- Duro. Escala de Mohs 6.
- Muy resistente a la tracción.
- Gran tenacidad.
- Permite la fabricación de piezas por fundición y moldeo.
- Material soldable.
- Permite varias clases de tratamientos tanto termoquímicos como superficiales.
- Puede mantener una alta memoria de su forma.

Características químicas.

- Se encuentra en forma de óxido, en la escoria de ciertos minerales y en cenizas de animales y plantas.
- Presenta dimorfismo, a temperatura ambiente tiene estructura hexagonal compacta (EHC) llamada fase alfa. Por encima de 882 °C presenta estructura cúbica centrada en el cuerpo (CCC) se conoce como fase beta.
- La resistencia a la corrosión que presenta es debida al fenómeno de pasivación que sufre (se forma un óxido que lo recubre).
- A temperaturas elevadas puede reaccionar fácilmente con el nitrógeno, el oxígeno, el hidrógeno, el boro y otros no metales. (© 1997-2019 LUMITOS AG, All rights reserved)

2.4 PROPIEDADES DEL DIÓXIDO DE TITANIO (TiO₂)

El TiO₂ es un óxido metálico de transición que forma diferentes polimorfos: rutilo, anatasa y brookita. Normalmente es un semiconductor en su fase anatasa y rutilo, con una gran variedad de aplicaciones tecnológicas, se utiliza en reacciones fotocatalíticas y fotoelectroquímicas y es usado en aplicaciones para la purificación del medio ambiente. La estructura cristalina del rutilo se describe comúnmente mediante cadenas de octaedros de donde el átomo de titanio (catión) se localiza en el centro de la celda unitaria y está rodeado por seis átomos de oxígeno (aniones). En el rutilo cada octaedro está en contacto con 10 octaedros vecinos, dos compartiendo las caras de los pares de oxígeno y ocho compartiendo las esquinas de los átomos de oxígeno. Tiene seis átomos por celda unitaria y todos los átomos de los mismos elementos son equivalentes por simetrías en las esquinas de un octaedro distorsionado. Las celdas primitivas y sus posiciones simuladas se muestran en la **Figura 1** (Pacheco, D. 2010).

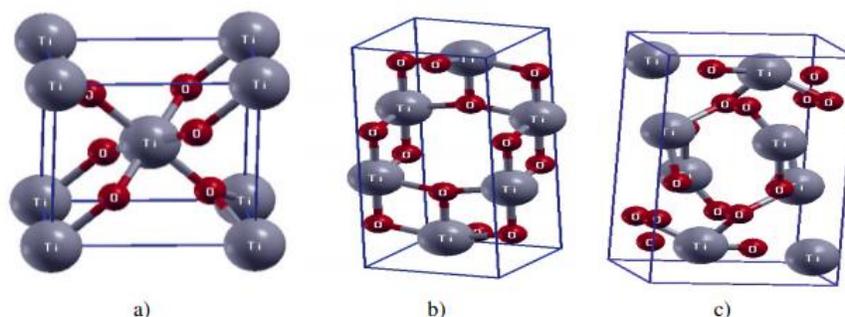


Figura 1. Celdas primitivas de (a) rutilo, (b) anatasa y (c) brookita (celdas tetragonales simple, tetragonal centrada en el cuerpo y ortorrómbico).

2.5 OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA

Un método alternativo que se puede considerar para el tratamiento de aguas residuales puede ser la oxidación electroquímica. La oxidación electroquímica tiene muchas ventajas, como versatilidad, compatibilidad ambiental, eficiencia energética, facilidad de automatización y relación costo / beneficio, que permiten el crecimiento continuo e importante de la síntesis orgánica selectiva y la degradación de contaminantes orgánicos. En este último caso, el objetivo principal es oxidar completamente la materia orgánica a dióxido de carbono o convertir compuestos tóxicos en compuestos biocompatibles. La eficiencia del proceso de tratamiento del agua depende de diferentes factores y variables, que pueden incluirse en condiciones experimentales, métodos analíticos y condiciones de operación. Entre las variables de control, los siguientes factores tienen impacto en el proceso: el electrolito portador, el pH del medio, la temperatura, la concentración de compuestos orgánicos y el tipo de material anódico donde ocurre la reacción de oxidación. Dentro de los métodos analíticos pueden considerarse las técnicas que deberán ser empleadas para la identificación de intermedios de reacción; verificación de la eliminación, degradación o conversión de los contaminantes orgánicos; aplicación de las condiciones de corriente; caracterización de los materiales anódicos, etc. En este caso, el material del electrodo es obviamente un parámetro importante para optimizar dichos procesos. El estudio del mecanismo de reacción demostró la importancia del material del ánodo y su influencia en el producto final de la reacción. Para obtener los mejores resultados en la eliminación electroquímica de compuestos orgánicos (Martínez-Huitl, C. A., et al., 2006).

Las nanoestructuras de capas de óxido formadas en estos materiales tienen propiedades específicas funcionales, las cuales pueden ser explotadas en óptica, electrónica, fotoquímica o biología. Por ejemplo, el TiO_2 es un prometedor material, debido a sus propiedades para la detección de gas, habilidad de auto-limpieza, foto y termo catálisis, humectabilidad controlable, biocompatibilidad y utilización en celdas solares (Martínez-Huitle, C. A., et al., 2006; Cintron, A. E. G. 2016).

2.6 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA)

Una gran cantidad de estudios recientes sobre el tratamiento de aguas residuales, se centran en la oxidación de los contaminantes orgánicos persistentes disueltos en el agua, compuestos refractarios a su degradación mediante procesos biológicos convencionales. Los métodos basados en la oxidación química o fotoquímica de dichos contaminantes constituyen un grupo de nuevas tecnologías denominadas genéricamente Procesos de Oxidación Avanzada.

Los POA constituyen una tecnología prometedora para la eliminación de productos farmacéuticos y de cuidado personal (PFCP); se recomiendan cuando los contaminantes tienen una alta estabilidad química y/o baja biodegradabilidad. Son métodos capaces de mineralizar productos químicos orgánicos y transformarlos en CO_2 , H_2O y sales inorgánicas e incluso inactivar bacterias. El nivel de mineralización generalmente se expresa mediante la disminución de la cantidad de Carbono Orgánico Total (COT). Una mineralización completa implica un 100% de eliminación de COT.

Estas tecnologías se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias con un elevado poder oxidante como el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$). Este radical puede ser generado por varios medios y es altamente efectivo para la oxidación de materia orgánica, en especial aquella que no es biodegradable. La generación de $\text{HO}\cdot$ es comúnmente acelerada por la utilización de reactivos químicos como ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), dióxido de titanio (TiO_2) y radiación UV. Entre los tratamientos de oxidación avanzada, destaca la fotocatalisis heterogénea utilizando luz UV combinada con dióxido de titanio como catalizador. Esta técnica se distingue por su potencial de aplicación y las ventajas económicas que posee, debido a que los catalizadores utilizados pueden ser reutilizados, eliminando la continua utilización de reactivos y la formación de lodos. El principio se basa en el uso de un semiconductor, que al estar iluminado con fotones cuya energía es igual o superior a la distancia entre la banda de valencia (bV) y la 12 banda de conducción (bC), ocurre una absorción de fotones y una serie de reacciones que conlleva la formación de los radicales $\text{HO}\cdot$ (Huerta, C. 2015).

El TiO_2 es el semiconductor más utilizado en reacciones fotocatalíticas debido a su inercia biológica y química, su bajo costo y su no toxicidad. El TiO_2 se puede excitar con energía equivalente a la transición de energía en presencia de luz, de modo que los electrones en la banda de valencia migren a la banda de conducción, dejando huecos correspondientes en la banda de valencia y generando los llamados pares de electrón-hueco poco tóxicos que no se oxidan fácilmente, como iones o haluros metálicos (Cintrón, A. E. G. 2016). Para la aplicación de fotocátalisis, el óxido de titanio es uno de los materiales semiconductores que más se ha estudiados, tiene un único conjunto de características que incluyen estabilidad química, no toxicidad, bajo costo y transparencia a la luz visible. Esto permite que los materiales a base de óxido de titanio tengan una posición superior como fotocatalizadores. Además, con el desarrollo del método de preparación de nanomateriales, nano se puede obtener TiO_2 con diversas morfologías y promover sus aplicaciones (Nevárez-Martínez, M. C., et al., 2017).

El TiO_2 muestra muchas ventajas para la degradación de contaminantes. Una ventaja es su bajo costo, solo los fotocatalizadores de TiO_2 y la luz UV están involucrados en el proceso de degradación de los contaminantes. Otra ventaja es la no toxicidad. Esto hace que los fotocatalizadores de TiO_2 sean muy amigables con el medio ambiente y atractivos en la purificación de agua. Para la purificación del agua, los fotocatalizadores de TiO_2 pueden eliminar los contaminantes orgánicos e inorgánicos del agua contaminada. La desinfección del agua por fotocatalizadores de TiO_2 también está disponible para producir agua potable, esto es muy útil para mejorar la salud pública. Además de la purificación del agua, la purificación del aire es también una de las aplicaciones más importantes de TiO_2 (Nevárez-Martínez, M. C., et al., 2017; r Xue Chaoru. 2014).

Los POAs se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, en función de la utilización o no de radiaciones luminosas en el proceso. En la **Tabla 1** se indican algunos de los más utilizados actualmente (Tejada, C., Quiñonez, E., et al., 2014)

Tabla 1. POAs más utilizados

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización Ozonización con H ₂ O ₂ /O ₃ . Procesos Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) y relacionados Oxidación electroquímica Radiólisis y tratamiento con haces de electrones Plasma n o térmico Descarga electrohidráulica y ultrasonidos Oxidación en agua sub y supercrítica	Ultravioleta de vacío. UV/H ₂ O ₂ . UV/O ₃ Foto-Fenton y relacionadas Fotocatálisis heterogénea: - Con semiconductores. - Con sensibilizadores orgánicos o complejos de metales de transición.

Ventajas de los POAs, para el tratamiento de aguas residuales, de acuerdo con el (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, CIEMAT) (Tejada, C., Quiñonez, E., et al., 2014)

- Los contaminantes orgánicos son destruidos, no cambian de fase ni se concentran
- Puede alcanzar la mineralización total de los contaminantes orgánicos.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.
- Mejora las características organolépticas de las aguas tratadas

2.6.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGENEA

La fotocatálisis implica la combinación de la fotoquímica con la fotocatálisis, ambos, la luz y el catalizador, son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química. Existe una variedad de semiconductores tales como: Al₂O₃, ZnO, Fe₂O₃ y TiO₂, pero el más usado por sus aplicaciones fotocatalíticas es el TiO₂ (Cruz E.S. 2013); se excitan absorbiendo parte de la radiación UV que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm). Los semiconductores más usuales presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3.5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0.5 a -1.5 V).

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son óxidos metálicos semiconductores de banda ancha, particularmente el TiO₂, económico y estable biológica y químicamente, apto para trabajar en un amplio rango de pH. Es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A) ($\lambda < 387$ nm) (Gimeno Rocafort, S. 2019).

Cuando un semiconductor está en contacto con un electrolito conteniendo un par redox, la transferencia de cargas ocurre a través de la interfase sólido/líquido (heterogénea), como consecuencia de la diferencia de potencial entre las dos fases. Se forma un campo eléctrico en la superficie del semiconductor y las bandas se curvan con la forma del campo eléctrico desde el interior del semiconductor hasta la superficie. Durante la fotoexcitación **Figura 2** cuando un fotón de energía suficiente es absorbido, las bandas curvadas adquieren las condiciones necesarias para la separación de cargas (par e^-/h^+) (Pey Clemente, J. 2008).

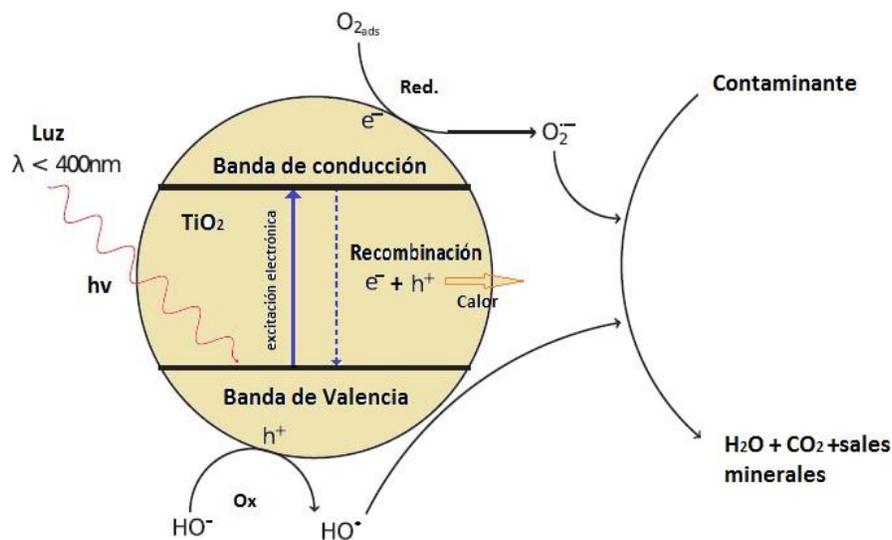


Figura 2. Diagrama del proceso fotocatalítico en la superficie del Dióxido de Titanio.

Como se ha mencionado anteriormente, cuando se han tratado los Procesos de Oxidación Avanzada se cree que el radical OH^\bullet es el principal oxidante, el cual es responsable de la fotodegradación de la mayoría de los compuestos orgánicos estudiados, aunque en el caso del empleo del TiO_2 el proceso de degradación mediante transferencia electromagnética ha sido de mucho interés por los huecos (h^+) producidos en la banda de valencia del semiconductor (Malato, S., Fernández-Ibáñez., et al., 2009)



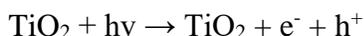
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



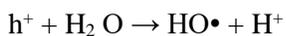
2.6.2 MECANISMO DE REACCIÓN

Reacción 1

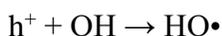


En la superficie del TiO_2 , los huecos reaccionan tanto con H_2O absorbida (reacción 2) como con grupos OH^- (reacción 3) para formar radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) (Malato, S., Fernández-Ibáñez., et al., 2009)

Reacción 2

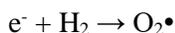


Reacción 3

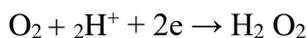


Los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido (reacción 4) y peróxido de hidrógeno (reacción 5).

Reacción 4



Reacción 5



Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilos mediante las siguientes reacciones:

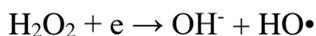
Reacción 6



Reacción 7

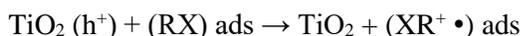


Reacción 8



El radical hidroxilo HO• generado, provoca la completa mineralización de muchas sustancias orgánicas. Dependiendo del equilibrio de adsorción/desorción para un contaminante dado, la oxidación Fotocatalítica de un sustrato orgánico adsorbido podría incidir en la eficiencia de su degradación oxidativa.

Reacción 9



2.7 PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON TiO₂

Influyen cualitativa y cuantitativamente varios parámetros en el POA y resultan determinantes para una eficiencia global de la reacción (Gimeno Rocafort, S. 2019; Martyanov, I. N., et al., 2003).

Características y concentración del catalizador

- Distribución uniforme del tamaño de la partícula
- 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.
- La concentración óptima del catalizador, es cuando todas las partículas se encuentran iluminadas

Temperatura (energía cinética)

- La variación de la temperatura no afecta significativamente la velocidad de las reacciones fotocatalíticas, incluyendo aquellos que son llevados a cabo utilizando radiación solar, este comportamiento es típicos de reacciones que son iniciadas foto químicamente por absorción de un Fotón.
- La temperatura (energía cinética) es inadecuada para activar la superficie del TiO₂, un aumento de la temperatura (>80°C) presenta un incremento en la reacción de recombinación de los portadores de las cargas y desfavorece la adsorción de compuestos orgánicos en la superficie del TiO₂ (Garcés Giraldo, L. F., et al., 2004).
- A una temperatura por debajo de 0°C causa el incremento de la energía de activación aparente, dificultando el paso del electrón a la banda de conducción. Debido a la activación

por medio de fotones, el sistema fotocatalítico no requiere de un calentamiento, la energía de activación real es nula, mientras que la energía de activación aparente es a menudo muy baja (unos cuantos kJ/mol) en un rango de temperatura media (entre 20 y 80°C) (Gaya, U. I., et al., 2008).

pH

El incremento o decremento de pH no afecta notablemente este tratamiento ya que se han obtenido buenos resultados empleando TiO₂ a diferentes rangos de pH, pero también se ha comprobado que éste afecta sobre el tamaño de las partículas, la carga superficial y las posiciones de los máximos y mínimos de las bandas del TiO₂ debido a su carácter anfótero (Malato, S., Fernández-Ibáñez., et al., 2009; Chong, M. N., et al., 2009; Gibson R., Becerril B.E., et al., 2007).

La especiación del TiO₂ en su superficie se modifica debido al comportamiento anfótero de este semiconductor, cualquier variación en el pH de operación afecta al punto isoelectrico de la carga superficial. El punto de carga cero (PZC, por su acrónimo en inglés) es un estado en donde la carga superficial del TiO₂ es cero o neutra (entre un pH de 4.5 a 7.0 dependiendo del catalizador), la interacción entre el fotocatalizador y contaminantes es mínima por la ausencia de fuerzas electrostáticas (Toor, A. P., et al., 2006; Rincon, A. G., et al., 2004). De esta manera a diferente pH afectará la carga superficial del TiO₂ de la siguiente manera:



Efecto del oxígeno

Evita la recombinación del par electrón-hueco y favorece la formación de las especies reactivas de oxígeno, así, el oxígeno molecular actúa como aceptor de electrones generándose el radical superóxido, promotor de más radicales hidroxilos. La presencia de oxígeno es por tanto esencial para que se produzca una oxidación efectiva. El oxígeno es el oxidante más utilizado ya que es el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción, es decir no afecta la adsorción, la reacción de reducción ocurre en un lugar diferente a donde la de oxidación ocurre.

El oxígeno disuelto en el agua aumenta la eficiencia fotocatalítica en parte atribuida a la inhibición de la recombinación del electrón-hueco como ya se ha mencionado anteriormente. Debido a la concentración limitada de O₂ disuelto en una solución acuosa el burbujeo de aire es la forma más

simple de suministrar suficiente cantidad de O₂. La solubilidad de oxígeno es limitada en solución, por lo tanto, la tasa de burbujeo de aire proporcionaría turbulencia y oxígeno disuelto en la solución (Gaya, U. I., et al., 2008).

Concentración inicial del contaminante

La cinética de degradación fotocatalítica de compuestos generalmente siguen la ecuación de Langmuir Hinshelwood [Ec 1.]

$$\text{Ec 1. } \left(\frac{dC}{dt}\right)_{\text{inicial}} = \frac{-kKC}{1+KC}$$

k= constante de reacción

K=constante de adsorción del compuesto

C= concentración inicial

Longitud de onda e intensidad de la luz:

El TiO₂ absorbe longitudes de onda inferiores a 400 nm, que corresponden al espectro ultravioleta. Cualquier radiación de estas características tendrá la capacidad de generar en el semiconductor pares electrón-hueco.

La distancia de penetración de los fotones dentro de la partícula de TiO₂ es más corta cuanto menor es la longitud de onda ya que son absorbidos por las moléculas del semiconductor con más fuerza. Debido a esto, el empleo de longitudes de onda más corta genera 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 estos antes de que se produzca en la superficie de la partícula las reacciones con las especies químicas presentes en el agua. En conclusión, el aprovechamiento de la energía absorbida es mayor cuanto menor es la longitud de onda empleada (Gaya, U. I., et al., 2008; Malato, S., Fernández-Ibáñez., et al., 2009).

Diseño del reactor

Los parámetros derivados del diseño (pH, concentración, tiempo y volumen) y tipo del reactor juegan un importante papel en el resultado final de la reacción. Factores como geometría, óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etcétera, influyen en el rendimiento final del proceso.

2.8 REACTORES FOTOCATALÍTICOS

El diseño de un reactor fotocatalítico va acompañado de un entendimiento vasto sobre la reacción de fotocatalisis: efecto de la fuente de irradiación, cantidad de catalizador, contaminante y sus respectivos modelajes, tasa o velocidad de la reacción y adsorción del contaminante por parte del catalizador. Dependiendo de la eficiencia del sistema los reactores fotocatalíticos pueden ser operados por un modo de pase simple continuo o por modo de lotes discontinuo; en el primero la oxidación completa de los contaminantes es alcanzada con un flujo de agua que va siendo ajustado por el flujo de densidad lumínica fija, el modelo de lotes requiere establecer un volumen de agua para ser tratado con un flujo de densidad lumínica variable (Xu, Y., & Langford, C. H. (2000). El uso de un modelo por lotes es preferido en sistemas en los cuales se tiene mucha incertidumbre en la variabilidad de la fuente de irradiación (ej. luz solar).

Los dos componentes y/o variable que tiene mayor valor jerárquico en el diseño de un reactor foto-catalítico son la fuente de irradiación y el catalizador fotoactivo. La manera en que se obtenga la fuente de irradiación (iluminación artificial o solar) o se presenten el catalizador (inmovilizado o en suspensión) serán factores importantes para la decisión de la configuración que se pretenda diseñar y optimizar. Se debe señalar que la irradiación artificial puede ser generada desde paneles solares y algunos reactores pueden ser usados con TiO_2 suspendido o inmovilizado.

2.9 REACTORES CON FUENTE DE IRRADIACIÓN ARTIFICIAL

En el caso de los reactores fotocatalíticos con una fuente de irradiación artificial la luz puede venir de cualquier zona o posición con respecto al reactor (Ambriz, E., et al., 2014; Alfano, O. M., et al., 2000).

1. Fuente inmersa en la solución o en la parte interna del reactor.
2. Distribuida o dispersa alrededor del reactor.
3. Radiación externa o fuera del reactor.

2.10 CONTAMINANTES EMERGENTES (CE)

Los compuestos orgánicos e inorgánicos se encuentran en aguas residuales procedentes de instalaciones industriales diversas. A diferencia de las aguas residuales domésticas, los efluentes industriales contienen con frecuencia sustancias que no se eliminan por un tratamiento convencional, lo cual puede ser debido a sus concentraciones elevadas, o a su naturaleza química que los hace difíciles de biodegradar. Muchos de los compuestos orgánicos e inorgánicos que se han identificado en aguas residuales industriales son objeto de regulación especial debido a su toxicidad o a sus efectos biológicos a largo plazo. Los residuos de productos farmacéuticos representan un riesgo ambiental debido a su persistencia y distribución en el agua, en el suelo, en el aire y en los alimentos. Su amplio uso hospitalario, veterinario y doméstico aumenta sus descargas y la de sus productos de transformación en el ambiente, y su toxicidad se manifiesta en los componentes vivos de los ecosistemas (Montalván-Estrada, A., et al., 2019).

Para satisfacer la creciente demanda de la población, miles de productos se elaboran diariamente, ocasionando un aumento en las emisiones de contaminantes químicos al ambiente. Entre estos contaminantes se encuentran los emergentes, los cuales pasan inadvertidos debido a su baja concentración. Sin embargo, los contaminantes emergentes están siendo ampliamente detectados en el medio ambiente y se ha determinado que son nocivos a los ecosistemas. La característica de los emergentes es que no necesitan estar constantemente en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus altas tasas de transformación/remoción se pueden compensar por su introducción continua en el ambiente (Fernández A. 2006).

En la última década ha crecido la preocupación por la presencia de contaminantes emergentes en el ambiente y por los efectos adversos que estos podrían ocasionar (Fernández A. 2006). Esto debido a su amplio uso y por sus propiedades fisicoquímicas y toxicológicas. Anteriormente estas sustancias no eran consideradas como contaminantes, pero este criterio cambió cuando a través de técnicas de análisis más avanzadas fueron detectados y por su constante introducción a los ecosistemas, principalmente a los acuáticos (Cruz E.S. 2013; Stasinakis AS., et al., 2011).

La mayoría de estos contaminantes se encuentran en productos que forman parte de la vida cotidiana y son utilizados en diferentes áreas. Por ejemplo, los fármacos tienen una amplia utilidad tanto en humanos como en animales. Entre los llamados contaminantes emergentes también están los productos químicos de limpieza del hogar, cuidado personal, perfumes y cosméticos, productos y subproductos secundarios de la industria, entre otros (Stasinakis AS., et al., 2011; Kolpin DW., et al., 2002). Se sabe que estos contaminantes son introducidos al ambiente a través



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



de escorrentías y descargas de aguas residuales municipales (Barceló D., López M.J. 2007), los efluentes hospitalarios (Stasinakis AS., et al 2011) y las actividades ganaderas (Moffat AC., et al., 2004) entre otros. Estas escorrentías y efluentes llegan a los ríos y posteriormente a los océanos, siendo ésta la principal vía de distribución en todos los compartimentos acuáticos. Como consecuencia, se les pueden hallar en distintos cuerpos de agua en concentraciones que van desde nano gramos hasta microgramos por litro, aún en aguas tratadas (Shore LS, Shemesh M 2003).

El Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) es un organismo público descentralizado que se aboca a enfrentar los retos nacionales y regionales asociados con el manejo del agua y a perfilar nuevos enfoques en materia de investigación y desarrollo tecnológicos para proteger el recurso y asignarlo de manera eficiente y equitativa entre los distintos usuarios (Montalván-Estrada, et al., 2019), donde se han realizado estudios de 15 productos farmacéuticos (PFs) en aguas del río Yautepec Morelos y Cuautla Morelos. Los resultados obtenidos en el efluente de la PTAR se detectaron los fármacos atenolol (6.75-9.10 ng/ mL), sulfametoxazol (87-136 ng/mL), propranolol (2.85- 6.25 ng/mL), naproxeno (1.45-1.86 ng/mL). En el caso del río, los fármacos encontrados en mayores concentraciones fueron metoprolol (0.6-7.2 ng/mL), sulfametoxazol (3-204.5 ng/mL) en agua de río de Yautepec, Morelos. En agua de río de Cuautla no se detectó la presencia de ningún fármaco (Barceló D., et al.,2007).

2.11 COMPOSICIÓN DEL AGUA RESIDUAL, CONTAMINANTES

El agua residual puede ser caracterizada por sus principales contaminantes. En la **Tabla 2** se indican algunos tipos de contaminantes y los efectos negativos que pueden provocar en los sistemas donde se descargan (R. Rosal., et al., 2010).



Tabla 2. Principales contaminantes en aguas residuales municipales, su origen y relevancia (Cruz González, N. D. L. 2013).

Contaminante	Importancia	Origen
Sólidos sedimentables	Pueden generar depósitos de sedimentos o condiciones anaerobias en los sistemas de alcantarillado, instalaciones de tratamiento o en entornos acuáticos	Doméstico, escorrentías
Materia orgánica (DBO); Nitrógeno-Kjeldahl	Consume oxígeno y puede distorsionar el equilibrio en aguas superficiales; cuando el oxígeno se agota, aparecen condiciones anaeróbicas, malos olores, mueren los peces, y se produce desajuste ecológico	Doméstico, industrial
Microorganismos patógenos	Riesgos severos para la salud de las poblaciones a través de enfermedades transportadas a través del agua como el cólera	Doméstico
Nutrientes (N y P)	Excesivas cantidades de nitrógeno y fósforo en aguas superficiales provocan el crecimiento desmesurado de algas (eutrofización). La muerte de estas algas además contribuye al aumento de materia orgánica	Doméstico, rural, escorrentías, industrial
Micro-contaminantes (metales pesados y compuestos orgánicos)	Los compuestos orgánicos no biodegradables pueden ser tóxicos, carcinógenos o mutágenos a muy bajas concentraciones (para plantas, animales o personas). Algunos pueden bioacumularse en las cadenas tróficas (cromo VI, cadmio, plomo, pesticidas, herbicidas)	Industrial, rural, escorrentías (pesticidas)
Sólidos totales disueltos (sales)	A altos niveles pueden ser restringidas las aguas para uso en agricultura, irrigación o acuicultura.	Industrial (intrusiones de agua salada)

2.12 FÁRMACOS

Los fármacos son productos químicos naturales o sintéticos que se encuentran en medicamentos, con prescripción humana o veterinaria. Estos compuestos se caracterizan por tener ingredientes activos con efectos farmacológicos que aportan beneficios significativos. En las últimas décadas, se han detectado trazas de fármacos, a niveles de nano a microgramos por litro, en el ciclo del agua, tanto en aguas superficiales, residuales o subterráneas como en aguas potables, en éstas en menor cantidad. Los avances en las tecnologías analíticas han sido una pieza clave en la capacidad

de detección. Su presencia en aguas potables, incluso a bajas concentraciones, ha despertado cierta preocupación en los distintos organismos e instituciones oficiales, como pueden ser los reguladores y suministradores de aguas potables, gobiernos, y también en la ciudadanía en general (Mejias Sánchez, Y., et al., 2009).

Los fármacos encontrados en las aguas residuales provienen de hospitales, de industrias farmacéuticas y de aguas domésticas, por las excreciones humanas, ya que son sólo parcialmente metabolizados por el cuerpo humano, además de que algunos fármacos sin usar son directamente evacuados a los desagües (Pacheco, D., et al., 20147). La particularidad de estos compuestos reside en que las PTARs convencionales no son capaces de eliminarlos completamente, siendo descargados entonces en aguas superficiales y mares, donde pueden causar diversos impactos debido a su potencial biológico contra flora, fauna y personas (R. Rosal, A., et al., 2010). Numerosos estudios han confirmado que la presencia de estos fármacos en aguas potables proviene mayoritariamente de las aguas residuales municipales **Figura 3**.

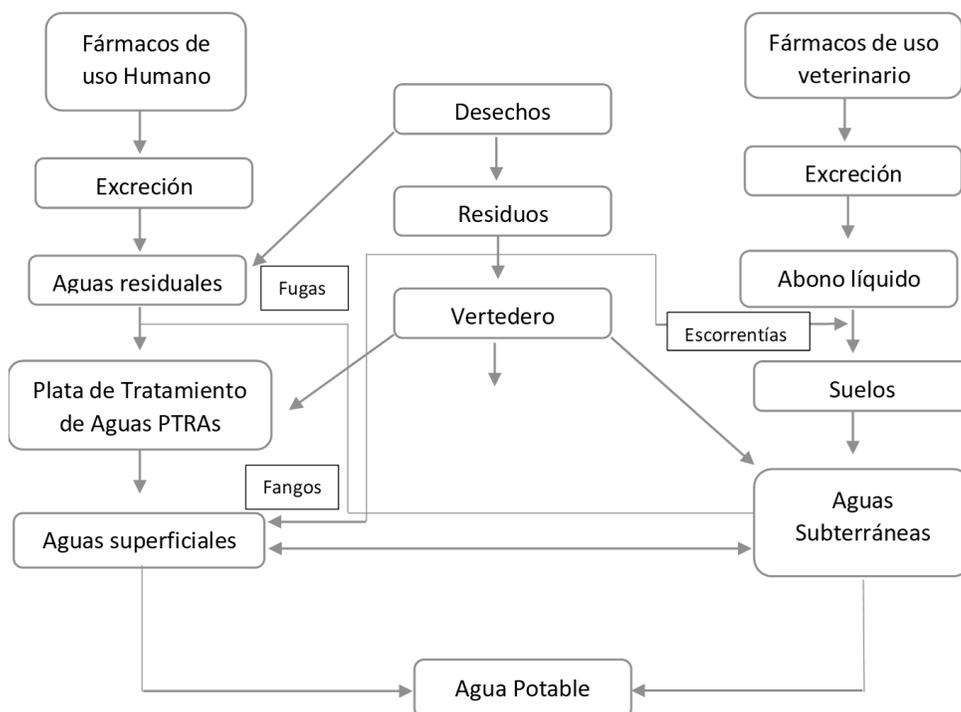


Figura 3. Destino y transporte de fármacos en el medio (Cruz González, N. D. L. 2013).

La **Tabla 3** clasifica, según la actividad terapéutica, los grupos de fármacos que son más comúnmente encontrados en el medio ambiente.

Tabla 3. Fármacos más comúnmente encontrados en aguas residuales y sus concentraciones (Cruz González, N. D. L. 2013).

Uso terapéutico	Tipo y nombre del fármaco
Antibióticos	Sulfonamidas: sulfametoxazol (0.02-0.58 µg/L); fluoroquinolonas: ofloxacina (6-52 ng/L), ciprofloxacina (6-60 ng/L); bacteriostáticos: trimetoprima (0.11-0.7 µg/L) Penicilina-grupo: penicilina G (<0.025µg/L)
Analgésicos/Antipiréticos	Acetaminofeno (10-23.33 µg/L) Diclorofenaco (0.01-510 µg/L) naproxeno (0.5-7.84 µg/L), ibuprofeno 0.49-990 µg/L), ketoprofeno (0.13-3 µg/L) carbamazepina (0.1-1.68 µg/L)
Fármacos cardiovasculares Beta bloqueantes	Propranolol (0.05 ng/L) Atenolol (10-730 ng/L) Metoprolol (10-390 ng/L)
Tratamientos endocrinos Hormonas esteroideas	17α-etinilestradiol (1 ng/L), estrona, 17β-estradiol, estriol (<10 ng/L)

En los últimos años, los fármacos, han provocado una creciente preocupación, especialmente porque no se han establecido requisitos legales para la descarga en cuerpos de aguas superficiales de estas sustancias ubicuas, persistentes y biológicamente activas (Cruz González, N. D. L. 2013). Los fármacos pueden conservar su estructura química el tiempo suficiente para existir en el cuerpo humano, por lo que después de la administración al organismo, las sustancias activas de los fármacos se metabolizan en cierta medida y en la mayoría de los casos llegan a liberarse al medio ambiente en su forma original, a través de las excretas.

Las sustancias activas no metabolizadas se excretan, en gran parte en la orina (generalmente 55–80% del total, con pocas excepciones) y parcialmente en las heces, como sustancias inalteradas, como una mezcla de metabolitos, entrando así el ciclo del agua (Luo Y., et al., 2014). Las tasas de

excreción humana de algunos contaminantes farmacéuticos comunes en el medio ambiente acuático se presentan en la **Tabla 4**. Los productos farmacéuticos se pueden dividir en varios grupos según el objetivo pretendido; las principales categorías para consumo humano.

Tabla 4. Tasas de excreción humana de algunos fármacos (Pal, A., et al., 2010)

Tasa de excreción	Tipo de fármaco
Baja ($\leq 5\%$)	Aspirina (ácido acetilsalicílico), carbazepina, gemfibrozil e ibuprofeno.
Moderadamente baja (6-39%)	Diclofenaco, metropolol, primidone y sulfametoxazol.
Relativamente alta (40%-69%)	Benzafibrato, norfloxacin y trimetropim.
Alta ($\geq 70\%$)	Amoxicilina, ciprofloxacino y tetraciclina.

2.13 EFECTOS DE FÁRMACOS EN EL MEDIO AMBIENTE

La preocupación ecológica se deriva del hecho de que se sabe que los Contaminantes Orgánicos Emergentes (COE) tienen efectos biológicos, pero solo se ha desarrollado información limitada para evaluar cuantitativamente los posibles impactos ecotoxicológicos. Un enfoque ha sido aplicar varias pruebas de toxicidad utilizando invertebrados de agua dulce, peces, algas, mejillones y también células embrionarias humanas. Muchos de los compuestos que se encuentran con frecuencia también tienen efectos ecotoxicológicos probados. Las hormonas sexuales, incluidos los estrógenos y los andrógenos, generalmente se consideran de mayor preocupación potencial, seguidas de medicamentos cardiovasculares, antibióticos y antineoplásicos o medicamentos utilizados para curar el crecimiento anormal de tejidos llamados neoplasias (Almanza, E. F., et al., 2019).

2.14 FÁRMACOS SELECCIONADOS

La selección de los fármacos en este estudio se realizó considerando su consumo humano alto consumo humano a nivel mundial y por encontrarse en los efluentes de Plantas Tratadoras de Aguas Residuales (PTARs) aparte de que se contaba con la técnica analítica para su determinación.

2.14.1 CARBAMAZEPINA

La carbamazepina fue descubierta por el Químico Walter Schindler de J.R. Geigy AG (en la actualidad parte de Novartis) en Basilea, Suiza, en 1953. Schindler logró sintetizar la Droga en 1960 antes de que sus Efectos antiepilépticos fuesen descubiertos.

Se comercializó inicialmente para tratar la Neuralgia del trigémino en 1962 y se comenzó a usar como antiepiléptico en el Reino Unido en el año 1965, y fue tan sólo en 1972 que fue aprobado para esta indicación en los Estados Unidos. Se considera la segunda generación de Agentes anticonvulsivantes, después de Fenobarbital.

La carbamazepina, un fármaco anticonvulsivante, es efectiva para aliviar el dolor que causa el daño a los nervios, ya sea por lesión o enfermedad. Los anticonvulsivantes son un grupo de fármacos frecuentemente usados para tratar "ataques" o epilepsia, pero que también son efectivos para tratar el dolor.

La fórmula molecular de la CBZ (Tegretol) es $C_{15}H_{12}N_2O$, su estructura molecular corresponde a un iminodiabencilo, su nombre químico es 5H- dibenz[b,f]azepina-5-carboxamida, su peso molecular es 236.269 g/mol. Dosis: 600 – 1200 mg/día, en la **Figura 4** se muestra su estructura molecular (Nievas, L. S., et al., 2013).

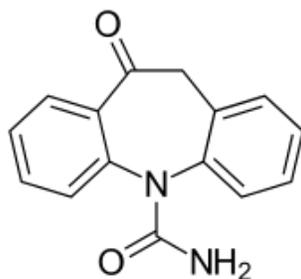


Figura 4. Estructura Molecular de la Carbamazepina.

Mecanismo de acción

No se conoce con exactitud su mecanismo de acción, aunque se sabe que bloquea los canales de sodio dependientes de potencial, interaccionando con su forma inactivada, lo que explica que actúe de forma selectiva sobre aquellas neuronas que sufren descargas epilépticas, en las que se incrementa el número de estos canales inactivados. Como anticonvulsivo, se supone que realiza una depresión del núcleo ventral anterior del tálamo. Como antineurálgico, se cree que actúa sobre el sistema nervioso central, disminuyendo la transmisión sináptica, la cual da lugar a la descarga neuronal. Como anti moníaco, su efecto estará relacionado con la disminución del AMPc, el cual

aumenta con este trastorno.

2.14.2 METOPROLOL

El Metoprolol pertenece a la categoría 1: Fármacos altamente solubles-alto Permeabilidad. Pertenece a un grupo de medicamentos llamados bloqueadores beta. Se utiliza para tratar la presión arterial alta (hipertensión), además se usa para aliviar la angina (dolor de pecho) y prevenir más a personas que han tenido un infarto. La administración oral se absorbe casi por completo, pero debido a su metabolismo de primer paso, su biodisponibilidad es relativamente baja. El fármaco se metaboliza por acción del sistema de mono oxigenasa hepática. Antes de llegar a la sangre. Su vida media es muy corta (de 3 a 4 horas), por lo que deben administrarse dos veces al día para lograr efectos sostenidos. La fórmula molecular es $C_{15}H_{25}NO_3$, su peso molecular es de 267.364 mg/mol y su nombre químico es (*RS*)-1-(isopropylamino)-3-[4-(2-methoxyethyl)phenoxy]propan-2-ol, en la **Figura 5** se muestra su estructura molecular (De Freitas O., et al., 2006).

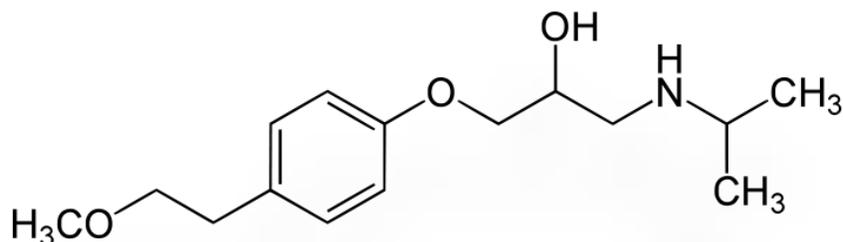


Figura 5. Estructura molecular del Metoprolol.

Mecanismo de acción

Como otros bloqueantes beta-adrenérgicos, el metoprolol compite con los neurotransmisores adrenérgicos como las catecolaminas en los puntos de unión de los receptores del simpático. En el corazón y el músculo vascular el metoprolol bloquea selectivamente los receptores beta-1 lo que ocasiona una reducción de la frecuencia cardíaca, del gasto cardíaco y de la presión arterial, tanto en reposo como durante el ejercicio. En comparación con otros beta-bloqueantes como el atenolol o el betaxolol, el metoprolol reduce la incidencia de una hipotensión ortostática. A pesar de ser muy selectivo, en dosis elevadas el metoprolol también puede bloquear los receptores beta-2 adrenérgicos de los músculos lisos bronquiales, ocasionando un broncoespasmo. Las principales propiedades farmacodinámicas que hacen que el metoprolol sea útil en el tratamiento de la hipertensión son un efecto cronotrópico negativo que reduce la frecuencia cardíaca, un efecto inotrópico negativo que reduce el gasto cardíaco, una reducción de las señales del sistema

nervioso central al simpático y una supresión de la secreción de renina por parte de los riñones. Sin embargo, los beta-bloqueantes con poca actividad sobre el sistema simpático ejercen un efecto negativo sobre los lípidos y sobre la función del ventrículo izquierdo y pueden producir disfunción sexual. La reducción de la demanda de oxígeno (consecuencia de la reducción de la frecuencia cardiaca y del gasto cardiaco) explica la eficacia del metoprolol en la enfermedad coronaria. La administración de metoprolol reduce las necesidades de nitratos y la frecuencia de los ataques en la angina crónica estable, al mismo tiempo que aumenta la tolerancia al ejercicio.

El metoprolol también se utiliza en el tratamiento de los temblores hereditarios o familiares. El bloqueo de los receptores beta controla los movimientos involuntarios rítmicos y oscilantes de los temblores, siendo reducida la amplitud de estos, aunque no la frecuencia (Almanza, E. F., et al., 2019; De Freitas O, Lenz O., et al., 2006).

2.15 MÉTODOS EXPERIMENTALES

Los tratamientos a los que se deben someter los efluentes tienen que garantizar la remoción del compuesto orgánico en el grado requerido por la legislación que regula el vertido del efluente o para garantizar las condiciones mínimas del proceso en el caso de reutilización o recirculación de la corriente para uso interno. El nivel máximo admisible de contaminante puede conseguirse mediante la utilización de diversas técnicas tanto destructivas como no destructivas (Shore LS, Shemesh M, 2003).

Tabla 5. Métodos de eliminación de compuestos orgánicos en aguas residuales

Métodos no destructivos
Adsorción (carbón activo y otros adsorbentes)
Desorción (Stripping)
Extracción en fase líquida con disolventes
Tecnología de membranas (Ultrafiltración, nanofiltración)
Métodos destructivos
Tratamiento biológico (aerobio y anaerobio)
Oxidación química
Incineración
Oxidación húmeda catalítica y no catalítica
Oxidación húmeda supercrítica
Procesos de Oxidación Avanzada

2.15.1 ADSORCIÓN

Es un proceso de concentración y separación de uno o más componentes de un sistema sobre una superficie sólida o líquida. Se emplea fundamentalmente para retener contaminantes de naturaleza orgánica presentes en concentraciones bajas, lo que dificulta su eliminación por otros procedimientos (Ruthven, D. M. 2001).

La adsorción se describe generalmente por una isoterma. Las isotermas de adsorción indican como las moléculas adsorbidas se distribuyen entre la fase líquida y la sólida cuando el proceso de adsorción alcanza un estado de equilibrio, representando la relación entre la cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente y la presión o concentración de equilibrio.

Los adsorbentes-fotocatalizadores son materiales bifuncionales que se han desarrollado rápidamente en los últimos años. Estos involucran procesos fotocatalíticos y de adsorción con gran potencial para los procesos de descontaminación (Cheng, Z. L. 2016).

Cuando el TiO_2 y un adsorbente coexisten en un mismo material, las propiedades individuales de los compuestos se combinan y producen un efecto sinérgico. La elección adecuada del soporte puede inducir modificaciones en el espectro de absorción UV del semiconductor, además de evitarse el problema de recuperación del TiO_2 después de su aplicación en sistemas acuosos (Jansson, I., et al., 2015; Yasumori, A., et al., 2015)

El tratamiento de CE con tecnologías combinadas como la adsorción-fotocatálisis, depende de las propiedades del adsorbente y el semiconductor. El dióxido de titanio nanoestructurado ha mostrado resultados alentadores para el desarrollo de fotocatalizadores (Wu, G., et al., 2008; Hong, X., et al., 2005).

2.15.2 FOTÓLISIS

La fotólisis implica la interacción de la luz artificial o natural con la molécula en estudio y la inducción de reacciones fotoquímicas que pueden conducir a su degradación directa y/o a productos intermedios, cuya posterior descomposición eventualmente produce productos minerales finales. El tratamiento UV (y en particular la irradiación UV-C) es el que más se ha empleado. La eficiencia de la fotólisis directa suele aumentarse cuando la irradiación se combina con H_2O_2 (conocida como fotólisis indirecta), un oxidante fuerte cuya disociación fotolítica produce radicales hidroxilos, facilitando así el proceso de degradación. La eficacia de la degradación fotolítica depende de varios factores tales como: el espectro de absorbancia del producto farmacéutico, el rendimiento cuántico de la fotólisis, la concentración de H_2O_2 empleado y la matriz de agua.

La fotólisis directa en aguas naturales involucra la transformación de un compuesto químico como resultado de la absorción de un fotón solar. Así, la fotólisis directa puede ser una importante vía de disipación para aquellos contaminantes químicos que presenten absorción Uv-Vis por encima de longitudes de onda de 290 nm.

La transformación directa de químicos en aguas naturales es un proceso complejo que depende de un gran número de factores como: estructura química y espectro de absorción del químico, rendimiento cuántico de la reacción fotoquímica en cuestión, la radiación fotónica solar a la cual se expone el producto químico, dependiente de muchos factores, incluyendo la latitud, el periodo estacional, y las propiedades físicas y químicas de la matriz acuosa.

Para que una transformación tenga lugar por fotólisis directa, la molécula debe absorber fotones. Las moléculas orgánicas absorben distintas longitudes de onda dependiendo de sus características de absorción (posición del máximo de absorción, λ máx, y magnitud del coeficiente de absorptividad molar correspondiente, ϵ), características que pueden cambiar con el pH si se encuentran en disolución acuosa (Estrada A.E., et al., 2013). La energía absorbida debe ser suficiente para causar la transformación a través roturas de enlaces, reordenamiento, reducción u oxidación.

2.15.3 FOTOCATÁLISIS

Para la aplicación de fotocatalisis, el óxido de titanio es uno de los materiales semiconductores que más se ha estudiados, tiene un único conjunto de características que incluyen estabilidad química, no toxicidad, bajo costo y transparencia a la luz visible. Esto permite que los materiales a base de óxido de titanio tengan una posición superior como fotocatalizadores. Además, con el desarrollo del método de preparación de nanomateriales, nano se puede obtener TiO_2 con diversas morfologías y promover sus aplicaciones (Stuart M., Lapwortha D., et al., 2012).

TiO_2 muestra muchas ventajas para la degradación de contaminantes. Una ventaja es su bajo costo, solo los fotocatalizadores de TiO_2 y la luz UV están involucrados en el proceso de degradación de los contaminantes. Otra ventaja es la no toxicidad. Esto hace que los fotocatalizadores de TiO_2 sean muy amigables con el medio ambiente y atractivos en la purificación de agua. Para la purificación del agua, los fotocatalizadores de TiO_2 pueden eliminar los contaminantes orgánicos e inorgánicos del agua contaminada. La desinfección del agua por fotocatalizadores de TiO_2 también está disponible para producir agua potable, esto es muy útil para mejorar la salud pública. Además de la purificación del agua, la purificación del aire es también una de las aplicaciones más importantes de TiO_2 (Shore LS, Shemesh M 2003; Estrada A.E., et al., 2013).

2.16 MÉTODO DE PRUEBA PARA LA TOXICIDAD

La toxicidad es una característica relacionada con el potencial químico de una sustancia, que puede tener efectos nocivos en los organismos vivos. Esto es función de la concentración, composición, características y duración de las sustancias químicas a las que está expuesto el cuerpo. Las pruebas de toxicidad se utilizan para evaluar los efectos adversos de los productos químicos en los organismos vivos en condiciones estandarizadas y reproducibles, de modo que se puedan comparar con otros productos químicos o las especies que se están evaluando. Los efectos tóxicos agudos son aquellos que ocurren rápidamente debido a una exposición a corto plazo y generalmente son graves o fatales. La toxicidad aguda de un compuesto suele estar determinada por la concentración letal media (CL50), que representa la concentración tóxica suficiente para matar el 50% de los organismos de prueba en un corto período de tiempo (96 horas a 14 días). La exposición prolongada o repetida a esta sustancia química causará toxicidad crónica. Puede haber un período de incubación entre la exposición y el impacto, pero esto puede ser fatal (Barceló D., López M.J. 2007).

De acuerdo con la legislación colombiana un método eficaz para evaluar la toxicidad acuática es utilizar pulgas grandes (*Daphnia magna*) y microalgas (*Selenastrum capricornutum* o *Scenedesmus subspicatus*) para evaluar la ecotoxicidad (daño al medio ambiente) Prueba, y debido a que parte de su estructura es similar a la de los mamíferos, la prueba que utiliza la bacteria bioluminiscente *Vibrio fischeri* puede evaluar la toxicidad para la salud humana (Prieto Rodríguez L., et al., 2013; Gallo, S. A. C., et al., 2016)

2.16.1 PRUEBA CON VIBRIO FISHERI

Para el análisis de toxicidad se seleccionó el microorganismo modelo a la bacteria *Vibrio fischeri*, la prueba de toxicidad con dicha bacteria se determina de acuerdo con el siguiente método especificado en la Norma Mexicana NMX-AA-112-SCFI-1995, que se basa en la medición de la bioluminiscencia emitida por *Vibrio fischeri* dentro de los 5 minutos de exposición a la muestra de prueba, para determinar la concentración de efecto EC₅₀ que define la concentración de toxicidad (NMX-AA-112-SCFI-2017).

Vibrio fischeri es una bacteria marina luminosa que puede detectar rápida y sensiblemente varios sustratos tóxicos. Los productos químicos tóxicos pueden interferir con el sistema de transferencia de electrones en la respiración de *Vibrio fischeri* e inhibir su luminiscencia. Este bioensayo puede utilizarse como una alerta temprana de toxicidad porque ciertas estructuras relacionadas con *Vibrio fischeri* son similares a las relacionadas con mamíferos y peces (Weber, C. I. 1991).

La toxicidad es una medida que se utiliza para medir la toxicidad o el grado de toxicidad de ciertos artículos o compuestos. La toxicidad puede referirse al efecto de un compuesto en todo el



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



organismo. Por ejemplo, humanos, bacterias, incluso plantas o subestructuras. La toxicidad experimentada por los organismos después de las pruebas se puede dividir en dos tipos:

Toxicidad aguda: efectos adversos en la piel (fatales o semi fatales) Organismos probados durante la exposición al material Prueba, generalmente unos días.

Toxicidad crónica: los efectos tóxicos a largo plazo pueden ser representadas aproximadamente una décima parte de la vida media de esta especie. Ellos están relacionados Con cambios en el metabolismo, el crecimiento o la viabilidad (Muerte y declive de la capacidad reproductiva) (Pica, Y., et al., 2008).

Para este presente trabajo se realizaron las pruebas de toxicidad mediante la bacteria *Vibrio fischeri* la cual es una bacteria marina luminiscente, heterótrofa gramnegativa. Cuando la cual puede durar hasta dos semanas. Pertenece a la familia *Vibrionaceae* y su característica más típica es la bioluminiscencia. En estas pruebas, se ha utilizado para determinar la toxicidad en agua y suelo durante 40 años. se debe notar que, en particular, esta bacteria es muy sensible a una variedad de sustancias tóxicas.

La reacción de bioluminiscencia bacteriana está ligada al sistema de transporte de electrones en la respiración celular y es indicativa del estado metabólico de la célula, de modo que una disminución de la bioluminiscencia indica la disminución de la respiración celular. Los contaminantes físicos, químicos y biológicos afectan a la respiración celular alterando el porcentaje de síntesis de proteínas y lípidos y modificando por tanto el nivel de emisión de luminiscencia. En presencia de agentes contaminantes, la bioluminiscencia natural de *Vibrio Fischeri* disminuye.

El método Biofix precisamente se basa en la medición de la luminiscencia que pueda emitir la bacteria *Vibrio fischeri* ante la exposición a una sustancia aparentemente de carácter tóxico. A medida que aumentan los niveles de toxicidad encontrados en la muestra problema, la luminiscencia disminuirá proporcionalmente (Daughton C.G., et al., 1999).

CAPÍTULO 3

3. ESTADO DEL ARTE

Una de las principales fuentes de contaminantes emergentes son las aguas residuales que no reciben ningún tratamiento y los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales, las cuales no están diseñadas para remover este tipo de sustancias. Por lo que una alta proporción de estos compuestos y sus metabolitos no sufren ningún cambio y entran al medio acuático, como acuíferos y sistemas marinos provocando efectos adversos en la vida vegetal y animal. Se han descrito y afectaciones de la salud humana. Los contaminantes emergentes son de gran interés científico, ya que sus emisiones en el ambiente pueden aumentar la presencia de bacterias resistentes, además debido a sus propiedades fisicoquímicas (alta solubilidad en agua y poco biodegradable) son capaces de llegar a cualquier medio natural y representar un grave riesgo para el agua de consumo humano. La mayoría de estos contaminantes emergentes también han sido reconocidos como disruptores endocrinos u hormonales, los cuales son un grupo de compuestos químicos clasificados por la EPA como posibles agentes cancerígenos. Estos productos corresponden en la mayoría de los casos a contaminantes que pueden ser candidatos a regulación, sin embargo, se requiere de una amplia investigación sobre sus efectos potenciales en la salud (Daughton C.G., et al., 1999).

Tabla 6. Estado del Arte

Referencia	Título	Resumen
Daughton, C G; Ternes, T A (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? Environmental Health Perspectives, 107 (suppl 6), 907– 938. doi:10.1289/ehp.9 9107s6907	Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change. Environmental Health Perspectives, 107: 907– 938.	Esta revisión tiene como objetivo catalizar un debate en la comunidad científica ambiental para determinar la importancia de los Productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCP) en el medio ambiente y fomentar más esfuerzos de investigación, si se justifica. La intención no es esbozar un enfoque escalonado para una estrategia de investigación, sino más bien resaltar dónde podría ser necesaria más investigación en cada una de las diversas áreas organizadas en torno al "paradigma de riesgo", según lo establecido por el Consejo Nacional de Investigación. Una estrategia paso a paso para determinar si es necesario lanzar un esfuerzo de investigación importante requeriría esfuerzos para establecer la incidencia de la presencia de PPCP en el medio ambiente junto con determinaciones paralelas



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



		<p>de si los efectos entre un amplio espectro de organismos acuáticos pueden ocurrir a concentraciones documentadas de PPCP y si las modificaciones rentables de la operación STW pueden mejorar drásticamente la eficiencia de remoción (Daughton C.G., et al., 1999).</p>
<p>Alfano, O. M., Bahnemann, D., Cassano, A. E., Dillert, R., & Goslich, R. (2000). Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. <i>Catalysis today</i>, 58(2-3), 199-230.</p>	<p>Fotocatálisis en entornos acuáticos mediante luz artificial y solar</p>	<p>Actualmente se dispone de métodos para la evaluación correcta de las verdaderas tasas de absorción de fotones en las geometrías de reactor más comúnmente utilizadas.</p> <p>Es evidente que la evaluación de la luz absorbida en sistemas fotocatalíticos sólidos suspendidos debe tener en cuenta la dispersión.</p> <p>Los procesos fotocatalíticos que emplean iluminación solar y la operación de reactores de lodos han demostrado ser una tecnología viable para el tratamiento de volúmenes pequeños o medianos de aguas residuales. La limitación de volumen se origina principalmente por la necesaria separación del catalizador suspendido después del tratamiento.</p> <p>Los reactores de placa plana son un diseño atractivo porque su eficiencia es al menos igual a otras configuraciones de reactores y su construcción ofrece ventajas económicas.</p> <p>Se necesita mucho trabajo para desarrollar métodos más precisos para modelar la cinética de sistemas de aguas residuales reales e incorporar en ellos tasas de irradiación realistas que dependen en gran medida del tiempo y las condiciones climáticas predominantes.</p> <p>Las tecnologías fotocatalíticas para aplicaciones de agua y aguas residuales, ya sea que utilicen luz artificial o solar, competirán ventajosamente en el mercado, en particular, si se desarrollan catalizadores más eficientes (Alfano, O. M., Bahnemann, D., et al., 2000.).</p>



<p>Xu, Y., & Langford, C. H. (2000). Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 133(1-2), 67-71.</p>	<p>Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 133(1-2), 67-71</p>	<p>El presente estudio para la Degradación Fotocatalítica (PCD) de acetofenona ha demostrado que la tasa inicial calculada en un intervalo de tiempo inicial más largo t dará como resultado un valor más pequeño de la constante de adsorción K. Esto sería referible a algunos informes sobre K donde la velocidad inicial se calculó a partir de los primeros 20 min o del primer 10-20% de pérdida del sustrato. También se ha observado que K es una función de la intensidad de la luz para la irradiación. Definitivamente, las propiedades electrónicas de la superficie de TiO₂ sufrirán cambios dramáticos con la iluminación, alterando también los sitios de adsorción. Por tanto, el K medido bajo irradiación es diferente del K medido en la oscuridad. Sin embargo, parece difícil explicar por qué K cambia inversamente con la intensidad de la luz. Puede estar relacionado con la distribución de los sitios de adsorción que varía con la intensidad de la luz. Se necesita un esfuerzo adicional para examinar esta observación (Xu, Y., et al 200)</p>
<p>Varghese, O. K., Gong, D., Paulose, M., Grimes, C. A., & Dickey, E. C. (2003). Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays. Journal of Materials Research, 18(1), 156-165.</p>	<p>Cristalización y estabilidad estructural a alta temperatura de matrices de nanotubos de Óxido de Titanio</p>	<p>La estabilidad de las matrices de nanotubos de óxido de titanio a temperaturas elevadas se estudió en ambientes secos de oxígeno, así como en ambientes secos y húmedos de argón. Los tubos cristalizaron en la fase anatasa a una temperatura de aproximadamente 280°C independientemente del ambiente. Los cristalitas de anatasa se formaron dentro de las paredes del tubo y se transformaron completamente en rutilo a aproximadamente 620 ° C en ambientes secos y 570 ° C en argón húmedo. No se encontraron cambios perceptibles en las dimensiones de los tubos cuando el tratamiento térmico se realizó en oxígeno. Sin embargo, se observaron variaciones de 10% y 20% en el diámetro interno promedio y el espesor de pared, respectivamente, cuando se recoció en una atmósfera de argón seco a 580 ° C durante 3 h.</p> <p>La contracción de los poros fue aún más pronunciada en ambientes húmedos de argón. En todos los casos, se</p>



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



		encontró que la arquitectura de nanotubos era estable hasta aproximadamente 580 ° C, por encima del cual la oxidación y el crecimiento de granos en el soporte de titanio interrumpieron la matriz de nanotubos subyacente (Varghese, O. K., et al 2003).
Toor, A. P., Verma, A., Jotshi, C. K., Bajpai, P. K., & Singh, V. (2006). Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO ₂ in a shallow pond slurry reactor. <i>Dyes and pigments</i> , 68(1), 53-60.	Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO ₂ in a shallow pond slurry reactor. <i>Dyes and pigments</i> ,	La adsorción y degradación fotocatalítica de diazo Direct Yellow 12 (Chrysophenine G), comúnmente utilizado como tinte de algodón, papel y cuero, se ha investigado en una suspensión acuosa de óxido semiconductor TiO ₂ como fotocatalizador en un reactor de tipo lechada de estanque poco profundo sin concentración bajo luz ultravioleta. La adsorción de tinte en el semiconductor muestra una fuerte dependencia del pH y sigue un modelo de adsorción de Langmuir. Los estudios incluyen experimentos de adsorción de oscuridad en diferentes condiciones de pH y su efecto sobre la tasa inicial de fotodegradación. Se determinó el efecto de la concentración inicial de colorante, carga de catalizador, pH, adición de oxidante sobre la velocidad de reacción y se determinaron las condiciones óptimas para la máxima degradación. Los resultados presentados muestran que un proceso asistido por TiO ₂ en dispersiones acuosas bajo irradiación UV, puede degradar fácilmente Direct Yellow 12, un tinte diazo aniónico. Los estudios de adsorción observan que la adsorción del tinte es un requisito previo para el proceso de degradación. Tanto la adsorción como la fotodegradación son máximas en medio ácido cuando el pH es de 4,5. La cinética de fotodegradación sigue el modelo de Langmuire Hinshelwood y también depende de la concentración de TiO ₂ , el pH, la intensidad de la luz ultravioleta, la relación A / V y la concentración de peróxido de hidrógeno. Se ha estudiado el efecto de estos parámetros operativos sobre la tasa inicial de degradación y se han determinado las condiciones óptimas para una degradación eficaz en un reactor de lechada de estanque poco profundo. La única restricción es que el estanque debe ser poco profundo, ya que se observa que cuanto mayor sea la relación



		entre la apertura y el volumen, serán las tasas de degradación. Este proceso tiene potencial para ser utilizado como tratamiento fotocatalítico biológico integrado de colorantes biorrecalcitrantes presentes en el efluente de diversas industrias. Este tipo de reactores de estanque solar también es adecuado para industrias que generan gran cantidad de efluentes por día ya que es simple de diseñar (Toor, A. P., et al., 2006).
Umar Ibrahim Gaya; Abdul Halim Abdullah (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems.	Degradación fotocatalítica heterogénea de contaminantes orgánicos sobre el dióxido de titanio: una revisión de los fundamentos, el progreso y los problemas	El presente documento de revisión busca ofrecer una descripción general de la tendencia dramática en el uso del fotocatalizador de TiO ₂ para la remediación y descontaminación de aguas residuales, informar el trabajo reciente realizado, logros importantes y problemas. La degradación fotocatalítica heterogénea utilizando fotocatalizador de TiO ₂ sigue siendo una alternativa viable para la degradación de contaminantes orgánicos tanto en el aire como en el agua. Al menos esta tecnología prometedora resuelve el problema de transformar contaminantes orgánicos recalcitrantes en sustancias no persistentes. A pesar de su moderada área específica de 50 m ² / g, Degussa P-25 sigue siendo un fotocatalizador muy eficaz. Aún es necesario desarrollar fotocatalisis aeróbica respetuosa con el medio ambiente o métodos que produzcan menos intermedios para permitir el desarrollo preciso de modelos y una aplicación exitosa. Aunque esta revisión no es exhaustiva en el alcance de la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos, se han abordado aspectos importantes con respecto a los principios fundamentales y la aplicación (Umar Ibrahim Gaya., et al 2008).
Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination	Descontaminación y desinfección de agua por fotocatalisis solar: Resumen y tendencias recientes	En los últimos años, ha habido una enorme cantidad de investigación y desarrollo en el área de la fotocatalisis (heterogénea y homogénea), un proceso incluido en una clase especial de técnicas de oxidación definidas como Procesos Avanzados de Oxidación (AOP), todos caracterizados por la misma sustancia química característica, producción de radicales OH. Este artículo revisa el uso de la luz solar para producir



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



<p>and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. <i>Catalysis today</i>, 147(1), 1-59.</p>		<p>radicales OH mediante el proceso de fotocátalisis de TiO_2 y foto-Fenton. Se describen los sistemas de reacción necesarios para realizar la fotocátalisis solar. El documento también resume la mayor parte de las investigaciones realizadas relacionadas con la degradación fotocatalítica solar de los contaminantes del agua y cómo podría contribuir significativamente al tratamiento de compuestos tóxicos persistentes. Describe cómo mejorar la eficiencia del proceso mediante la integración con el biotratamiento. En esta revisión también se describen en detalle diversos reactores solares para el tratamiento fotocatalítico de aguas basados principalmente en colectores no concentradores construidos durante los últimos años, así como el uso de los procesos fotocatalíticos solares para inactivar microorganismos presentes en el agua, haciendo especial énfasis en sistemas experimentales realizados para optimizar esta técnica de desinfección ((Malato, S., Fernández-Ibáñez., et al., 2009).</p>
<p>Chong, M. N., Lei, S., Jin, B., Saint, C., & Chow, C. W. (2009). Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of Congo Red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. <i>Separation and Purification Technology</i>, 67(3), 355-363.</p>	<p>Optimización de un proceso de fotorreactor anular para la degradación del rojo Congo utilizando un nano-fotocatalizador de caolinita impregnado con titania recién sintetizado</p>	<p>En este estudio, se diseñó y operó un sistema de Reactor Fotocatalítico Anular (APR) para optimizar la degradación fotocatalítica del rojo Congo (CR) utilizando un fotocatalizador de caolinita impregnado con titania (TiO_2 / K) recién sintetizado. Los parámetros de diseño del APR: configuración del reactor, transferencia de masa, mezcla e hidrodinámica fueron discutido. Se estudiaron las influencias de los parámetros de operación: pH, carga crítica de TiO_2 / K, tasa de aireación y concentración inicial de CR en los rendimientos fotocatalíticos en un modo de operación por lotes. Los resultados mostraron que el pH inicial fue el parámetro de operación más crucial que afectó significativamente las reacciones de adsorción y fotocatalíticas en el sistema APR-TiO_2 / K. Se encontró que el punto de carga cero para TiO_2 / K se desplazaba hacia pH 9,5. La degradación completa de 40 ppm de CR se logró en 4 h. Se identificaron posibles intermedios y subproductos durante la degradación de la RC utilizando</p>



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



		<p>la técnica LC / MS. El estudio de reactivación de TiO_2 / K mostró que las partículas de TiO_2 / K son altamente estables y tienen una mejora modesta en la fotoactividad para cada prueba de reciclado hasta al menos cinco ciclos.</p> <p>Los resultados generales revelaron que el sistema APR-TiO_2 / K tiene una aplicación prometedora para el desarrollo de un proceso industrial de tratamiento de aguas y aguas residuales técnicamente factible y rentable (Chong, M. N., et al., 2009).</p>
Dougherty J, Swarzenski P, Dinicola R, Reinhard M, 2010. Liberty Bay, Puget Sound, Washington. J Environ Qual. 39:1173-80.	Aparición de herbicidas y productos farmacéuticos y de cuidado personal en aguas superficiales y subterráneas	Los contaminantes orgánicos, como los productos farmacéuticos y de cuidado personal, representan un riesgo para la calidad del agua y la salud de los ecosistemas. Este estudio fue diseñado para determinar si una comunidad costera que carece de fuentes puntuales, como el efluente de una planta de tratamiento de aguas residuales, podría liberar herbicidas y plastificantes a niveles detectables en sus aguas superficiales y subterráneas. La investigación se realizó en Liberty Bay, una ensenada dentro de Puget Sound, donde el 70% de la población usa sistemas sépticos. El muestreo incluyó la recolección de aguas subterráneas y superficiales con muestras individuales y el uso de muestreadores integradores de químicos orgánicos polares (Dougherty J., et al., 2010).
Stuart M., Lapwortha D., Emily Cranea E., Hartb A., "Science of the Total Environment, Vol. 416, p. 1-21, 2012.	"Revisión del riesgo de posibles contaminantes emergentes en las aguas subterráneas del Reino Unido",	Actualmente se está detectando una amplia gama de microcontaminantes orgánicos en el medio acuoso de todo el mundo. Estos incluyen nanomateriales, pesticidas, productos farmacéuticos, aditivos y subproductos industriales, productos y fragancias para el cuidado personal, subproductos para el tratamiento del agua, retardantes de llama / fuego y tensioactivos, así como metabolitos y hormonas de cafeína y nicotina. Muchos de los compuestos son moléculas relativamente pequeñas y / o polares que a menudo no pueden eliminarse eficazmente mediante el tratamiento convencional del agua potable que utiliza carbón activado. Muchos de estos compuestos también son tóxicos o se clasifican como disruptores endocrinos. Para evaluar los peligros que presenta dicha



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



		<p>información compuesta sobre el uso, se requiere la persistencia en el suelo y el agua, la lixiviabilidad y un método analítico sólido y adecuadamente sensible. Para muchos plaguicidas se cumplen los requisitos anteriores y se puede realizar una evaluación del riesgo de lixiviación al agua subterránea. Sin embargo, para los metabolitos de los plaguicidas, esta información puede ser escasa y para muchos contaminantes emergentes, los datos sobre el destino y el transporte en el subsuelo pueden faltar por completo con la mayoría de los estudios de persistencia dirigidos al tratamiento del agua. Una conexión clara entre los términos de la fuente de estos contaminantes y los receptores relacionados con el agua subterránea a menudo no está bien definida para anticipar problemas importantes en el agua subterránea (Stuart M., et al., 2012).</p>
<p>Cruz E.S. (2013). Tesis de Maestría El Colegio de la Frontera Sur. México, Chiapas.</p>	<p>Fármacos y disruptores endócrinos en cuerpos de agua superficial impactadas por descargas de aguas residuales de Tapachula Chiapas, México.</p>	<p>Se evaluó y cuantificó la presencia de residuos de fármacos y de compuestos relacionados en cuerpos de agua superficial de la ciudad de Tapachula (Chiapas, México) impactados por la descarga de aguas residuales. Se consideraron siete diferentes moléculas bioactivas: tres antiinflamatorios no esteroideos (AINEs: Naproxeno [NPX], Ketoprofeno [KFN] e Ibuprofeno [IBF]), dos disruptores endócrinos Fenólicos (DECs: Nonilfenol [NP] y Bisfenol A [BPA]), un antibacteriano (Triclosán Metil [TCSM]) y un estimulante del sistema nervioso central (Cafeína [CAF]). Se colectaron muestras de agua de dos ríos principales (Coatán y Texcuyuapan) y de un arroyo urbano (Coatancito), de una laguna costera (Barra San Simón) y del influente y efluente de la planta municipal de tratamiento de aguas residuales. Se realizaron tres muestreos durante la temporada de lluvia (agosto-noviembre) del año 2012. Los analitos de interés fueron extraídos mediante la técnica de extracción en fase sólida (EFS) y los extractos se analizaron por cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM). El cálculo de índices de riesgo ambiental permitió identificar que, debido a los niveles</p>



		de concentración encontrada, el IBF, NP, NPX y BPA son las moléculas que representan el mayor riesgo hacia diferentes organismos acuáticos (algas, crustáceos y peces) (Cruz E.S. 2013).
<p>Prieto-Rodríguez, L., Oller, I., Klamerth, N., Agüera, A., Rodríguez, E. M., & Malato, S. (2013). Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. <i>Water research</i>, 47(4), 1521-1528.</p>	<p>“Aplicación de POA solares y ozonización para la eliminación de microcontaminantes en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales”</p>	<p>Se demostró que tres posibles tratamientos terciarios: fotocátalisis solar suave con TiO₂, Foto-Fenton solar suave y ozonización eran capaces de eliminar los microcontaminantes que se encuentran en los efluentes MWTP reales en un rango de concentración de 40 a 80 mg L⁻¹ sin cambios en la toxicidad aguda del efluente. En consecuencia, se deben realizar pruebas de toxicidad crónica para evaluar realmente los microcontaminantes y los posibles subproductos del efecto a largo plazo en el medio ambiente. La fotocátalisis con TiO₂ es muy ineficiente en términos de tiempo de tratamiento y energía acumulada en comparación con el foto-Fenton solar y la ozonización. Tanto la foto Fenton como la ozonización eliminan sustancialmente los contaminantes y sus productos de degradación, pero la ozonización, debido a que es un proceso de oxidación más suave, tiene una señal de MS más alta al final del tratamiento, según lo revelado por HPLC-QTRAP-MS.</p> <p>Foto-Fenton es económicamente competitivo con la ozonización, cuyo costo de inversión (campo de CPC solar) se compensa con el costo operativo de la ozonización. En este sentido, es importante resaltar el efecto del caudal del diseño del tratamiento sobre los costos de inversión. Si se consideran tasas de flujo de diseño más altas, los costos de inversión de foto-Fenton solar por m³ de agua a tratar disminuirían (los costos de campo de las CPC son menores cuanto mayor es la superficie requerida), pero los costos de ozonización (muy afectados por los costos de operación como el consumo de electricidad) no cambiaría significativamente. El foto-Fenton solar es un potencial tratamiento terciario en MWTP con costes de tratamiento en el rango de < 0,4 V m³ para la eliminación de microcontaminantes y productos de degradación, muy competitivo con procesos más</p>



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



		maduros (Prieto Rodríguez L., et al., 2013).
LI, Yinchang, et al. Controllable preparation, growth mechanism and the properties research of TiO ₂ nanotube arrays. Applied Surface Science, 2014, vol. 297, p. 103-108.	Preparación controlable, mecanismo de crecimiento y las propiedades. investigación de matrices de nanotubos de TiO ₂ .	El nanotubo de Dióxido de Titanio que se preparó con el electrolito orgánico de Etilenglicol que contiene Fluoruro de Amonio y H ₂ O por método de oxidación anódica tiene una morfología ordenada, su longitud es de aproximadamente 2,12 m y el diámetro es de aproximadamente 60-100 nm. El voltaje de oxidación es el factor principal que afecta el tamaño del diámetro interno del nanotubo. Y la longitud de los nanotubos depende principalmente del tiempo de oxidación. La capacidad de fotodegradación de los nanotubos de TiO ₂ es muy fuerte. Su tasa de fotodegradación del azul de metileno puede alcanzar el 92%, que es casi dos veces más que la Titania (LI, Yinchang., et al., 2014).
Byrne, J., Dunlop, P., Hamilton, J., Fernández, P., Polo, I., Kumar, P., Vennard, A. (2015). 20, 5574-5615.	Una revisión de la fotocatalisis heterogénea para la desinfección de agua y superficies.	En la fotocatalisis de semiconductores, las reacciones primarias son reacciones de Oxidación o Reducción electroquímicas que implican la transferencia de huecos y electrones desde el semiconductor foto excitado. Estas reacciones redox, en presencia de agua y oxígeno, pueden resultar en la producción de Especies Reactivas de Oxígeno (ROS), que pueden atacar e inactivar microorganismos. Los ROS incluyen el radical Hidroxilo (HO •), que se ha sugerido que es la principal especie responsable de la inactivación de microorganismos, sin embargo, se ha demostrado que el anión del radical superóxido (O ₂ • -), el radical Hidroperoxilo (HO ₂ •) y el Peróxido de Hidrógeno (H ₂ O ₂) contribuyen al proceso biocida. Los ROS atacan indiscriminadamente y, por lo tanto, es poco probable que surja una resistencia antimicrobiana a la fotocatalisis; sin embargo, un tratamiento fotocatalítico debe ser adecuado para evitar la reparación y el recrecimiento de los organismos objetivo. Alrededor de 750 millones de personas no tienen acceso a una fuente mejorada de bebida y muchas más dependen de fuentes que no son seguras. El desarrollo de una tecnología de desinfección de agua simple pero económica podría ayudar a abordar el riesgo de enfermedades transmitidas por el agua en las regiones



		<p>en desarrollo. La desinfección solar se reconoce como una intervención de tratamiento adecuada en el hogar y se puede aplicar la fotocatalisis para mejorar la eficiencia de la desinfección solar; sin embargo, hay varios desafíos que deben abordarse antes de que la fotocatalisis se pueda implementar de manera económica y eficiente en las regiones en desarrollo (Byrne, J., et al 2015).</p>
<p>Yurddaskal, M., Dikici, T., Yildirim, S., Yurddaskal, M., Toparli, M., & Celik, E. (2015). Fabrication and characterization of nanostructured anatase TiO₂ films prepared by electrochemical anodization and their photocatalytic properties. <i>Journal of Alloys and Compounds</i>, 651, 59-71.</p>	<p>Fabricación y caracterización de películas nanoestructuradas de Anatasa TiO₂ preparadas por anodización electroquímica y sus propiedades fotocatalíticas.</p>	<p>En este estudio, se fabricaron películas nanoestructuradas de Dióxido de Titanio anatasa (TiO₂) mediante anodización electroquímica de titanio primero y luego se recocieron a 500 ° C durante 2 h. Se investigó el efecto de la concentración de electrolito, el tiempo de anodización y la temperatura del electrolito sobre la morfología de la superficie de las películas delgadas de TiO₂ resultantes. Las estructuras de fase, la morfología de la superficie y la composición química se analizaron mediante difracción de rayos X (XRD), microscopio electrónico de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Las pruebas de actividad fotocatalítica de las muestras se evaluaron mediante la degradación de soluciones acuosas de azul de metileno (MB) bajo iluminación con luz UV durante diferentes períodos de tiempo. Los resultados mostraron que la estructura de las películas de TiO₂ nanoestructuradas dependía en gran medida de los parámetros de anodización. Se encontró que había poros a microescala (<10 μm) y poros a nano escala (diámetro en el rango de 40 a 70 nm) en las superficies de titanio anodizado. Este estudio indicó que las estructuras, la morfología de la superficie y el área de la superficie de las películas de TiO₂ de anatasa nanoestructuradas jugaron un papel importante en su desempeño fotocatalítico. Los resultados demostraron claramente que la película de TiO₂ de anatasa nanoestructurada preparada con parámetros de proceso óptimos dio como resultado una mejora de la actividad fotocatalítica (Yurddaskal, M., et al., 2015).</p>



<p>Arteaga, C. C., Toledo, O. D., Vera-Jimenez, A. M., & Nacheva, P. M. (2017). TiO₂ nanotubular films obtained in mixed organic-inorganic electrolyte and their photoelectrochemical and photocatalytic behavior. <i>MRS Advances</i>, 2(49), 2729-2735.</p>	<p>Películas nanotubulares de TiO₂ obtenidas en electrolito orgánico-inorgánico mixto y su comportamiento fotoelectroquímico y fotocatalítico</p>	<p>Se formaron estructuras nanotubulares de TiO₂ sobre láminas de titanio mediante oxidación anódica utilizando un electrolito de etilenglicol-H₂O (97: 3% en volumen) + NH₄F 0,25 M a un voltaje constante de 60V. Las muestras anodizadas se analizaron en un FE-SEM obteniendo los parámetros geométricos de las matrices nanotubulares. El diámetro y la longitud de los nanotubos eran de 112 nm y 65 μm respectivamente, mientras que el grosor de la pared era de 44 nm. La fase cristalina de las películas nanotubulares de TiO₂ (TNTF) se determinó mediante XRD después de un recocido a 500 ° C durante 2 h, lo que dio como resultado picos de alta intensidad de anatasa y picos de baja intensidad de rutilo. Luego, las muestras cristalizadas se caracterizaron desde un punto de vista óptico, fotoelectroquímico y fotocatalítico. Las medidas fotoelectroquímicas se llevaron a cabo en una solución de Na₂SO₄ 0,5 M utilizando una lámpara UV de 8 W a λ = 365 nm, cuyos resultados se registraron con un sesgo 0 durante 10 min en oscuridad e intervalos de iluminación de 1 min cada uno. El rendimiento fotocatalítico del TNTF se exploró con una solución de naranja de metilo de 10 mg / L usando una luz ultravioleta a una longitud de onda de 365 nm. Los cambios en la concentración de la solución de MO se determinaron a partir de la curva de calibración determinada a partir de los espectros de absorción a diferentes concentraciones de MO (de 0,1 mg / L a 20 mg / L). Se observó un rendimiento de eficiencia del 99,8% en el comportamiento fotocatalítico en presencia del TNTF (Arteaga, C. C., et al., 2017).</p>
<p>Bessergenev, V. G., Mateus, M. C., Morgado, I. M., Hantusch, M., & Burkel, E. (2017). Photocatalytic reactor, CVD technology of its</p>	<p>Reactor fotocatalítico, tecnología CVD de su preparación y purificación de agua a partir de fármacos y pesticidas agrícolas.</p>	<p>Se ha desarrollado un reactor fotocatalítico tubular del tipo de inmersión para la depuración de agua de contaminantes orgánicos. Se utilizaron pocos principios importantes en la construcción del reactor, a saber, una distribución de luz simétrica y uniforme con incidencia directa de irradiación UV en la superficie del fotocatalizador, una mezcla altamente activa de agua contaminada como resultado de un flujo de burbujas de aire, que simultáneamente suministro de</p>



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

<p>preparation and water purification from pharmaceutical drugs and agricultural pesticides. Chemical Engineering Journal, 312, 306-316.</p>		<p>oxígeno necesario para una reacción fotocatalítica. El fotocatalizador de película fina altamente activo implementado se preparó mediante la tecnología de deposición química en vapor (CVD) utilizando titanio (isopropóxido) (TTIP) como precursor. El factor $K = \text{Superficie} / \text{Volumen}$ de este reactor es de aproximadamente 255 m⁻¹. Junto con una mezcla efectiva, crea excelentes contactos entre los contaminantes y el fotocatalizador que es muy favorable para la purificación del agua.</p> <p>Se demostró que el uso de varios principios generales en la construcción del reactor fotocatalítico, como la irradiación directa por luz ultravioleta con distribución de luz uniforme radial simétrica; la mezcla altamente activa del agua contaminada que se logró mediante el burbujeo de aire permitiendo mejores contactos de los contaminantes con la superficie del fotocatalizador con un suministro simultáneo de Oxígeno, conduce a una alta eficiencia de la reacción fotocatalítica. La alta área superficial por unidad de volumen del líquido de reacción (factor $K = 255 \text{ m}^{-1}$) de acuerdo con los principios mencionados anteriormente da como resultado la creación de un prototipo efectivo a escala mediana. Además, el diseño del reactor fotocatalítico permite conectar fácilmente los reactores de forma sucesiva o paralela para incrementar el nivel de depuración o aumentar la productividad de la limpieza.</p> <p>La tecnología CVD se utilizó para preparar un fotocatalizador de película fina de anatasa de TiO₂ inmovilizado en la superficie interna de un tubo de cuarzo. Como se mostró en [36], la actividad fotocatalítica de tales películas delgadas de anatasa de TiO es tan alta como la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores en polvo Degussa P25. El recubrimiento obtenido es estable con buena adherencia al vidrio y, después de un uso prolongado durante dos años, se puede limpiar (reciclar) aplicando un simple fundente de agua pura a través del reactor fotocatalítico. También es importante mencionar que</p>
--	--	---



		se utilizó como fuente de luz UV una lámpara UV Philips estándar disponible en el mercado (UV-C TUV 30W / G30TB). Por lo tanto, la configuración actual del reactor fotocatalítico es lo suficientemente eficaz y flexible para aplicaciones a escala industrial para limpiar agua después de un uso agrícola y farmacológico (Bessergenev, V. G., et al., 2017).
Amaro-Soriano, A., Hernández-Aldana, F., & Rivera, A. (2021). Photochemical treatments (UV/H ₂ O ₂ , UV/O ₃ and UV/H ₂ O ₂ /O ₃) and inverse osmosis in wastewater: Systematic review. World Journal of Advanced Research and Reviews, 10(2), 229-240.	Tratamientos fotoquímicos (UV / H ₂ O ₂ , UV / O ₃ y UV / H ₂ O ₂ / O ₃) y ósmosis inversa en aguas residuales: Revisión sistemática	Según el análisis bibliográfico, se identificaron cien artículos, en los que los tratamientos UV / peróxido de hidrógeno / ozono (UV / H ₂ O ₂ / O ₃) y ósmosis inversa se evidencian como los más eficientes para la remoción de contaminantes orgánicos y pocos a la hora de emerger. contaminantes. El uso de tratamientos a nivel mundial revela una tendencia de su uso en países como China y Latinoamérica, demostrando el poco uso y / o desconocimiento de estos tratamientos en las aguas residuales de México. Además de una tendencia a utilizar tecnologías en las primeras etapas de su desarrollo con otros componentes (Amaro-Soriano, A., et al., 2021).

3.1 UTILIZACIÓN DE PELÍCULAS DE TiO₂

La síntesis de nanotubos de TiO₂ ha tenido gran atención en varias áreas como sensor de gases, fotocatalisis, conversión de energía solar, y biomateriales. En particular la fabricación de nanotubos de TiO₂ orientados verticalmente por anodización electroquímica ha tenido una particular atención, de manera de mejorar sus propiedades para alcanzar los requerimientos para su utilización en biomateriales.

3.2 JUSTIFICACIÓN

El agua es un recurso sumamente importante, que cuando se contamina con contaminantes emergentes causa serios problemas para la salud, por lo tanto, hay necesidad de desarrollar investigación sobre la remoción de éstos mediante procesos de oxidación avanzada. La literatura indica que los procesos primarios y secundarios no han sido suficientemente eficaces para remover totalmente los contaminantes emergentes del agua por lo que la aplicación de un proceso terciario (POA) ha sido exitosa en un gran número de contaminantes emergentes mediante fotocátalisis utilizando películas nanotubulares de TiO_2 (USEPA, 2014; Gibson R., Becerril B.E., et al 2007).

Desde que se ha conocido la existencia de las nanoestructuras se han ido descubriendo interesantes propiedades, las cuales han abierto una infinidad de aplicaciones en las que continuamente se logran diferentes procesos, tanto por sus propiedades como aplicaciones. Los nanotubos son similares a pequeñas láminas enrolladas con diámetros nanométricos y la longitud se da en el orden de las micras, los cuales son materiales únicos con propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, térmicas, físicas y químicas (Shore LS, Shemesh M 2003). La combinación de las propiedades de este material hace que sea de gran interés para ser estudiado en varias ramas de la ciencia como la mecánica, odontología, medicina e ingeniería entre otras. El TiO_2 nano estructurado juega un papel importante en la fotocátalisis, pues se puede reproducir fácilmente a bajo costo y tiene buen rendimiento catalítico debido a su gran área superficial específica, además el TiO_2 como desecho no produce efectos secundarios, pues es amigable y bio-inerte para los seres vivos. El buen equilibrio mecánico como, módulo de Young y dureza, proporcionan al material una alta resistencia a la corrosión en soluciones ácidas y básicas y a procesos hidrodinámicos. El dióxido de titanio es uno de los materiales semiconductores más estudiados debido a sus diferentes aplicaciones como dispositivos de sensores de gas, materiales de autolimpieza y celdas solares (Weber, C. I.1991). El mecanismo básico para la formación de nanotubos comienza con la formación de una capa inicial de óxido en la superficie de la aleación, por una diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo, seguido de un ataque químico que genera unas picaduras en la superficie, las cuales se convierten en poros y desplazan la capa de óxido hacia el interior por un fenómeno de disolución selectiva. La morfología y dimensiones de los nanotubos depende de la composición, concentración, pH del electrolito empleado, así como de la microestructura y composición de la aleación del titanio empleado (Berger, S., et al., 2010; Minagar, S., et al., 2012).

3.3 HIPÓTESIS

Es posible remover contaminantes emergentes del tipo de productos farmacéuticos presentes en el agua mediante fotodegradación usando películas con estructura nanotubular de TiO_2 , debido a su alto potencial de oxidación de las especies reactivas de oxígeno generadas en el proceso de fotocatalisis.

3.4 OBJETIVO GENERAL

Determinar la degradación de los compuestos farmacéuticos mediante los métodos experimentales de Adsorción, Fotólisis y Fotocatalisis en solución acuosa usando luz UV y/o películas nanotubulares de TiO_2 , así también como el tiempo de trabajo, mejores condiciones de degradación y la toxicidad al final de la degradación.

3.5 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar películas nanotubulares auto-ordenadas de TiO_2 mediante la técnica de anodización electroquímica utilizando el electrolito: 50% Vol. Glicerol +50% Vol. $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{F}$ [0.27M].
- Evaluar la eficiencia del POA mediante la técnica de fotocatalisis heterogénea para degradar los contaminantes emergentes, realizando mediciones de la concentración con la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS, por sus siglas en inglés).
- Determinar la remoción de los compuestos seleccionados aplicando los métodos experimentales de adsorción, Fotólisis y Fotocatalisis.
- Determinar las mejores condiciones de degradación.
- Determinar la toxicidad del agua sintética a diferentes concentraciones.

CAPÍTULO 4

4. SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE TiO₂ (PARTE EXPERIMENTAL 1)

4.1 METODOLOGÍA

Este capítulo describe los pasos a seguir durante todo el desarrollo experimental. La metodología indica como primer paso la síntesis de los nanotubos de TiO₂ por el método de anodización electroquímica, la cual se llevó a cabo en el Centro de Investigación en Ingenierías y Ciencias Aplicadas de la UAEM, después se puso en marcha del Reactor Fotocatalítico realizando experimentos preliminares con la finalidad encontrar el intervalo de trabajo y evaluar la eficiencia del Proceso de Oxidación Avanzada de los compuestos farmacéuticos, Carbamazepina y Metoprolol.

4.2 MATERIAL Y EQUIPO PARA LA ANODIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

El material y equipo que fue utilizado para la síntesis y la caracterización de las estructuras nanotubulares se indica a continuación:

- Lámina de Ti (99.7% de pureza y 0.25 mm de espesor). Sigma Aldrich.
- Contraelectrodo de Pt.
- Celda de teflón.
- Glicerol anhidro (C₃H₈O₃) pureza 99.9 %, J.T Baker.
- Alcohol metílico (CH₃OH), pureza 99.6 %, Fermont.
- Agua Desionizada (DI).
- Alcohol etílico (CH₃CH₂OH), pureza 99%, J.T Baker.
- Fluoruro de amonio (NH₄F) pureza 99.9 %, Aldrich Chemistry.
- Soporte universal
- Campana de extracción
- Limpiador ultrasónico, BRASON
- Fuente de poder Tektronix PWS 4721
- Mufla, FELISA FE-361.
- Microscopio de alta resolución, FE-SEM Tescan.
- Difractómetro de RAYOS X, Buker AXS D8 ($\lambda_{Co}=1.5406 \text{ \AA}$).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



4.2.1 PREPARACIÓN DE LÁMINAS DE TITANIO

Como primer paso se midieron y cortaron láminas de Ti de tamaño de 7.5 x7.5 cm. Después del corte se lavaron en un baño ultrasónico, dejándolas cubiertas en su totalidad, el lavado se realizó primero con alcohol metílico, después con alcohol etílico y por último con agua desionizada por 10 minutos con cada solvente **Figura 6**. El objetivo es obtener láminas completamente libres de grasa y polvo.



Figura 6. Lavado ultrasónico de láminas de Titanio

4.2.2 PULIDO ESPEJO DE LÁMINAS DE DIÓXIDO DE TITANIO

Durante esta etapa de síntesis, también se reutilizaron laminas nanotubulares de TiO_2 , por lo que cada lamina para poder ser reutilizada, se llevó a cabo un pulido con diferente micraje en las lijas.

- Como primer paso se lavaron las láminas sin pulir, en el baño ultrasónico con agua desionizada.
- Se pulieron con una lija de grano 300 micras, hasta dejar la superficie lo más lisa posible y sin ralladuras
- Nuevamente se lavaron las láminas pulidas, esta vez utilizando metanol y después agua desionizada, en un tiempo de 10 minutos con cada uno.
- Se continúa puliendo con una lija con tamaño de grano de 500 micras, se realiza varias veces y siguiendo siempre la misma dirección para evitar ralladuras profundas.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



- Después, se utilizan tamaños de grano más pequeño, siguiendo con la lija de 800 micras, después de 1000 micras y por último de 2000 micras, se recomienda colocar un poco de agua para facilitar el pulido.

Por último, se realizaron tres lavados ultrasónicos, empezando con metanol, después etanol y por último con agua desionizada, durante un tiempo de 15 minutos para cada lavado. Se secó la placa con aire y se procedió a la síntesis.

4.2.3 MONTAJE DE LA CELDA DE TEFLÓN

En la **Figura 7** se puede observar el montaje de la celda de teflón, constituida por una base y una tapa. Sobre la base se coloca la (A) lámina de Titanio (electrodo de trabajo), y dicha lámina hace contacto con una lámina de cobre colocada en la parte posterior, (B) que se usa como contacto eléctrico. Posteriormente, la tapa se coloca sobre la lámina de Titanio y por último se muestra el montaje final de la celda electroquímica (C).

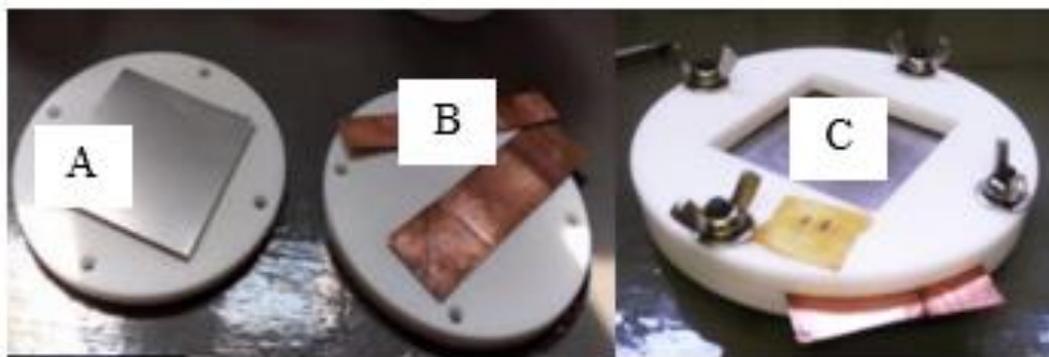


Figura 7. Montaje de la celda de teflón (A) lámina de titanio, (B) la lámina de cobre y (C) la celda electroquímica.

4.2.4 SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE TiO_2

La síntesis de 16 películas nanotubulares de TiO_2 , se realizó mediante oxidación anódica. En la **Figura 8** se esquematiza de forma general el proceso de síntesis de nanotubos de TiO_2 , donde se utilizó la celda de teflón ya armada, con unos (E) conductores, (F) un contraelectrodo conformado por una malla de platino. El electrodo de trabajo (lámina de Ti) se empalmó a una lámina de cobre para hacer contacto y ser conectado al polo positivo de la (D) fuente de poder y el contraelectrodo se conecta al polo negativo (electrodo de Pt). Este arreglo se montó en un (G) soporte universal, a la celda se le agregó el (H) Electrolito glicerol- H_2O +0.27M NH_4F .



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



La mitad de las láminas de Titanio se les realizó un pulido debido a que fueron reutilizadas. Los electrodos se colocaron en una celda de teflón como se explicó anteriormente. El proceso de anodización tuvo una duración de 2.30 horas. Terminado el proceso, las muestras se enjuagaron con agua destilada y se secaron con aire. El voltaje constante de 20 V se aplicó mediante una fuente de poder con capacidad de hasta 100 V.

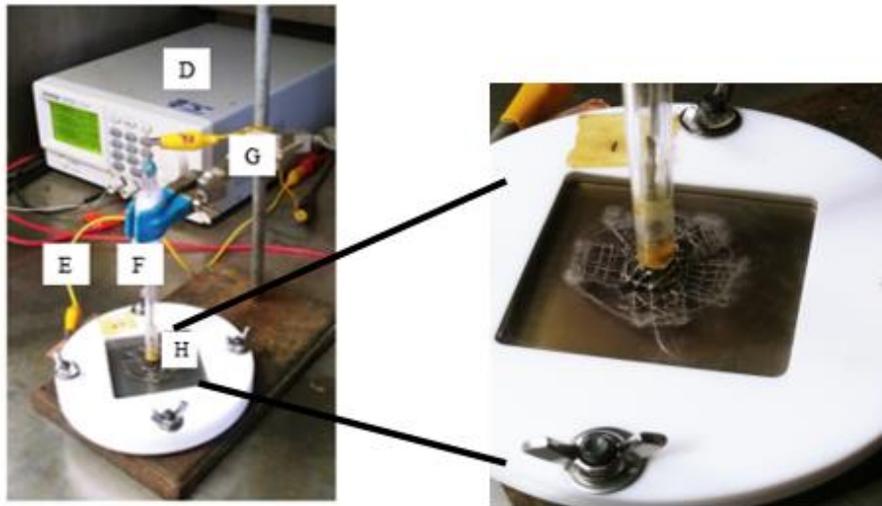


Figura 8. Montaje completo (D) fuente poder, (E) conductores, (F) electrodo de platino, (G) soporte universal y pinzas para sostener el electrodo y (H) Electrolito.

4.1.5 TRATAMIENTO TÉRMICO

Posteriormente se desmontó la celda electroquímica y se lavaron las láminas con agua desionizada y se secaron las láminas para evitar manchas de grasa o algún otro residuo. **Figura 9.**



Figura 9. Secado con aire

Después del proceso de anodización, todas las muestras anodizadas se sometieron a un tratamiento térmico, en una mufla FELISA FE-361, a una temperatura de 550° C durante 2 horas, con el objetivo de cristalizar las muestras desde un estado amorfo. Posteriormente a este proceso, las muestras se dejaron enfriar durante 24 horas hasta que presentaron una temperatura ambiente. **Figura 10.**



Figura 10. Tratamiento Térmico.

Posteriormente al enfriamiento se almacenaron cuidadosamente, para su utilización como fotocatalizadores en la parte experimental 2.

4.2 METODOLOGÍA (PARTE EXPERIMENTAL 2)

La parte experimental 2 se realizó en el laboratorio de Tratamiento de Aguas ubicado en el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), en el cual se desarrolló la parte de pruebas experimentales de fotodegradación usando las películas de TiO_2 como fotocatalizadores.

Las pruebas de degradación de los compuestos farmacéuticos en agua sintética se realizarán en el Reactor Fotocatalítico (RF), operado de manera intermitente con recirculación continua del flujo.

La configuración experimental estará integrada por el (RF) de área útil de $30\text{cm} \times 30\text{cm}$ y de 5 cm altura, de material de acero inoxidable. El contenedor del agua sintética tendrá un volumen de 3 L y contará con un agitador. El oxígeno se suministrará al contenedor con un difusor de oxígeno a diferente velocidad de flujo y se dispersará mediante difusores. Una bomba peristáltica (Máster Flex, modelo 07591-00) se instaló después del contenedor para transportar la solución al reactor. A continuación de la bomba peristáltica se integrará una válvula de paso, mientras que dos válvulas de tres vías se integrarán antes y después del RF. Como se muestra en la Figura 11.

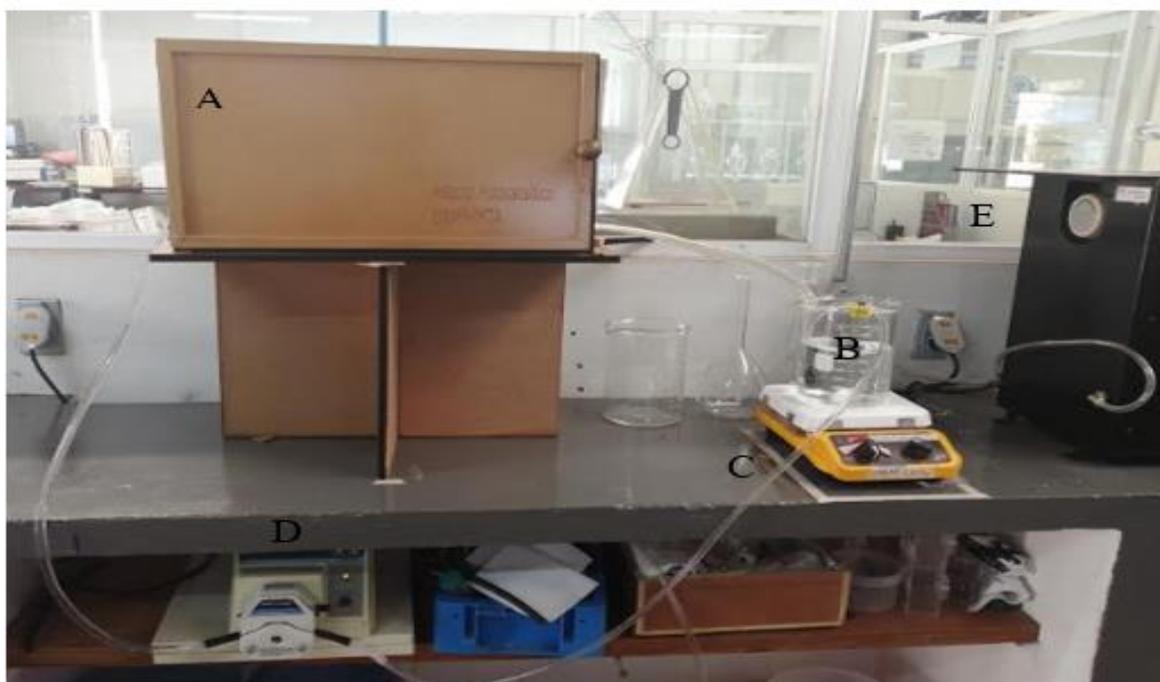


Figura 11. Sistema Experimental. (A) Caja negra, la cual en el interior contiene el Reactor Fotocatalítico (RF), (B) Vaso de precipitados de 3 L para recirculación del agua sintética, (C) Parrilla de agitación, (D) Bomba peristáltica, (E) Concentrador de oxígeno.

En la **Figura 12** podemos apreciar la parte interna de la caja negra, la cual contiene el RF



Figura 12. Reactor fotocatalítico dentro de la caja negra

4.3 LAVADO DE MATERIAL DE LABORATORIO

Para realizar la parte experimental referente a los experimentos de degradación, se inició con el lavado de todo el material de cristal y mangueras para utilizar en los experimentos preliminares y los experimentos fotocatalíticos, siguiendo todo el procedimiento que se indica a continuación.

SOLUCIÓN H₂SO₄ AL 20 %

En un frasco color ámbar de 4 L se colocaron 3 200 ml de agua desionizada y 800 ml de H₂SO₄. El procedimiento consiste en verter suavemente H₂SO₄ en el agua desionizada, cuidando la elevación de la temperatura debido a la reacción exotérmica generada. Para controlar el aumento de temperatura, el frasco con agua desionizada se introduce en un recipiente con agua fría o hielo y se verifica frecuentemente que la temperatura de dicha agua no aumente cuando se realiza el vertido del ácido. Al terminar la preparación de la solución se agita con un magneto por 60 minutos, se verifica continuamente que no exista aumento de temperatura y se guarda el frasco en un lugar fresco y seguro.

LAVADO DE CRISTALERIA

- Lavar y enjuagar el material con agua de la llave caliente y jabón grado de laboratorio.
- Poner 5 ml de la solución de H₂SO₄ al material y llenarlo posteriormente con agua desionizada. Se deja remojar toda la noche y al siguiente día se continúa con el proceso.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



- Después se enjuaga con agua caliente cada material y después con agua desionizada.
- Posteriormente se le agrega metanol al material, se enjuaga y se escurre y se coloca en la estufa a 80 ° C durante 20 minutos
- Finalmente sacar el material y utilizar de inmediato, o taparlo con papel aluminio o Parafilm para evitar que entren partículas extrañas.

LAVADO DE MANGUERAS DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN

Para el lavado de las mangueras se debe realizar por medio de una serie de pasos para no tener interferencias en la concentración de las muestras, los pasos que se siguieron fueron los siguientes,

Figura 13:

- Lavar con 3 litros de agua caliente.
- Lavar con 3 litros de agua caliente y jabón libre de iones.
- Después con 4 litros de agua desionizada.
- Por último, con 250 ml de metanol.

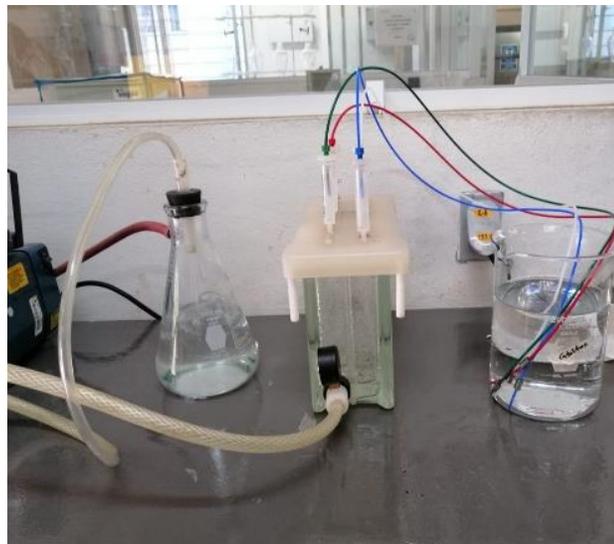


Figura 13. Lavado de mangueras



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



4.5 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES MODELOS

Se realizaron soluciones de Carbamazepina y Metoprolol a diferentes concentraciones, las cuales fueron a 5 µg/L, 8 mg/l, 20 mg/l y 50 mg/l que fueron utilizadas para los experimentos de adsorción, fotólisis y fotocátalisis con oxígeno, ajustando pH 3, 7 y 9.

También se prepararon soluciones a concentraciones de 2.5 µg/L, 0.5 µg/L y 0.1 µg/L. Las cuales fueron utilizadas para inyectar en el CG-EM con el fin de poder determinar la representación gráfica de una señal en función de la concentración de los fármacos.

El peso de cada fármaco se obtuvo de con la **Ec.1**, utilizando metanol como disolvente. La solución fue almacenada en frascos ámbar para evitar reacciones con la luz a 4°C.

Al preparar una solución se utiliza la ecuación de continuidad para determinar la concentración final.

Ec.1

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

SOLUCIÓN A 2.5 µg

Para la preparación de solución madre de 2500 mg/L en un volumen de 100 ml

C_1 = es la concentración inicial

V_1 = Alícuota a tomar

C_2 = Concentración final tras la dilución

V_2 = Volumen final de la solución

Para conocer el peso del fármaco tenemos las siguientes variables

$$C_1 = X$$

$$C_2 = 2.5 \mu g$$

$$V_1 = 0.001 L$$

$$V_2 = 1 L$$

$$C_1 = \frac{C_2V_2}{V_1} = \frac{(2.5 \mu g)(1 L)}{(0.001 L)} = 2500 mg$$

$$C_1 = 2500 \mu g$$

$$C_2 = X$$

$$V_1 = 0.1 L$$

$$V_2 = 1 L$$

$$C_2 = \frac{C_1V_1}{V_2} = \frac{(2500)(0.1 L)}{(1 L)} = 250 mg$$

$$\frac{1 mg - 0.001 g}{250 mg - 0.25 g}$$

Tomar 0.25 g del fármaco y diluir en 100 ml de Metanol, con una agitación de 90 min para obtener una solución homogénea.

Tomar 1 ml de la solución madre y aforar a 1 L por cada experimento.

SOLUCIÓN A 0.5 μg

Para la preparación de solución madre de 500 mg/L en un volumen de 100 ml

C_1 = es la concentración inicial

V_1 = Alícuota a tomar

C_2 = Concentración final tras la dilución

V_2 = Volumen final de la solución

Para conocer el peso del fármaco tenemos las siguientes variables

$$C_1 = X$$

$$C_2 = 0.5 \mu\text{g}$$

$$V_1 = 0.001 L$$

$$V_2 = 1 L$$

$$C_1 = \frac{C_2 V_2}{V_1} = \frac{(0.5 \mu\text{g})(1 L)}{(0.001 L)} = 500 \text{ mg}$$

$$C_1 = 500 \mu\text{g}$$

$$C_2 = X$$

$$V_1 = 0.1 L$$

$$V_2 = 1 L$$

$$C_2 = \frac{C_1 V_1}{V_2} = \frac{(500 \text{ mg})(0.1 L)}{(1 L)} = 50 \text{ mg}$$

$$\frac{1 \text{ mg} - 0.001 \text{ g}}{50 \text{ mg} - 0.05 \text{ g}}$$

Tomar 0.05 g del fármaco y diluir en 100 ml de Metanol, con una agitación de 90 min para obtener una solución homogénea.

Tomar 1 ml de la solución madre y aforar a 1 L por cada experimento.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

SOLUCIÓN A 0.1 µg

Para la preparación de solución madre de 100 mg/L en un volumen de 100 ml

C_1 = es la concentración inicial

V_1 = Alícuota a tomar

C_2 = Concentración final tras la dilución

V_2 = Volumen final de la solución

Para conocer el peso del fármaco tenemos las siguientes variables

$$C_1 = X$$

$$C_2 = 0.1 \mu g$$

$$V_1 = 0.001 L$$

$$V_2 = 1 L$$

$$C_1 = \frac{C_2 V_2}{V_1} = \frac{(0.1 \mu g)(1 L)}{(0.001 L)} = 100 mg$$

$$C_1 = 100 \mu g$$

$$C_2 = X$$

$$V_1 = 0.1 L$$

$$V_2 = 1 L$$

$$C_2 = \frac{C_1 V_1}{V_2} = \frac{(100)(0.1 L)}{(1 L)} = 10 mg$$

$$\begin{aligned} 1 mg &- 0.001 g \\ 10 mg &- 0.01 g \end{aligned}$$

Tomar 0.01 g del fármaco y diluir en 100 ml de Metanol, con una agitación de 90 min para obtener una solución homogénea.

Tomar 1 ml de la solución madre y aforar a 1 L por cada experimento.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



SOLUCIÓN A 5 μg

Preparación de solución madre

C_1 = es la concentración inicial

V_1 = Alícuota a tomar

C_2 = Concentración final tras la dilución

V_2 = Volumen final de la solución

Para conocer el peso del fármaco tenemos las siguientes variables

$$C_1 = X$$

$$C_2 = 5 \mu\text{g}$$

$$V_1 = 0.002 \text{ L}$$

$$V_2 = 0.25 \text{ L}$$

$$C_1 = \frac{C_2 V_2}{V_1} = \frac{(0.005 \text{ mg})(0.25 \text{ L})}{(0.002 \text{ L})} = 0.625 \text{ mg} \quad \begin{matrix} 1 \text{ mg} - 0.001 \text{ g} \\ 0.625 \text{ mg} - 0.000625 \text{ g} \end{matrix}$$

Tomar 0.000625 g del fármaco y diluir en 250 ml de Metanol con una agitación de 90 min para obtener una solución homogénea.

SOLUCIÓN A 8 mg/l, 20 mg/l y 50 mg/l

Para la preparación de solución madre de 8 mg/l, 20 mg/l, 50 mg/l, se pesó cada cantidad en el balanza analítica, no fue necesario la conversión de masa, ya que esta cantidad si pudo ser leída en la balanza analítica, posteriormente cada concentración fue diluida y aforada a 1 L de metanol con una agitación de 90 min para obtener una solución homogénea **Figura 14**.

Tomar 1 ml de la solución madre y aforar a 1 L por cada experimento.

La C_1 puede variar dependiendo el volumen que se desee preparar.



Figura 14. Agitación de cada solución a diferentes concentraciones

Cada residuo que se obtuvo fue desechado de manera responsable en contenedores ya establecidos.

4.5.1 PEPARACIÓN DE AGUA SINTÉTICA

Posteriormente al lavado se colocó en cada matraz 500 ml de agua desionizada, en seguida se colocó 1 ml de la solución (a analizar) a cada matraz y posteriormente se aforó a 1 L cada uno, para cada experimento se realizaron 3 L debido al tamaño del reactor fotocatalítico, es la mínima cantidad necesaria para poder obtener una recirculación homogénea. Ya aforados se agitaron durante 20 min utilizando un agitador magnético grande, con una velocidad de 120 RPM hasta su completa disolución. Las soluciones resultantes presentarán concentraciones de 5 µg /L de 8 mg/l, 20 mg/l y 50 mg/l de los fármacos **Figura 15.**



Figura 15. Preparación de agua sintética.

Se realizaron experimentos de adsorción, fotólisis y fotodegradación, para los diferentes experimentos y se llevará a cabo lo siguiente:

La solución de agua sintética se depositó en el vaso de precipitados y se inyectó oxígeno para evitar la recombinación del par electrón-hueco y favorecer las especies reactivas de oxígeno. La bomba peristáltica conduce la solución al reactor fotocatalítico manteniendo la velocidad del flujo constante a 1.5 ml/min para asegurar que se realice una distribución adecuada del agua sobre la película. El pH y la velocidad de mezclado se registran antes de la entrada de la solución al RF. Durante el proceso de fotodegradación se tomaron muestras a diferentes tiempos para conocer el cambio en la concentración de los compuestos farmacéuticos.

4.6 CALIBRACIÓN DEL MULTIPARÁMETRO

El multiparámetro es un equipo que nos permite medir el pH, y para ser utilizado se deberá calibrar de la siguiente manera:

Material y reactivos

- Agua desionizada.
- Soluciones amortiguadoras de pH de 4.01, 7.00 y 10.01.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



- Piseta.
- Vaso de precipitados.
- Papel Absorbente.

La calibración se realizó de la siguiente manera:

El electrodo medidor de pH se lavó con agua desionizada con ayuda de la piseta, se seca con papel absorbente y se introduce en la solución amortiguadora de 4.01 y se realiza la medición, se espera a que se estabilice y una vez estabilizado se vuelve a enjuagar con agua desionizada y se seca nuevamente y se introduce en la solución amortiguadora de 7.00 y se espera a que se estabilice, se repite la misma operación con la solución amortiguadora de 10.01.

El pH inicial del agua desionizada fue de 6.5 ± 0.5 , para ajustar el pH del agua desionizada a un pH de 3 ya estando calibrado el multiparámetro, en un vaso de 2000 ml, como el pH inicial es mayor a un pH 3 lo que se hace es agregar gota a gota de H_2SO_4 al 10% con agitación constante, hasta obtener un pH de 3. Para ajustar el pH a 9 se ajustó gota a gota con una solución de NaOH al 10%.

4.7 PRUEBAS PRELIMINARES

El objetivo de las pruebas preliminares es seleccionar el intervalo de variación de los valores de cada variable, para la evaluación del efecto de las variables mediante un diseño experimental. Se empezó con la estimación del tiempo de tratamiento, el cual se establecerá como condición de trabajo durante cada experimento en el RF.

Las pruebas para adsorción, fotólisis y fotocátalisis se realizaron con el agua sintética, las placas nanotubulares de TiO_2 y Luz UV, el volumen de trabajo será de 3 L, se variarán en dos o tres niveles de agua cada una de las variables conservando constantes las demás y se medirán las concentraciones de los CF para determinar la remoción. Se tomarán varias muestras de agua sintética durante cada prueba. En la **Tabla 7** se muestran los parámetros seleccionados para los experimentos.

TABLA 7. Parámetros seleccionados para los experimentos.

Variable	Factores	Niveles		
A	Flujo de oxígeno (l/min)	2	3	4
B	Distancia de la lámpara (cm)	10	15	20
C	pH	3	7	9
D	Tirante de agua (cm)	1	1.5	2
E	Tiempo de trabajo (min)	60	90	120 y 180

El pH se evaluará dado que podría influir en la concentración de los compuestos orgánicos en solución y en la carga superficial del TiO_2 debido a su comportamiento anfótero (Bessergenev, V. G., et al., 2017). El pH será de 3, 7 y 9. Algunos autores han evaluado el pH desde 3 hasta 12 (Palominos et al., 2008; Mei et al., 2004; Bessergenev et al., 2017). Este parámetro permitirá conocer cómo afecta en la degradación de los fármacos y nos ayudará estimar el valor de pH con el que se trabajará. La luz incidente determina la fotogeneración de pares electrón-hueco y la formación de radicales hidroxilos. La irradiación promueve la fotólisis del agua y la reducción de oxígeno para producir $\text{OH}\cdot$ y otras especies de oxígeno reactivo en la superficie del catalizador (Amaro-Soriano, A., et al., 2021).

El oxígeno disuelto en el agua aumenta la eficiencia fotocatalítica en parte atribuida a la inhibición de la recombinación del electrón-hueco. Debido a la concentración limitada de O_2 disuelto en una solución acuosa el burbujeo de aire es la forma más simple de suministrar suficiente cantidad de



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

O₂. La solubilidad de oxígeno es limitada en solución, por lo tanto, la tasa de burbujeo de aire proporcionaría turbulencia y oxígeno disuelto en la solución. De manera experimental y sin pruebas anteriores se propone variar el tirante de agua, de esta forma se pretende conocer cómo influye la irradiación cuando se aumenta el volumen de agua en el RF como se muestra en la **Figura 16**.



Figura 16. Proceso experimental

Las pruebas para adsorción, fotólisis y fotocátalisis se realizaron con las siguientes condiciones para los tres pHs, como se muestran en la **Tabla 8**.

Tabla 8. Condiciones experimentales de trabajo para pruebas preliminares.

Flujo de O ₂ (l/min)	Altura de la lámpara (cm)	pH	Tirante de agua (cm)	Tiempo (min)
3	15	7	1.5	180
4	10	3	1	120
4	10	9	1	120

Posteriormente se decidió hacer una comparación con la diferencia de no aplicar flujo de oxígeno al sistema experimental, se seleccionó el pH 7, debido a que en los resultados de fotocátalisis se obtuvo un porcentaje (%) de degradación mayor. Las condiciones de trabajo en que se realizó esta comparación se muestran en la **Tabla 8** a excepción de que esta vez no se utilizó el flujo de oxígeno.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



4.8 CÁLCULO PARA EL CAUDAL DE TRABAJO

Para trabajar los experimentos se determinó el Tiempo de Retención Hidráulica (TRH), que es el tiempo que una unidad de fluido permanece en un recipiente, es decir, el tiempo que el líquido que entra al reactor fotocatalítico tarda en salir del mismo. El TRH actual es la división del Volumen entre el caudal Q . Como se muestra en la Ec 2.

Ec 2. Tiempo de Retención Hidráulica.

$$TRH = \frac{V}{Q} = \frac{900 \text{ ml}}{315 \frac{\text{ml}}{\text{min}}} = 2.8 \text{ min}$$

$$TRH = \frac{V}{Q} = \frac{1350 \text{ ml}}{315 \frac{\text{ml}}{\text{min}}} = 4.28 \text{ min}$$

TRH para un volumen de 900 ml y 1350 ml, correspondiente a una altura de los vertederos de 1 cm y 1.5 cm respectivamente dentro del reactor fotocatalítico.



4.9 EXPERIMENTOS REALIZADOS EN EL REACTOR FOTOCATALÍTICO

Para llevar a cabo el proceso de degradación de los compuestos farmacéuticos seleccionados se realizaron 3 diferentes experimentos, los que se indican en el siguiente diagrama **Figura 17**.

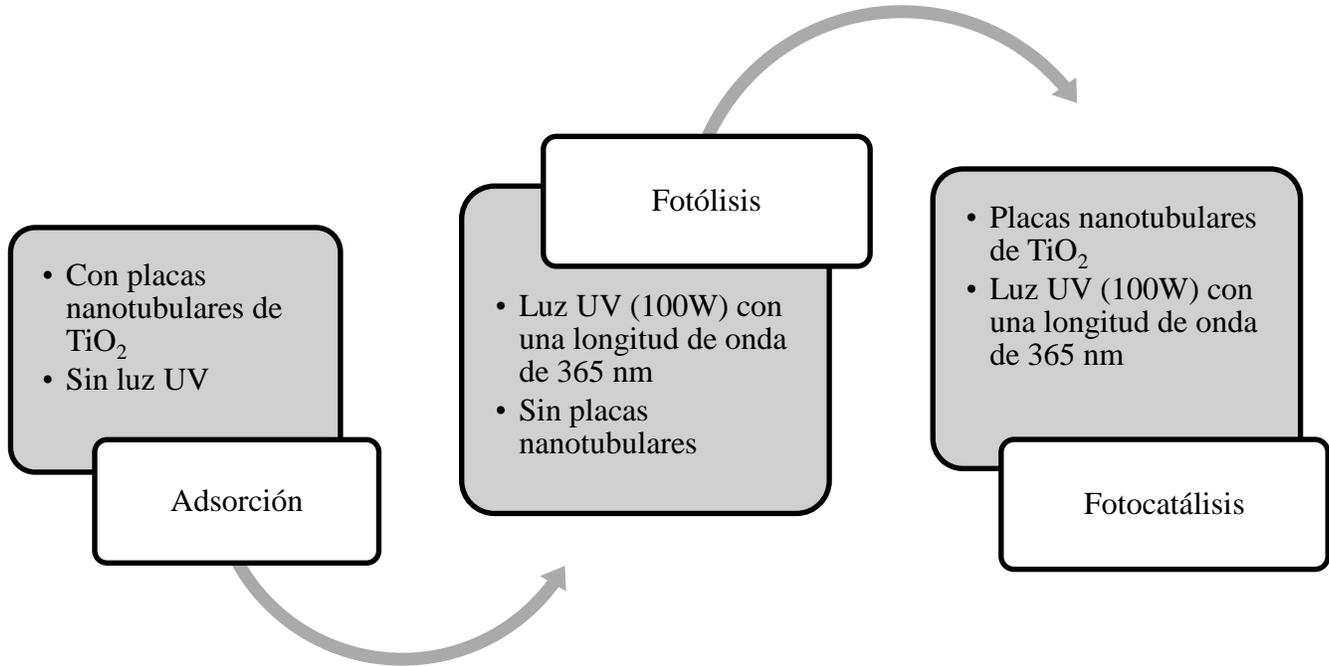


Figura 17. Métodos experimentales.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

4.9.1 ADSORCIÓN

Este experimento determinó el porcentaje de adsorción de los (CF) en las películas sintetizadas. El agua sintética de los compuestos farmacéuticos con concentraciones de 5 $\mu\text{g/L}$, de 8 mg/l, 20 mg/l y 50 mg/l se hizo recircular a través del reactor fotocatalítico con las 16 películas nanotubulares de TiO_2 sin presencia de luz UV, **Figura 18**.



Figura 18. Imagen que muestra cómo se llevó a cabo la parte experimental de la adsorción.

En las laterales de la base del reactor se instalaron dos regletas (A) **Figura 19**, una de distribución del flujo del agua sintética (flujo de 315 ml/min) en la entrada del reactor y otra de recolección de la solución en la salida del reactor.



Figura 19. (A) Regletas acondicionadas en el reactor.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



4.9.2 FOTÓLISIS

La fotólisis es un proceso con degradaciones menores a las obtenidas por fotocatalisis, además de presentar tasas de degradaciones lentas, lo que nos indica que existe riesgo de acumulación de este contaminante en aguas superficiales.

La fotólisis es un proceso fotolítico directo, sin adición de reactivos químicos, para el tratamiento de aguas y efluentes acuosos. Es importante tener en cuenta que, por ejemplo, un fotón de 254 nm equivale a 4,89 eV, energía suficiente para producir rupturas homolíticas y heterolíticas en moléculas. La irradiación directa conduce a la promoción de una molécula en el estado fundamental a un estado excitado singulete, la fotólisis directa es importante para compuestos que no reaccionan o reaccionan muy lentamente con $\bullet\text{OH}$.

Los experimentos se realizaron en presencia de luz UV (100W) con una longitud de onda de 365 nm, sin las 16 películas nanotubulares de TiO_2 , **Figura 20**. Los métodos fotolíticos para la degradación de contaminantes disueltos en el agua se basan en proporcionar energía a los compuestos químicos en forma de radiación, que es absorbida por las distintas moléculas favoreciendo su descomposición, puede implicar luz ultravioleta y visible y se emplea para determinar y cuantificar ciertas moléculas.



Figura 20. Muestra cómo se lleva a cabo la parte experimental de fotólisis.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



4.9.3 FOTOCATÁLISIS

El proceso de fotocatalisis se realizó en presencia de luz UV (100W) con una longitud de onda de 365 nm y las 16 placas nanotubulares de TiO_2 . Como ya se ha mencionado, la fotocatalisis implica la combinación de la fotoquímica con la fotocatalisis, **Figura 21**. Ambos, luz UV y un catalizador (películas nanotubulares de TiO_2), son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química. Así, la fotocatalisis puede ser definida como la aceleración de una foto-reacción mediante un catalizador. En el caso de la fotocatalisis heterogénea, las películas nanotubulares de TiO_2 son los semiconductores.



Figura 21. Experimento de fotocatalisis.



4.10 DISEÑO EXPERIMENTAL

Los efectos de las variables del proceso sobre la remoción de la Carbamazepina y el Metoprolol en el RF se estudiarán utilizando un diseño factorial 2^K , el número de experimentos que se realizarían se calcula como $2^4 = 16$. Se realizarán 16 experimentos más 6 puntos al centro, dando un total de 22 experimentos, la **Tabla 9** muestra el diseño de experimentos variando los diferentes parámetros que se establecieron para llevar a cabo el proceso de fotodegradación de Metoprolol y Carbamazepina a una concentración de 5 µg/L, de 8 mg/l, 20 mg/l y 50 mg/l.

Tabla 9. Diseño Experimental para ambos compuestos farmacéuticos

Matriz de Diseño Experimental					
No. De Experimentos	Flujo de O ₂ (l/min)	Altura de la lámpara (cm)	pH	Tirante de agua (cm)	Tiempo (min)
1	2	10	3	1	60
2	4	10	3	1	60
3	2	20	3	1	60
4	4	20	3	1	60
5	2	10	9	1	60
6	4	10	9	1	60
7	2	20	9	1	60
8	4	20	9	1	60
9	2	10	3	2	60
10	4	10	3	2	60
11	2	20	3	2	60
12	4	20	3	2	60
13	2	10	9	2	60
14	4	10	9	2	60
15	2	20	9	2	60
16	4	20	9	2	60
17	3	15	6	1.5	60
18	3	15	6	1.5	60
19	3	15	6	1.5	60
20	3	15	6	1.5	60
21	3	15	6	1.5	60
22	3	15	6	1.5	60



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



Las 16 películas nanotubulares de TiO_2 fueron utilizadas para los experimentos con diferentes parámetros de acuerdo con el diseño experimental, para realizar cada experimento fueron elegidos aleatoriamente.

Durante el trabajo experimental se analizaron 4 láminas aleatoriamente con el fin de observar las condiciones en las que se encontraban los nanotubos de TiO_2 . La caracterización morfológica se realizó en UAEM-CIICAp, con el microscopio electrónico de barrido, previamente lavadas para verificar las condiciones en las que se encontraban los nanotubos.

Para realizar el lavado ultrasónico de las láminas de TiO_2 se utilizó un baño ultrasónico como se muestra en la **Figura 22** y las muestras fueron almacenadas como se muestra en la **Figura 23**.



Figura 22. Lavado de láminas de TiO_2 a baño ultrasónico.



Figura 23. Muestras tomadas y etiquetadas.

En la **Figura 23**, se observan las muestras tomadas, tanto para Carbamazepina como para el Metoprolol, las cuales se depositaron en frascos color ámbar y se almacenaron en un cuarto frío a una temperatura de 4°C. Posteriormente se realizó la Extracción en Fase Sólida excepto para las muestras de toxicidad.

4.11 METODOLOGÍA PARA LA TOXICIDAD

Para determinar la toxicidad de los compuestos farmacéuticos, se realizaron experimentos únicamente para fotocátalisis a mejores condiciones de degradación. En la **Tabla 10** se muestran las mejores condiciones de degradación con el fin de poder determinar la toxicidad de la Carbamazepina y Metoprolol a diferentes concentraciones de 5 µg/L, de 8 mg/l, 20 mg/l y 50 mg/l.

Tabla 10. Mejores condiciones de degradación.

Mejores condiciones de degradación con concentración de 5 µg/L, de 8 mg/l, 20 mg/l y 50 mg/l.						
Método experimental	pH	Oxígeno (L/min)	Altura de la lámpara (cm)	Tirante de agua (cm)	Tiempo (min)	Muestra
Fotocátalisis	3	4 L/min	10	2	60	0 min 30 min 60 min

Posteriormente a la toma de la muestra, de cada experimento se ajustó su pH entre 7 y 7.5 como se muestra en la **Figura 24**, ya que este pH se encuentra dentro de lo establecido en la Norma NMX-AA-112-SCFI-2017, en dicha Norma se encuentra el procedimiento utilizado para el análisis de toxicidad.



Figura 24. Ajuste de pH de 7 a 7.5 de la muestra tomada.

4.12 EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA (SPE)

Es una técnica preparativa que se utiliza para “limpiar” las muestras previas a la cuantificación mediante Cromatografía de Gases- Espectroscopia de Masas y/o para futura concentración del analito que está presente en la muestra. El término “Extracción en Fase Sólida” es debido a que el material de soporte utilizado es un sólido, a través del cual pasa un líquido o un gas. Los analitos son absorbidos en el soporte y luego eluidos de acuerdo con sus diferentes afinidades entre el material absorbente y la fase móvil utilizada. Las ventajas en la utilización de EFS son: El tamaño de muestra puede ser grande o pequeño, el volumen de elución es pequeño, existen pocas limitaciones en la utilización de disolventes, el consumo de disolventes y las posibilidades de contaminación son menores (Gibson R., Becerril B.E., et al., 2007).

4.13 METODOLOGÍA DE LA EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA

Se tomaron 4 cartuchos nuevos marca Oasis HLB y la punta del cartucho se colocó en cada orificio del Manifold, los demás orificios deben estar bien tapados, posteriormente a cada cartucho se le aplican 4 volúmenes de Metanol (16 ml) y 2 volúmenes de H₂O grado HPLC (8 ml), cada aplicación de los reactivos se hizo circular por gravedad. Dicho proceso se muestra en la siguiente **Figura 25**. Se debe verificar que si este pasando el reactivo, en caso de no ser así se aplica un poco de vacío 10 segundos.



Figura 25. Acondicionamiento de los cartuchos Oasis HLB.

4.13.1 PROCESAMIENTO DE LA MUESTRA

Concluida la parte de la preparación de los cartuchos, se tomaron 4 muestras obtenidas de los experimentos, dichas muestras se encontraban en frascos color ámbar a 4°C y se vaciaron en matraces como se muestra en la **Figura 26**. Posteriormente, a cada cartucho se le conecta una manguera, la manguera se dirige al matraz correspondiente a la etiqueta de cada cartucho, se debe verificar que estén bien conectados tanto la punta del cartucho al manifold y la manguera al cartucho para evitar fugas de vacío **Figura 27**. Al terminar la extracción de las 4 soluciones, se debe dejar con vacío durante 30 min.



Figura 26. Muestras para la elución.



Figura 27. Proceso de Elución.

4.13.2 ELUCIÓN

Terminando los 30 minutos de vacío, se colocó una base de unicel dentro del manifold con orificios, con el fin de evitar el movimiento y/o caída del vial, ya colocados los 4 viales etiquetados, se tapó el manifold hasta estar muy bien sellado. En cada cartucho se introdujo 1 ml de Metanol dejándolo caer por gravedad sin utilizar vacío, esto se realizó hasta obtener 4 ml de cada cartucho como se muestra en la **Figura 28**.



Figura 28. Concentración de muestras

Al terminar la corrida experimental de 4 muestras se retira con cuidado la tapa, previamente desfogado el equipo para evitar dificultades al retirar la tapa, se tapan los viales, se cubren con parafilm para evitar contaminación y se almacenan a una temperatura de 4°C. Todo el material utilizado se lava como se indicó anteriormente en el punto 4.3.

4.14 CONCENTRACIÓN A SEQUEDAD DE LAS MUESTRA

El minivap de 6 plazas que se muestra en la **Figura 28** cuenta con una entrada para suministro de nitrógeno y 6 salidas de N₂, después de tener todas las muestras en viales de 4 ml y posteriormente extraídas del cuarto frío, se realizó la transferencia del extracto a viales de 2 ml, concentrando mediante un flujo suave de nitrógeno **Figura 29**, quedando finalmente selladas y etiquetas como se muestra en la **Figura 30**.



Figura 29. Concentración a sequedad.



Figura 30. Viales de 2 ml con las muestras de los experimentos realizados.

En la **Figura 31**, se aprecia un breve resumen de la parte experimental 2.

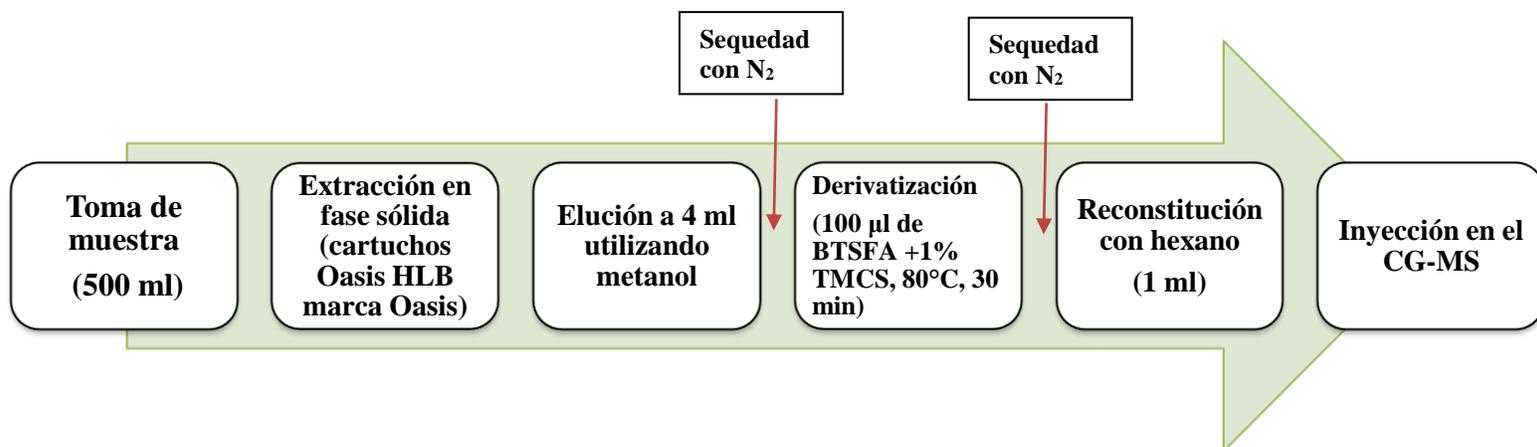


Figura 31. Proceso para la cuantificación de los compuestos farmacéuticos.

CAPÍTULO 5

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el presente trabajo se seleccionó agua sintética para determinar la presencia de los fármacos seleccionados Metoprolol y Carbamazepina, debido a que se han encontrado en aguas residuales y pertenecen al grupo de betabloqueantes y anticonvulsivos respectivamente.

En este capítulo se presentan los resultados de acuerdo con el plan de trabajo expuesto anteriormente, mostrando que los objetivos se cumplieron.

En la parte experimental 1, se realizó la síntesis de las películas nanotubulares de TiO_2 y posteriormente en la parte experimental 2, se llevó a cabo la utilización de dichas películas nanotubulares, las cuales se utilizaron como catalizador para las pruebas preliminares con el fin de poder determinar las mejores condiciones experimentales de degradación, así como también se hicieron experimentos por los métodos de adsorción, fotólisis y fotocatalisis para la determinación de la degradación de los compuestos farmacéuticos. También se trabajó con diferentes concentraciones de $5 \mu\text{g/L}$, 8 mg/l , 20 mg/l y 50 mg/l con el fin de poder determinar la toxicidad de las muestras de acuerdo con las condiciones experimentales presentadas en el **Capítulo 4**.

5.1 RESULTADOS DE ANÁLISIS DE MICROGRAFÍAS

En la **Figura 32** se muestran los resultados obtenidos de la síntesis electroquímica en las láminas nanotubulares de TiO_2 , mostrando su vista superior y transversal.

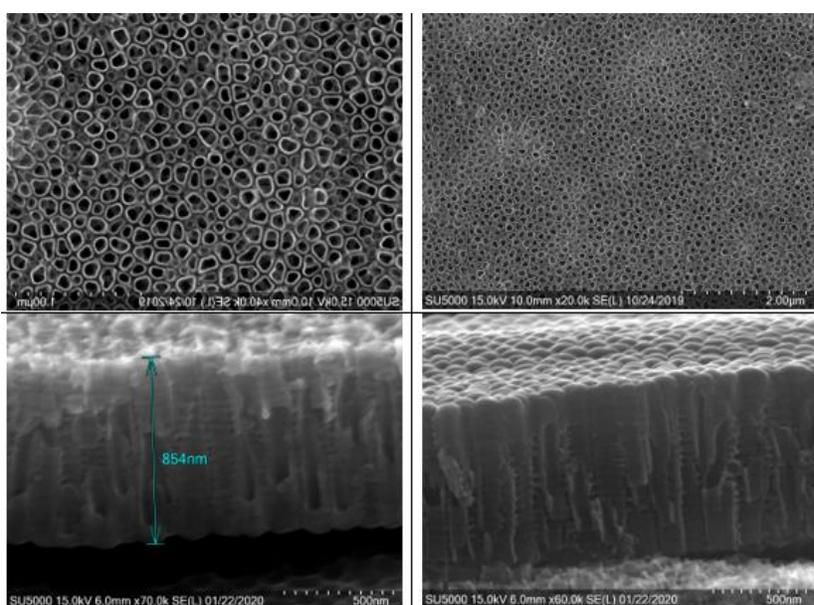


Figura 32. Vista superior y transversal de los nanotubos de TiO_2 .

5.1.1 CÁLCULO DEL FACTOR DE RUGOSIDAD Y DEL ÁREA SUPERFICIAL

El Factor de Rugosidad (FR) se calcula a partir de algunos parámetros proporcionados de las observaciones físicas y los cálculos de la geometría. FR es un parámetro que representa el área total de la película nanotubular, que es crucial en aplicaciones tecnológicas tales como sensores, fotocatalisis, y celdas solares fotovoltaicas. Por ejemplo, en las celdas solares sensibilizadas por colorante, la cantidad de luz recogida por la superficie de la monocapa está directamente relacionada con el factor de rugosidad de la película nanoestructurada. Teniendo en cuenta la longitud del tubo l , el diámetro interior D , y el espesor de pared W , el factor de rugosidad geométrica se calcula con la siguiente relación matemática, **Ec. 2** (Shankar, et al., 2007; Zhu, et al., 2007).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

$$\text{Ec. 2 } RF = 1 + \left[\frac{4\pi l(D+W)}{\sqrt{3}(D+2W)^2} \right]$$

Teniendo en cuenta los parámetros de la geometría de las matrices nanotubulares de TiO₂ obtenidos del MET, el RF se determinó de 37 puntos. La **Tabla 11** presenta un análisis comparativo del RF de matrices nanotubulares de TiO₂ obtenidas en sistemas electroquímicos similares al trabajado en este proyecto de investigación.

Tabla 11. Análisis comparativo de resultados de RF

Autores	Diámetro interno D (nm)	Longitud L (nm)	Espesor de la pared W (nm)	RF	Tiempo de anodización hrs	Voltaje
Resultado obtenido para esta investigación	110	854	18	37	2.30	20
Dumitriu, C., et al., 2012.	100	2650	13	132.2	2	50
Solís de la Fuente, M., et al., 2011.	100	8000	30	295	8	50
Vera-Jiménez, A. M., et al., 2015.	112	65000	44	1840	11.5	60

En la **Tabla 11** se puede apreciar una comparación de diversos autores, donde el mayor RF que podemos observar es de 1840, esto es debido a que el voltaje y el tiempo de anodización electroquímica por (Vera-Jiménez, A. M., et al., 2015), ha sido el mayor, mientras que el trabajo presente el tiempo fue mucho menor, pero podemos observar gráficamente que por medio de la fotocatalisis se apreció un porcentaje significativo de degradación de los fármacos, por lo que si se utilizaran laminas nanotubulares de TiO₂ con un RF de 1840, las condiciones de trabajo disminuirían en tiempo, ya que con este resultado se obtendría una mayor eficiencia debido al tamaño del RF.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



5.2 CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA EL METOPROLOL Y LA CARBAMAZEPINA.

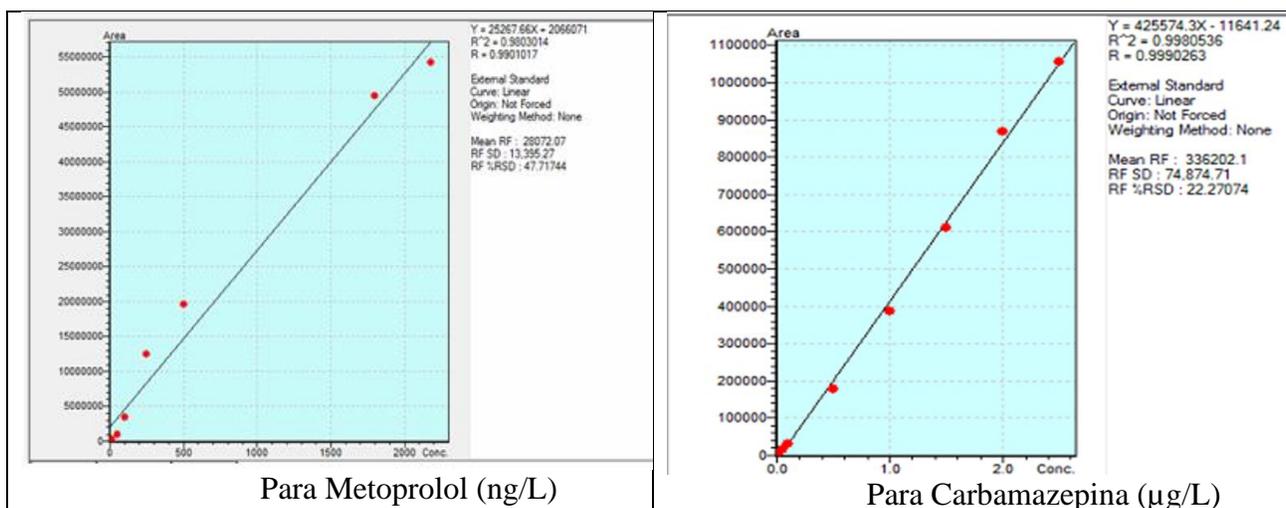


Figura 33. Curvas de Calibración para el Metoprolol y Carbamazepina

La **Figura 33** muestra las curvas de calibración para ambos compuestos en estudio, las cuales se obtuvieron mediante la técnica de CG-EM. Estas curvas se realizaron a una concentración de hasta 2.5 µg/L para evitar ensuciamiento de las columnas, el cual se generaba con concentraciones mayores. Por lo tanto, al momento de determinar las concentraciones de las muestras se realizaron diluciones al 50%, y posteriormente el resultado se multiplicaba por 2. Los datos se ajustaron a una línea recta con valores de R de 0.98 para el Metoprolol y 0.998 para la Carbamazepina, por lo que el ajuste es satisfactorio.

5.3 RESULTADOS DE ADSORCIÓN, FOTÓLISIS, FOTOCATÁLISIS Y TIEMPO DE REACCIÓN.

5.3.1 PARA EL METOPROLOL (MET)

Para determinar el efecto de los procesos de adsorción y fotólisis sobre los procesos de fotocatalisis, se realizaron algunos experimentos preliminares a los pH's de 3, 7 y 9 variando algunos de los parámetros. A pH 7, la altura de la lámpara se fijó a 15 cm, el tirante de agua a 1.5 cm y el flujo de oxígeno a 3 L/min, explorando hasta un tiempo de 180 min. A pH 3 y 9 la altura de la lámpara se fijó a 10 cm, el tirante de agua a 1 cm y el flujo de oxígeno a 4 L/min, explorando hasta un tiempo de 120 min para la concentración de 5 µg/L de MET y CBZ. Para su comparación, la **Figura 34** presenta los resultados de la degradación de los procesos de Adsorción, Fotólisis y Fotocatalisis para el MET a los diferentes pH's. En estas gráficas se observa que desde los 60 minutos la degradación ya es alta, especialmente a los pH's de 3 y 7. Una comparación de los resultados a 60 min **Figura 34** mostraron que la degradación del MET en el proceso de Adsorción fue mayor al pH de 9 (9.05 %), el proceso de fotólisis fue mayor a un pH de 3 (8.86 %), y en el proceso de fotocatalisis fue mayor a los pH's de 7 (98.91%) y 3 (98.11%).

En general la degradación mediante el proceso de fotocatalisis para los tres pH's y tiempos en estudio se mantuvo en un intervalo del 80% a 60 minutos y 99.23% a 180 minutos a pH 7. Estas tasas de degradación se consideran muy altas, ya que en procesos biológicos el MET se ha reportado tener una remoción de entre 0 y 31%, aun con la aplicación de un tratamiento terciario como UV y filtración en arena. El mejor resultado de fotocatalisis a 60 min se obtuvo para el pH de 7, donde solo un 8.37% se debe a la fotólisis y un porcentaje insignificante de 0.38 % se debe a la adsorción, obteniendo casi un 99 % de degradación.

Con estos resultados se determina que el **tiempo de reacción es de 60 minutos para los procesos de fotocatalisis.**

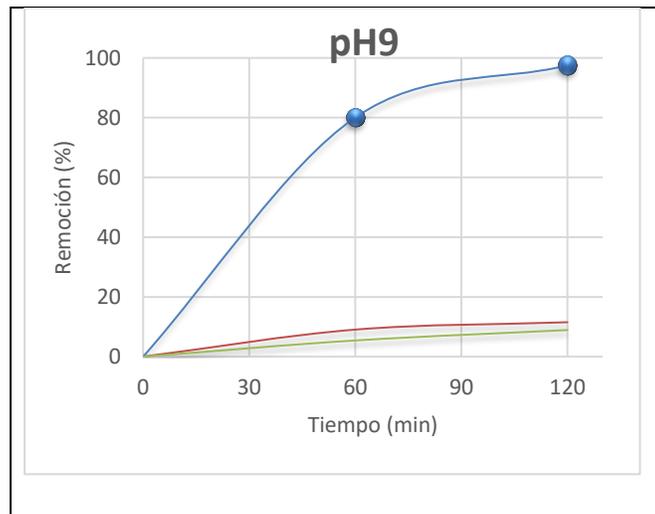
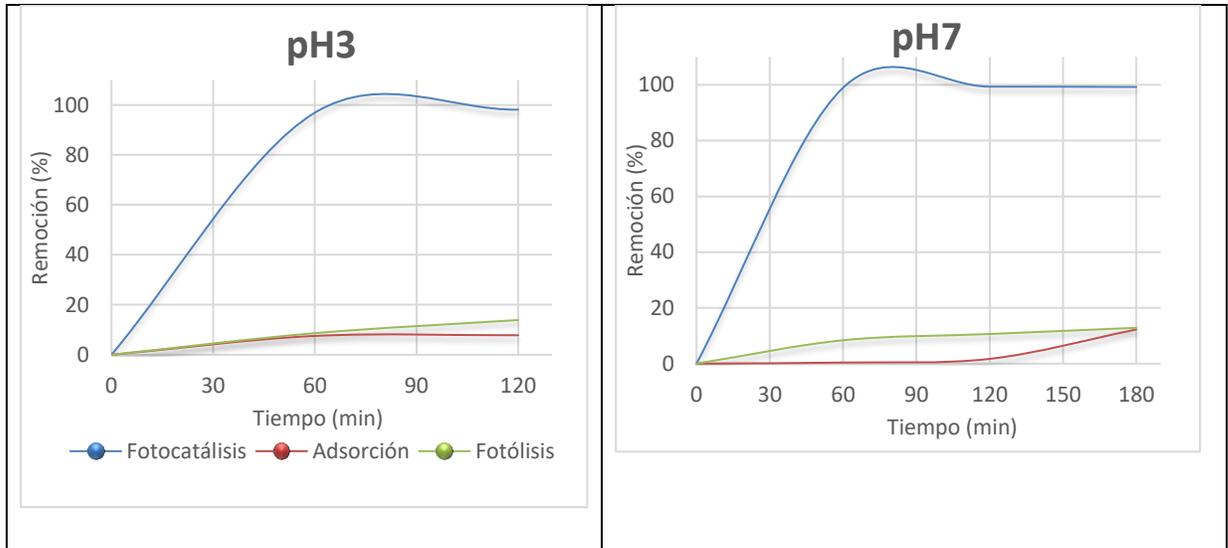


Figura 34. Resultados de degradación para el Metoprolol de las pruebas preliminares a diferentes pH's.

Tabla 12. Comparación de resultados de Degradación por Adsorción y Fotólisis y degradación por Fotocatálisis a 60 minutos de trabajo a los diferentes pH's para el Metoprolol.

Tabla 12. Comparación de resultados.

PROCESOS	pH 3	pH 7	pH 9
Adsorción	7.54	0.38	9.05
Fotólisis	8.86	8.37	5.42
Fotocatálisis	98.11	98.91	80.04

5.3.2 PARA LA CARBAMAZEPINA (CBZ)

Para el caso de la Carbamazepina, y una vez con el conocimiento de que a un pH 7 los resultados de fotocatalisis son los mejores, se consideró explorar solo a este pH, usando los valores promedio de los parámetros: Altura de la lámpara 15 cm, tirante de agua 1.5 cm a un tiempo de 180 minutos. En este caso se decidió no introducir oxígeno al sistema con el propósito de realizar una comparación con los resultados del MET, ya que introduciendo oxígeno se incrementa la formación de radicales libres y por ende se promueven los procesos de fotocatalisis. Tal como se observa en la **Figura 35**, la degradación máxima de la CBZ fue del 80%, valor alcanzado desde los 120 minutos. A los 90 minutos alcanzó un valor del 77%, en comparación con el MET que a los 60 minutos alcanzó una fotodegradación del 98.91 % al mismo pH, lo cual se debe a la ausencia de oxígeno para el caso de la CBZ. También se puede observar que los procesos de fotólisis y adsorción son más significativos en ausencia de oxígeno. Realizando una comparación a los 60 minutos de tratamiento, se obtuvo una degradación de la CBZ por adsorción del 2% y por fotólisis del 15%, mientras que la degradación por fotocatalisis fue del 77%. Es evidente que los valores esperados del proceso de fotocatalisis deban ser más grandes al introducir oxígeno al sistema, por lo que el diseño experimental factorial 2^4 considera la alimentación de oxígeno al sistema experimental. A tiempos mayores a 60 min, se evidencia un incremento más importante en los procesos de adsorción y fotólisis, por lo que se puede esperar que las aguas superficiales contaminadas por este fármaco presentan un proceso natural de descomposición debido a la luz solar. Por lo anterior se confirma que el tiempo de reacción se puede considerar de 60 min, evitando los mayores efectos de la adsorción y la fotólisis y contribuyendo a disminuir la relación costo-beneficio para la posible implementación de este proceso en plantas de tratamiento de aguas residuales. Habiendo obtenido el tiempo de reacción de 60 minutos, en la siguiente actividad de plantea el diseño experimental a este tiempo.

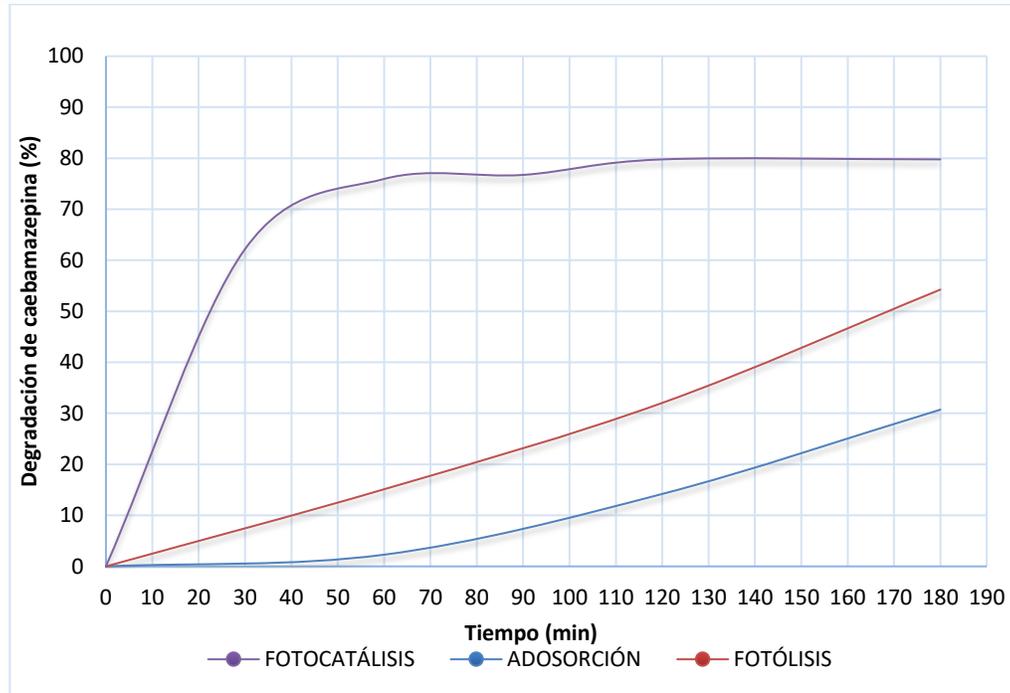


Figura 35. Resultados de degradación para la carbamazepina de los experimentos preliminares a pH 7.

Experimentos de fotocatalisis de acuerdo con el diseño factorial $2^4 = 16$ más 6 experimentos con condiciones promedio.

La **Tabla 13** muestra el diseño de experimentos variando los diferentes parámetros que se establecieron para llevar a cabo el proceso de fotocátalisis de la mezcla Metoprolol-Carbamazepina a una concentración de 5 µg/L. Dado que el tiempo es un factor importante al momento de plantear adicionar un proceso en las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales por temas económicos costo-beneficio, el tiempo de reacción encontrado en la actividad 1 de 60 minutos ha sido utilizado y fijado en la matriz de experimentos. La **Figura 36** muestra los resultados de la fotodegradación del MET y la CBZ de los 22 experimentos realizados de acuerdo con la **Tabla 13**.

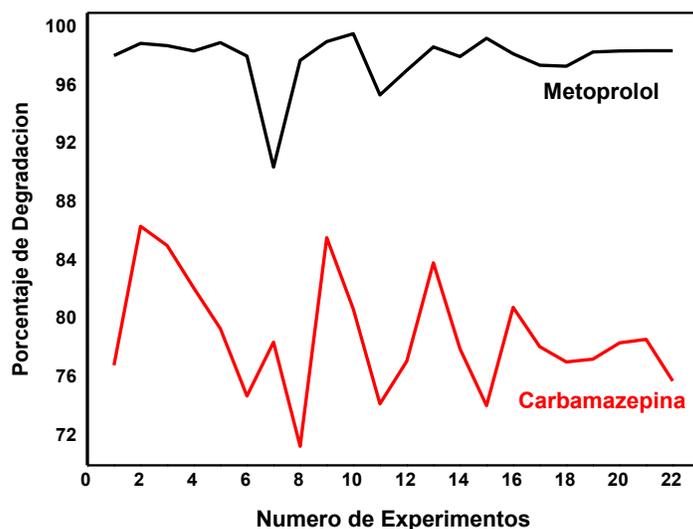


Figura 36. Resultados del porcentaje de remoción mediante fotocátalisis de acuerdo con el diseño experimental 2^4 más 6 experimentos con puntos al centro (parámetros promedio) a 60 min de tratamiento.

5.4 MEJORES CONDICIONES DE DEGRADACIÓN

El diseño experimentos 2^4 , permitió determinar las mejores condiciones experimentales de degradación para ambos fármacos al llevar a cabo los experimentos de fotocátalisis, los cuales se presentan en la **Tabla 13**.

Para los casos de menor degradación se observa que el mayor flujo de oxígeno presente en la fotodegradación de la CBZ fue indiferente en los procesos de fotocátalisis. Sin embargo, en ambos casos (MET y CBZ) presentaron la menor degradación a una mayor distancia de la lámpara, a un pH de 9 y un tirante de agua de 1 cm. En los casos de la mayor degradación, se observó el mayor flujo de oxígeno, la menor altura de la lámpara y un pH de 3, pareciendo que el tirante de agua no

tuvo un efecto importante. Estos resultados indican la importancia del oxígeno en el sistema para incrementar las especies oxidantes que dan lugar a las reacciones de oxidación-reducción en la degradación del fármaco, especialmente del MET. Así mismo, el incremento en la intensidad de la irradiación al acercar más la lámpara a la superficie de la solución y un pH ácido que incrementa las especies de hidrógeno, mismo que participa en las reacciones que generan las especies reactivas del tipo hidroperóxido (HO_2) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en los procesos de fotocatalisis. En términos generales puede indicarse que la degradación del MET bajo cualquiera de las condiciones experimentales fueron bastantes buenas, obteniendo casi la total degradación del compuesto.

Tabla 13. Experimentos a Mejores condiciones de degradación.

*Mejores Condiciones Experimentales de degradación para el *MET y la CBZ y Experimentos de más baja degradación •					
No. Experimento	Flujo O_2 l/min	Altura de la Lámpara (cm)	pH	Tirante de Agua (cm)	% Degradación
•MET Exp. 7	2	20	9	1	90.43
*MET Exp. 10	4	10	3	2	96.60
•CBZ Exp. 8	4	20	9	1	71.31
*CBZ Exp. 2	4	10	3	1	86.38

5.5 ANÁLISIS DE TOXICIDAD

Los resultados para las pruebas de toxicidad a una concentración de 5 $\mu\text{g/L}$, de 8 mg/l, 20 mg/l y 50 mg/l, indicaron que las muestras tomadas después del tratamiento por oxidación foto-catalítica no presentaron toxicidad. Las muestras de agua con una concentración de 5 $\mu\text{g/L}$ tampoco indicaron fenómenos de toxicidad. Se preparó una solución más concentrada, de 8 $\mu\text{g/L}$, pero de igual manera, esta no presentó toxicidad. Las condiciones utilizadas para los experimentos de toxicidad se muestran en la **Tabla14** y en la **Figura 15** podemos observar los resultados obtenidos a diferentes tiempos.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



Tabla 14. Condiciones experimentales para toxicidad.

Método experimental	Películas de TiO ₂	pH	Altura de lámpara UV	Altura de regleta	Flujo de Oxígeno	Tiempo
Fotocatálisis	Si	9 3	15 cm	1.5 cm	3 L min ⁻¹	60 min

Tabla 15. Resultados de Toxicidad con concentraciones de 8 mg/l, 20 mg/l, 50 mg/l no presentó toxicidad, ni para la Carbamazepina y ni para el Metoprolol

Tiempo de Exposición (min)	Muestra a analizar con Metoprolol	Toxicidad CE ₅₀
5	Inicio	No se detectó
15	30	No se detectó
30	60	No se detectó

5.6 CONCLUSIONES

PARTE EXPERIMENTAL 1

Morfología

El proceso de la síntesis de nanotubos (anodización electroquímica) nos garantiza la generación de nanotubos de Dióxido de Titanio, sin embargo, es importante analizar la muestra para asegurar la formación de los nanotubos. Para esto se realizaron y analizaron las láminas de TiO_2 en un microscopio electrónico de barrido con la finalidad de determinar su longitud, grosor de pared y su diámetro. De acuerdo con los resultados obtenidos en el microscopio electrónico de barrido, se encontró la formación de nanotubos de TiO_2 a partir de la técnica de anodización electroquímica y el tamaño aproximado de los nanotubos.

Después de varios ciclos de uso las láminas nanotubulares de TiO_2 volvieron a ser analizadas, con el fin de apreciar las condiciones en las que se encontraban, los nanotubos mantuvieron su condición inicial por lo que se continúa trabajando eficientemente con dichas laminas.

PARTE EXPERIMENTAL 2

Adsorción

Se observó muy baja adsorción a pH 3, 7 y 9, obteniendo el porcentaje más alto de remoción a un pH de 7, siendo de 12.84% para MET y 14% para CBZ en un tiempo de 120 min, esto es debido a que no existe una foto excitación, de modo que los electrones en la banda de valencia migren a la banda de conducción, dejando huecos correspondientes en la banda de valencia y generando los llamados pares de electrón-hueco

Fotólisis

La degradación se observó muy similar a la de la adsorción, siendo los resultados ligeramente más altos, en este caso, el porcentaje mayor de degradación fue para el pH 3, con un valor de 13.91% para MET y 32% CBZ, ambos en un tiempo de 120 min, esto es debido a que no existió un catalizador para acelerar el proceso de oxidación.

Fotocatálisis

La fotocatalisis resultó ser muy efectiva para la eliminación de los compuestos farmacéuticos, teniendo como resultado en los pHs, pH 3, 7 y 9, a partir de los 60 minutos se comenzó a observar desde un 97% hasta un 99% de degradación esta alta degradación fue debido a la presencia de luz UV y el catalizador utilizado, las placas de nanotubos de TiO₂.

La aplicación de la fotocatalisis heterogénea es viable para los compuestos farmacéuticos debido a los altos porcentajes de degradación.

Mejores condiciones de degradación

Se realizaron pruebas preliminares para evaluar la remoción de los CF, el efecto de las variables sobre el proceso, la adsorción de los CF en la película, la influencia de la luz UV y del resto de las variables del proceso, así como estimar el tiempo de reacción.

En dichas pruebas se obtuvieron los casos de menor y mayor degradación para un pH de 9 (menor degradación) y un pH de 3 (mayor degradación) como se muestra en el punto **5.4**.

Los resultados obtenidos nos indican la importancia del flujo de oxígeno, el cual ayuda a evitar la recombinación del par- electrón, así como también la intensidad de la irradiación al acercar más la lámpara a la superficie de la solución, esta irradiación ayuda a generar la foto excitación del electrón y en un pH ácido que incrementa las especies de hidrógeno, mismo que participa en las reacciones que generan las especies reactivas del tipo hidróperóxido (HO•2) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en los procesos de fotocatalisis.

Toxicidad

Las muestras tomadas, las cuales fueron realizadas con las mejores condiciones de degradación a concentraciones de 5 µg/L, de 8 mg/l, 20 mg/l y 50 mg/l, para los experimentos de toxicidad realizados con la bacteria V. fisher no mostraron toxicidad en el resultado final, por lo que se concluye que a dichas concentraciones no existe un riesgo de toxicidad.

6. REFERENCIAS

- A. Nevárez-Martínez, M. C., Espinoza-Montero, P. J., Quiroz-Chávez, F. J., & Ohtani, B. (2017). *Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO_2* . *Avances en Química*, 12(2-3), 45-59.
- Alfano, O. M., Bahnemann, D., Cassano, A. E., Dillert, R., & Goslich, R. (2000). *Photocatalysis in water environments using artificial and solar light*. *Catalysis today*, 58(2-3), 199-230.
- Almanza, E. F., & Moreno, F. Y. (2019). *Estudio de bioequivalencia in vitro de una forma farmacéutica multifuente tipo tabletas de liberación inmediata con principio activo: Metoprolol*
- Alvarez Berrio, J. A. (2016). *Modelo para la evaluación de la concentración de plomo, cadmio y cromo contenidos en material particulado respirable en la localidad Los Mártires, Bogotá DC*. Departamento de Toxicología.
- Amaro-Soriano, A., Hernández-Aldana, F., & Rivera, A. (2021). *Photochemical treatments ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/O_3 and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) and inverse osmosis in wastewater: Systematic review*. *World Journal of Advanced Research and Reviews*, 10(2), 229-240.
- Ambriz, E., & Eduardo, C. (2014). *Tratamiento de efluentes hospitalarios mediante fotocatalisis heterogénea y luz visible*.
- Aplicación de nanomateriales de TiO_2 modificado con magnetita y dopado con Au y Ag para la oxidación fotoquímica de contaminantes aromáticos*. Tesis doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingeniería.
- Arteaga, C. C., Toledo, O. D., Vera-Jimenez, A. M., & Nacheva, P. M. (2017). *TiO_2 nanotubular films obtained in mixed organic-inorganic electrolyte and their photoelectrochemical and photocatalytic behavior*. *MRS Advances*, 2(49), 2729-2735.
- Barceló D., López M.J. (2007). *Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes*. En: *Panel Científico- Técnico de seguimiento de la política de aguas*. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC. Barcelona, España.
- Berger, S., Hahn, R., Roy, P., & Schmuki, P. (2010). *Self-organized TiO_2 nanotubes: Factors affecting their morphology and properties*. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 247(10), 2424–2435.
- Bessergenev, V. G., Mateus, M. C., Morgado, I. M., Hantusch, M., & Burkel, E. (2017). *Photocatalytic reactor, CVD technology of its preparation and water purification from pharmaceutical drugs and agricultural pesticides*. *Chemical Engineering Journal*, 312, 306-316.
- Bloh, J. Z., Dillert, R., & Bahnemann, D. W. (2012). *Designing optimal metal-doped photocatalysts: correlation between photocatalytic activity, doping ratio, and particle size*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(48), 25558-25562.
- Byrne, J., Dunlop, P., Hamilton, J., Fernández, P., Polo, I., Kumar, P., Vennard, A. (2015). 20,



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



- 5574-5615.
- Chen, X., & Mao, S. S. (2007). *Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications*. *Chemical reviews*, 107(7), 2891-2959.
- Cheng, Z. L.; Han, S. *Preparation of a Novel Composite Electrode Based on N-Doped TiO₂-Coated NaY Zeolite Membrane and Its Photoelectrocatalytic Performance*. *Chinese Chem. Lett.* 2016, 27(3), 467–470.
- Chong, M. N., Lei, S., Jin, B., Saint, C., & Chow, C. W. (2009). *Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of Congo Red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst*. *Separation and Purification Technology*, 67(3), 355-363.
- Cruz E.S. (2013). *Fármacos y disruptores endócrinos en cuerpos de agua superficial impactadas por descargas de aguas residuales de Tapachula Chiapas, México*. Tesis de Maestría El Colegio de la Frontera Sur. México, Chiapas.
- Cruz González, N. D. L. (2013). *Estudio de la eliminación de contaminantes emergentes en aguas mediante Procesos de Oxidación Avanzados*.
- Daughton, C G; Ternes, T A (1999). *Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? Environmental Health Perspectives*, 107 (suppl 6), 907–938. doi:10.1289/ehp.99107s6907
- De Freitas O, Lenz O, Fornoni A, Materson BJ. *The use of metoprolol CR/XL in the treatment of patients with diabetes and chronic heart failure*. *Vasc Health Risk Manag* . 2006;2(2):139-44. Review.
- Díaz-Real JA, Ortiz-Ortega E, Gurrola MP, Ledesma-García J, Arriaga LG (2016) *Lightharvesting Ni/TiO₂ nanotubes as photo-electrocatalyst for alcohol oxidation in alkaline media*. *Electrochimica Acta* 206:388-399.
- Dougherty J, Swarzenski P, Dinicola R, Reinhard M, 2010. *Liberty Bay, Puget Sound, Washington*. *J Environ Qual*. 39:1173-80.
- Estrada A.E., Mantilla M.G., Mijaylova N.P., Ramírez S.N., Moeller C.G., Sánchez Z.M. (2013). *Presencia y tratamiento de compuestos disruptores endócrinos en aguas residuales de la Ciudad de México empleando un biorreactor con membranas sumergidas*. *Ingeniería Investigación y Tecnología*, 14(2), 275-284.
- Fernández A. 2006. *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*. Informe de Vigilancia Tecnológica. Universidad de Alcalá del Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía (CITME). M-30985- 2006.
- Gallo, S. A. C., Barrios-Ziolo, L. F., Gaviria-Restrepo, L. F., & Agudelo, E. A. (2016). *Estudio de la toxicidad asociada al vertimiento de aguas residuales con presencia de colorantes y pigmentos en el área metropolitana del valle de aburra*. *Revista EIA*, 13(26), 61-74.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



- Garcés Giraldo, L. F., Mejía Franco, E. A., & Santamaría Arango, J. J. (2004). *La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales*.
- Gaya, U. I., & Abdullah, A. H. (2008). *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(1), 1–12. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003).
- Gibson, R., Becerril-Bravo, E., Silva-Castro, V., & Jiménez, B. (2007). *Determination of acidic pharmaceuticals and potential endocrine disrupting compounds in wastewaters and spring waters by selective elution and analysis by gas chromatography–mass spectrometry*. *Journal of Chromatography A*, 1169(1-2), 31-39.
- Gimeno Rocafort, S. (2019). *Evaluación de la actividad estrogénica (RYA) y citotóxica de aguas contaminadas tratadas mediante procesos de oxidación avanzada (POAs) (Doctoral dissertation)*.
- Gottschall et al., Pedrouzo et al., 2010; Jiang et al., 2013; Miranda-García et al., 2010
- Gutiérrez Nájera, Raquel. *Introducción al Estudio del Derecho Ambiental*, Editorial Porrúa, 6^a ed., México 2007.
- Guzmán, A., Fernández, A., & Rodríguez, J. (2007). *Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona*. *Rev. Acad. Colomb. Cienc*, 31(121), 529-536.
- Hong, X.; Wang, Z.; Cai, W.; Lu, F.; Zhang, J.; Yang, Y.; Ma, N.; Liu, Y. *Visible-Light-Activated Nanoparticle Photocatalyst of Iodine-Doped Titanium Dioxide*. *Chem. Mater.* 2005, 17(6), 1548–1552.
- Huerta, C. (2015). He, Y., Sutton, N., Huub, H., Rijnaarts, A. (2016). *Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO₂ photocatalysis under simulated solar irradiation*. *Applied Catalysis B: Environmental* 182,132–141.
- Jansson, I.; Suárez, S.; Garcia-Garcia, F. J.; Sánchez, B. *Zeolite-TiO₂Hybrid Composites for Pollutant Degradation in Gas Phase*. *Appl. Catal. B Environ.* 2015, 178, 100–107.
- Kolpin DW, Furlong ET, Meyer MT, Thurman EM, Zaugg SD, Barber LB, Buxton HT (2002) *Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in U.S. Streams, 2000: a national reconnaissance*. *Environ Sci Technol* 36:1202-1211
- Kümmerer K (2001) *Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review*. *Chemosphere* 45:957-969
- L.H.M.L.M. Santos, A.N. Araújo, A. Fachini, A. Pena, C. Delerue-Matos, M.C.B.S.M. Montenegro, *Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment*, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 45-95.
- LI, Yinchang, et al. *Controllable preparation, growth mechanism and the properties research of*



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



- TiO₂ nanotube arrays. Applied Surface Science, 2014, vol. 297, p. 103-108.*
- Likodimos, V., Han, C., Pelaez, M., Kontos, A. G., Liu, G., Zhu, D., ... & Byrne, J. A. (2013). *Anion-doped TiO₂ nanocatalysts for water purification under visible light. Industrial & Engineering Chemistry Research, 52(39), 13957-13964.*
- Luo Y., Wenshan G., Huu Hao N., Nghiem L., Faisal I., Zhang J., Shuang L. y Wang X. 2014. *A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Science of the Total Environment. 473–474, 619–41.*
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. Catalysis today, 147(1), 1-59. and trends. Catalysis Today, 147(1), 1–59. doi:10.1016/j.cattod.2009.06.018*
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. Catalysis today, 147(1), 1-59.*
- Martínez-Huitle, C. A., Hernandez, F., Ferro, S., Quiroz Alfaro, M. A., & De Battisti, A. (2006). *Oxidación electroquímica: Una alternativa para el tratamiento de aguas con contaminantes orgánicos. Afinidad, 63(521), 26-34.*
- Martyanov, I. N., & Klabunde, K. J. (2003). *Photocatalytic Oxidation of Gaseous 2-Chloroethyl Ethyl Sulfide over TiO₂. Environmental Science & Technology, 37(15), 3448–3453. doi:10.1021/es0209767*
- Mei, Y., Kang, Y., Hua, Z., Yu, W., & Jin, Z. (2004). *Improved procedure for the oxidative cleavage of olefins by OsO₄– NaIO₄. Organic letters, 6(19), 3217-3219.*
- Mejias Sánchez, Y., Cabrera Cruz, N., Toledo Fernández, A. M., Machado, D., & José, O. (2009). *La nanotecnología y sus posibilidades de aplicación en el campo científico-tecnológico. Revista Cubana de Salud Pública, 35.*
- Minagar, S., Berndt, C. C., Wang, J., Ivanova, E., & Wen, C. (2012). *Acta Biomaterialia A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces. Acta Biomaterialia, 8(8), 2875–2888.*
- Minami, T. (2013). *Advanced sol–gel coatings for practical applications. Journal of sol-gel science and technology, 65(1), 4-11.*
- Moffat AC, Osselton MD, Widdop B (2004) *Clarke's analysis of drugs and poisons. Pharmaceutical Press, London, UK.*
- Montalván-Estrada, A., Desdín-García, L., Peláez-Abellan, E., Brígido-Flores, O., & Sananastacio-Rebollar, I. (2019). *Estado actual en el desarrollo de reactores fotocatalíticos de membranas, para el tratamiento de contaminantes orgánicos persistentes en el agua y las aguas residuales. Tecnología Química, 39(2), 421-443.*



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



- Nakata, K., & Fujishima, A. (2012). *TiO₂ photocatalysis: Design and applications*. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3), 169-189.
- Nievas, L. S., Bernal, A. G., Puchalt, R. V., Tenés, B. G., & Martínez, A. C. (2013). *Trastorno bipolar, litio y pluridisciplinariedad*. *Pharmaceutical Care España*, 15(6), 264.
- Norma Mexicana NMX-AA-112-SCFI-2017 *Análisis de Agua y Sedimentos - Evaluación de Toxicidad Aguda con Vibrio fischeri - Método de Prueba (Cancela a la NMX-AA-112-1995-SCFI)*. http://legismex.mty.itesm.mx/normas/aa/aa112-2017_10.pdf
- Pacheco, D., Rico, J., Díaz, J. H., & Espitia, M. J. (2014). *Estudio DFT de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita*. *Revista Colombiana de Materiales*, (5), 179-185.
- Pal, A., Gin, K. Y. H., Lin, A. Y. C., & Reinhard, M. (2010). *Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects*. *Science of the total environment*, 408(24), 6062-6069.
- Palominos, R., Freer, J., Mondaca, M. A., & Mansilla, H. D. (2008). *Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine*. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, 193(2-3), 139-145.
- Pey Clemente, J. (2008). *Aplicación de procesos de oxidación avanzada (Fotocatálisis solar) para el tratamiento y reutilización de efluentes textiles (Doctoral dissertation)*.
- Pica, Y., Trujillo Domínguez, G., Hernández Salgado, H., & Rosales Espinoza, K. (2013). *Herramientas biológicas para el análisis de toxicidad y detección de efectos asociados a contaminantes, en sistemas acuáticos epicontinentales, costeros y aguas de uso antropogénico: desarrollo, adaptación y calibración de tecnologías: 2a parte*.
- Prieto Rodríguez L., Oller N., Klammerth A., Agüera E. Rodríguez M., Malato S., "Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents", *Water Research*, Vol. 47, p. 1521-528, 2013
- R. Rosal, A. Rodríguez, J.A. Perdigón-Melón, A. Petre, E. García-Calvo, M.J. Gómez, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, *Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation*, *Water Res.* 44 (2010) 578-588.
- Rincon, A. G., & Pulgarin, C. (2004). *Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO₂: implications in solar water disinfection*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51(4), 283-302.
- Ruthven, D. M. *Encyclopedia of Chemical Technology; Kirk-Othmer, Ed.; 2001; Vol. 1.*
- Shore LS, Shemesh M (2003) *Naturally produced steroid hormones and their release into the environment*. *Pure Appl Chem* 75:1859-1871
- Stasinakis AS, Mermigka S, Samaras VG, Farmaki E, Thomaidis NS (2011) *Occurrence of endocrine disrupters and selected pharmaceuticals in Aisonas River (Greece) and*



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



- environmental risk assessment using hazard indexes. Environ Sci Pollut Res. doi: 10.1007/s11356-011-0661-7*
- Stuart M., Lapwortha D., Emily Cranea E., Hartb A., “Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater”, *Science of the Total Environment*, Vol. 416, p. 1-21, 2012.
- Tejada, C., Quiñonez, E., & Peña, M. (2014). Contaminantes emergentes en aguas: metabolitos de fármacos. Una revisión. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 10(1), 80-101.
- Toor, A. P., Verma, A., Jotshi, C. K., Bajpai, P. K., & Singh, V. (2006). Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor. *Dyes and pigments*, 68(1), 53-60.
- Troconis, A. (2010). *Tratamiento de aguas Reiduales. Obtenido de Tratamiento de aguas Reiduales*
- Umar Ibrahim Gaya; Abdul Halim Abdullah (2008). *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems.* , 9(1), 1–12. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003
- Universidad de Zaragoza, E. U. de Ingeniería Técnica Industrial de Zaragoza, 2011 *Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Área de Tecnologías del Medio Ambiente*
- USEPA (2014). EPA 505-F-14-006. *Technical fact sheet polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polybrominated biphenyls (PBBs). Office of Solid Waste and Emergency Response. Hoja Técnica. Washington, DC, EUA, pp. 1-7*
- Varghese, O. K., Gong, D., Paulose, M., Grimes, C. A., & Dickey, E. C. (2003). Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays. *Journal of Materials Research*, 18(1), 156-165.
- Vulliet E, Cren-Olivé C (2011) *Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. Environ Pollut* 30:1-6. doi:10.1016/j.envpol.2011.04.033
- Wang, K., *Treatment and toxicity evaluation of methylene blue using electrochemical oxidation, fly ash adsorption and combined electrochemical oxidation-fly ash adsorption. Journal of Environmental Management [en línea].* 91(8), pp 1778-1784, 2010 [fecha de consulta 24 de febrero de 2014]. Disponible en: DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.03.022
- Weber, C. I. (Ed.). (1991). *Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms* (p. 197). Washington, DC: Environmental Monitoring Systems Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency.

www.imta.gob.mx



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



- Wu, G.; Wang, J.; Thomas, D. F.; Chen, A. *Synthesis of F-Doped Flower-like TiO₂ Nanostructures with High Photoelectrochemical Activity*. *Langmuir* 2008, 24(7), 3503–3509.
- Xu, Y., & Langford, C. H. (2000). *Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 133(1-2), 67-71.
- Xue Chaorui (2014). *TiO₂ Nanotube Arrays Prepared by Anodizing in Water-Glycerol Electrolyte and Their Photocatalytic Properties*.
- Yasumori, A.; Yanagida, S.; Sawada, J. *Preparation of a Titania/X-Zeolite/Porous Glass Composite Photocatalyst Using Hydrothermal and Drop Coating Processes*. *Molecules* 2015, 20(2), 2349–2363
- Yurddaskal, M., Dikici, T., Yildirim, S., Yurddaskal, M., Toparli, M., & Celik, E. (2015). *Fabrication and characterization of nanostructured anatase TiO₂ films prepared by electrochemical anodization and their photocatalytic properties*. *Journal of Alloys and Compounds*, 651, 59-71.