



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE
POSGRADO**

**“ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN Y DEGRADACIÓN
FOTOCATALÍTICA DE ÁCIDO NALIDÍXICO CON
CATALIZADOR TiO_2 Evonik P25”**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

CASTRO ALONSO JUAN MARTÍN

DIRECTORES:

DR. EDGAR MOCTEZUMA VELÁZQUEZ

DRA. BRENDA BERENICE ZERMEÑO RESENDIZ



SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P.

JULIO DE 2023

El programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONAHCYT, registro 000896, en el Nivel Consolidado.

Número de registro de la beca otorgada por CONAHCYT: No. CVU.1143587



Estudio de la adsorción y degradación fotocatalítica de ácido nalidíxico con catalizador TiO_2 Evonik P25 por Castro Alonso Juan Martín se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

☐	Título	Informe	Autor	Procesados	Acciones
☐	"ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN Y DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ÁCIDO NALIDÍXICO CON CATALIZADOR TiO_2 Evonik P25 1 part - 25,908 words	34%	Juan Martín Castro Alonso	5 jul 2023 18:36:08	 



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE
POSGRADO

“ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN Y DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ÁCIDO NALIDÍXICO CON CATALIZADOR TiO_2 Evonik P25”

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

Juan Martín Castro Alonso

SINODALES

Dr. Edgar Moctezuma Velázquez

Director de tesis

Dra. Brenda Berenice Zermeño Resendiz

Directora de tesis

Dr. Erik César Herrera Hernández

Asesor

Dr. Raúl Alejandro Luna Sánchez

Asesor



San Luis Potosí, S. L. P.

Julio, 2023

Comité Académico del Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

Facultad de Ciencias Químicas

Presente:

Por medio de la presente comunicamos que la tesis llevada a cabo por el alumno de maestría I.Q. Juan Martín Castro Alonso, titulada:

Estudio de la adsorción y degradación fotocatalítica de ácido nalidíxico con catalizador TiO₂ Evonik P25

Ha sido concluida y aprobada por el comité tutorial para iniciar los trámites correspondientes para su titulación, la cual tendrá lugar el próximo día 13 de julio del 2023 a las 16:00 horas en el auditorio chico de la Facultad de Ciencias Químicas.

Dr. Edgar Moctezuma Velázquez

Director de tesis

Dra. Brenda Berenice Zermeño Resendiz

Directora de tesis

Dr. Erik César Herrera Hernández

Asesor

Dr. Raúl Alejandro Luna Sánchez

Asesor

CREDITOS INSTITUCIONALES

Este trabajo de tesis fue desarrollado en el laboratorio de fotocátalisis de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí bajo la dirección del Dr. Edgar Moctezuma Velázquez y de la Dra. Brenda Berenice Zermeño Resendiz. Durante el periodo en el cual se desarrolló este trabajo, el alumno autor I. Q. Juan Martín Castro Alonso, recibió una beca académica por parte del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) con número de registro No. CVU.1143587, debido a que el programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC), registro 000896, en el nivel consolidado. Con base en el documento operativo de los Posgrados de la Facultad de Ciencias Químicas de la UASLP, se declara que Juan Martín Castro Alonso, estudiante de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, conjunto de Edgar Moctezuma Velázquez y Brenda Berenice Zermeño Resendiz directores de tesis, son los autores del trabajo reportado y que asumen la responsabilidad de su contenido. La divulgación de cualquier sección así como de la totalidad del documento queda supeditada a la aceptación de esta acción por parte de los directores de tesis. Esta divulgación se hará con fines académicos y en todos los casos se deberán dar los créditos correspondientes a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Se firma el presente documento de común acuerdo en la ciudad de San Luis Potosí, S. L. P. el día 13 de julio de 2023.

I. Q. Juan Martín Castro Alonso

Dr. Edgar Moctezuma Velázquez

Dra. Brenda Berenice Zermeño Resendiz

DEDICATORIA

A mis padres, hermanas, abuela y tías por estar siempre apoyándome en todo momento, por ser el motor que me ha motivado a luchar y conseguir mis sueños. Porque nunca terminaré de devolverles ni una sola parte de lo mucho que han hecho por mí, ustedes saben que siempre estarán en mi corazón y que no hay palabras que puedan describir el cariño y amor que tengo por ustedes.

Especialmente este trabajo va dedicado a los ángeles que me cuidan desde el cielo, abuelos Juan † y Romana † no hay día en que no piense en ustedes, los quiero y extraño mucho.

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

A CONAHCYT por el financiamiento brindado para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, por medio de la beca otorgada con numero de registro No. CVU.1143587.

Especialmente agradezco a mi director de tesis, Dr. Edgar Moctezuma, gracias por abrirme las puertas de su laboratorio desde hace cuatro años, por motivarme a seguir con mi aprendizaje, así como su orientación y dedicación para la elaboración de este proyecto de investigación. Gracias por la paciencia, la confianza y el apoyo que siempre he recibido ante cualquier situación presentada durante este tiempo.

A la doctora Brenda Zermeño, le doy las gracias por el constante apoyo y soporte para la dudas o dificultades técnicas presentadas en la elaboración de este trabajo de investigación, así como por la confianza y amistad que me ha brindado durante estos años, gracias por escucharme y motivarme a seguir adelante.

A mis compañeras de laboratorio Ilse, Daniela y Johana, gracias por acompañarme, por apoyarme y por brindarme su ayuda ante las dudas y los problemas que tuvieron lugar durante el desarrollo de mi investigación. Con ustedes aprendí que es mejor estar acompañado para lograr los objetivos. No tengo duda de que logran ser grandes investigadoras, espero volver a trabajar con ustedes en proyectos futuros.

A los niños de servicio que han pasado por mi estadía en el laboratorio de fotocátalisis: Johana, Abi, Jiram, César, Cassell, Fabi, Luis y Ana les doy las gracias porque sin ustedes simplemente nosotros no tendríamos una buena parte del trabajo que reportamos, gracias por esos momentos que aligeraban el tiempo de los experimentos. Además, les agradezco por tenerme la confianza para pedirme apoyo, espero haber compartido de buena manera parte de los conocimientos que he adquirido, porque al final no tiene sentido seguir en la búsqueda de más conocimientos sin la oportunidad de transmitirlo a las nuevas generaciones.

AGRADECIMIENTOS PERSONALES

En primer lugar me gustaría agradecer a mis padres Juan Martín Castro Aranda y Juana Alonso Limón, porque a pesar de las circunstancias que han enfrentado a lo largo de su vida siempre han impulsado que mis hermanas y yo consigamos nuestros logros. Quiero que vean hasta donde ha llegado ese impulso, espero que se sientan orgullosos del profesionista en el que me estoy formando. Porque si bien el título que obtengo a partir de este trabajo de investigación me ha costado a mí, sin ustedes no lo hubiera logrado. Gracias por confiar en mis sueños, en corregir mi camino y estar siempre que los necesito, los amo.

A mis hermanas Araceli y Alejandra, gracias por creer en mí y en lo que alguna vez mi Yo del pasado les comentó que quería ser. Hoy logro subir un escalón más para seguir trabajando por ese sueño y no me siento más que feliz por el hecho de que estén a mi lado apoyándome, quiero que sepan y nunca duden del inmenso cariño que les tengo a cada una, las quiero hermanas.

Abuelita Cuquita y a mis tías: Carmen, Lucy, Adriana, Juanita y Lucy Z., muchas gracias por confiar en los sueños que alguna vez les he contado, por estar apoyándome en las decisiones que he tenido que tomar, por motivarme a seguir preparándome y conseguir mis metas, además del gran cariño que siempre he recibido por parte de ustedes así como de la familia.

A mis amigas que nunca me han dejado solo Norma y Jessica, porque a pesar de la distancia y el tiempo saben que tienen en mí a un amigo que las tiene siempre en sus pensamientos, gracias por siempre apoyarme y nunca quitar la fe en mí.

Alex, Janeth, Héctor, Daniela, Miriam, Angie, Yoali y Karina gracias por haberme acompañado durante la licenciatura, por darme el apoyo que requería durante esa etapa. Sepan que sin ese apoyo y los momentos de distracción que tuvimos juntos, hubiera frenado mis estudios de posgrado así que estaré siempre agradecido.

Janeth y Daniela, especialmente les doy las gracias por brindarme ese cariño tan auténtico que pocas personas lo han hecho, gracias por abrirme las puertas no solo

de su casa, si no de su familia. Saben el cariño inmenso que siento por cada una de ustedes.

A mis amigos del posgrado Uriel, Karina, Saúl, Moisés, Charlie y Fabiola, gracias por las comidas compartidas, por brindarme su confianza y por estar en esos momentos donde uno va perdiendo energía, gracias por hacer de mi estadía en el posgrado una etapa que siempre recordaré.

RESUMEN

Este trabajo de investigación estudió la degradación fotocatalítica de la sal sódica de ácido nalidíxico (NAL), un medicamento antibiótico de amplio uso humano y veterinario para tratar infecciones en vías urinarias. Las pruebas de degradación se llevaron a cabo con concentraciones de hasta 100 ppm de NAL, utilizando TiO_2 Evonik-P25 como catalizador, luz UV ($\lambda_{\text{máx}}=365$ nm) y flujo de oxígeno. Además se estudió la adsorción del NAL en completa oscuridad para evaluar la interacción de la molécula con respecto a la superficie del TiO_2 . Se determinó que a un tiempo de 90 min se alcanza el equilibrio de adsorción-desorción, los datos experimentales fueron ajustados al modelo de isoterma de Langmuir obteniendo una capacidad máxima de adsorción de $3.38 \times 10^{-2} \text{ mMol}_{\text{NAL}} \text{ g}_{\text{TiO}_2}^{-1}$. Respecto a los resultados obtenidos en la degradación fotocatalítica se observó un 70% de mineralización después de 360 min de reacción para concentraciones menores a 75 ppm y la destrucción total de la molécula a los 45 min de reacción para concentraciones menores a 50 ppm. Se realizó el análisis químico de los experimentos mediante COT, CLAR, y espectroscopía UV-vis, con la finalidad asegurar la mineralización y degradación total del NAL.

Palabras Clave: Sal sódica de ácido nalidíxico, degradación fotocatalítica, adsorción, TiO_2

ABSTRACT

This research work studied the photocatalytic degradation of the sodium salt of nalidixic acid (NAL), an antibiotic drug used by humans and veterinarians to treat urinary tract infections. Degradation tests were carried out with concentrations up to 100 ppm of NAL, using Evonik-P25 TiO₂ as a catalyst, UV light ($\lambda_{\text{max}}=365$ nm), and oxygen flow. In addition, the adsorption of NAL will be studied in complete darkness to evaluate the molecule's interaction concerning the TiO₂ surface. It will reach the adsorption-desorption equilibrium at a time of 90 min. The experimental data were adjusted to the Langmuir isotherm model, obtaining the largest adsorption capacity of 3.38×10^{-2} mM g_{TiO₂}⁻¹. The results obtained in the photocatalytic degradation proved 70% mineralization after 360 min of reaction for concentrations less than 75 ppm and the destruction of the molecule after 45 min of reactions for concentrations less than 50 ppm. The chemical analysis of the experiments was carried out using TOC, HPLC, and UV-vis spectroscopy to ensure the mineralization and total degradation of the NAL.

Keywords: Nalidixic acid sodium salt, photocatalytic degradation, adsorption, TiO₂

ÍNDICE GENERAL

CREDITOS INSTITUCIONALES.....	iv
DEDICATORIA.....	v
AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES	vi
AGRADECIMIENTOS PERSONALES	vii
RESUMEN	ix
ABSTRACT	x
LISTA DE FIGURAS	xv
LISTA DE TABLAS.....	xviii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	4
2.1. Disponibilidad del agua	4
2.2. Contaminación del Agua	5
2.3. Contaminantes emergentes	6
2.4. Productos farmacéuticos.....	8
2.5. Antibióticos.....	10
2.6. Quinolonas	11
2.6.1. Ácido nalidíxico.....	14
2.7. Procesos avanzados de oxidación.....	17
2.8. Fotocatálisis heterogénea	20
2.9. Fotocatalizadores.....	22
2.9.1. Dióxido de titanio	23
3. JUSTIFICACIÓN.....	26
4. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	28

4.1. Hipótesis	28
4.2. Objetivo general	28
4.3. Objetivos particulares.....	28
5. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	29
5.1. Reactivos y equipos	29
5.2. Preparación de soluciones de compuestos orgánicos	31
5.3. Estudio de la adsorción de la sal sódica de ácido nalidíxico sobre el dióxido de Titanio	32
5.3.1. Determinación del punto de carga cero del TiO_2	32
5.3.2. Pruebas de adsorción.....	32
5.4. Degradación fotocatalítica de la sal sódica de ácido nalidíxico.....	34
5.5. Análisis de las muestras de los experimentos de adsorción y fotodegradación de la sal sódica de ácido nalidíxico	37
5.5.1. Análisis de carbón orgánico total (COT)	37
5.5.2. Espectroscopia UV-vis.....	38
5.5.2.1. Curvas de calibración UV-Vis.....	39
5.5.3. Cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR).....	40
5.5.4. Análisis por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) 41	
5.6. Extracción de compuestos intermediarios de la degradación de la sal sódica de ácido nalidíxico.....	44
5.6.1. Extracción líquido-líquido de los compuestos orgánicos formados en la degradación de la sal sódica de ácido nalidíxico	44
5.6.2. Separación de los compuestos intermediarios mediante cromatografía de capa fina (TLC).	46

5.7. Tratamiento de residuos generados en el laboratorio de Fotocatálisis-FCQ-UASLP	48
5.7.1. Pruebas de floculación - coagulación	50
6. RESULTADOS Y DISCUSIONES	51
6.1. Caracterización de la sal sódica de ácido nalidíxico y TiO_2	51
6.1.1. Distribución de especies químicas del ácido nalidíxico	51
6.1.2. Espectro de absorción UV-vis de la sal sódica de ácido nalidíxico	53
6.1.3. Curva de calibración UV-vis de la sal sódica de ácido nalidíxico	54
6.1.4. Espectro de infrarrojo de la sal sódica de ácido nalidíxico	56
6.1.5. Punto de carga cero del TiO_2 Evonik P25.....	58
6.2. Resultados de los experimentos de adsorción.....	59
6.2.1. Determinación del periodo de tiempo para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción	59
6.2.2. Balance de materia para el ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Langmuir	61
6.2.3. Obtención de los parámetros de la isoterma de Langmuir	64
6.3. Resultados de los experimentos de degradación fotocatalítica de la sal sódica de ácido nalidíxico.....	66
6.3.1. Análisis por espectrofotometría UV-vis de las muestras de los experimentos de degradación.....	67
6.3.2. Análisis por cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) de las muestras de las pruebas de degradación	70
6.3.3. Análisis por carbón orgánico total (COT) de las muestras de las pruebas de degradación	71
6.4. Determinación de la carga optima de catalizador	73
6.5. Efecto del pH en la mineralización del NAL	75

6.6.	Determinación de los parámetros cinéticos para bajas concentraciones	79
6.7.	Generación de compuestos intermediarios de la reacción de degradación fotocatalítica de la sal sódica de ácido nalidíxico	81
6.7.1.	Análisis por cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR).	81
6.7.2.	Resultados de la separación de compuestos intermediarios por medio de TLC	83
6.7.3.	Resultados de las extracciones de la mezcla de reacción por medio de FTIR	84
6.8.	Resultado del tratamiento de los residuos del laboratorio de Fotocatálisis-FCQ-UASLP	89
6.8.1.	Resultados de la floculación-coagulación de los residuos tratados	92
7.	CONCLUSIONES	95
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Objetivos de desarrollo sostenible (ONU, 2017)	1
Figura 2.1 Distribución y empleo del agua	4
Figura 2.2 Clasificación y ejemplo de contaminantes emergentes.....	8
Figura 2.3 Tipos de productos farmacéuticos según su aplicación	10
Figura 2.4 Estructura base de las quinolonas	12
Figura 2.5 Estructura química de las especies del ácido nalidíxico.....	16
Figura 2.6 Clasificación de los PAOs con base en el uso de una fuente de luz (Bora & Mewada, 2017).....	19
Figura 2.7 Esquema del proceso de fotocátalisis heterogénea en la superficie del TiO ₂ (Lara-Pérez, 2018; Hossain, Uddin, & Khan, 2023)	22
Figura 5.1 Esquema del reactor de degradación fotocatalítica de fabricación propia en acero inoxidable con superficie acabado espejo en el lado interno (Moctezuma, Zamarripa, & Leyva, 2003).....	36
Figura 5.2 Analizador de carbón orgánico total (COT) Shimadzu 5000A.....	37
Figura 5.3 Espectrofotómetro de Ultravioleta-visible (UV-vis) Shimadzu UV-2600 ...	39
Figura 5.4 Cromatógrafo de líquidos de alta resolución (CLAR) Thermo Fisher Scientific.....	41
Figura 5.5 Espectrofotómetro con transformada de Fourier marca Thermo Scientific modelo Nicolet iS10 FT-IR	43
Figura 5.6 Rotavapor marca BÜCHI modelo R-114, con microcool marca LAUDA MC-350	45
Figura 5.7 Diagrama de la planta de tratamiento de residuos del laboratorio de Fotocatálisis-FCQ-UASLP	49
Figura 6.1 Diagrama de distribución de especies químicas de la molécula de ácido nalidíxico ($pK_{a1}= 0.89$ y $pK_{a2}= 6.02$).....	53
Figura 6.2 Espectro de emisión ultravioleta de la molécula de ácido nalidíxico	54
Figura 6.3 Espectro de emisión UV-vis de la molécula de NAL a diferentes concentraciones	55
Figura 6.4 Curva de calibración UV-vis a 257 nm	56

Figura 6.5 Espectro de Infrarrojo de la sal sódica de ácido nalidíxico.....	57
Figura 6.6 Curvas de titulación de soluciones de NaCl y NaCl con TiO ₂ para la determinación del punto de carga cero del TiO ₂ Evonik P25 (PCC=6.1)	59
Figura 6.7 Perfil de concentración del equilibrio de adsorción-desorción de NAL sobre 1 gTiO ₂ L ⁻¹	60
Figura 6.8 Linealización de los datos de adsorción según el modelo de Langmuir...	63
Figura 6.9 Ajuste de los datos experimentales al modelo de Isoterma de Langmuir.	64
Figura 6.10 Ajuste no lineal de los datos de adsorción en el software Polymath 6.10	65
Figura 6.11 Comparación de la isoterma de Langmuir obtenida mediante la linealización de la ecuación de Langmuir y el ajuste obtenido por medio de regresión no lineal.....	66
Figura 6.12 Seguimiento del proceso de adsorción y degradación fotocatalítica de NAL sobre TiO ₂ , mediante espectrofotometría UV-vis de una reacción de 40 ppm a diferentes tiempos	67
Figura 6.13 Seguimiento de la degradación de NAL sobre TiO ₂ mediante espectroscopia UV-vis.....	69
Figura 6.14 Identificación de la sal sódica de ácido nalidíxico por medio de cromatografía de líquidos de alta resolución. Longitud de onda del análisis de 260 nm, fases acetonitrilo/agua acidificada (20/80 %v/v). Tiempo de retención de 8.8 min. ..	70
Figura 6.15 Cromatograma correspondiente a una muestra de reacción de concentración inicial de 20 ppm, tomada a los 30 min donde se identifican picos de productos intermedarios	71
Figura 6.16 Monitoreo de la mineralización de NAL a diferentes concentraciones por medio de análisis de carbón orgánico total (COT)	72
Figura 6.17 Porcentaje de mineralización de las pruebas de reacción de NAL sobre TiO ₂ , durante 360 min de reacción.....	73
Figura 6.18 Monitoreo en la mineralización de 50 ppm de NAL, probando diferentes cargas de catalizador (2.0,1.0, 0.5, 0.4 gTiO ₂ L ⁻¹).....	74

Figura 6.19 Determinación de carga optima de catalizador, mediante el porcentaje de mineralización obtenido. Solución de NAL de 50 ppm, V=250 mL, 4 lámparas de luz UV $\lambda=365\text{nm}$, carga de catalizador a) 0.4, b) 0.5, c) 1.0 y d) 2.0 $\text{gTiO}_2 \text{ L}^{-1}$	75
Figura 6.20 Monitoreo de pH y carbón orgánico total (COT) de la reacción de 40 ppm de NAL con 0.2500 g de TiO_2	76
Figura 6.21 Monitoreo de pH y carbón orgánico total (COT) en las pruebas de NAL a diferentes concentraciones (20, 30, 40, 50, 75, 100 ppm NAL).....	77
Figura 6.22 Perfil cinético para las reacciones de degradación con concentración inicial de 20 y 30 ppm.....	80
Figura 6.23 Perfiles de producción y consumo de productos intermediarios generados en la reacción de degradación fotocatalítica de la NAL. Análisis realizado por CLAR para una reacción de concentración inicial de 20 ppm.....	81
Figura 6.24 Resultado de la cromatografía de capa fina visto con ayuda de una lámpara de luz UV-cercano, en la cual se identifican 8 compuestos intermediarios perfectamente separados y los porcentajes de fracción recorrida para cada uno de ellos.....	84
Figura 6.25 Espectrogramas de FTIR de las mezclas de productos intermediarios obtenidos por medio de la extracción líquido-líquido.....	87
Figura 6.26 Ruta propuesta para la de degradación de la sal sódica de ácido nalidíxico	88
Figura 6.27 Perfil de concentración de carbón orgánico total como función del tiempo de reacción para el tratamiento de soluciones de medicamentos y naranja de metilo, en la planta piloto.	90
Figura 6.28 Análisis por medio de espectroscopia UV-vis de las muestras de reacción de degradación fotocatalítica de residuos de medicamentos en la planta piloto	91
Figura 6.29 Análisis por medio de espectroscopia UV-vis de las muestras de reacción de degradación fotocatalítica de residuos de naranja de metilo en la planta piloto...	92
Figura 6.30 Prueba de jarras realizada con una carga de floculante de 0.4 mL L^{-1} , variando el pH a 2.5, 7.5 y 9.0 respectivamente.	93
Figura 6.31 Precipitación del catalizador en función del pH de la solución.	94

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Clasificación de las quinolonas (Serra, 2008)	13
Tabla 2.2 Principales características fisicoquímicas del Ácido nalidíxico y del Nalidixato de sodio.....	15
Tabla 2.3 Clasificación de los PAOs con base en su sistema de fase (Atalay & Ersöz, 2016)	19
Tabla 2.4 Propiedades fisicoquímicas del dióxido de titanio (Carl Roth GmbH, 2022)	24
Tabla 5.1 Reactivos empleados en el proyecto de investigación sobre la degradación fotocatalítica de medicamentos	29
Tabla 5.2 Equipos empleados en el proyecto de investigación sobre la degradación fotocatalítica de medicamentos	30
Tabla 5.3 Cargas de catalizador y concentraciones de fármaco evaluadas en el fenómeno de adsorción	33
Tabla 6.1 Orden de reacción y constantes cinéticas para las reacciones de degradación fotocatalítica de la sal sódica de ácido nalidíxico con concentración inicial de 20, 30 y 100 ppm.....	79
Tabla 6.2 Tiempos de retención a los cuales se identificó la separación de la mezcla de los productos de reacción.....	82

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los recursos indispensables para el desarrollo de la vida de los seres vivos es el agua. Esta se encuentra en cerca del 70% de la superficie del planeta, de la cual el 97.5% es considerada agua salada y tan solo el 2.5% es agua dulce, esta última se encuentra en glaciares, como nieve o hielo (70%); casi 30% se encuentra en aguas subterráneas de difícil acceso y menos del 1% es agua disponible para consumo humano y los ecosistemas (United Nations Education, Scientific & Cultural Organization, 2015). Sí se suman a lo anterior, problemas actuales de contaminación, así como el crecimiento de la población y con ello su mayor demanda hídrica, la escasez del agua se convierte en un problema que requiere gran atención.



Figura 1.1 Objetivos de desarrollo sostenible (ONU, 2017)

Por este y otros motivos, en el año 2015 los estados miembros de las Naciones Unidas aprobaron una serie de objetivos como parte de la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible (Figura 1.1), en la cual se estableció un plan para erradicar problemas de importancia como la pobreza, la desigualdad, el clima, la degradación ambiental, la prosperidad, la paz y la justicia, fijando un periodo de 15 años para alcanzarlos. El agua toma un papel de importancia especialmente en los objetivos: 6. Agua limpia y

saneamiento y 14. Vida submarina, pero es bueno recordar que los objetivos no pueden ser alcanzados si no se cumple alguno de ellos, ya que todos repercuten de alguna u otra manera en el avance logrado (ONU, 2017).

Por esta razón, se han desarrollado varios métodos para tratar el agua para eliminar los contaminantes y poder reutilizarla. Los contaminantes presentes en el agua son de origen doméstico, industrial, agrícola, ganadero, hospitalario, de laboratorio, entre otros (Rojas, 2002). Dependiendo de la naturaleza de cada contaminante, existen diferentes métodos de tratamiento que pueden ser clasificados como:

- Pretratamiento. Estos incluyen procesos de acondicionamiento para los próximos tratamientos, como la remoción física de sólidos de gran tamaño por filtración .
- Tratamiento primario. Estos consisten en la sedimentación por gravedad de partículas sólidas y contaminantes que pudieran estar contenidos en ellas.
- Tratamiento secundario. Suelen consistir en digestiones biológicas mediante lodos activados o filtros de goteo que fomentan el crecimiento de microorganismos.
- Tratamiento terciario. Su finalidad es la eliminación de contaminantes traza como compuestos orgánicos, nutrientes nitrogenados, nutrientes fosforados, entre otros. Se realiza mediante procesos biológicos y/o fisicoquímicos y químicos como la coagulación, floculación, precipitación y desinfección (Reynolds, 2002).

En las últimas décadas, ha tomado gran atención de la comunidad científica un tipo de contaminantes que se conocen como contaminantes emergentes. Estos agrupan compuestos químicos como medicamentos y productos de higiene personal, que han sido detectados en bajas concentraciones (ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$) en distintos cuerpos de agua y como antes no se tenía conocimiento de su presencia, no se han evaluados los riesgos que puedan traer a la salud de todos los seres vivos (Ajala, Tijani, Salau, Saka, & Aremu, 2022).

En la actualidad, se trabaja por una regulación legal en cuanto a los límites permisibles en los que los contaminantes emergentes pueden estar presentes en las fuentes de agua potable o en los efluentes de las plantas de tratamiento, debido a que los procesos con las que operan estas plantas no son eficientes para la remoción de este tipo de contaminantes (Félix-Cañedo, Durán-Álvarez, & Cisneros, 2013).

Como una opción para la eliminación de este tipo de compuestos, se ha recurrido a métodos alternativos, entre los que se encuentran: adsorción mediante carbón activado, procesos de membrana, biorreactores de membrana, proceso de tratamiento de crecimiento adherido y procesos avanzados de oxidación, entre otros (Luo, y otros, 2014).

El presente trabajo de investigación hace uso de los procesos avanzados de oxidación, específicamente de la fotocatálisis heterogénea para la degradación de la sal sódica de ácido nalidíxico, un antibiótico utilizado para el tratamiento de infecciones urinarias. Se busca realizar el monitoreo de la mineralización y degradación de este medicamento a distintos tiempos de reacción, con la intención de identificar los compuestos intermediarios generados en la reacción fotocatalítica.

2. ANTECEDENTES

2.1. Disponibilidad del agua

El agua es un recurso que los seres vivos requieren para sobrevivir, esta es principalmente utilizada cerca del 69% para el sector agropecuario y en el cual sirve para el riego de cultivos, así como para el cuidado de los animales de granja que tienen como finalidad ser aprovechados para la alimentación de los seres humanos. El 29% se destina al sector industrial y tan solo el cerca del 1% se utiliza para el sector urbano, en el cual se emplea mayoritariamente en el uso doméstico (Figura 2.1).

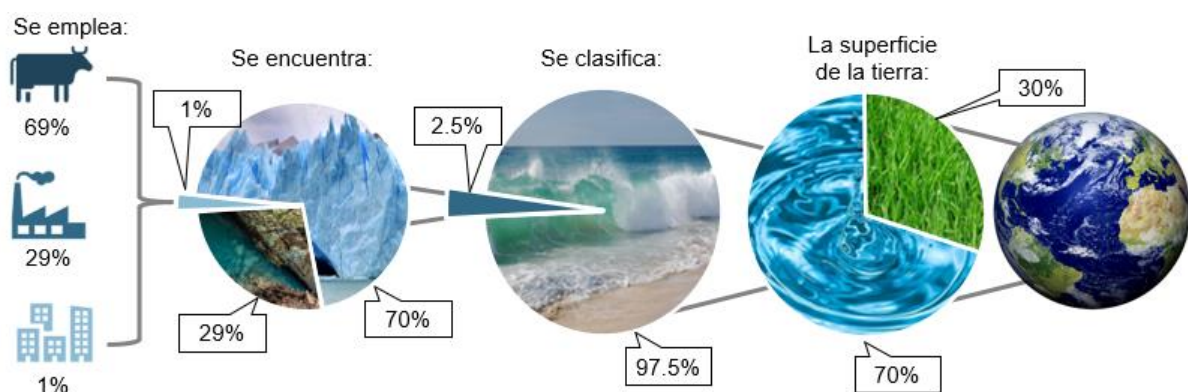


Figura 2.1 Distribución y empleo del agua

Dentro de la demanda del sector municipal, al menos el 50% de la población mundial es abastecida por aguas subterráneas y esta misma es usada para el riego de cultivos, representando cerca del 43% del suministro para este rubro. En 2017, cerca de 2,500 millones de personas eran dependientes exclusivamente de los recursos de aguas subterráneas que se aprovechaban para satisfacer sus necesidades básicas diarias de agua (United Nations Education, Scientific & Cultural Organization, 2015). Se estima que en todo el mundo están siendo explotados más del 20% de los acuíferos, lo que ha traído como consecuencias el hundimiento del suelo y la intrusión de agua salina a los mantos acuíferos.

Aproximadamente el 0.1% del total de agua dulce disponible en el mundo se encuentra en México, la gran mayoría se localiza en la zona sur del país. Por lo que un porcentaje importante del territorio nacional se encuentra catalogado como zona semidesértica.

Alrededor de 1,489 millones de metros cúbicos al año se reciben en México en forma de precipitación, el 49.6% de la lluvia se recibe en los estados de Chiapas, Oaxaca, Campeche, Quintana Roo, Yucatán, Veracruz y Tabasco (Comision Nacional del Agua & Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2020). Del total del agua recibida por precipitación el 73% se evapotranspira y regresa a la atmosfera, el 22% escurre a los ríos, lagos o arroyos y el 6% es infiltrado al subsuelo recargando de forma natural los acuíferos.

2.2. Contaminación del Agua

Se define como contaminación a la introducción de cualquier agente (químico, físico o biológico), cuya presencia o acumulación tiene efectos nocivos en el entorno natural, la salud y el bienestar de las personas (Comision Nacional del Agua & Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2016).

La urbanización y el crecimiento de la población han provocado problemas en el abastecimiento y distribución de agua, por lo que se ha sido necesario disponer de fuentes de agua limpia provenientes de corrientes superficiales o mantos acuíferos. El agua que es desechada de casas, comercios e industria es recolectada en el drenaje y dirigida a plantas de tratamiento donde no siempre se logra una alta eficiencia de remoción o eliminación de contaminantes. Después de esto, las aguas tratadas son reutilizadas como riego o son vertidas en los mismos cuerpos de agua o en los océanos (Pal, He, Jekel, Reinhard, & Gin, 2014; Agua.org, 2017).

Cada día más de 2 millones de toneladas de aguas residuales y desechos provenientes de las zonas urbanas son descargadas en diversas corrientes y depósitos de agua naturales. Se estima que anualmente se producen 1500 km³ de aguas residuales, lo que es 6 veces más agua de la que existe en todos los ríos del mundo (Geissen, y otros, 2015).

Algunas aguas residuales, ya sean tratadas o no, son utilizadas para riego en agricultura en muchos lugares, sobre todo en regiones áridas y semiáridas. A pesar de los beneficios que esto pueda generar, existen factores de riesgo como la

contaminación de suelos, de fuentes limpias de agua, e incluso de los mismos cultivos que contienen una gran variedad de contaminantes. Cuando las aguas residuales son utilizadas para riego de cultivos, son naturalmente tratadas mediante infiltración a través del suelo, donde puede ocurrir o no la biodegradación (Margenat, y otros, 2017).

En las zonas urbanas, las aguas residuales provenientes de los hogares, edificios, escuelas, hospitales y diversos establecimientos son transportadas a través de un sistema de drenaje hacia plantas donde se realizan tratamientos físicos, químicos y biológicos con la finalidad de remover la mayor cantidad posible de estos contaminantes para poder reutilizar el agua. Sin embargo, la calidad del agua tratada no es adecuada para el consumo humano y la concentración de algunos contaminantes sobrepasa los límites permisibles indicados por la legislación ambiental (Riemenschneider, y otros, 2016).

2.3. Contaminantes emergentes

Se define “contaminantes emergentes” (CE), al grupo de sustancias que se encuentran presentes en el ambiente en pequeñas concentraciones que van desde los ngL-1 hasta los mgL⁻¹ y que pueden provocar daños a la salud humana y al medio ambiente. A la fecha, la mayoría de los contaminantes emergentes no han sido regulados. Pero pueden ser sujetos a una futura regulación dependiendo de los resultados de investigaciones sobre sus efectos en la salud de los seres vivos (Belgiorno, y otros, 2007; Barceló, 2003; Sirtori, y otros, 2009).

Actualmente, se han detectado más de 700 contaminantes emergentes (Geissen, y otros, 2015) y las principales fuentes son los hogares, hospitales, transportes, comercios e industrias. Las fugas de alcantarillas, el manejo inapropiado de desechos, el flujo por tierras áridas e incluso los procesos de dilución, lluvias, adsorción, volatilización y degradación que pueden provocar el cambio de concentraciones por debajo de los límites detectables contribuye a su distribución en el medio ambiente. Además, las superficies urbanas y suburbanas evitan la infiltración de las precipitaciones y favorecen, la canalización de las corrientes de agua que transportan los contaminantes hacia ríos, lagos y presas (Pal, He, Jekel, Reinhard, & Gin, 2014).

Recientemente, una amplia gama de compuestos ha sido considerada como particularmente relevante, por ejemplo: detergentes, productos farmacéuticos, productos de higiene personal, retardantes de fuego, antisépticos, aditivos industriales, esteroides y hormonas. La principal característica de estos grupos de contaminantes es que no necesitan persistir en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que las altas tasas de transformación y/o remoción que son capaces de sufrir pueden ser compensadas por la continua introducción de estos en el medio ambiente debido a su alta demanda de los seres humanos (Sirtori, y otros, 2009).

A pesar de que los CE se encuentran en bajas concentraciones, estudios toxicológicos (Riemenschneider, y otros, 2016; Lei, y otros, 2015; Benson, y otros, 2017; Rocha-Gutiérrez, Peralta-Pérez, & Zavala-Díaz de la Serna, 2015) han demostrado efectos negativos en los ecosistemas tales como interferencias en el sistema endócrino, resistencia microbiana, acumulación en suelos, plantas y animales. Además, su naturaleza recalcitrante ha provocado el aumento de la concentración en el ambiente debido a que muchos de ellos no son removidos o eliminados eficientemente en las plantas de tratamiento con las tecnologías convencionales, lo que ocasiona su acumulación en el medio ambiente (Rodríguez-Narvaez, Peralta-Hernández, Goonetilleke, & Bandala, 2017; Prieto-Rodríguez, y otros, 2012).

Los efectos de los CE a largo plazo siguen en discusión, por lo cual algunas organizaciones incluyendo la Unión Europea, United States Environmental Protection Agency (USEPA), International Program of Chemical Safety (IPCS) y la Organización Mundial de la Salud (OMS) establecen marcos legales para proteger y mejorar la calidad de las fuentes de agua (Ahmed, y otros, 2017).

En la Figura 2.2 se presentan los grupos de contaminantes emergentes más relevantes con algunos ejemplos. Muchos de estos contaminantes químicos son omnipresentes y persistentes y han sido detectados en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales y algunos de ellos también en aguas superficiales, subterráneas y potabilizadas.

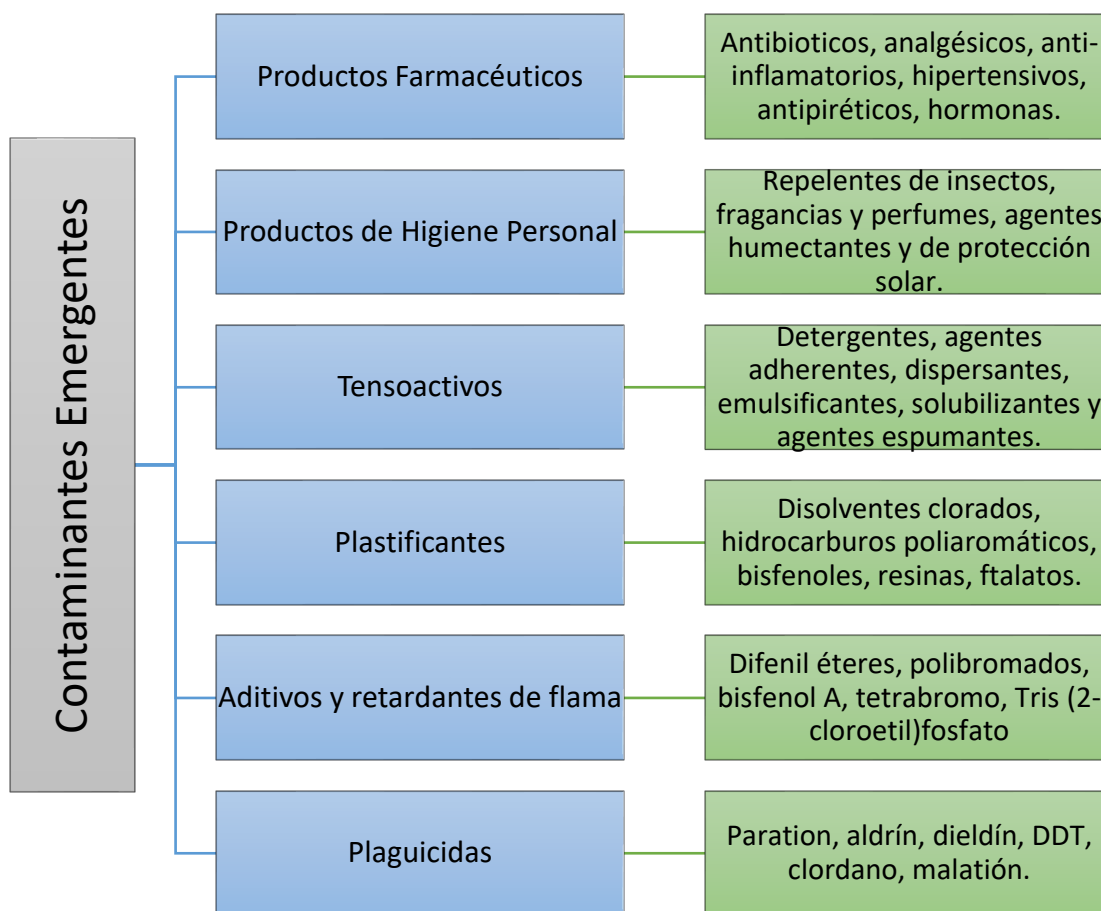


Figura 2.2 Clasificación y ejemplo de contaminantes emergentes

2.4. Productos farmacéuticos

Los productos o compuestos farmacéuticos son moléculas complejas con diversas funcionalidades y propiedades fisicoquímicas y biológicas, desarrollados y utilizados debido a la actividad biológica específica que presentan para el tratamiento, prevención o diagnóstico de enfermedades.

La mayor parte de los fármacos son moléculas pequeñas que presentan pesos moleculares comprendidos en el rango de 200 a 1000 UMA y en general se caracterizan por su elevada polaridad. Son parte de los compuestos definidos como micro contaminantes porque se encuentran en el ambiente acuático en rangos de

concentración muy variables que van desde los ng L^{-1} hasta los $\mu\text{g L}^{-1}$ (Kümmerer, 2009).

Los fármacos se pueden clasificar según la aplicación de estos para fines médicos, los principales grupos se reportan en la Figura 2.3.

La liberación de fármacos y sus metabolitos en las corrientes de agua es un problema cada vez más grave debido a que han sido detectados en las corrientes de aguas naturales y residuales en concentraciones cada vez mayores ya sea como compuestos originales, metabolitos, conjugados y subproductos de descomposición (Gorito, Ribeiro, Almeida, & Silva, 2017; Liang, Hu, Li, & Zhou, 2013). La bioacumulación de estos compuestos desencadena diversos problemas como trastornos en la fecundidad y reproducción de algunas especies de animales, alteraciones en el comportamiento normal del sistema endocrino y aumenta la resistencia de las bacterias a los antibióticos lo cual puede favorecer el desarrollo de genes de resistencia a patógenos (Yang, Ok, Kim, Kwon, & Tsang, 2017).

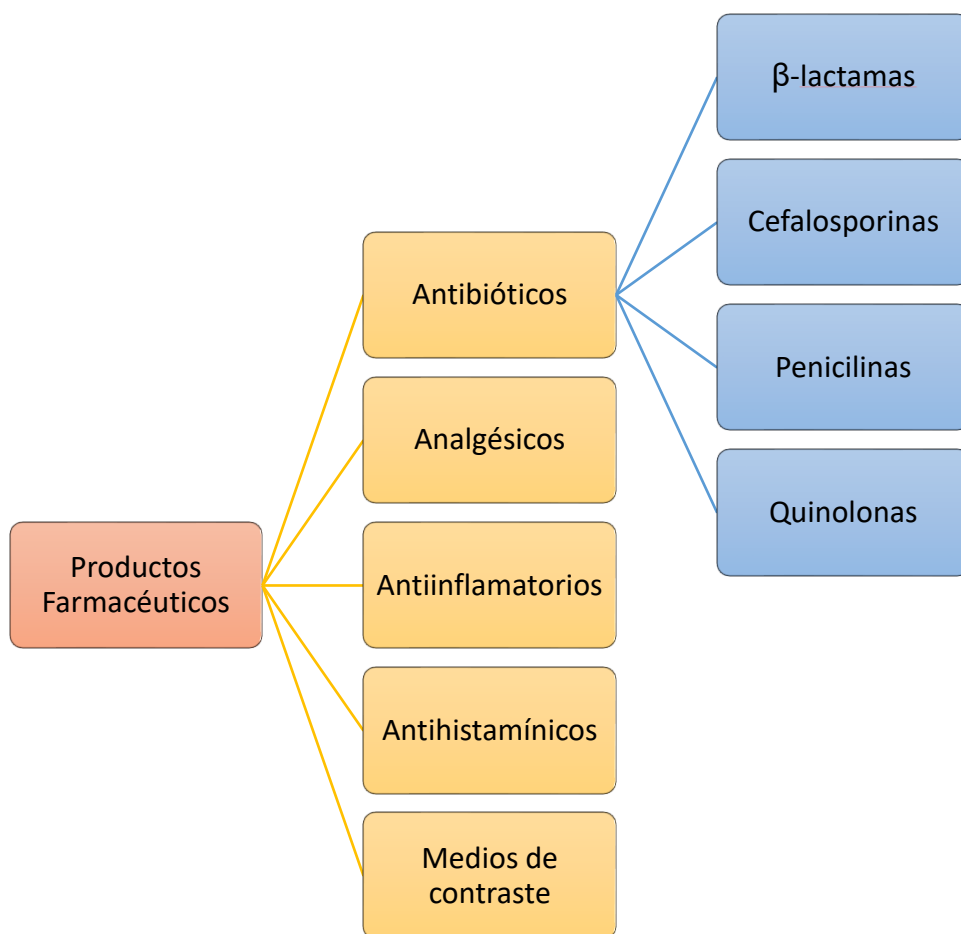


Figura 2.3 Tipos de productos farmacéuticos según su aplicación

En el presente trabajo se estudiarán más a fondo el grupo de los antibióticos especialmente la familia de las Quinolonas, debido a que en una serie de reportes se ha encontrado la presencia de estos compuestos en concentraciones importantes de entre 0.1 a 13 μgL^{-1} en efluentes de plantas de tratamiento de aguas en países como España, Reino Unido, Italia, Croacia, Irlanda, Alemania, China, Corea del Sur, Estados Unidos de Norte América, Canadá y México (Sirtori, 2010; Félix-Cañedo, Durán-Álvarez, & Cisneros, 2013; Zacarías, y otros, 2017).

2.5. Antibióticos

Según la Real Academia Española, antibiótico se define como una sustancia química capaz de paralizar el desarrollo de ciertos microorganismos patógenos, por su acción

bacteriostática, o de causarles la muerte, por su acción bactericida, y que es producida por un ser vivo o fabricada por síntesis (Real Academia Española, s.f.). Los antibióticos sintéticos son un grupo amplio y heterogéneo de fármacos cuya eficacia en el tratamiento de las enfermedades infecciosas ha contribuido en gran medida a que éstas dejen de ser la principal causa de mortalidad en los países desarrollados.

Desde el descubrimiento de la penicilina en 1928 se fueron introduciendo en la terapéutica nuevas familias de moléculas (macrólidos, aminoglucósidos, tetraciclinas, quinolonas, etc.) algunas de ellas muy numerosas y con características tan diferentes que se subdividen en generaciones (Del Arco, 2014).

2.6. Quinolonas

Las quinolonas son antibióticos sintéticos obtenidos con relativa facilidad. Su estructura base es la 3-carboxi- 4-oxo-1,4-dihidropiridina asociada a un benceno u otra piridina para formar los biciclos, quinolona y naftiridona respectivamente (Figura 2.4). El término quinolona deriva de quinolina, el núcleo aromático presente en los alcaloides de la quina y otros antipalúdicos clásicos, ya que de éste deriva la estructura básica de todas ellas.

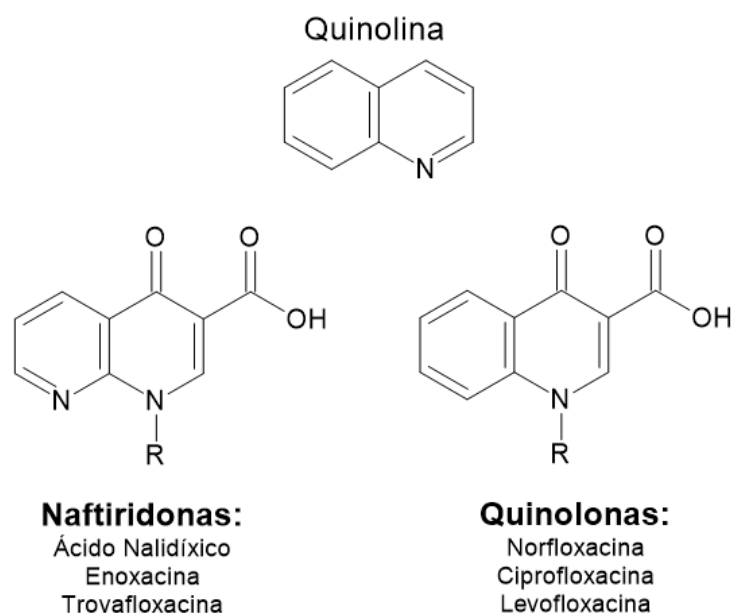


Figura 2.4 Estructura base de las quinolonas

Estos antibióticos pueden clasificarse por generaciones a partir de su fecha de introducción al arsenal terapéutico o bien siguiendo un criterio clínico según su utilidad terapéutica; pero en cualquier clasificación que se siga cada división o subgrupo se corresponde con un avance farmacoterapéutico, ya sea en el espectro o en la posología (Tabla 2.1). No todas las quinolonas son comercializadas para uso humano. Las que se encuentran disponibles son: el ácido nalidíxico, ácido pipemídico, norfloxacin, ciprofloxacina, ofloxacino, levofloxacina, fleroxacin, lomefloxacina, gatifloxacina y moxifloxacina (Serra, 2008).

Tabla 2.1 Clasificación de las quinolonas (Serra, 2008)

Generación	Fecha	Quinolona	Naftiridona	Características clínico-farmacológicas
1ra.	1960-1975	Flumequina Cinoxacina	Ácido nalidíxico Ácido pipemídico	Grupo A: uso predominante en infecciones urinarias lumbinales por gérmenes Gram negativo aerobios (enterobacterias).
2da.	1976-1990	Norfloxacin Ciprofloxacina Ofloxacina	<i>Enoxacina*</i>	Grupo B: uso predominante en infecciones sistémicas por gérmenes Gram negativo (incluido <i>P. eruginosa</i>)
3ra.	1991-1995	Levofloxacina Grepafloxacina* Esfarfloxacina*	Tosufloxacina	Grupo D: uso predominante en infecciones respiratorias (mayor potencia contra <i>S. pneumoniae</i> y anaerobios)
4ta.	1996-2000	Gatifloxacina Clnafloxacina*	Trovafloxacina	Algunas pertenecen al grupo C: uso

		Moxifloxacin		predominante en infecciones sistémicas por gérmenes Gram positivo y negativo, <i>Chlamydia</i> y <i>Mycoplasma</i> (amplio espectro) y otras al grupo D
5ta.	2001-Actualidad	Garenoxacin	Gemifloxacin	Grupo D
• Marcado con *, quinolonas retiradas de la venta por toxicidad. • La norfloxacin presenta características del grupo A, pues se halla indicada en infecciones urinarias. • La levofloxacin pertenece a los grupos B y D.				

2.6.1. Ácido nalidíxico

Fue descubierto en 1962 por el químico George Lesher, mientras realizaba experimentos para la búsqueda de nuevos antipalúdicos sintéticos, obtuvo accidentalmente el fármaco conocido como ácido nalidíxico (NAL); compuesto que cinco años después se convirtió en la primera quinolona de uso clínico como antiséptico urinario (Serra, 2008).

El NAL, al igual que otras quinolonas actúa en el interior de las bacterias e inhibe la acción de la girasa del DNA, enzima esencial para el enrollamiento y superenrollamiento del DNA bacteriano, acción que impide su duplicación y favorece su rompimiento. Es activo contra casi todas las bacterias Gram negativas que causan infección de las vías urinarias. Entre ellas se encuentran casi 100% de las cepas de

Escherichia coli y *Proteus mirabilis*, 75 a 97% de otras especies de *Proteus*, más de 90% de las especies de *Klebsiella* y *Enterobacter*; también son susceptibles a más del 80% de otras bacterias coliformes. Sin embargo, son resistentes al ácido nalidíxico las *Pseudomonas* y buena parte de los cocos grampositivos, como *Streptococcus faecalis* (enterococo). Además, algunas de las bacterias inicialmente susceptibles se vuelven resistentes con rapidez al efecto de este antimicrobiano (Rodríguez Carranza, 2015).

Este medicamento está catalogado como de venta exclusiva mediante receta médica. En cuanto a su apariencia, el NAL es un polvo blanco inodoro y cristalino. Debido a su doble pKa (0.89 y 6.02), se puede encontrar en forma de ácido conjugado, neutra o como sal sódica (ver Figura 2.5), siendo esta última especie más soluble en agua debido a la carga negativa del grupo carboxilato que le da un carácter polar a la molécula orgánica. En la Tabla 2.2 se muestran las principales propiedades fisicoquímicas del ácido nalidíxico y del nalidixato de sodio (Grubb, 1979).

Tabla 2.2 Principales características fisicoquímicas del Ácido nalidíxico y del Nalidixato de sodio

Nombre	Ácido Nalidíxico	Nalidixato de Sodio
Nombre IUPAC	Ácido-1-etil-7-metil-4-oxo-1,8-naftiridine-3-carboxílico	Sodio-1-etil-1,4-dihidro-7-metil-4-oxo-1,8-naftiridin-3-carboxilato
Formula	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₃	C ₁₂ H ₁₁ N ₂ NaO ₃
Numero CAS	389-08-2	3374-05-8
Peso molecular (gmol ⁻¹)	232.24	254.22
Punto de fusión (°C)	227-229	
pKa	0.89, 6.02	
Solubilidad en agua	Insoluble	50 gL ⁻¹ a 20°C
Apariencia	Polvo cristalino color beige	Polvo cristalino color blanco
Olor	Prácticamente inodoro	

Existen pruebas de que el metabolito activo, ácido hidroxí-nalidíxico, establece enlaces fuertes, pero reversibles, con el ADN de las bacterias, interfiriendo en la síntesis del ARN y, por lo tanto, en la síntesis de proteínas (Rodríguez Carranza, 2015).

Después de la administración oral, el ácido nalidíxico se absorbe rápidamente en el aparato gastrointestinal. La biodisponibilidad es de aproximadamente 96%. La absorción puede ser retrasada por la ingestión de antiácidos.

La biotransformación del NAL es de manera hepática; el 30% de la dosis administrada se metaboliza al metabolito activo, el ácido hidroxínalidíxico. El metabolismo puede variar extensamente entre individuos. En la orina, el ácido hidroxí-nalidíxico representa 80-85% de la actividad antibacteriana (Rodríguez Carranza, 2015).

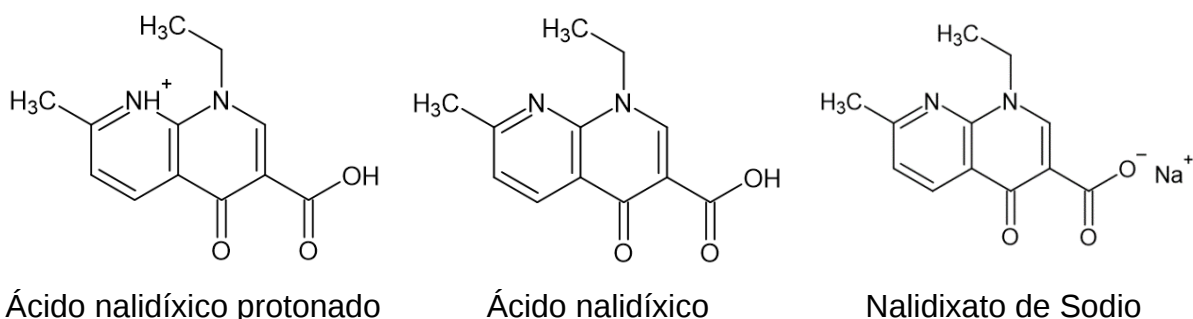


Figura 2.5 Estructura química de las especies del ácido nalidíxico

El NAL y sus metabolitos han sido detectados en efluentes de plantas de tratamiento en concentraciones que van desde 0.1 hasta 2.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ y en aguas superficiales en concentraciones de hasta 0.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Thomas & Hilton, 2004; Martínez-Bueno, y otros, 2007).

A pesar de que estas cantidades parecieran ser insignificantes para causar algún problema grave, la toxicidad del NAL por ingestión oral es aguda. Para una rata y ratón las dosis mortales son 1160 $\text{mg}_{\text{NAL}} \text{ kg}^{-1}$ y 572 $\text{mg}_{\text{NAL}} \text{ kg}^{-1}$, respectivamente. En pacientes con sobre dosificación puede ocurrir psicosis tóxica, convulsiones, aumento

de la presión intracraneal o acidosis metabólica, además de vómitos, náuseas y letargo (Martínez-Bueno, y otros, 2007).

Es evidente que las bajas concentraciones del NAL y sus derivados pueden causar daños en los ecosistemas, y los seres vivos, además de no ser mineralizado por completo por los fenómenos naturales ni por los métodos convencionales utilizados en las plantas de tratamiento, que solo aumentan su concentración. Estos compuestos orgánicos pueden contaminar las fuentes de agua limpias, provocando que con el paso del tiempo se vuelva un problema de mayor magnitud, por lo que es necesario utilizar nuevas tecnologías que permitan eliminarlos por completo este compuesto una vez que ha cumplido con su función terapéutica.

2.7. Procesos avanzados de oxidación

Dado que los procesos convencionales para la remoción de contaminantes no son capaces de degradar en su totalidad los contaminantes emergentes, en especial los medicamentos, los procesos avanzados de oxidación (PAOs) se han reconocido como métodos alternativos para su eliminación en efluentes de agua procedentes de plantas de tratamiento (Ma, y otros, 2015; Gorito, Ribeiro, Almeida, & Silva, 2017).

Los PAOs pueden ser usados como tratamiento previo al uso de algún proceso biológico incapaz de degradar algunos contaminantes o como postratamiento para remover los contaminantes antes de que estos sean vertidos en cuerpos de agua superficial (Kaur, Umar, & Kansal, 2016).

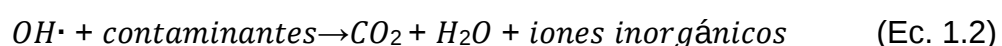
La efectividad de los PAOs radica en que mediante ellos se producen especies con un alto poder oxidante, conocidas también como especies reactivas del oxígeno, entre las que se encuentran el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), el radical superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$), el radical hidrox-peroxil ($\text{HO}_2\cdot$) y el radical alcoxi ($\text{RO}\cdot$), capaces de degradar una gran variedad de compuestos orgánicos recalcitrantes (Andreozzi, 1999). El radical hidroxilo es la especie más reactiva generada en los PAOs capaz de atacar a todos los compuestos orgánicos debido a que posee un alto potencial de oxidación (2.80 eV), rebasado únicamente por el flúor (3.03 eV) (Sánchez, Cardona, Peral, & Litter, 2004).

El proceso de oxidación de los contaminantes emergentes a través de estas especies puede resumirse en dos etapas (Atalay & Ersöz, 2016; Poyatos, y otros, 2009):

1. Formación de las especies oxidantes, entre las que destaca el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$).



2. Reacción de los agentes oxidantes con contaminantes orgánicos presentes en el agua, hasta llegar a la mineralización.



El radical hidroxilo puede tomar un átomo de hidrógeno del compuesto orgánico, unirse al contaminante o transferir su electrón desapareado a otros substratos, tales como carbonatos, bicarbonatos, etc.

Los PAOs son generalmente clasificados en procesos fotoquímicos o no fotoquímicos, dependiendo de si requieren o no de radiación (ver Figura 2.6) (Sánchez, Cardona, Peral, & Litter, 2004) y según la fase de los sistemas como homogéneos y heterogéneos, algunos ejemplos de estos se muestran en la *Tabla 2.3*.

Este tipo de procesos tecnológicos han presentado resultados muy útiles para la eliminación de una amplia variedad de contaminantes debido a que no solo permiten la degradación del contaminante, sino que también es posible alcanzar su mineralización al convertirlos en agua, CO_2 y sales inorgánicas.

Los PAOs también presentan desventajas como que no todos los procesos pueden escalarse al nivel industrial, requieren de más capital y los costos de operación son más altos que los procesos convencionales. En algunos casos se debe controlar la concentración del agente oxidante y el pH de la mezcla de reacción. Los cambios de pH pueden limitar el proceso de oxidación al modificar las propiedades de la superficie del catalizador, cuando este se requiera.

Tabla 2.3 Clasificación de los PAOs con base en su sistema de fase (Atalay & Ersöz, 2016)

Homogéneos	Heterogéneos
• Fotólisis • Fotólisis de H₂O₂ • Fenton y fotofenton • O₃/UV • O₃/H₂O₂/UV • O₃/H₂O₂ • Ozonización catalítica	• Ozonización fotocatalítica • Fotocatálisis Heterogénea

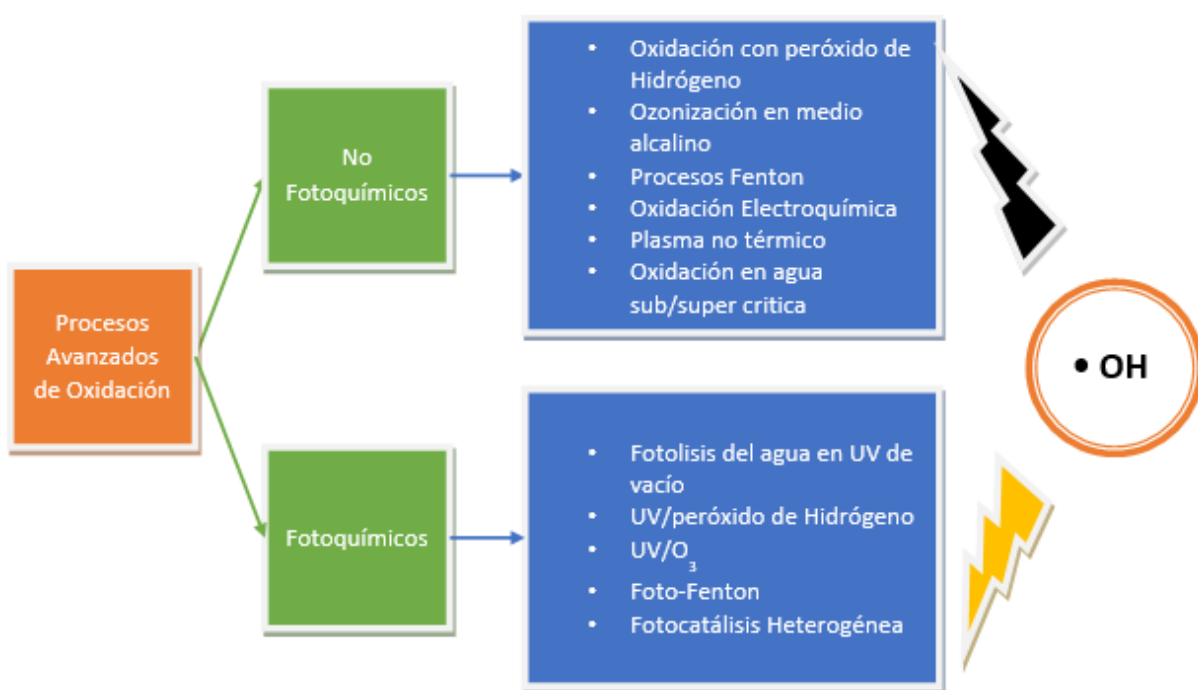
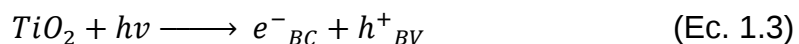


Figura 2.6 Clasificación de los PAOs con base en el uso de una fuente de luz (Bora & Mewada, 2017)

2.8. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis es definida por la IUPAC como: “El cambio en la velocidad de una reacción química o su iniciación bajo la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia, el fotocatalizador, que absorbe fotones de luz y está implicado en la transformación química de los participantes en la reacción” (Poyatos, y otros, 2009).

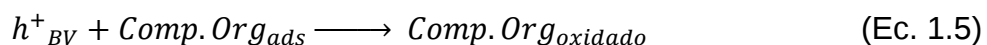
La fotocatálisis heterogénea es una ciencia que implica la utilización conjunta de la luz y un material sólido inorgánico semiconductor para promover una transformación química. El principio del proceso se basa en el uso de un material semiconductor (TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 , por ejemplo), el cual, con irradiación de luz puede ser excitado por medio de fotones, cuya energía sea mayor o igual a la de la “banda de energía prohibida” (E_{BG}), definida como la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia (BV) y la parte inferior de la banda de conducción (BC), promoviendo la migración de un electrón (e^-) de la banda de valencia a la BC, generando un hueco con carga positiva (h^+) en la BV (Ec. 1.3) (Lichtfouse, Schwarzbauer, & Robert, 2013; Bethi, Sonawane, Bhanvase, & Gumfekar, 2016; Herrmann, 2005).



Los electrones y los huecos pueden recombinarse en cuestión de nanosegundos disipando energía en forma de calor (Ec. 1.4).



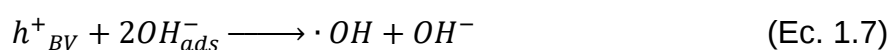
Y sólo algunos de ellos logran llegar hasta la superficie del catalizador, donde se llevan a cabo reacciones de oxidación y reducción. Los compuestos orgánicos, en este caso los fármacos, adsorbidos en la superficie pueden experimentar directamente reacciones de oxidación al entrar en contacto con el hueco cargado positivamente (h^+) generando compuestos orgánicos oxidados (Ec. 1.5).



En medio acuoso algunas moléculas de agua se adsorben en la superficie del catalizador reaccionando con el hueco con carga positiva dando lugar a la producción de radicales hidroxilo ($\cdot OH$) y iones hidrógeno (Ec. 1.6).



El agua experimenta todo el tiempo reacciones ácido-base formando protones y iones hidroxilo, los cuales al adsorberse en la superficie del catalizador reaccionan con el hueco positivo para formar radicales hidroxilo (Ec. 1.7).



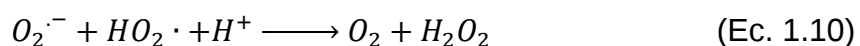
La recombinación de los electrones y los huecos (Ec. 1.4) es una reacción que limita la degradación de compuestos orgánicos, por ello, un medio para evitarla es agregar oxígeno gaseoso, el cual se adsorbe en la superficie del catalizador, capta los electrones (e^-_{BC}) y forma el radical anión superóxido (Ec. 1.8).



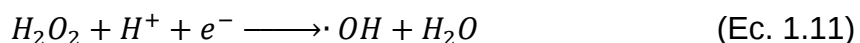
Posteriormente, éste reacciona con un protón para formar el radical hidroxiperoxil (Ec. 1.9).



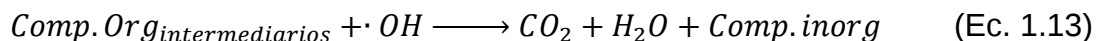
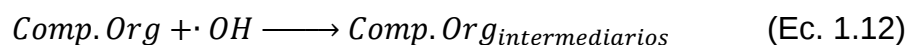
que más tarde junto con un protón y el mismo radical anión superóxido, dará lugar al peróxido de hidrógeno y oxígeno molecular (Ec. 1.10).



El peróxido de hidrógeno al reaccionar con un ion hidrógeno y un electrón produce un radical hidroxilo y agua (Ec. 1.11).



El radical hidroxilo degrada los compuestos orgánicos hasta lograr la mineralización completa de los mismos (Ec. 1.12 y 1.13) (Moctezuma, Leyva, Palestino, & De Lasa, 2007).



El proceso de degradación por medio de fotocátalisis heterogénea se representa esquemáticamente en la Figura 2.7.

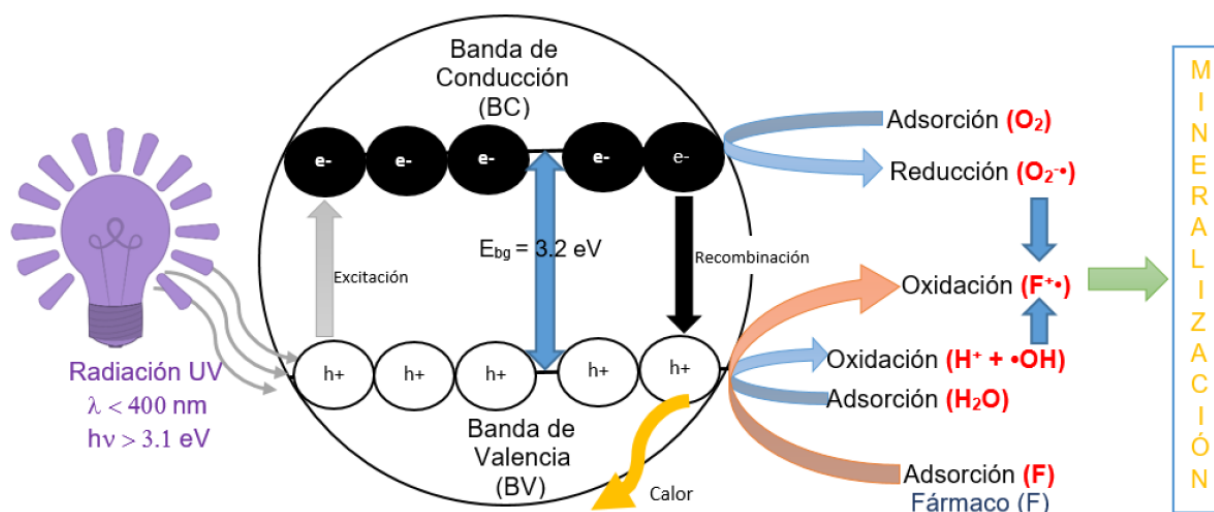


Figura 2.7 Esquema del proceso de fotocátalisis heterogénea en la superficie del TiO_2 (Lara-Pérez, 2018; Hossain, Uddin, & Khan, 2023)

2.9. Fotocatalizadores

Un fotocatalizador es un material que favorece la velocidad de una reacción, sin ser consumido en el proceso y puede ser activado al recibir radiación UV o visible. Los catalizadores empleados en los procesos de fotocátalisis heterogénea son generalmente óxidos de elementos como vanadio, cromo, titanio, zinc estaño y cesio (Khan, Adil, & Al-Mayouf, 2015).

Los sólidos cristalinos poseen diferentes niveles energéticos (orbitales) en los cuales se encuentran alojados los electrones, al combinarse los orbitales atómicos de energía similar de los diferentes átomos, se obtienen orbitales deslocalizados en todo el sólido, los cuales se agrupan en continuidades energéticas llamadas bandas.

Existen 2 tipos de bandas: la banda de valencia formada por orbitales de los electrones de valencia y la banda de conducción asociada al primer estado excitado. En los materiales semiconductores existe una zona de alta energía que separa ambas bandas y no es accesible para los electrones, esta zona es conocida como ancho de banda prohibida o band gap (BG) y su amplitud oscila entre 1.0 y 4.0 eV.

El ancho de banda prohibida es una característica muy importante en un fotocatalizador debido a que determina la E_{BG} necesaria para lograr la excitación de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, y por lo tanto la activación del catalizador (Batzill, 2011).

2.9.1. Dióxido de titanio

El dióxido de titanio (TiO_2) es una sustancia inorgánica sólida de color blanco que es térmicamente estable, no inflamable, poco soluble y no clasificada como peligrosa según el Sistema Globalmente Armonizado de las Naciones Unidas de Clasificación y Etiquetado de Productos Químicos (GHS), Su número de registro en el CAS (Chemical Abstracts Service) es el 13463-67-7.

Se produce naturalmente en varios tipos de roca y arenas minerales. El titanio es el noveno elemento más común, cerca del 0.44% de la corteza terrestre. La producción mundial anual de dióxido de titanio es de aproximadamente 4.3 millones de toneladas (Djerdj & Tonejc, 2006).

El TiO_2 posee una serie de características únicas que lo hacen ideal para muchas aplicaciones distintas, algunas de estas es que posee un punto de fusión de 1850 °C y punto de ebullición 2900 °C, siendo extremadamente altos, de modo que presenta alta estabilidad térmica y es insoluble en agua hasta en forma de partícula. El TiO_2 también se puede desempeñar como aislante. A continuación, se presentan las propiedades fisicoquímicas reportadas en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Propiedades fisicoquímicas del dióxido de titanio (Carl Roth GmbH, 2022)

Punto de ebullición	Densidad	Punto de fusión	Valor de pH	Densidad Aparente
2900 °C	4.26 g cm ⁻³	1850°C	7-8	850 kg m ⁻³

Estas características han permitido emplearlo como pigmento de alta blancura en pinturas, cosméticos o cremas corporales, como aditivo en comidas enlatadas, o en bloqueadores solares. No obstante, por sus propiedades físicas y químicas también es empleado para el desarrollo de tecnología de punta, principalmente en el desarrollo de dispositivos electrónicos, como sensores de gas o ventanas termocrómicas (ventanas que cambian de color de acuerdo con las condiciones ambientales), en fotocatalizadores (materiales que permiten la eliminación de contaminantes orgánicos cuando son irradiados con luz), o dispositivos purificadores de agua (Guo, Zhou, Ma, & Yang, 2019).

El dióxido de titanio es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV (~350 nm). Su estequiometría real es TiO_{2-x} , lo que lo convierte en un semiconductor tipo “n” con un valor de energía de banda prohibida de 3.03 eV para el rutilo y 3.2 eV para la anatasa. El dióxido de titanio es anfotérico, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido fluorhídrico. La superficie del TiO_2 es polar y, por lo tanto, hidrofílica. En contacto con el agua, ésta es quimisorbida y disociada provocando la hidroxilación superficial del TiO_2 generando grupos $\text{OH}^\bullet$ de diferentes grados de reactividad en función de su localización. Asimismo, tiene una notable capacidad de adsorción de numerosos compuestos, tanto de naturaleza orgánica como inorgánica. Es inocuo, no implicando riesgo alguno para la salud relativa a su manejo y manipulación (Nevárez-Martínez, Espinoza-Montero, Quiroz-Chávez, & Ohtani, 2016).

El TiO_2 utilizado como fotocatalizador es principalmente la fase cristalina anatasa, debido a que al tener una mayor energía de banda prohibida puede reducir el proceso de recombinación del par electrón-hueco favoreciendo un mayor grado de hidroxilación superficial que producirá más radicales hidroxilos y, en consecuencia, la degradación de moléculas orgánicas.

La fase rutilo de dióxido de titanio puede absorber radiación electromagnética ligeramente más cerca de la región visible (413 nm contra 387 nm de la anatasa), lo que haría suponer que el rutilo sería un mejor fotocatalizador; no obstante, debido a que su banda de conducción está más cerca del potencial de oxidación-reducción del hidrógeno, esto se traduce en un débil potencial de reducción.

La fase brookita es la menos estudiada en aplicaciones fotocatalíticas pues es difícil obtenerla como fase aislada, sin anatasa y/o rutilo, aunque en años recientes se ha mostrado que es un buen candidato como fotocatalizador. El TiO_2 que mayormente comercializado es el Evonik P25 (antes Degussa P25), el cual es una mezcla de las fases anatasa y rutilo con proporciones que van desde 70/30 a 80/20 según el lote de fabricación. El ancho de banda para esta mezcla de fases es aproximadamente de 3.12 eV (Djerdj & Tonejc, 2006).

Es importante mencionar que el dióxido de titanio es un fotocatalizador activo solo bajo irradiación UV, ya que debido a su ancho de banda prohibida solo puede absorber longitudes de onda menores a aproximadamente 400 nm, que corresponde a la región ultravioleta (UV) del espectro electromagnético (Guo, Zhou, Ma, & Yang, 2019).

3. JUSTIFICACIÓN

La preocupación del ser humano hacia los problemas que aquejan su bienestar ha incrementado en los últimos años. Uno de los más perjudiciales es la contaminación del agua debido a que esta es vital para el desarrollo de la vida como se conoce.

Los contaminantes emergentes son compuestos orgánicos que a diferentes concentraciones pueden causar problemas en la salud de los seres vivos así como efectos nocivos en el medio ambiente. Estos provienen de diversas sustancias que son empleadas día a día por el ser humano, como lo son: jabones y detergentes, perfumes, cosméticos, medicamentos, entre otros. Debido a su uso cotidiano la sociedad no logra apreciar el impacto que pueden llegar a representar en la contaminación del agua, muchas de estas sustancias no son aprovechadas por completo en el cuerpo humano, ocasionando que se excreten mediante los fluidos corporales tales como la orina y el sudor.

En la actualidad diversos trabajos de investigación reportan la detección de una gran variedad de contaminantes emergentes, principalmente compuestos farmacéuticos. Estos han sido encontrados en aguas residuales del sector urbano, teniendo un notable incremento de detección en las aguas residuales del sector hospitalario, además de ser detectados en efluentes provenientes de la industria farmacéutica. El problema de estos contaminantes no solo está en los cuerpos de agua antes mencionados, debido a que estos compuestos se incorporan a través del ciclo natural del agua a nuevos efluentes. Esto provoca un mayor índice de detección de contaminantes emergentes en aguas de ríos, presas, lagos, lagunas, entre otros (Ajala, Tijani, Salau, Saka, & Aremu, 2022; Pérez-Álvarez, y otros, 2018).

Desde hace algunos años, ha incrementado el uso desmedido de medicamentos que no requieren receta y que son de fácil acceso, los cuales tienen diferentes aplicaciones como ser antiinflamatorios o antibióticos. En específico el ácido nalidíxico es una quinolona con diferentes aplicaciones terapéuticas como agente antibiótico contra infecciones de vías urinarias, prostatitis, infecciones del tubo digestivo y abdomen y en menor medida contra infecciones de vías respiratorias. Debido a su estructura

molecular estable, este tipo de contaminantes resisten los tratamientos de agua convencionales, por lo que los procesos de oxidación avanzada representan una alternativa para su tratamiento puesto que permiten alcanzar la mineralización casi total de este tipo de compuestos.

Con base en lo anterior, es de suma importancia estudiar diversos mecanismos para favorecer la mineralización de estos compuestos, siendo una buena opción los tratamientos de degradación fotocatalítica ya que permiten alcanzar el objetivo deseado sin tener grandes impactos para el medio ambiente. Además, los estudios sistemáticos de la degradación fotocatalítica de los micro contaminantes emergentes se vuelven necesarios. Esto con la finalidad de obtener información tal como la interacción entre el compuesto orgánico y el catalizador del tipo semiconductor (a través de la adsorción de la molécula en el fotocatalizador), los parámetros cinéticos y mecanismos de reacción para que con estos se puedan escalar los procesos de degradación fotocatalítica y sean aplicables como una etapa adicional dentro de las plantas de tratamiento de aguas residuales.

4. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

4.1. Hipótesis

El dióxido de titano grado comercial puede degradar la molécula del antibiótico de la sal sódica de ácido nalidíxico (NAL) mediante fotocátalisis heterogénea, logrando así la mineralización de la molécula y obteniendo como productos de reacción compuestos inocuos como agua, dióxido de carbono y sales inorgánicas.

4.2. Objetivo general

Realizar el estudio de la adsorción y degradación fotocatalítica de la molécula de la sal sódica de ácido nalidíxico, utilizando como fotocatalizador del tipo semiconductor el dióxido de titanio (Evonik P25), flujo de oxígeno y radiación mediante lámparas UV.

4.3. Objetivos particulares

- Determinar los parámetros de adsorción (tales como constante y tiempo al equilibrio de la adsorción) de la molécula de ácido nalidíxico en el catalizador comercial de mayor eficiencia TiO_2 Evonik P25.
- Determinar los perfiles cinéticos de la degradación fotocatalítica y establecer el porcentaje de mineralización del ácido nalidíxico con TiO_2 Evonik P25 a partir del análisis de las muestras de reacción mediante técnicas analíticas como espectroscopia UV-vis, TOC y CLAR.
- Separar los productos intermediarios más estables que se generan en la oxidación fotocatalítica de la sal sódica de ácido nalidíxico para proponer una ruta de degradación.
- Llevar a cabo el tratamiento de los residuos generados dentro del laboratorio de Fotocatálisis en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, por medio de un reactor de recirculación escala planta piloto.

5. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.1. Reactivos y equipos

En la Tabla 5.1 y Tabla 5.2 se reportan los reactivos empleados durante la etapa de experimentación, así como los equipos utilizados para llevar a cabo y analizar las muestras de los experimentos de adsorción y degradación fotocatalítica de ácido nalidíxico.

Tabla 5.1 Reactivos empleados en el proyecto de investigación sobre la degradación fotocatalítica de medicamentos

Reactivos	Formula	Pureza	Fabricante
Oxido de titanio	TiO ₂	99.5%	Evonik
Sal sódica de ácido nalidíxico	C ₁₂ H ₁₁ N ₂ NaO ₃	99%	Sigma Aldrich
Ácido Clorhídrico	HCl	37%	Fermont
Hidróxido de Sodio	NaOH	98.6%	Fermont
Cloruro de Sodio	NaCl	98%	Fermont
Acetonitrilo HPLC	CH ₃ CN	Grado HPLC	Supelco
Ácido Fórmico	CH ₂ O ₂	90%	Productos Químicos Monterrey
Acetato de Etilo	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	99.9%	Fermont
Hexano	C ₆ H ₁₄	98.5	Jalmek
Sulfato de Sodio Anhidro	Na ₂ SO ₄	99.9%	J.T. Baker

Tabla 5.2 Equipos empleados en el proyecto de investigación sobre la degradación fotocatalítica de medicamentos

Equipo	Marca	Modelo
Balanza analítica	Ohaus	Adventure-Pro AV264C
Estufa	Elos Heat	
Potenciómetro	Ohaus	Starter 300
Baño de ultrasonido	Branson	2510
Analizador de Carbono Orgánico Total	Shimadzu	5000A
Espectrofotómetro de UV-vis	Shimadzu	UV2600
Espectrofotómetro de infrarrojo FT-IR	Thermo Fisher Scientific	Nicolet iS10
Cromatógrafo de líquidos de alta resolución (CLAR)	Thermo Fisher Scientific	Finnigan Surveyvor
Reactor Batch de laboratorio	Fabricación propia	NA
Reactor de recirculación escala planta piloto	Fabricación propia	NA
Reactor de flujo de placa descendente	Fabricación propia	NA

5.2. Preparación de soluciones de compuestos orgánicos

Este proyecto estudió la degradación y adsorción de la molécula de la sal sódica de ácido nalidíxico, empleando como catalizador del tipo semiconductor el óxido de titanio (Evonik P25). Para realizar los experimentos anteriormente señalados, se requirió la preparación de soluciones altamente concentradas del reactivo a degradar, la concentración de estas soluciones (soluciones madre) se estableció en 100 ppm (100 mg L^{-1}), para su preparación fue necesario pesar 0.1 g de la sal sódica de ácido nalidíxico (NAL) en una balanza analítica marca Ohaus modelo Adventure-Pro AV264C y disolver con agua desionizada dentro de un matraz volumétrico de 1000 mL.

La solución madre fue utilizada para preparar disoluciones de menor concentración ($10\text{-}75 \text{ mg L}^{-1}$) y con estas realizar los experimentos de degradación y adsorción. El reactor que se tiene en el laboratorio requiere de lotes de 250 a 300 mL de solución para llevar a cabo cada experimento, por lo que fue necesario determinar el volumen de solución madre requerido para preparar las diluciones antes mencionadas, mediante un balance de materia indicado en la Ec. 5.1:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (\text{Ec. 5.1})$$

Donde:

C_1 = Concentración de la solución madre (100 mgL^{-1}).

V_1 =Volumen a tomar de la solución madre.

C_2 = Concentración final deseada.

V_2 = Volumen final deseado (250 mL).

5.3. Estudio de la adsorción de la sal sódica de ácido nalidíxico sobre el dióxido de Titanio

5.3.1. Determinación del punto de carga cero del TiO₂

Se determinó el punto de carga cero (PCC) del fotocatalizador TiO₂ Evonik P25, el cual se utilizó para el desarrollo del trabajo experimental del presente estudio. El método consiste en una titulación ácido-base, para la cual se utilizó una solución de 0.1 M de NaCl (pH=2.5), acidificándola con una solución de 0.1 M de HCl; de esta solución se tomaron 25 mL y se le añadieron 0.3 g de TiO₂, para posteriormente dejar en agitación continua durante 18 h. Una vez transcurrido este tiempo, se realizó la titulación de esta mezcla, empleando como agente titulante una solución de 0.1 M de NaOH, adicionando alícuotas de 100 µL y midiendo el pH de la solución una vez estabilizado, se registraron los valores obtenidos y se graficó la curva de titulación (Bockris & Otagawa, 1984). Adicionalmente se requirió realizar la titulación de 25 mL de la solución de 0.1 M de NaCl (pH= 2.5), esta vez sin catalizador, siguiendo los pasos anteriormente señalados. Para determinar la carga de la superficie del TiO₂, las curvas de titulación obtenidas de la solución de referencia y la solución con catalizador se trazaron en un mismo plano y a partir de la intersección de las curvas se determinó el punto de carga cero del material.

5.3.2. Pruebas de adsorción

Se realizó el estudio del fenómeno de adsorción de la sal sódica de ácido nalidíxico sobre el catalizador para determinar la cantidad de fármaco que se adsorbe sobre la superficie de TiO₂. Se llevaron a cabo varios experimentos en los cuales se colocaron soluciones de diferente concentración de la sal sódica de ácido nalidíxico y TiO₂ en un reactor fotocatalítico de fabricación propia descrito a fondo en la capítulo 5.4 en completa oscuridad, para ello el reactor que cuenta con las lámparas de luz UV tuvo en todo momento de la prueba de adsorción las lámparas apagadas, además que se aseguró el nulo paso de luz del ambiente, generando condiciones de oscuridad dentro del reactor. Se variaron las cargas de catalizador y las concentraciones de ácido

nalidixico para evaluar el fenómeno de adsorción. La información se presenta en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3 Cargas de catalizador y concentraciones de fármaco evaluadas en el fenómeno de adsorción

Carga de catalizador(g)	Concentraciones de solución de NAL (mg L ⁻¹)
0.5 gL ⁻¹	40
	50
1 gL ⁻¹	20
	30
	40
	50
	75
	100
2 gL ⁻¹	20
	30
	40
	50
	75
	100

Antes de cada experimento de adsorción se realizó la medición del pH de la solución de ácido nalidixico el cual es pH≈6.1.

El proceso de experimentación inició con la mezcla de la carga de catalizador y la solución del fármaco, para asegurar una mejor distribución y con el fin de fragmentar los aglomerados de TiO₂, la suspensión se introdujo en un baño de ultrasonido durante 5 minutos logrando con ello aumentar las interacciones entre el catalizador y el fármaco, favoreciendo la cantidad de fármaco adsorbido.

La prueba de adsorción se realizó en dos fases, en la primera de ellas se determinó el periodo en el cual se alcanza el equilibrio. Para ello la solución se mantuvo en agitación durante 180 min y bajo las condiciones de oscuridad antes mencionadas. Se tomaron alícuotas a diferentes tiempos [0, 5, 15, 30, 60, 90, 120, 180 minutos], las cuales se filtraron por medio de una membrana Millipore con tamaño de poro de 0.22 μm para retirar el catalizador. Las alícuotas de solución filtrada se almacenaron en viales ámbar para su posterior análisis por medio de espectroscopia UV-visible, de los cuales se obtuvieron los espectros UV-vis para posteriormente calcular la concentración aparente de la sal sódica de ácido nalidíxico presente en cada muestra. Además, se realizó el análisis de Carbón Orgánico Total (COT) para determinar la cantidad de carbón en la solución, puesto que al tener las lámparas apagadas se espera que no ocurra reacción y con ello la cantidad de carbón se puede atribuir a la sal sódica de ácido nalidíxico. Los datos de concentración obtenidos se graficaron en función del tiempo, para con ello determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio del proceso de adsorción-desorción.

La segunda fase de la prueba corresponde a una vez determinado el tiempo en el que se alcanza el equilibrio de la adsorción-desorción, se realizaron más experimentos para tener los datos suficientes y con ello realizar la construcción de una isoterma de adsorción.

5.4. Degradación fotocatalítica de la sal sódica de ácido nalidíxico

Para realizar las pruebas de degradación fotocatalítica fue necesario considerar la interacción entre el catalizador y la molécula de la sal sódica de ácido nalidíxico, mediante el periodo del equilibrio de adsorción-desorción descrito en la sección anterior. Esto quiere decir que para todos los experimentos realizados se mantuvo un periodo de oscuridad dentro del reactor previo al inicio de la reacción fotocatalítica para la degradación de la sal sódica de ácido nalidíxico.

Para un aprovechamiento óptimo de los recursos, las pruebas de degradación se realizaron a la par de las pruebas de adsorción. Las pruebas se llevaron a cabo dentro de un reactor fotocatalítico de fabricación propia, diseñado y construido por el grupo

de Fotocatálisis perteneciente a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

El reactor fotocatalítico (Figura 5.1) consta de un recipiente de acero inoxidable, el cual está equipado con cuatro balastros para lámparas de 30 cm, las lámparas pueden ser variadas entre lámparas de emisión en la región UV o en la región visible, para fines de este estudio se emplearon lámparas de luz ultravioleta (Cole Palmer E-09815-55) de 15 W y con un pico de emisión máximo en 365 nm, distribuidas a 90° dentro del reactor, el cual tiene por dentro un acabado tipo espejo para el aprovechamiento máximo de la intensidad de la luz.

En el centro del reactor se coloca una parrilla de agitación electromagnética, en esta se posiciona un reactor de vidrio Pyrex (el cual contiene la mezcla de reacción), se cubre con un capuchón del mismo material que tiene dos entradas, para permitir la entrada de una línea de oxígeno y la entrada de una pipeta para realizar la toma de muestras y llevar a cabo el seguimiento de la reacción. La línea de oxígeno está conectada a un regulador de flujo el cual nos permite controlar cuanto O_2 se está inyectando, además para introducir oxígeno saturado de agua, se hace pasar por un burbujeador antes de su entrada al reactor. Adicionalmente, el sistema de reacción cuenta con ventilador para regular el incremento interno de la temperatura ocasionado por el uso prolongado de las lámparas

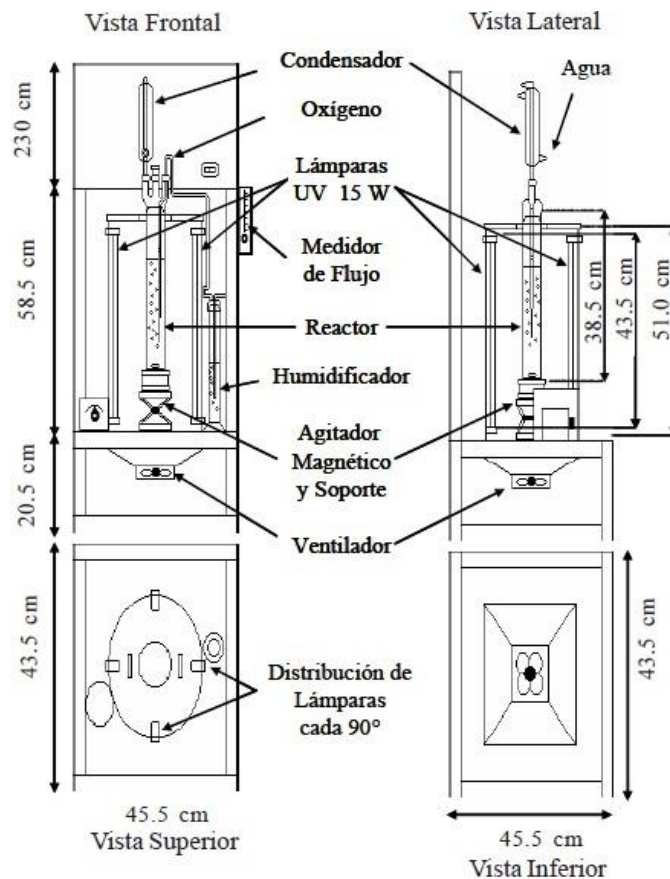


Figura 5.1 Esquema del reactor de degradación fotocatalítica de fabricación propia en acero inoxidable con superficie acabado espejo en el lado interno (Moctezuma, Zamarripa, & Leyva, 2003)

Todos los experimentos se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones:

- Volumen inicial de 250 mL de las soluciones de la sal sódica de ácido nalidíxico mezcladas con el catalizador.
- Irradiación mediante 4 lámparas de luz UV.
- Agitación continua durante todo el periodo de la prueba.
- Flujo de 100 mL min⁻¹ de oxígeno grado industrial.
- Tiempo de reacción de 360 min.

Para todos los experimentos se tomaron alícuotas según el siguiente vector de tiempo: [0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 min], con la finalidad de monitorear el

avance de la reacción mediante espectroscopia UV-vis y cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR). Adicionalmente, se realizó la determinación de carbón orgánico total (COT) para el monitoreo de la mineralización de la mezcla de reacción. Previo al análisis en las técnicas anteriormente señaladas, todas las muestras fueron filtradas por medio de una membrana de acetato de celulosa Millipore 0.22 μm y almacenadas en viales de vidrio ámbar para evitar el paso de luz y con ello ocurra una posible fotodegradación en la mezcla de reacción.

5.5. Análisis de las muestras de los experimentos de adsorción y fotodegradación de la sal sódica de ácido nalidíxico

5.5.1. Análisis de carbón orgánico total (COT)

Para llevar a cabo este análisis, se utilizó un analizador de carbón orgánico total marca Shimadzu modelo 5000A mostrado en la Figura 5.2, el cual está equipado con un detector de infrarrojo no-dispersivo y requiere de flujo de aire extra seco para medir la cantidad de dióxido de carbono generado por medio de la oxidación de compuestos orgánicos que se encuentran en una solución acuosa.



Figura 5.2 Analizador de carbón orgánico total (COT) Shimadzu 5000A

El equipo realiza inyecciones de la muestra en una cámara de reacción empacada con catalizador de platino a una temperatura de 680 °C. El agua de la solución es

vaporizada casi al instante y la molécula orgánica es oxidada a CO₂ y H₂O. El CO₂ generado se transporta por el gas acarreador hacia el detector de infrarrojo no-dispersivo y este manda la señal proporcional a la cantidad de carbón orgánico e inorgánico presente en la muestra. Para obtener el resultado de COT, el equipo realiza la cuantificación de carbón inorgánico (CI), así como la medición de carbón total (CT) que contiene la muestra. La diferencia entre CT y CI proporciona el valor de carbón orgánico total COT (todo lo anterior se realiza in situ dentro del equipo), obteniendo como resultado el valor de COT y un porcentaje de desviación entre las mediciones que el equipo determina que fueron necesarias para su fiabilidad.

5.5.2. Espectroscopia UV-vis

La espectroscopia UV-vis tiene como fundamento la excitación electrónica de una molécula que pasa de un nivel de baja energía a otro de nivel más alto por medio de la radiación continua de una muestra, esto se traduce en la cantidad de radiación que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de materia presente.

La relación entre la absorbancia y la concentración está fundamentada en la Ley de Lambert-Beer (Ec. 5.2 y 5.3), la cual relaciona la intensidad de luz que atraviesa una muestra de determinada concentración a lo largo de un camino óptico (longitud de una celda contenedora) y la intensidad saliente después de que dicha muestra absorba una fracción de ésta. Con base en esta ley se puede determinar la concentración de una muestra una vez que se conoce el espectro de absorción (García-Fabila, 2016).

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (\text{Ec. 5.2})$$

$$A = \varepsilon bc \quad (\text{Ec. 5.3})$$

Donde :

A = Absorbancia.

I, I_0 = Intensidad saliente y entrante.

ε = Coeficiente de extinción molar.

b = Camino óptico.

Para realizar el análisis UV-vis de las muestras se utilizó un espectrofotómetro de doble haz marca Shimadzu modelo UV2600 (Figura 5.3) y celdas de cuarzo con paso óptico de 10 nm y volumen de 5 mL. Las muestras se analizaron considerando un barrido de 185-800 nm. Esta técnica es de utilidad para determinar los espectros de absorción de los compuestos puros empleados en el desarrollo del proyecto de investigación, así como para determinar los cambios de absorbancia en función del tiempo de reacción y con ello determinar la concentración de las soluciones a partir de la ley de Lambert-Beer.



Figura 5.3 Espectrofotómetro de Ultravioleta-visible (UV-vis) Shimadzu UV-2600

5.5.2.1. Curvas de calibración UV-Vis

Se prepararon soluciones de ácido nalidíxico de las siguientes concentraciones: 50, 40, 25, 20, 10 ppm, las cuales se analizaron en el espectrofotómetro Shimadzu UV2600. Se realizó la regresión lineal entre el valor máximo de la absorbancia y el

valor de la concentración de la muestra. Dicha regresión se conoce como la ley de Lambert-Beer, a través de la cual se obtienen las concentraciones reales de las alícuotas.

5.5.3. Cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR)

Una de las técnicas ampliamente utilizada para la separación, identificación y cuantificación de compuestos es la cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) o también nombrada HPLC por sus siglas en inglés. Esta técnica presenta una gran versatilidad por lo que es empleada no solo para aplicaciones científicas, sino también para aplicaciones a nivel industrial.

La cromatografía de líquidos de alta resolución está basada en la separación de los compuestos presentes en una mezcla y la interacción que presenten con una columna de separación (fase estacionaria) y el paso de un solvente o mezcla de solventes (fase móvil). La interacción química entre los compuestos con las fases antes mencionadas puede deberse por la interacción mediante puentes de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo y otras fuerzas como las de Van Der Waals. Existen otros factores como lo son la longitud de la columna, tamaño de poro, flujo y proporción de fases que permiten determinar la resolución de la separación de los compuestos presentes, los cuales pasan a un detector para llevar a cabo su análisis (Turiel, Bordin, & Rodríguez, 2005).

El equipo utilizado para este análisis fue un cromatógrafo marca Thermo Scientific, modelo Surveyor (Figura 5.4), controlado mediante el software ChromQuest (Thermo Scientific). El equipo está equipado con una bomba (LC Pump Plus Funnigan Surveyor), un auto muestreador (Autosampler Plus Funnigan Surveyor) y un detector UV de arreglo de diodos (PDA Plus Detector Funnigan Surveyor), para el análisis de las muestras de degradación de NAL se utilizó una columna Hypersil Gold (15 cm x 4.6 mm, 5 μ m) de la marca Thermo Fisher Scientific y como fase móvil una mezcla de agua acidificada con ácido acético 0.1% v/v y acetonitrilo (80-20 v/v), con un flujo isocrático de 1.0 mL/min.



Figura 5.4 Cromatógrafo de líquidos de alta resolución (CLAR) Thermo Fisher Scientific

5.5.4. Análisis por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

La espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) es una técnica que se utiliza para obtener el espectro de una muestra con mayor rapidez, debido a que utiliza un interferómetro en lugar de variar la frecuencia de luz monocromática. El equipo de FTIR detecta la señal y efectúa una transformada de Fourier dando como resultado un espectro idéntico al obtenido mediante espectrometría infrarroja convencional.

Esta técnica se basa en la región de infrarrojo (IR) en el espectro electromagnético, esta se encuentra a longitudes de onda mayores que la región visible (cerca a 800 nm) y menores que las microondas, las cuales son mayores a 1 mm. Casi todos los compuestos que contienen enlaces covalentes sean orgánicos o inorgánicos absorben energía a diferentes frecuencias de esta región, este proceso genera transiciones

vibracionales que pueden ser detectadas para obtener información acerca de la estructura molecular de una muestra.

Generalmente se utilizan las unidades de número de onda ($\hat{\nu}$) en lugar de la longitud de onda (λ) para referirse a la radiación en la región de IR debido a que el número de onda es directamente proporcional a la energía, es decir, un alto valor de número de onda corresponde a una mayor energía. Por lo tanto, en términos del número de onda, las vibraciones en el IR se encuentran entre 4000 y 400 cm^{-1} . La relación entre el número de onda ($\hat{\nu}$) y la longitud de onda (λ), están representados por la Ec. 5.4, mientras que la Ec. 5.5 representa la equivalencia de la frecuencia (ν) obtenida de multiplicar el número de onda por la velocidad de la luz

$$\hat{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{Ec. 5.4})$$

$$\nu = \hat{\nu} * c = \frac{c}{\lambda} \quad (\text{Ec. 5.5})$$

Donde:

$\hat{\nu}$ = Número de onda (cm^{-1})

c = Velocidad de la luz (cm/s)

λ = Longitud de onda (cm)

La absorción de radiación infrarroja involucra cambios de energía en el orden de 8 a 40 KJ/mol y corresponde a frecuencias vibracionales de tensión y flexión de los enlaces covalentes en las moléculas los cuales absorben únicamente a determinadas frecuencias de energía (Pavia, Lampman, & Kriz, 2001).



Figura 5.5 Espectrofotómetro con transformada de Fourier marca Thermo Scientific modelo Nicolet iS10 FT-IR

El equipo utilizado en este trabajo fue un espectrofotómetro con transformada de Fourier marca Thermo Scientific modelo Nicolet iS10 FT-IR (ver Figura 5.5) equipado con una celda de ATR y operado mediante el software OMNIC (Nicolet Instrument Corporation-Thermo Fisher Scientific). En este equipo el haz de IR se dirige hacia un cristal con alto índice de refracción creando una onda evanescente que llega a la muestra que está en contacto con el cristal, permitiendo registrar el espectro del analito.

Para el análisis de las muestras, primero fue necesario medir el “background” para disminuir las interferencias del ambiente, posteriormente se colocó la muestra en la celda justo debajo de la punta de cristal y se realizó la medición, teniendo como resultado el espectro de infrarrojo de la muestra. Una vez analizada la muestra fue posible recuperarla debido que es un análisis no destructivo, además de que la cantidad de muestra requerida es mínima.

5.6. Extracción de compuestos intermediarios de la degradación de la sal sódica de ácido nalidíxico

Durante el proceso de degradación fotocatalítica del ácido nalidíxico, se generan diversos compuestos derivados de la transformación de la molécula inicial, ya sea por inserciones de radicales $\bullet\text{OH}$, ruptura de enlaces covalentes o ruptura del anillo aromático. Estos compuestos derivados de la molécula inicial se denominan intermediarios de reacción, y tienen características diferentes a la molécula original debido a que su estructura molecular ha cambiado. Algunos de estos compuestos son muy similares entre sí, por lo cual su separación puede resultar complicada. Sin embargo, es posible conocer las características generales de estos grupos de intermediarios como se describe en las siguientes secciones (Rubiano, Laguna, Zapata, & Marin, 2005).

5.6.1. Extracción líquido-líquido de los compuestos orgánicos formados en la degradación de la sal sódica de ácido nalidíxico

Se realizaron experimentos de degradación fotocatalítica de una solución de NAL con concentración inicial de 200 ppm y volumen de 250 mL, tomando en cuenta el proceso de adsorción y el de fotocatálisis descritos en las secciones anteriores.

La reacción se comenzó encendiendo las lámparas de luz UV y se detuvo en los tiempos establecidos de muestreo: 15, 30, 45, 60, 90, 120 y 180 min, apagando las lámparas. A continuación, se realizó una extracción líquido-líquido, debido a que la mayoría de los intermediarios esperados presentan poca polaridad, tienen mayor afinidad por un solvente.

Se decidió utilizar acetato de etilo como solvente para extraer los compuestos orgánicos. Para ello se añadieron 45 mL del acetato a un embudo de separación junto con la mezcla de reacción, se agitó suavemente el embudo para favorecer la transferencia de los compuestos orgánicos hacia la fase orgánica y se dejó reposar hasta observar la separación de las fases, finalmente se separó la fase acuosa. Este

procedimiento se repitió 3 veces añadiendo 45 mL de acetato de etilo en cada etapa de extracción. La fase orgánica obtenida en cada etapa se transfirió a un vaso de precipitado y posteriormente se añadieron 10 gramos de sulfato de sodio anhidro para eliminar las trazas de agua.

El solvente de la muestra se eliminó mediante evaporación a vacío utilizando un rotavapor marca BÜCHI modelo R-114 (ver Figura 5.6), equipado con una bomba de vacío marca Felisa modelo FE-1500L y un sistema de enfriamiento y recirculador de agua marca LAUDA MC-350. El sistema se operó bajo las siguientes condiciones: agua de calentamiento a $40^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, agua de enfriamiento a $10^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ y presión de vacío a -15 cmHg . Las muestras obtenidas se almacenaron en viales ámbar para su posterior análisis por espectroscopia FTIR.



Figura 5.6 Rotavapor marca BÜCHI modelo R-114, con microcool marca LAUDA MC-350

5.6.2. Separación de los compuestos intermediarios mediante cromatografía de capa fina (TLC).

La cromatografía de capa fina, también conocida como TLC por sus siglas en inglés (Thin Layer Chromatography) es una técnica analítica que se basa en la separación de los compuestos de una mezcla mediante la afinidad que existe entre ellos. Este método de separación comúnmente se utiliza para análisis cualitativo, por medio de la observación de cuantos compuestos fueron separados en la placa. Se puede utilizar como método cuantitativo si se adiciona una etapa de recuperación del compuesto separado, sin embargo este resultado no tiene buena exactitud, por lo que no se recomienda emplear esta técnica para cuantificar.

Para llevar a cabo la TLC se requiere una capa fina de un material adsorbente e inerte con la mezcla (comúnmente se utiliza gel de sílice o alúmina) el cual se deposita en una placa de material inerte como vidrio, plástico o aluminio. Sobre uno de los extremos de la placa preparada se coloca una pequeña cantidad de la muestra. Luego la placa se coloca de forma vertical dentro de una cámara cerrada, la cual contiene solvente o una mezcla de solventes orgánicos conocidos como fase móvil. La muestra comenzará a desplazarse de forma ascendente por acción de capilaridad en la TLC, durante su recorrido los componentes de la mezcla se desplazarán distancias variables dependiendo su afinidad por la fase estacionaria y móvil. Una vez que la fase móvil haya llegado a la parte superior de la placa, esta es retirada de la cámara y se deja secar, Los componentes separados se observarán como puntos distribuidos a lo largo de la TLC, como no todos los compuestos que se separan absorben luz en el espectro visible, las placas contienen un indicador que permite su visualización utilizando una lámpara de luz ultravioleta. Este indicador absorbe la luz UV y emite luz visible, por lo tanto, la presencia de un compuesto evita la absorción de luz UV y se observa una mancha en la zona donde se encuentra el compuesto.

El Factor de Retención (R_f) se utiliza para medir el movimiento de los compuestos a lo largo de la placa de TLC, se define como la distancia recorrida por un componente entre la distancia total recorrida por el disolvente:

$$R_f = \frac{\text{distancia recorrida por el componente}}{\text{distancia recorrida por la fase móvil}} \quad (\text{Ec. 5.6})$$

El recorrido de los compuestos depende de la afinidad con las fases estacionaria y móvil, si el compuesto es afín a la fase estacionaria, tendrá una mayor dificultad para desplazarse hacia arriba por lo que se observará en la sección inferior de la TLC. Por lo contrario, si el compuesto es afín a la fase móvil, será más fácil su desplazamiento por la TLC, recordando que la fase móvil generalmente está compuesta de solventes orgánicos no polares. Se puede concluir que los compuestos de la parte superior de la TLC serán no polares y tendrán valores mayores de R_f , comparándolos con los polares que tendrá valores menores de R_f , debido a su desplazamiento más corto por la TLC (Merck KGaA).

Para este estudio se seleccionó como fase estacionaria placas de aluminio cubiertas con una capa de gel de sílice marca Merck modelo TLC Silica gel 60 F₂₅₄ y como fase móvil final una mezcla de Hexano-Acetato de Etilo con una proporción 80/20 %v/v.

En las placas de sílice se trazaron dos líneas de referencia, cada una a 1.5 cm de los bordes superior e inferior, posteriormente se realizó el sembrado de las muestras mediante un tubo capilar para tener mayor precisión en la colocación de la gota sobre una marca trazada en la línea de referencia inferior. Posteriormente, se colocó la placa en la celda cromatográfica, a la cual previamente se le vertió la fase móvil cuidando que el nivel de esta no sobrepasara la línea de referencia donde fue sembrada la muestra.

El proceso de separación termina cuando el solvente o fase móvil ha llegado cerca del extremo superior de la placa. La placa TLC se retira de la celda de vidrio y se deja secar para que se evapore el solvente.

Una vez obtenidos los grupos de intermediarios separados mediante TLC, se hace una última extracción para separarlos de la sílice recortando la placa en cuadros pequeños y colocándolos en contacto con un solvente con afinidad por los compuestos y agitación vigorosa. Posteriormente, se evapora el solvente y la muestra resultante se analiza por medio de espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).

5.7. Tratamiento de residuos generados en el laboratorio de Fotocatálisis-FCQ-UASLP

Como parte adicional al proyecto de investigación se realizó el tratamiento de los residuos generados durante la estancia dentro del laboratorio de Fotocatálisis de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Para ello, se puso en operación un reactor de recirculación por lote de diseño y fabricación propia. Esto con la finalidad de mineralizar todos los residuos orgánicos generados en los experimentos de degradación fotocatalítica de medicamentos y disminuir el volumen de soluciones acuosas que se envían anualmente a un confinamiento de residuos químicos peligrosos.

La planta piloto (Figura 5.7), tiene una capacidad promedio de 20 L, está diseñado en dos secciones. La primera, es un tanque de alimentación el cual sirve como tanque reservorio para la operación del reactor, así como tanque de sedimentación para la posterior recolección de la solución tratada. La segunda sección es un reactor tubular de acero inoxidable y se encuentra equipado con tres deflectores y un tubo de cuarzo que permite un paso de radiación >300 nm, el cual contiene dentro una lámpara de luz ultravioleta de la marca AquaMass, de 16 W y con un pico de emisión a una longitud de 254 nm.

Para el transporte del tanque de almacenamiento al reactor tubular fotocatalítico se emplea una bomba de accionamiento magnético para uso en línea no sumergible marca Little Giant modelo 582603-4-MD con potencia de 1/10 de HP, frecuencia 60 Hz y un flujo máximo de 14 gal min^{-1} .

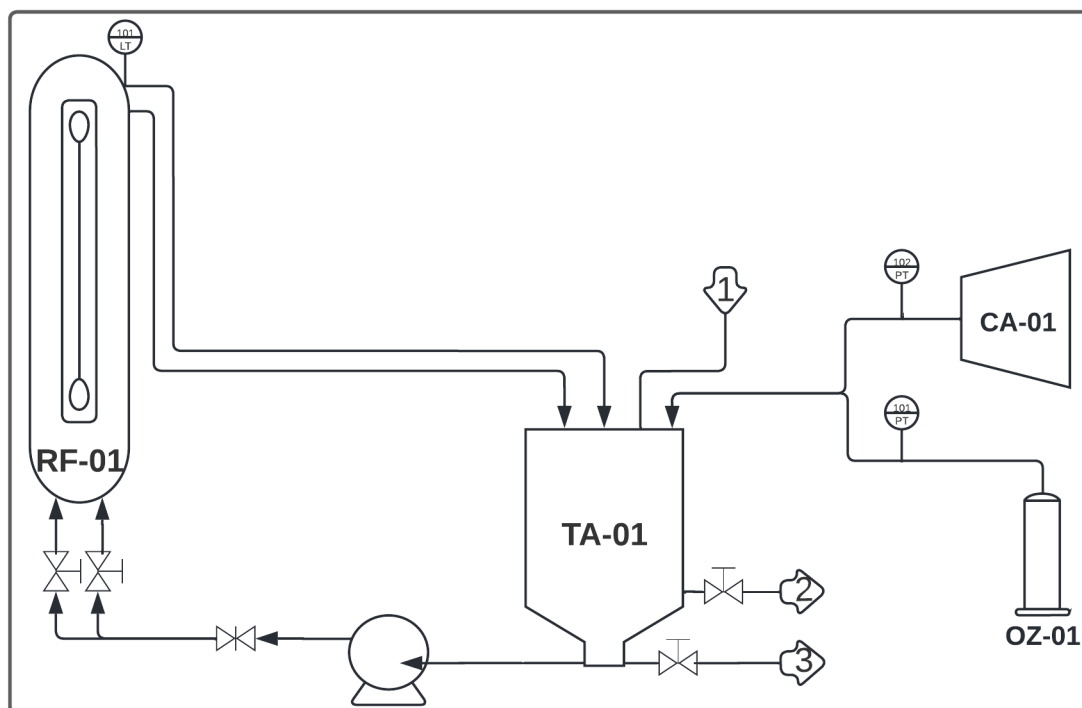


Figura 5.7 Diagrama de la planta de tratamiento de residuos del laboratorio de Fotocatálisis-FCQ-UASLP

Para llevar a cabo el tratamiento se alimentaron al sistema 20 L de una solución de residuos, las cuales contenían no solo los compuestos empleados en este proyecto de investigación, si no, también contiene los compuestos de los proyectos que fueron realizados a la par, como lo son: ketoprofeno, naproxeno, diclofenaco y metoprolol.

Además, se trataron soluciones de naranja de metilo y compuestos fenólicos ya que son utilizadas como moléculas modelo para determinar la actividad de los catalizadores sintetizados en el laboratorio. Previo a cargar la planta piloto se tomaron muestras de la mezcla de reacción para su análisis por espectroscopia UV-vis para identificar las señales a seguir durante el proceso de degradación. Además, diariamente se determinó el contenido de carbón orgánico total para llevar un control en la mineralización de la mezcla de reacción.

La forma de operación de la planta piloto se describe a continuación; se carga el lote de 20 L de los residuos a tratar en el tanque de alimentación y se enciende una bomba

que sirve para transportar la mezcla al reactor fotocatalítico. El flujo volumétrico se controla mediante una válvula de aguja. El reactor se opera un promedio de 8 horas diarias y se toma una muestra de 5 mL cada día (se toma nota del tiempo de encendido y apagado para determinar el tiempo de operación). La planta piloto se opera en función del número de días necesarios para alcanzar concentraciones inferiores a 5 ppm de carbón orgánico total, lo cual indica que la mineralización se ha llevado satisfactoriamente. Adicionalmente, se realiza el monitoreo del avance del proceso por medio de pH y espectroscopia UV-vis.

5.7.1. Pruebas de floculación - coagulación

Una vez concluido el tratamiento de degradación fotocatalítico (aproximadamente 14 días debido a la alta carga de contaminantes en los residuos del laboratorio), se procedió a realizar un proceso de floculación-coagulación. En el caso que la mezcla de reacción presente valores de $\text{pH} > 2.5$, se deberá de realizar el ajuste del pH a un valor inferior a 2.5 con una solución de HCl. Posteriormente se agregaron 200 mL del floculante comercial Brilliant Blue Quim y se mantuvo en agitación rápida de 500 RPM durante 1 minuto para asegurar un correcto mezclado entre la solución y el coagulante. Posteriormente, se bajó la intensidad del mezclado para permitir la generación de los flóculos y se mantuvo durante 30 min. Pasado este tiempo se dejó reposar durante un periodo de 12 horas. Después de este proceso, el catalizador sedimenta por completo y se procedió a decantar la fase líquida la cual puede ser vertida en el drenaje.

Los residuos sólidos del catalizador se llevaron a secar a 60 °C, por 12 horas en una estufa de convección con la finalidad de retirar la mayor cantidad de agua del catalizador, posteriormente se realizó análisis FTIR al catalizador para descartar la presencia de grupos orgánicos, puesto que la presencia de estos indica que el porcentaje de mineralización no fue satisfactorio. Si no se observan señales adicionales, los residuos de catalizador se resguardar para su posterior confinamiento.

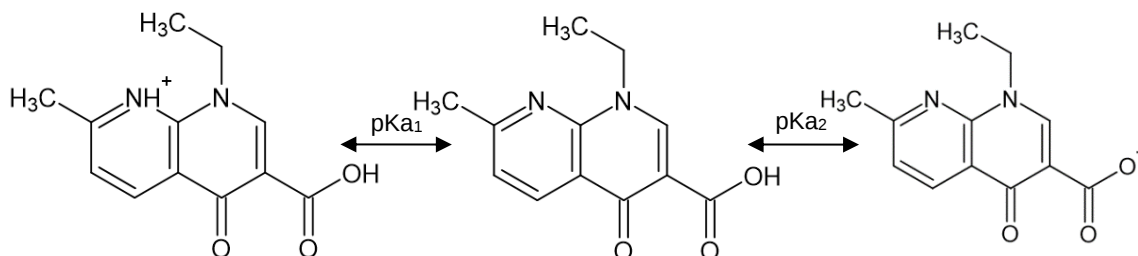
6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1. Caracterización de la sal sódica de ácido nalidíxico y TiO_2

6.1.1. Distribución de especies químicas del ácido nalidíxico

La molécula del ácido nalidíxico se puede encontrar como dos especies diferentes según el pH de la solución. El ácido se ioniza por etapas, esto quiere decir que va a perder o ganar un ion de hidrógeno según el medio en el que se encuentre. Para conocer cual especie se tiene presente en la solución, se realiza un balance de masa siguiendo la ley del equilibrio de especies químicas, la cual está en función de los pKa de la sustancia. Los datos de concentración de cada especie como función del pH se grafican en un diagrama de distribución de especies.

En el caso del ácido nalidíxico, el diagrama de distribución de especies se construye a partir del mecanismo de disociación de la molécula:



Con ello se puede realizar el balance de masa para conocer la concentración de cada una de las 3 especies según el valor de pH. La suma de las concentraciones analíticas de un ácido y su base conjugada se calcula mediante la Ec. 6.1.

$$C_A = [H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + [K_{a1}][K_{a2}] \quad (\text{Ec. 6.1})$$

Donde:

C_A = Concentración analítica de las especies

$[H^+]$ = Concentración de iones hidrogeno

K_{a1}, K_{a2} = Constantes de disociación

Para conocer $[H^+]$, K_{a1} y K_{a2} :

$$K_a = 10^{-pKa} \quad (\text{Ec. 6.2})$$

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad (\text{Ec. 6.3})$$

Y se calculan las fracciones de la concentración total del ácido que no está disociado como:

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + [K_{a1}][K_{a2}]} = \frac{[H^+]^2}{C_A} \quad (\text{Ec. 6.4})$$

$$\alpha_1 = \frac{[H^+]K_{a1}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + [K_{a1}][K_{a2}]} = \frac{[H^+]K_{a1}}{C_A} \quad (\text{Ec. 6.5})$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + [K_{a1}][K_{a2}]} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{C_A} \quad (\text{Ec. 6.6})$$

Además se conoce que la suma de los valores de $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2$ debe ser igual a la unidad, por lo tanto:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = \frac{[H^+]^2}{C_A} + \frac{[H^+]K_{a1}}{C_A} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{C_A} = 1 \quad (\text{Ec. 6.7})$$

Los cálculos fueron realizados en una hoja de cálculo de Excel, en escala completa de pH (0 a 14) con aumentos de 0.1. Posteriormente, los valores de $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2$ fueron graficados contra el valor de pH y se obtuvo el diagrama de distribución de especies de la Figura 6.1. La cual nos indica en forma sencilla y con buena precisión la concentración de las especies en solución según el pH.

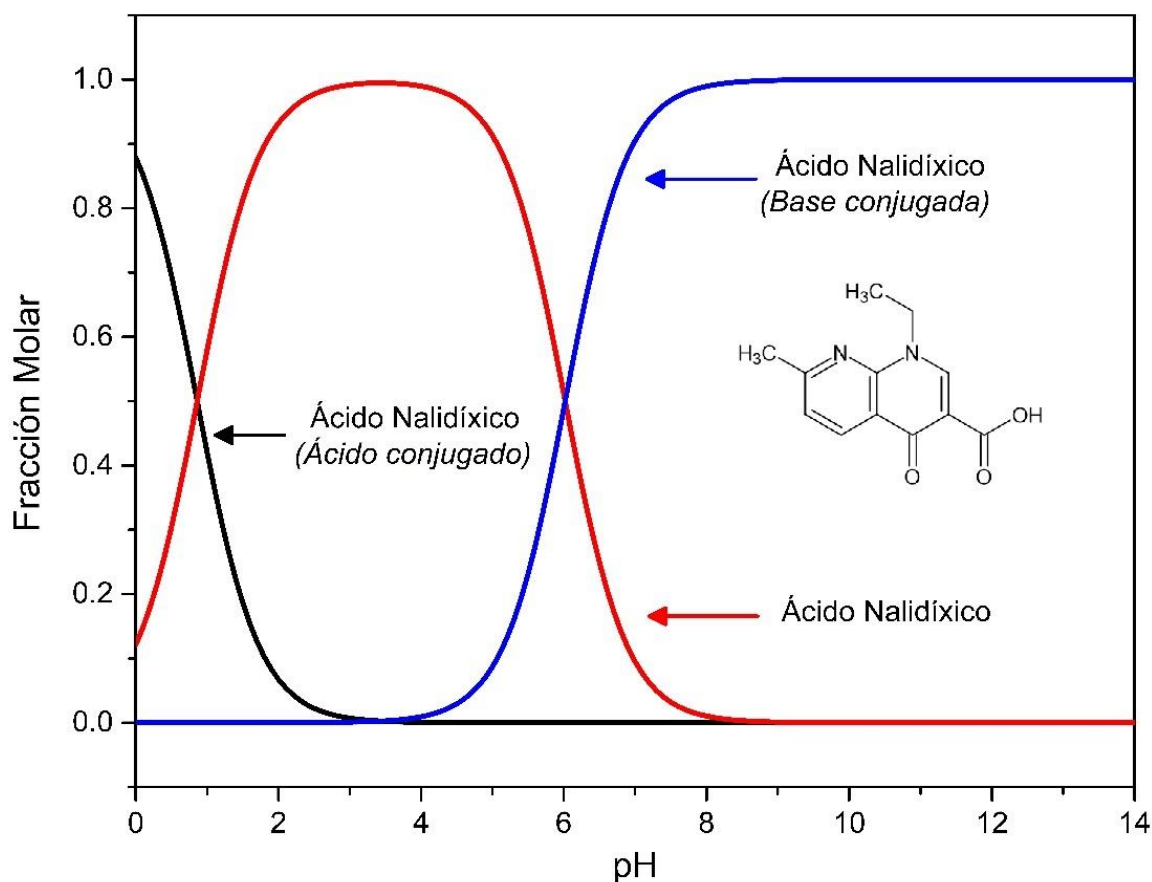


Figura 6.1 Diagrama de distribución de especies químicas de la molécula de ácido nalidíxico ($pK_{a1} = 0.89$ y $pK_{a2} = 6.02$)

6.1.2. Espectro de absorción UV-vis de la sal sódica de ácido nalidíxico

El ácido nalidíxico absorbe luz en la región Ultravioleta del espectro electromagnético lo que se refleja en tres bandas principales localizadas en 206 nm, 257 nm y 329 nm (Figura 6.2).

Se observan bandas muy intensas debidas a transiciones de los anillos aromáticos ($\pi \rightarrow \pi^*$), la longitud de onda a 206 nm corresponde a la transición primaria de este grupo orgánico, mientras que la observada a 257 nm corresponde a la transición secundaria del anillo aromático, desplazada ligeramente por el aporte de la transición

($n \rightarrow \pi^*$) del par electrónico de los átomos de oxígeno y nitrógeno. La transición de ($n \rightarrow \sigma^*$), observada a 329 nm corresponde al par electrónico del átomo de oxígeno del grupo funcional COOH.

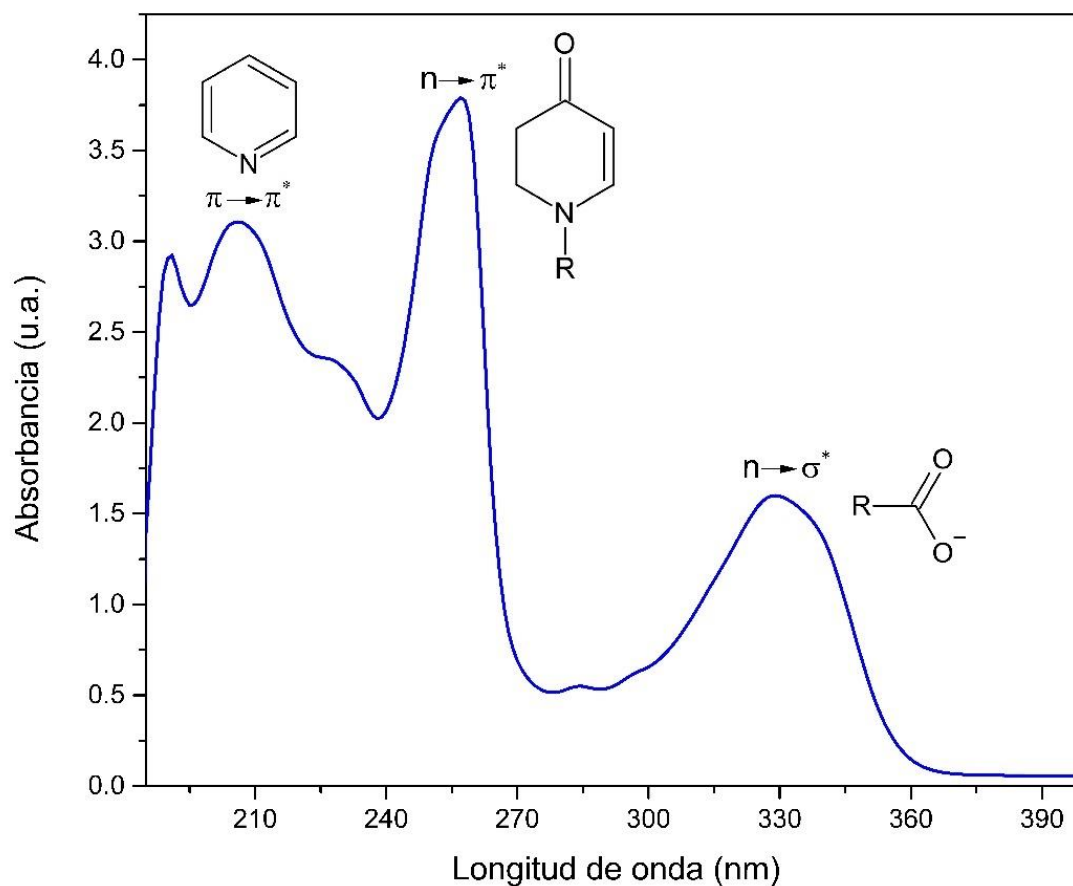


Figura 6.2 Espectro de emisión ultravioleta de la molécula de ácido nalidíxico

6.1.3. Curva de calibración UV-vis de la sal sódica de ácido nalidíxico

Se realizó una regresión lineal entre la absorbancia medida a 257 nm y la concentración de las soluciones de 50, 40, 30, 25, 20, 10 ppm (Figura 6.3). La gráfica y la ecuación obtenida se muestran en la Figura 6.4. Al tener un coeficiente de correlación muy cercano a uno puede establecerse que hay una relación lineal entre la absorbancia y la concentración y con base en ello se asegura la aplicación de la Ley de Beer-Lambert.

Con los parámetros de la ecuación de la recta obtenidos, se procedió a realizar el cálculo de la concentración de todas las muestras de los experimentos de adsorción y fotocátalisis.

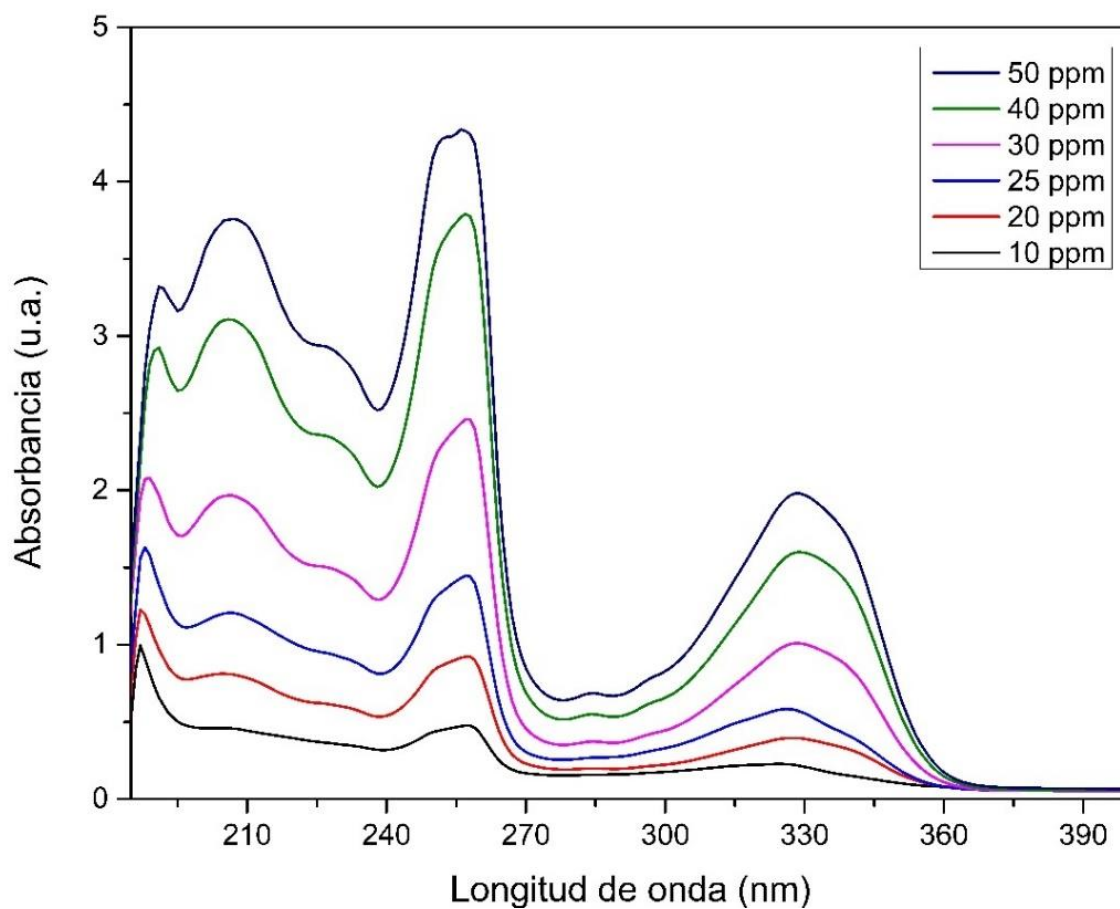


Figura 6.3 Espectro de emisión UV-vis de la molécula de NAL a diferentes concentraciones

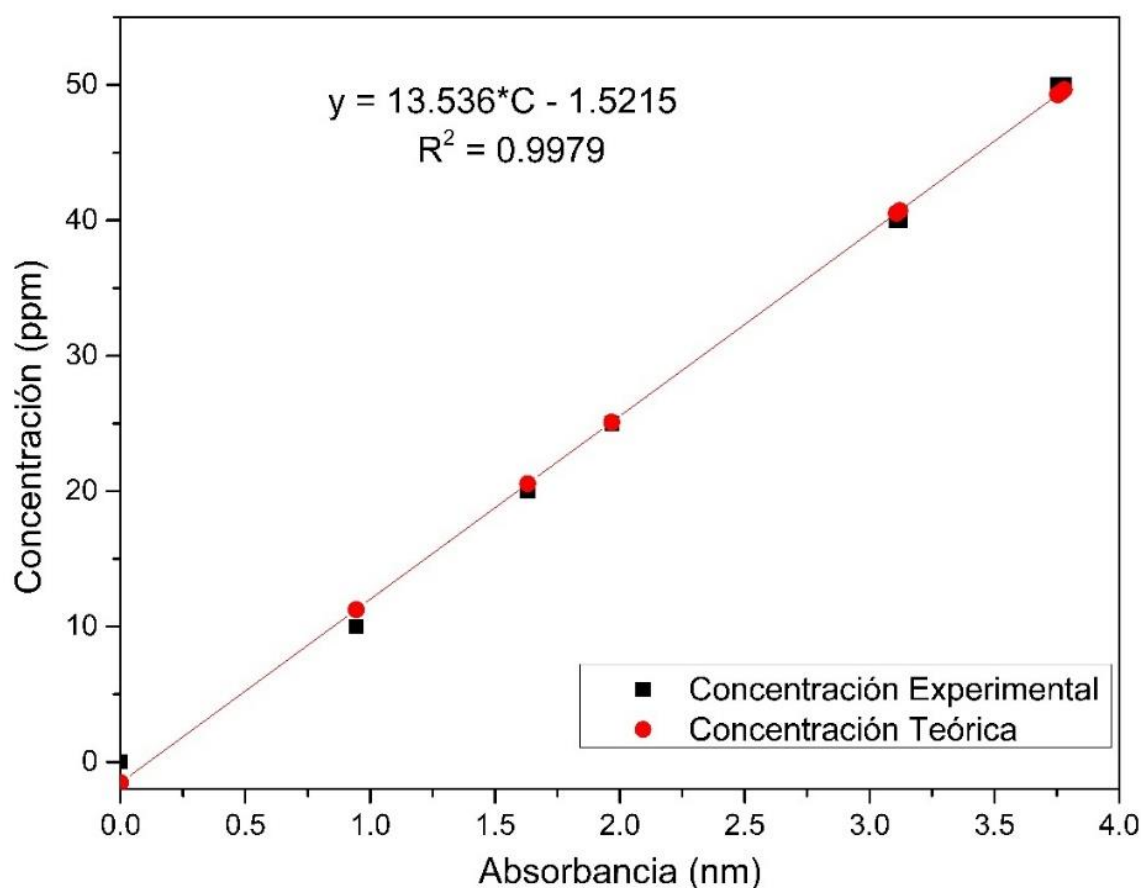


Figura 6.4 Curva de calibración UV-vis a 257 nm

6.1.4. Espectro de infrarrojo de la sal sódica de ácido nalidíxico

Se realizó el análisis de la sal sódica de ácido nalidíxico grado reactivo marca Sigma Aldrich por medio de espectrofotometría FTIR. El espectro se muestra en la Figura 6.5 y de acuerdo con la literatura (Nabipour, Sadr, & Thomas, 2016) todas las bandas características del ácido nalidíxico están presentes.

Se observa la banda de mayor intensidad en 1617 cm^{-1} , la cual se atribuye a las vibraciones del estiramiento $\text{C}=\text{O}$ de la piridona, así como el sobre tono característico para este grupo en 3550 cm^{-1} . En 1445 cm^{-1} se observa una banda que se asigna a las vibraciones del estiramiento $\text{C}-\text{C}$ del anillo aromático. Debido a que la molécula se encuentra cargada negativamente y neutralizada con el ion de sodio, no se aprecia la banda característica del grupo carbonilo, en su lugar se observan dos bandas que se

atribuyen a la vibración asimétrica y a la vibración simétrica del grupo carboxilato (O-C-O) en 1575 cm^{-1} y 1438 cm^{-1} respectivamente (Debnath, Mogha, & Goyal, 2015).

Las bandas correspondientes a la deformación de nitrógeno-carbono-hidrógeno (NCH), se encuentran en 1518 y 1370 cm^{-1} para el modo de vibración de estiramiento del C=N. Por último, las bandas en 2950 y 2975 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de estiramiento del C-H alifático de los grupos etilo y metilo presentes en la molécula (Garay-Rodríguez, 2016).

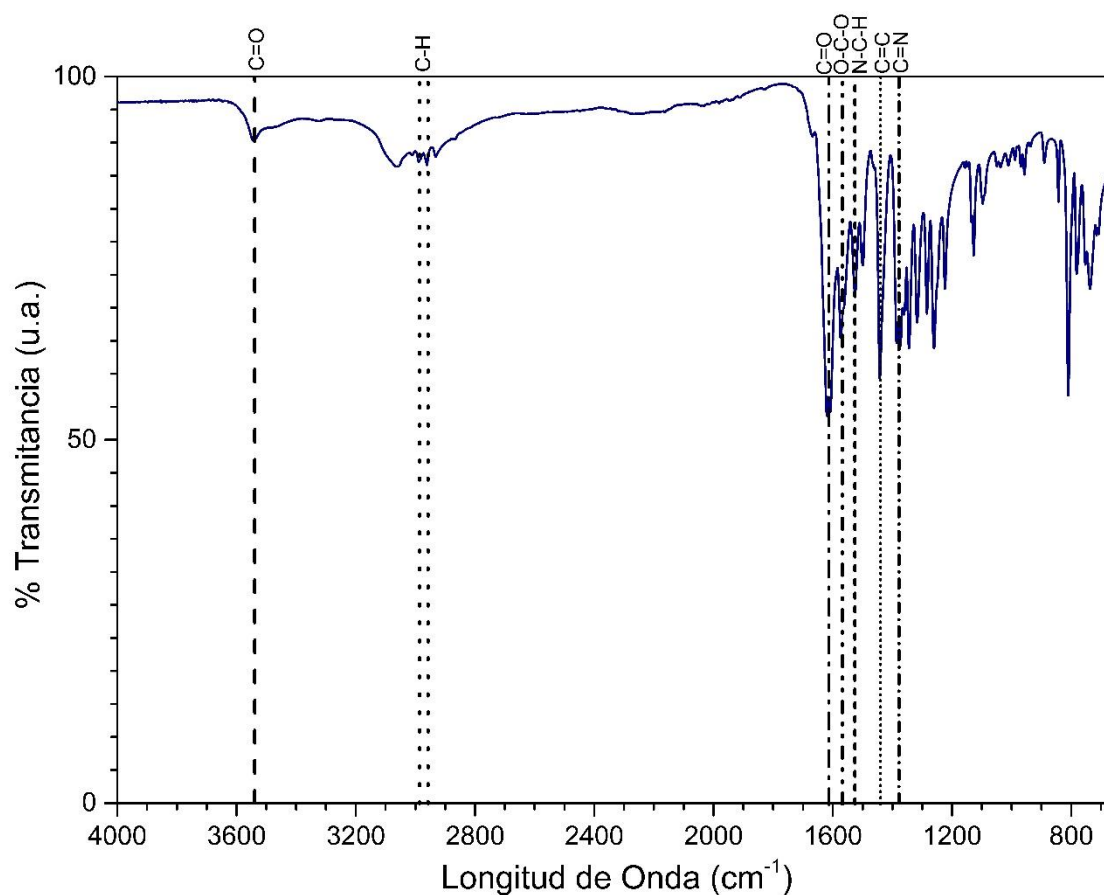


Figura 6.5 Espectro de Infrarrojo de la sal sódica de ácido nalidíxico

6.1.5. Punto de carga cero del TiO₂ Evonik P25

Al colocar un óxido metálico en contacto con una solución acuosa, la superficie del material sólido adquiere una carga eléctrica, la cual depende el nivel de pH de la solución (Preočanin & Kallay, 2006).

Por lo general, a niveles ácidos de pH la superficie del catalizador se carga positivamente, por lo contrario a niveles básicos de pH la superficie adquiere una carga negativa. El valor de pH donde la carga de la superficie del sólido sea neutra, se conoce como punto de carga cero (PCC) y cada material sólido tiene un valor diferente.

El método más empleado para la determinación del punto de carga cero está basado en una titulación potenciométrica ácido-base, la cual consiste en comparar la curva de una titulación de una solución de referencia (generalmente NaCl), contra la curva de titulación obtenida para la solución de referencia mezclada con una cantidad predeterminada de catalizador.

El PCC de dióxido de titanio se determinó siguiendo la metodología descrita en la sección 4.3.1. Los resultados (Figura 6.6) indican que el PCC se localiza en un valor de pH= 6.1, lo cual es consistente con valores de PCC reportados en trabajos previos e incluso es similar al valor de PCC de 6.2 ± 0.1 obtenido mediante la curva de potencial zeta (Loosli, Coustumer, & Stoll, 2015; Calza & Pelizzetti, 2001).

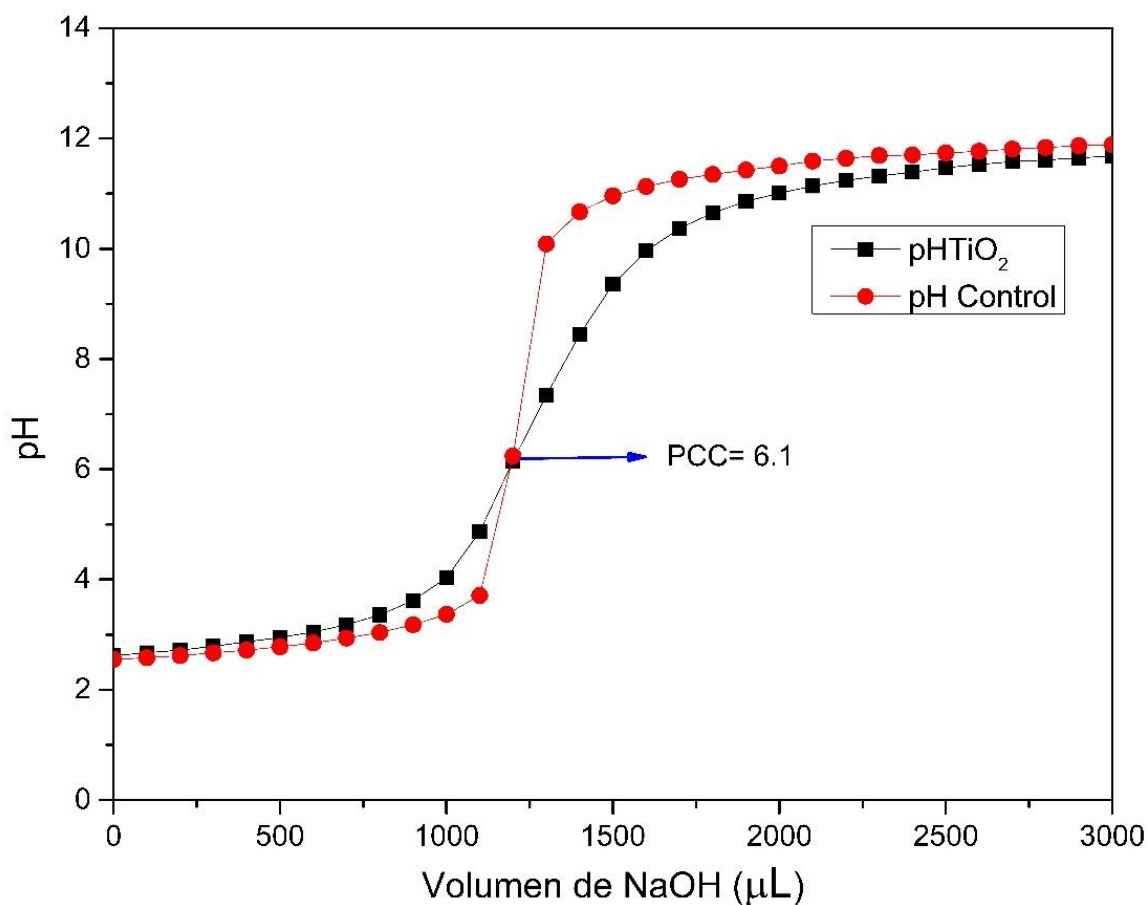


Figura 6.6 Curvas de titulación de soluciones de NaCl y NaCl con TiO₂ para la determinación del punto de carga cero del TiO₂ Evonik P25 (PCC=6.1)

6.2. Resultados de los experimentos de adsorción

6.2.1. Determinación del periodo de tiempo para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción

En la gráfica de la Figura 6.7 se presentan los resultados de los experimentos de adsorción del NAL, con carga de catalizador de 1 g L⁻¹ de catalizador TiO₂ Evonik-P25 para determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción.

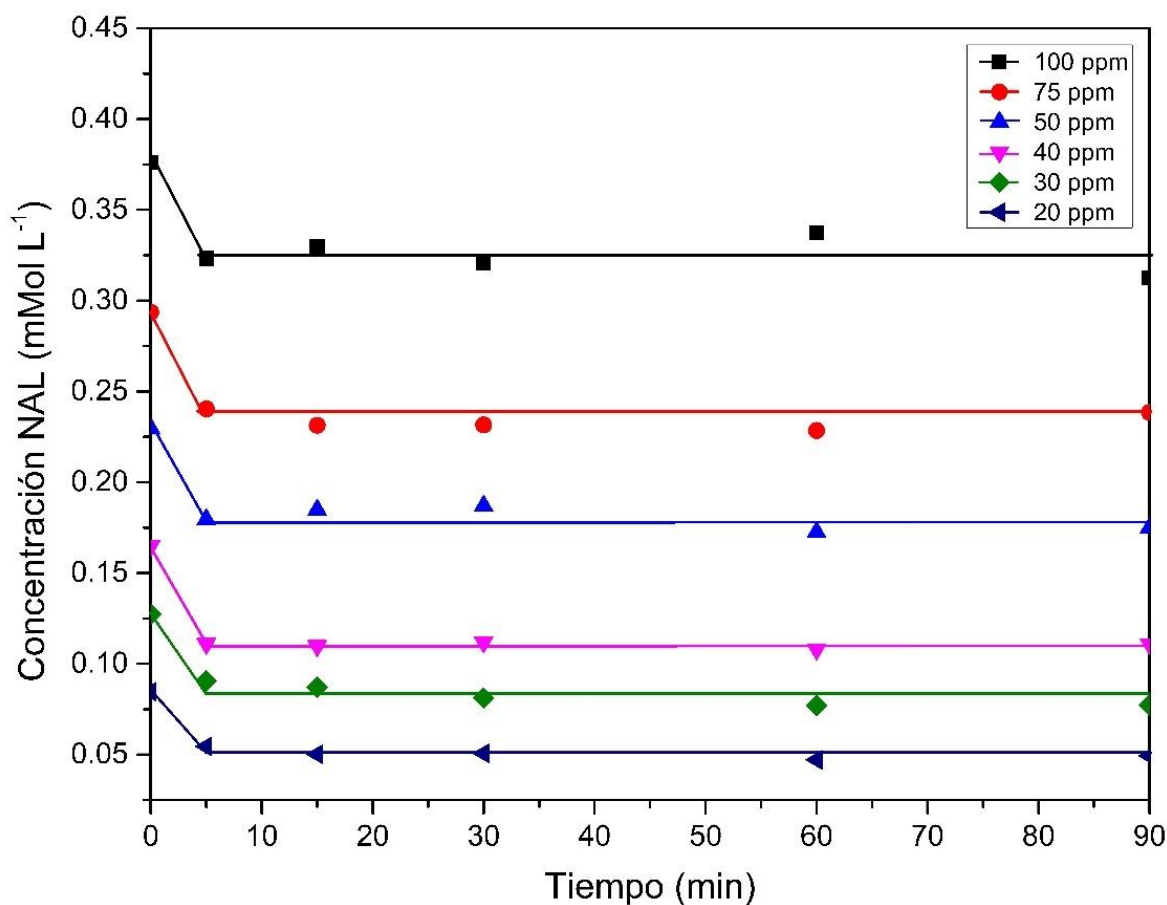


Figura 6.7 Perfil de concentración del equilibrio de adsorción-desorción de NAL sobre 1 gTiO₂ L⁻¹

En los perfiles cinéticos de adsorción de la Figura 6.7 se observa una rápida disminución en la concentración de la sal sódica de ácido nalidíxico durante los primeros 5 minutos. Los datos experimentales fueron correlacionados bajo el modelo de cinético de orden cero, obteniendo con ello las constantes de velocidad de adsorción y se realizó el ajuste de los datos indicados como curvas continuas en la Figura 6.7.

Para las pruebas con soluciones de baja concentración no hay gran variación de esta, se aprecia que a los 30 y 60 minutos permaneció casi constante. No obstante se observa que para las pruebas a alta concentración la variación permanece casi constante entre los 60 y 90 min, lo que indica que se alcanzó dicho equilibrio. En base

a estos resultado los experimentos de degradación fotocatalítica de NAL se mantuvieron en agitación y en ausencia de luz por un periodo de 90 min para asegurar que todas las pruebas alcanzaran el equilibrio antes de comenzar las reacciones fotocatalíticas.

6.2.2. Balance de materia para el ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Langmuir

Una vez determinado el tiempo para alcanzar el equilibrio en los experimentos de adsorción, se modificó el periodo de tiempo en el cual se realizaba la prueba, disminuyendo a 90 min, se repitieron los pasos anteriormente señalados con la variante de la toma de alícuotas 0, 5, 15, 30, 60 y 90 minutos. La capacidad de adsorción del NAL sobre el fotocatalizador TiO_2 se determinó mediante el cálculo de la cantidad de compuesto adsorbido por gramo de catalizador (q_s) utilizando la ecuación del balance de materia.

$$[Masa\ total\ inicial] = [masa\ en\ liquido] + [masa\ adsorbida\ en\ el\ solido] \quad (Ec. 6.8)$$

$$(VC_0) = (VC_{eq}) + (q_s W_{cat}) \quad (Ec. 6.9)$$

$$q_s = \frac{VC_0 - VC_{eq}}{W_{cat}} \quad (Ec. 6.10)$$

$$q_s = \frac{V}{W_{cat}} (C_0 - C_{eq}) \quad (Ec. 6.11)$$

Donde:

C_0 = Concentración inicial.

C_{eq} = Concentración en equilibrio.

V = Volumen de solución.

W_{cat} = Masa de catalizador.

Suponiendo que las muestras tomadas tienen la misma tendencia de disminución entre el volumen de la solución y la masa de catalizador, a partir de mantener constante y

de manera adecuada la agitación de la solución, el balance se puede simplificar de la siguiente manera.

$$V = V_0 - V_a(n) \quad (\text{Ec. 6.12})$$

$$W_{cat} = \frac{W_{0cat}}{V_0} V \quad (\text{Ec. 6.13})$$

Donde:

V_0 = Volumen inicial de solución (250 mL).

V_a = Volumen de alícuota (5mL).

n = Numero de muestras tomadas.

V = Volumen real de solución.

W_{0cat} = Masa inicial de catalizador.

W_{cat} = Masa final de catalizador.

Luego se grafican los resultados en forma de una isoterma de adsorción, esta indica como las moléculas adsorbidas se distribuyen entre la fase líquida y la sólida cuando el proceso de adsorción alcanza un estado de equilibrio (Okeola & Odebunmi, 2009).

Para corroborar que los datos obtenidos se ajustan a un modelo de isoterma, se pueden determinar los parámetros de la ecuación de Langmuir (Ec. 6.14).

$$q_s = \frac{q_m K_{eq} C_{eq}}{1 + K_{eq} C_{eq}} \quad (\text{Ec. 6.14})$$

Donde:

q_s = Masa del soluto adsorbido.

q_m = Captación máxima del compuesto adsorbido en TiO_2 .

C_{eq} = Concentración del compuesto en el equilibrio en solución acuosa.

K_{eq} = Constante de la isoterma de Langmuir.

Al linealizar la ecuación de Langmuir (Ec. 6.15) se obtiene:

$$\frac{C_{eq}}{q_s} = \frac{1}{q_m K_{eq}} + \frac{1}{q_m} C_{eq} \quad (\text{Ec. 6.15})$$

De forma que al graficar el cociente entre la concentración en equilibrio y la masa de soluto adsorbido contra la concentración en equilibrio mediante la ecuación anterior, la pendiente de la ecuación obtenida será el inverso de la capacidad máxima de NAL adsorbido en TiO_2 y la ordenada al origen corresponderá al inverso del producto de la capacidad máxima de adsorción y la constante de la isoterma de Langmuir. La Figura 6.8 muestra el grafico de la regresión lineal de los resultados experimentales.

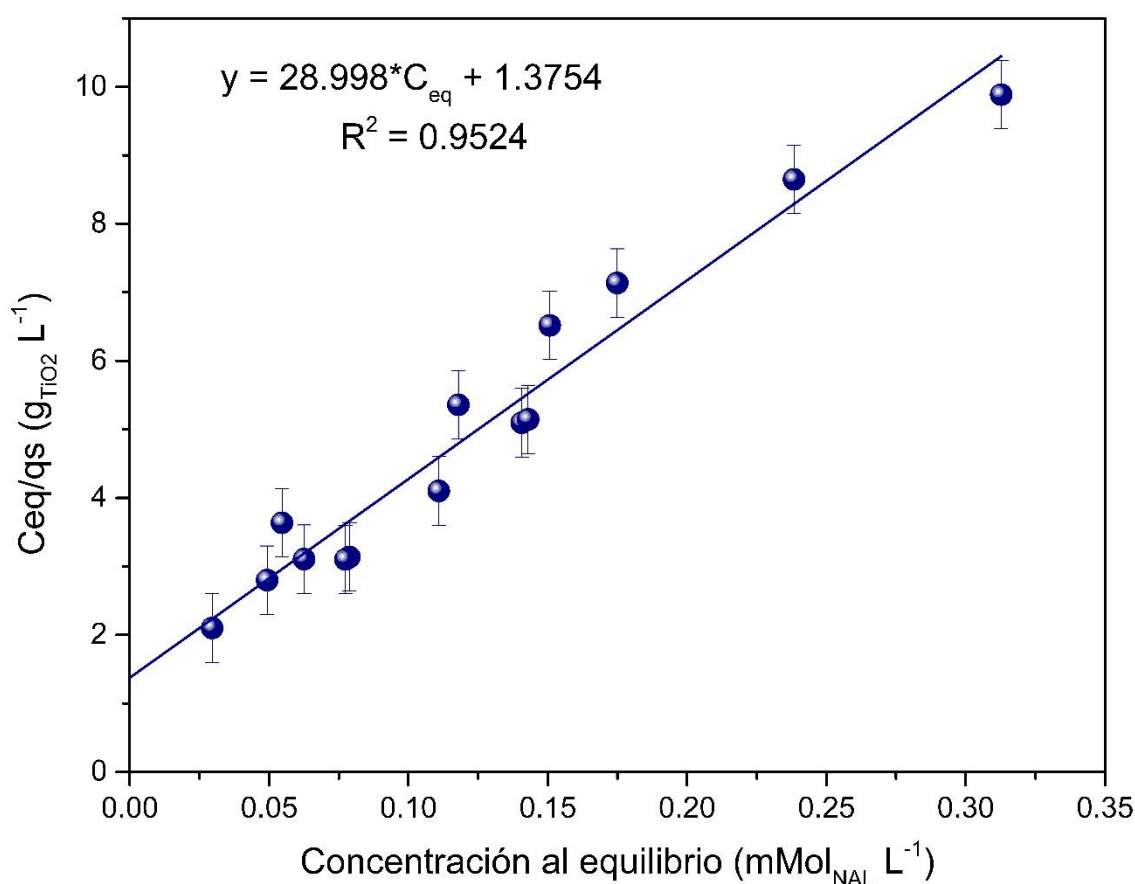


Figura 6.8 Linealización de los datos de adsorción según el modelo de Langmuir

Con los valores obtenidos del ajuste de la ecuación de la recta se calcularon los valores para la capacidad máxima de adsorción y la constante de la isoterma de Langmuir, teniendo como resultado $q_m = 0.0345 \text{ mMol}_{\text{NAL}} \text{ g}^{-1}_{\text{TiO}_2}$ y $K_{\text{eq}} = 21.0832$

En la gráfica de la Figura 6.9 se muestra la cantidad de la sal sódica de ácido nalidíxico adsorbido por cada gramo de catalizador de TiO_2 Evonik-P25, partiendo de la Ec. 6.15 se realizó la predicción para los experimentos con concentraciones iniciales de 20, 25, 30, 40, 50, 75, y 100 ppm.

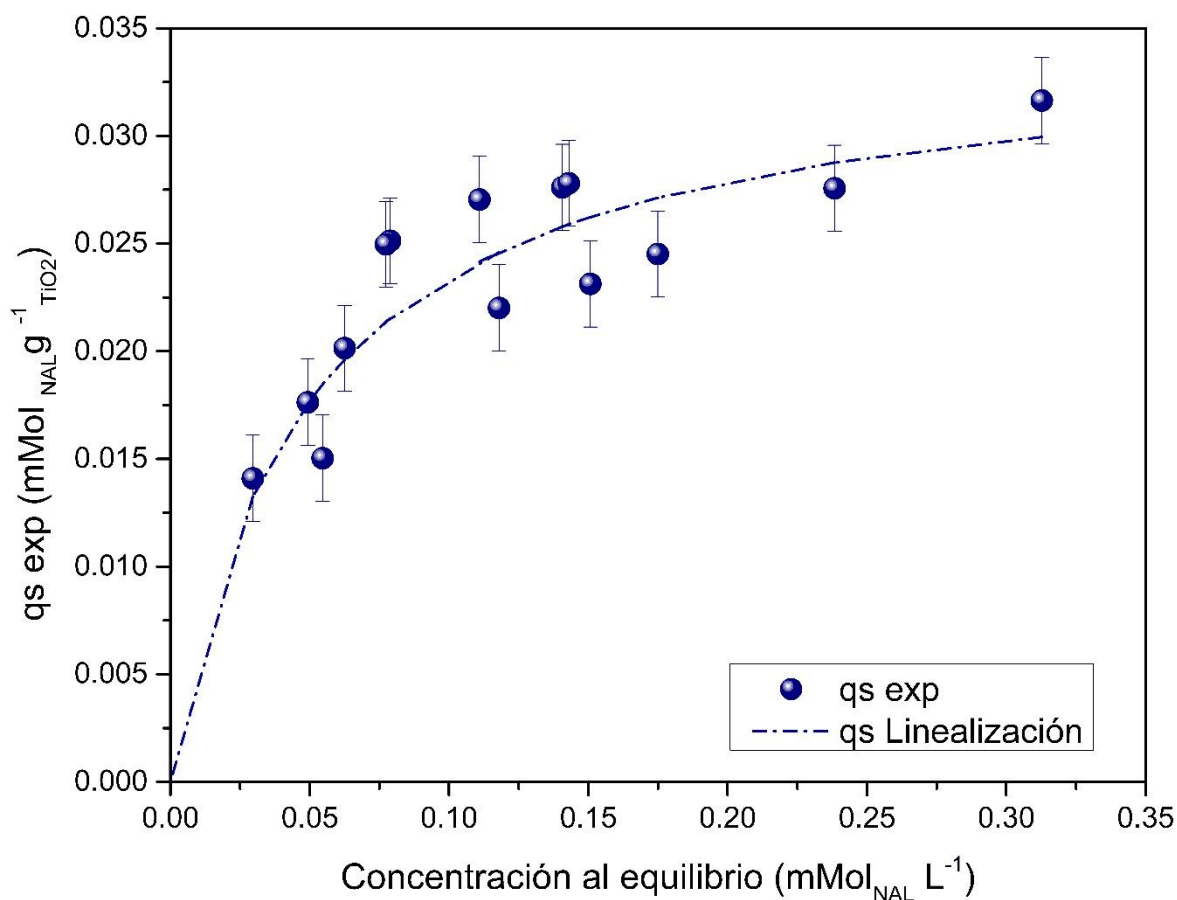


Figura 6.9 Ajuste de los datos experimentales al modelo de Isotherma de Langmuir

6.2.3. Obtención de los parámetros de la isoterma de Langmuir

Una vez calculados los parámetros de la isoterma de Langmuir mediante regresión lineal, se realizó el ajuste no lineal de los datos experimentales mediante el software

Polymath versión 6.1. El reporte del programa y los resultados se presentan en la Figura 6.10.

Con los parámetros obtenidos mediante los dos métodos anteriores, se trazaron las curvas de la isoterma de adsorción de Langmuir (Figura 6.11). El comportamiento asintótico que presenta el modelo de la isoterma de Langmuir, indica que se alcanza el equilibrio de adsorción a concentraciones mayores de 0.3 mmol L⁻¹ de NAL. Así mismo se observa que conforme aumenta la concentración de NAL, la superficie del catalizador se satura, llegando a un límite en la capacidad de adsorción de 0.0337 mmol de NAL adsorbido por cada gramo de catalizador.

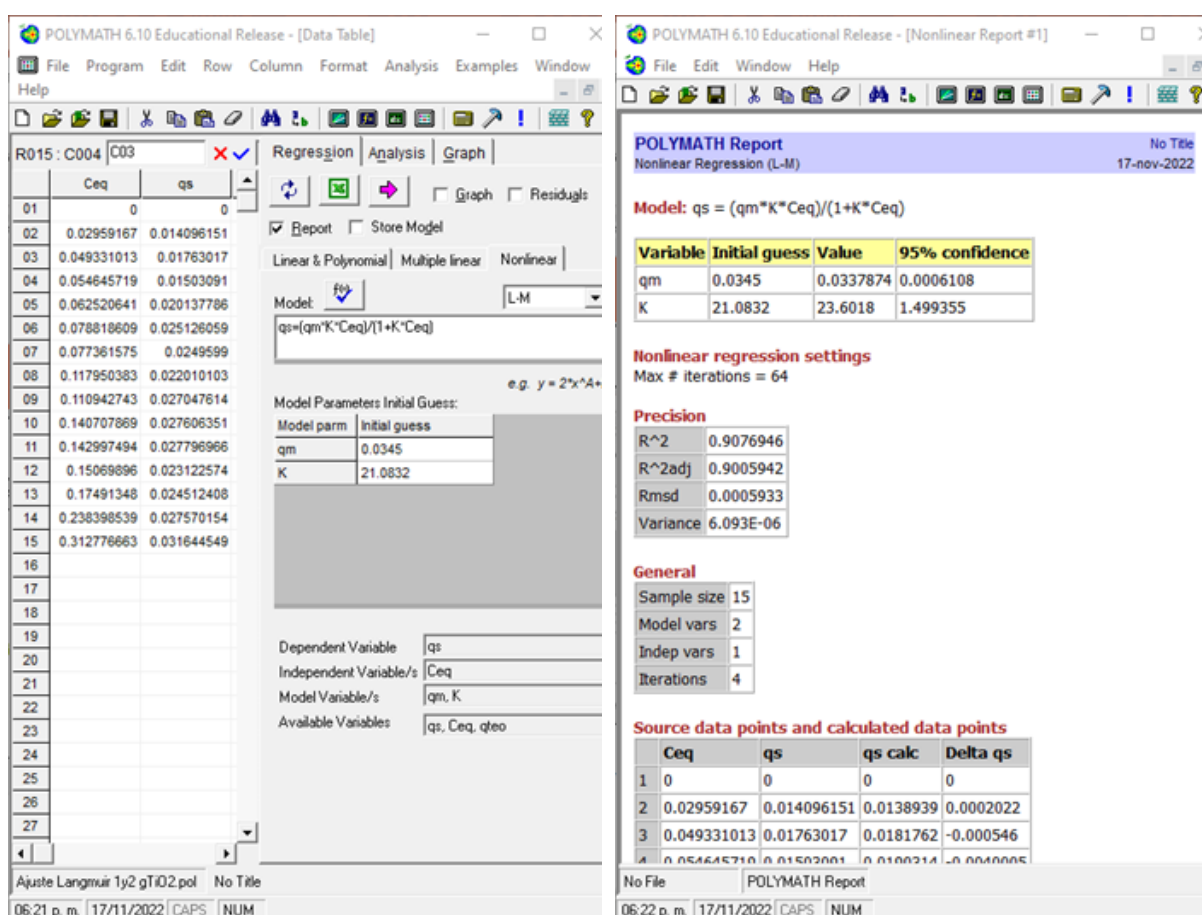


Figura 6.10 Ajuste no lineal de los datos de adsorción en el software Polymath 6.10

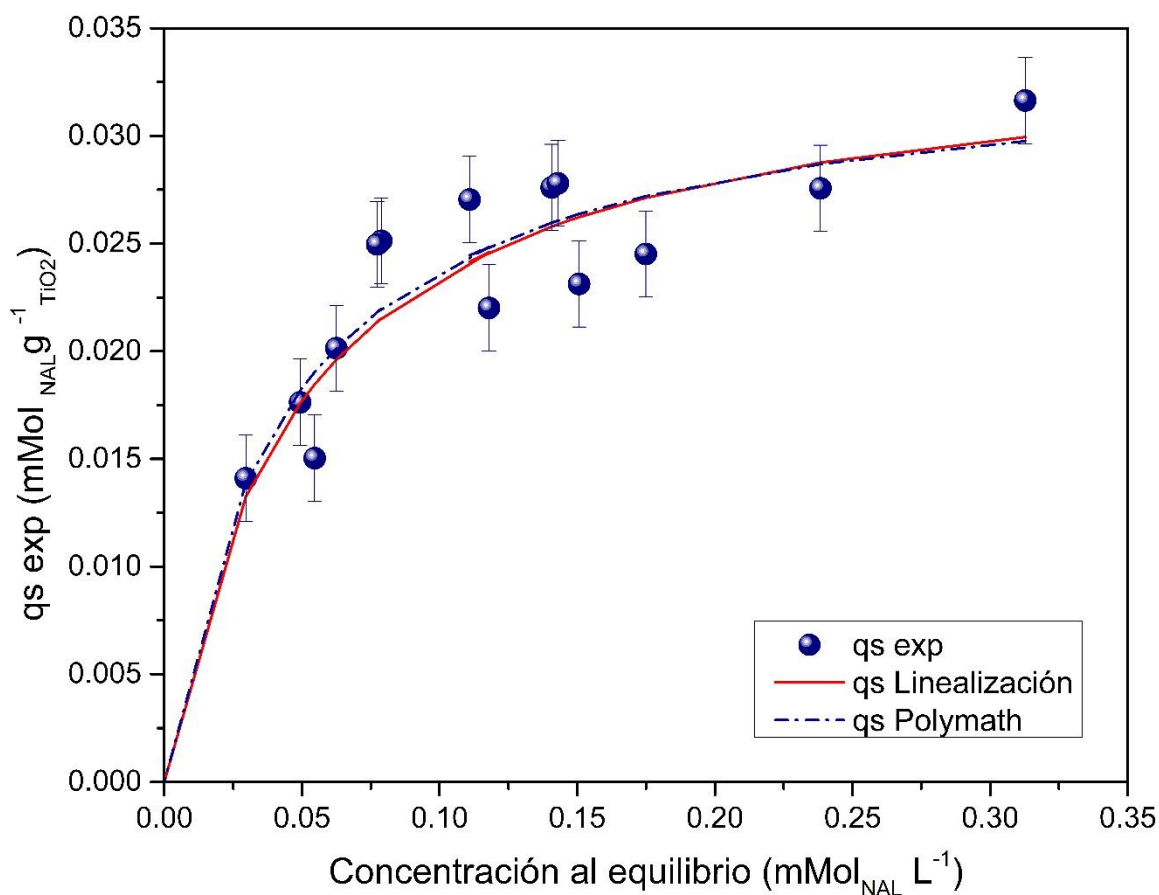


Figura 6.11 Comparación de la isoterma de Langmuir obtenida mediante la linealización de la ecuación de Langmuir y el ajuste obtenido por medio de regresión no lineal

6.3. Resultados de los experimentos de degradación fotocatalítica de la sal sódica de ácido nalidíxico

Con la finalidad de determinar la posibilidad de degradar y mineralizar la molécula de la sal sódica de ácido nalidíxico en un proceso de fotocátalisis heterogénea con TiO₂ Evonik P25, se realizaron una serie de experimentos empleando soluciones acuosas de NAL de diferente concentración inicial.

Los experimentos se llevaron a cabo en el sistema de reacción de fabricación propia equipado con lámpara de luz UV-A de $\lambda_{\text{máx}}=365$ nm y tuberías para inyección de

oxígeno gaseoso. El análisis de las muestras de reacción se llevó a cabo mediante espectrofotometría UV-vis y análisis de carbono orgánico total.

6.3.1. Análisis por espectrofotometría UV-vis de las muestras de los experimentos de degradación

El seguimiento de las reacciones de degradación fotocatalítica de NAL con TiO_2 Evonik-P25 se llevó a cabo mediante espectroscopía UV-vis. En primer lugar, se presentan los resultados del experimento con una solución de concentración inicial de NAL de 40 ppm (Figura 6.12). Los experimentos de NAL a diferentes concentraciones iniciales (20, 30, 40, 50, 75, 100 ppm) mostraron un comportamiento similar a los de la Figura 6.12.

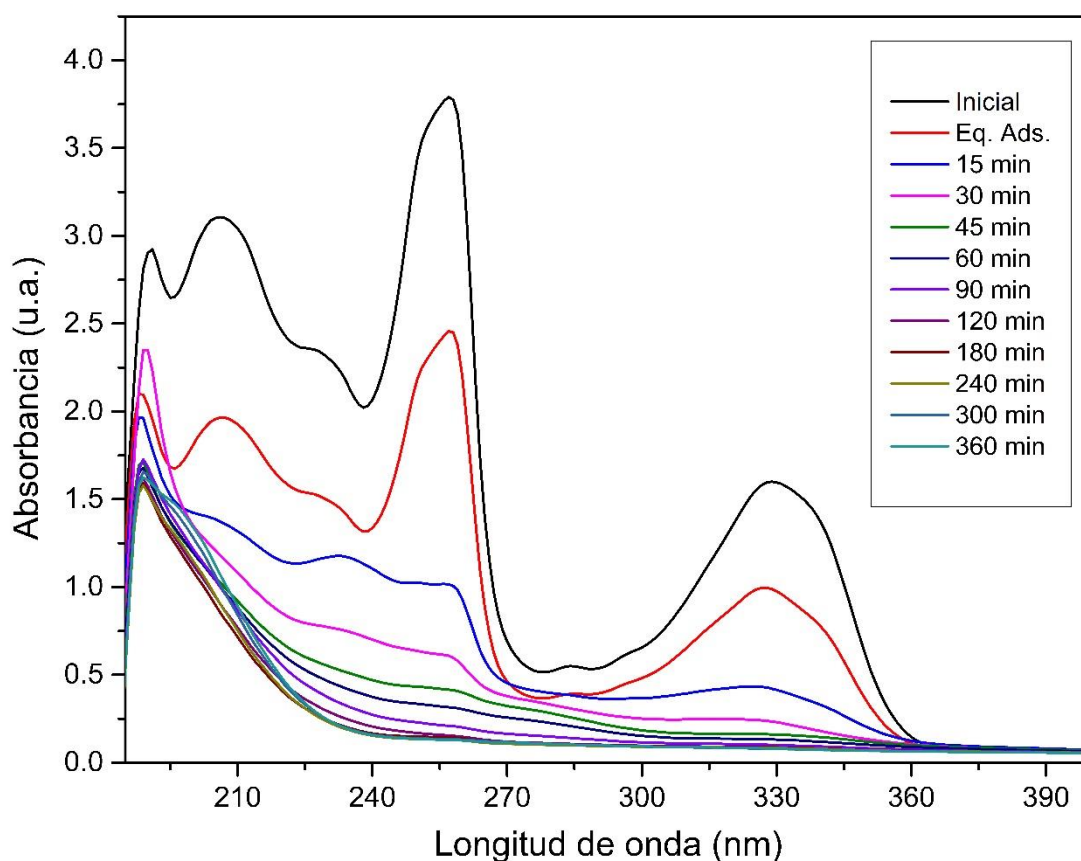


Figura 6.12 Seguimiento del proceso de adsorción y degradación fotocatalítica de NAL sobre TiO_2 , mediante espectrofotometría UV-vis de una reacción de 40 ppm a diferentes tiempos

Se observó un efecto hipocrómico en el pico correspondiente a $\lambda=257$ nm, esta longitud de onda está asociada a las transiciones $n-\pi^*$ de las hibridaciones sp^2 de los anillos aromáticos que conforman el grupo piridina, lo que sugiere el rompimiento de éstos y la disminución del número de dobles enlaces $C=C$.

Además, se puede observar un efecto hipercrómico desde los primeros minutos de la adsorción en el pico correspondiente a las transiciones $\delta-\pi^*$ en el pico correspondiente a $\lambda=329$ nm, notando el desplazamiento hipocrómico hasta 325 nm debido a la inserción de radicales $\bullet OH$ en la molécula. Esto genera el rompimiento de enlaces en la molécula inicial y la aparición de otras especies derivadas de la degradación fotocatalítica del NAL (Figura 6.12).

El efecto hipocrómico de la transición $\pi-\pi^*$ observada en el pico correspondiente a $\lambda=206$ nm, señala una rápida disminución de la aromaticidad del compuesto. En este caso, desde los 30 min de reacción el compuesto ha perdido casi toda su aromaticidad. El pico observado a $\lambda=190$ nm corresponde a alquenos y ácidos carboxílicos de cadena corta (Sirtori, 2010).

Gradualmente la intensidad de los espectros de cada una de las muestras disminuye conforme avanza el tiempo de reacción. Lo que indica que la molécula del reactivo se transforma a otros compuestos de estructura más sencilla, de tal forma que a los 90 min de reacción ya no se detectan señales de grupos aromáticos ni de otros grupos cromóforos.

Los resultados de los experimentos de degradación fotocatalítica de soluciones acuosas de NAL a diferentes concentraciones con TiO_2 Evonik-P25 como catalizador se presentan en la Figura 6.13. Las curvas de la gráfica representan el valor de la absorbancia a una $\lambda_{m\acute{a}x}= 257$ para las muestras de reacción de los experimentos. La absorbancia a esta longitud de onda (257 nm) corresponde a la sumatoria de las especies orgánicas presentes en la mezcla de reacción que presentan transiciones $n-\pi^*$, por lo que no representa la concentración directa del ácido nalidíxico presente en

la solución. Los primeros 90 min corresponden al equilibrio adsorción-desorción bajo condiciones de oscuridad.

En la Figura 6.13 se puede observar cómo disminuye la concentración calculada a partir de los datos de absorbancia a 257 nm, ajustados con la curva de concentración obtenida en la sección 6.1.3. Desde el inicio de la reacción y mientras mayor es la concentración inicial, el proceso de degradación es relativamente más lento. Esto se debe a que los radicales $\bullet\text{OH}$ se generan de manera constante, siendo el reactivo limitante cuando aumenta la concentración del compuesto orgánico (Garay-Rodríguez, 2016).

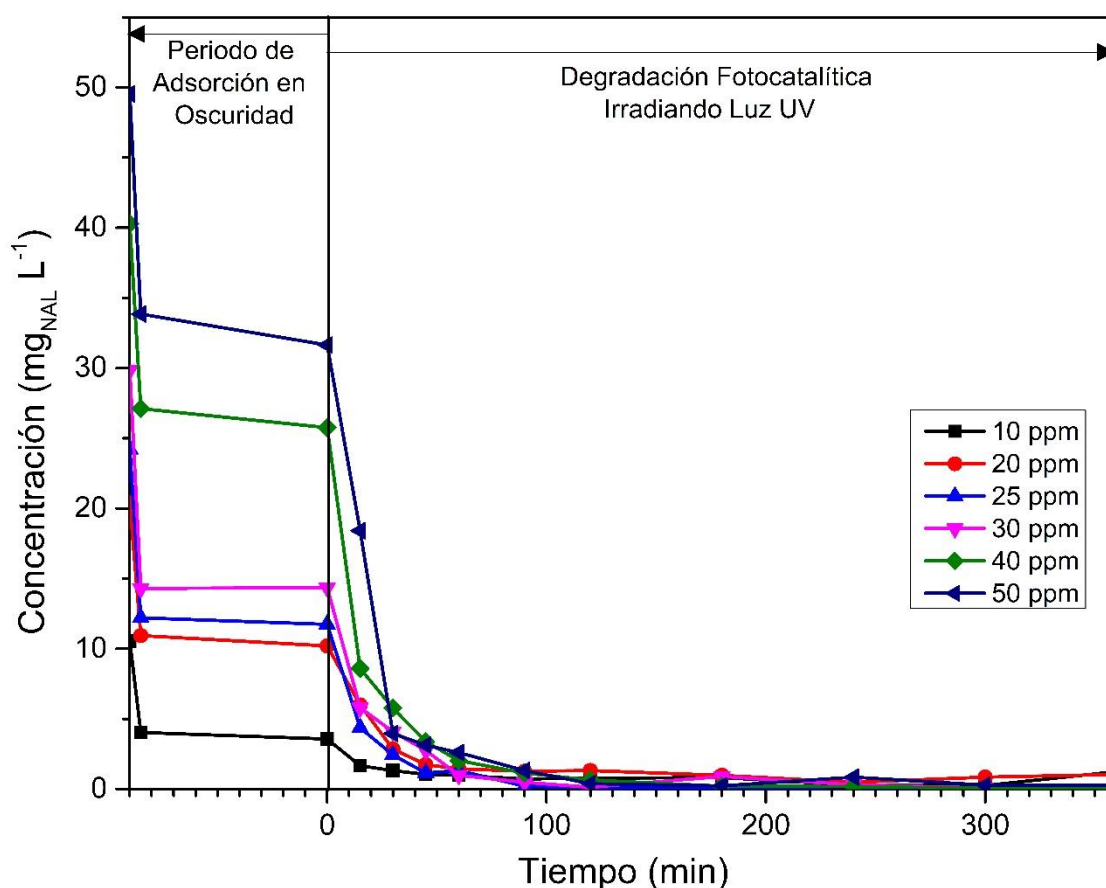


Figura 6.13 Seguimiento de la degradación de NAL sobre TiO_2 mediante espectroscopia UV-vis

6.3.2. Análisis por cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) de las muestras de las pruebas de degradación

Las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de soluciones de baja concentración de NAL se analizaron mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) a una longitud de onda de 260 nm. Anteriormente se tuvieron problemas de saturación en la columna al inyectar muestras de mayor concentración. Por medio de la inyección de un estándar de la sal sódica de ácido nalidíxico se determinó el tiempo de retención del reactivo, (t_r) siendo este de 8.8 min.

Una vez identificado el tiempo al que sale la molécula de la sal sódica de ácido nalidíxico, se analizaron las muestras de los experimentos con soluciones de 20 y 30 ppm de concentración inicial. La Figura 6.14 muestra claramente la señal de la sal sódica de ácido nalidíxico, también se pueden ver algunas señales adicionales que indican la formación de nuevos picos en los cromatogramas (Figura 6.15).

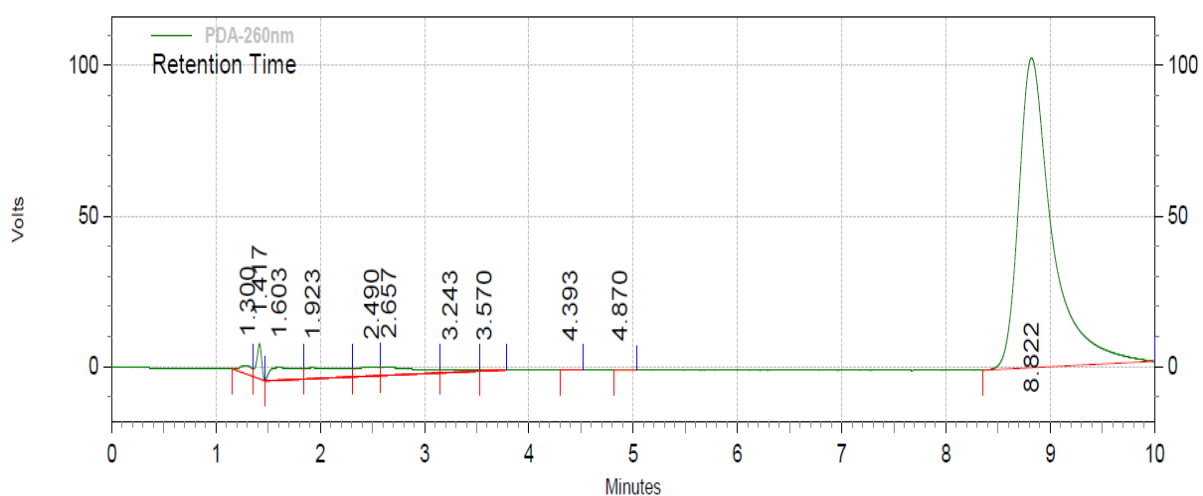


Figura 6.14 Identificación de la sal sódica de ácido nalidíxico por medio de cromatografía de líquidos de alta resolución. Longitud de onda del análisis de 260 nm, fases acetonitrilo/agua acidificada (20/80 %v/v). Tiempo de retención de 8.8 min.

El área de esos picos aumenta conforme avanza el tiempo de reacción, como se observa en la Figura 6.15. Es importante mencionar que las señales de los productos intermedios de reacción desaparecen en las últimas muestras de reacción.

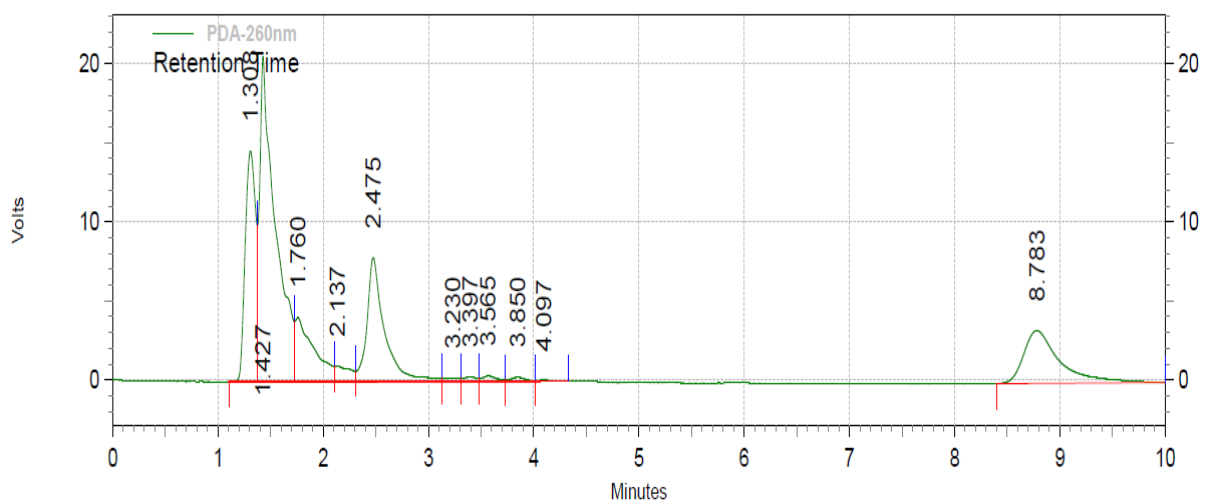


Figura 6.15 Cromatograma correspondiente a una muestra de reacción de concentración inicial de 20 ppm, tomada a los 30 min donde se identifican picos de productos intermedios

6.3.3. Análisis por carbono orgánico total (COT) de las muestras de las pruebas de degradación

El estudio del avance de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de NAL mediante espectroscopía UV-vis sugiere también que hay generación de nuevas especies químicas. Con el paso del tiempo, la absorbancia de las muestras tiende a disminuir hasta llegar casi a cero. Sin embargo esto no garantiza la mineralización de los compuestos orgánicos, es decir, su conversión a CO_2 y agua. Por lo que también se determinó la cantidad de carbono orgánico total en las muestras de reacción (Olvera-Escoto, 2017).

La Figura 6.16 representa el perfil de mineralización para los experimentos de degradación de soluciones acuosas de la sal sódica de ácido nalidíxico a diferentes concentraciones iniciales.

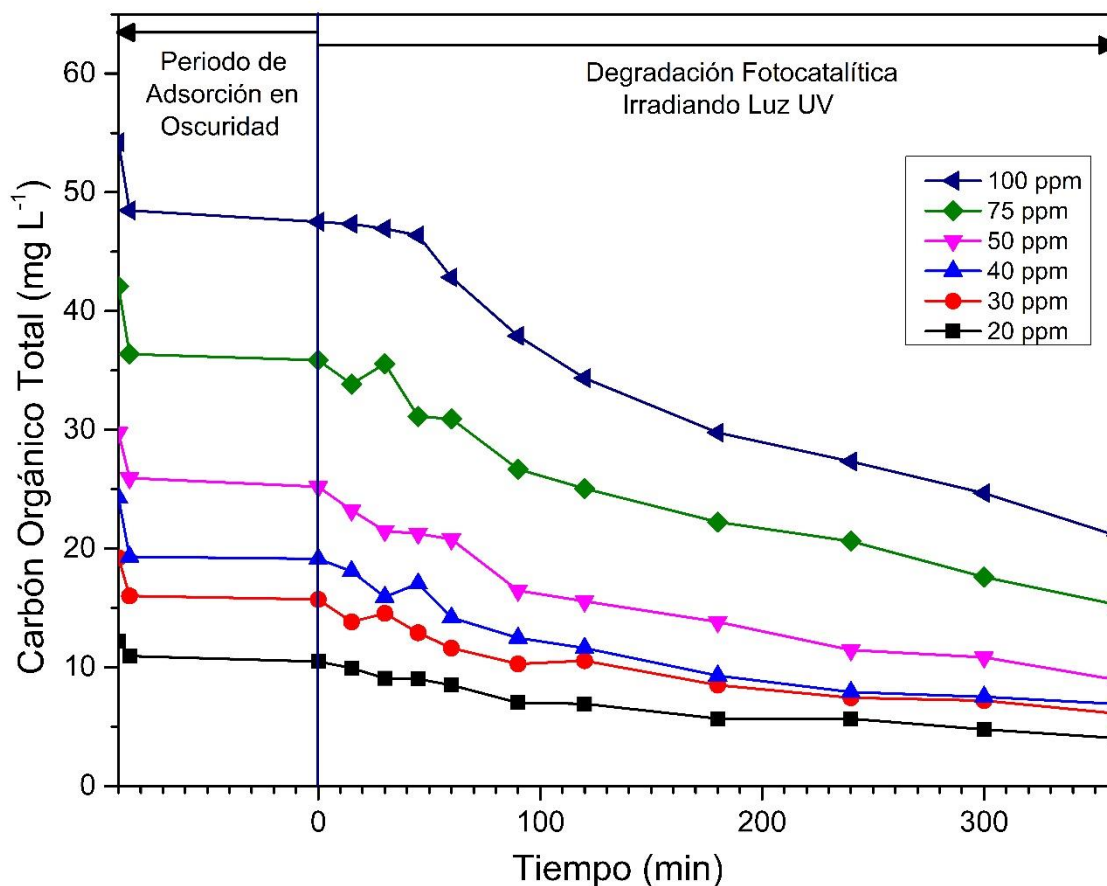


Figura 6.16 Monitoreo de la mineralización de NAL a diferentes concentraciones por medio de análisis de carbono orgánico total (COT)

Para el experimento con mayor concentración inicial 100 ppm se obtuvo un porcentaje de mineralización del 62.5%, en 360 minutos de reacción. La tendencia de los datos sugiere que se puede alcanzar un porcentaje mayor a tiempos de reacción más largos. Los porcentajes de mineralización obtenidos en las reacciones de diferente concentración inicial de NAL se presentan en la Figura 6.17 (los resultados presentados fueron obtenidos mediante el promedio de una serie de 3 réplicas de cada pruebas para las concentraciones anteriormente señaladas). El grado de

mineralización de los experimentos demuestra que a pesar de que no existen grupos cromóforos suficientes para producir absorbancias altas, aún existen otros compuestos orgánicos que no han sido mineralizados en su totalidad.

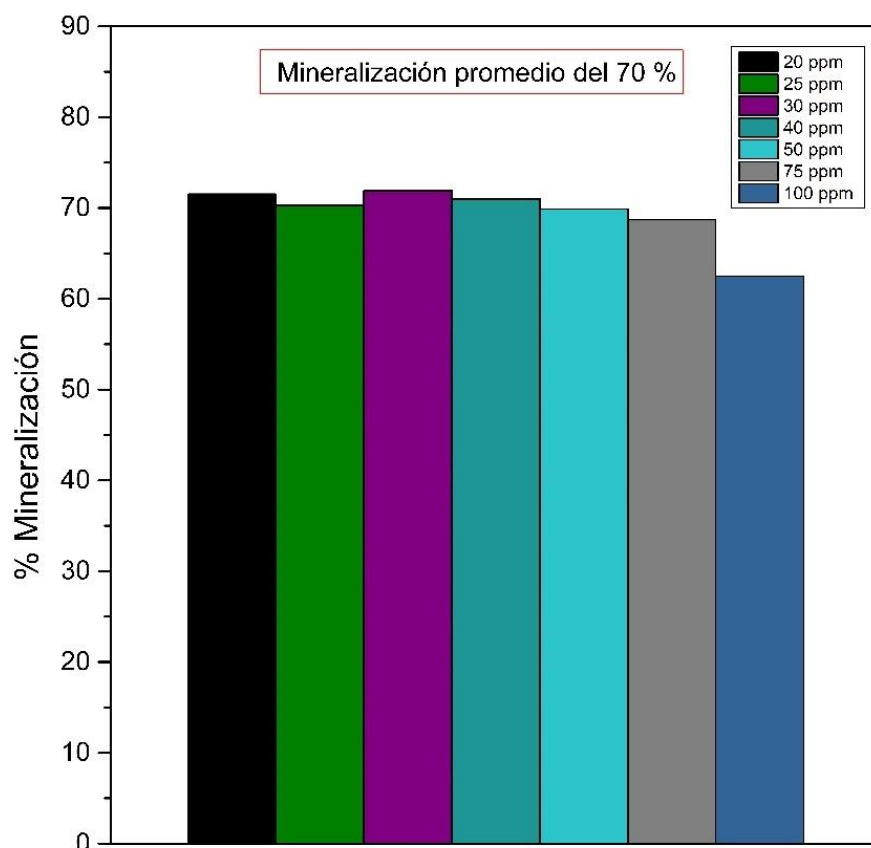


Figura 6.17 Porcentaje de mineralización de las pruebas de reacción de NAL sobre TiO_2 , durante 360 min de reacción.

6.4. Determinación de la carga optima de catalizador

Se realizó la determinación de la cantidad de fotocatalizador necesaria para obtener el mayor porcentaje de mineralización promedio en los experimentos de degradación de la sal sódica de ácido nalidíxico.

Las cargas de catalizador probadas fueron 2, 1, 0.5, 0.2 gL^{-1} de TiO_2 , para llevar a cabo experimentos con soluciones de concentración inicial de 40, 30, 50 y 100 ppm de

NAL. En todas las pruebas se obtuvieron perfiles de mineralización similares respecto a la carga de catalizador probada. En la Figura 6.18, se presentan los resultados del monitoreo de la mineralización para los experimentos con soluciones de concentración inicial 50 ppm de NAL y diferentes cargas de catalizador. Todos los resultados indican que la carga optima de catalizador para la molécula de ácido nalidíxico es de $1 \text{ gTiO}_2\text{L}^{-1}$ (ver Figura 6.19).

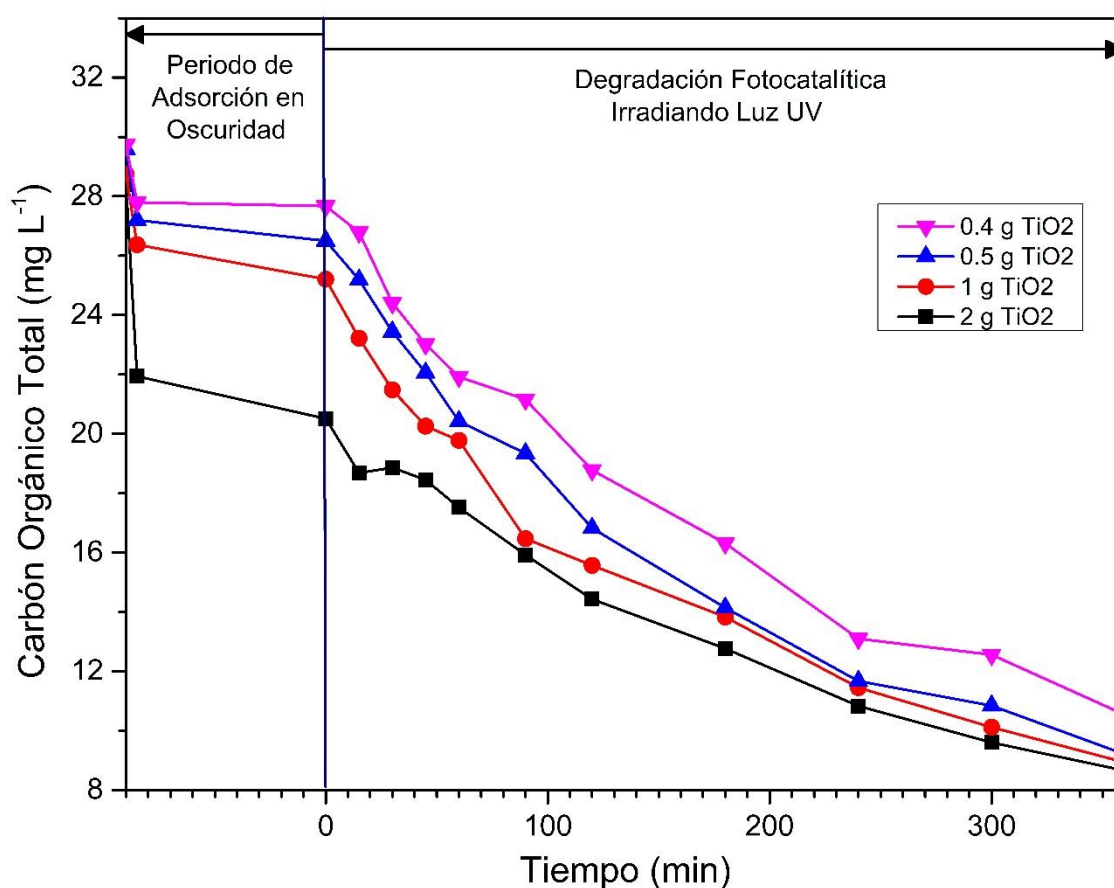


Figura 6.18 Monitoreo en la mineralización de 50 ppm de NAL, probando diferentes cargas de catalizador ($2.0, 1.0, 0.5, 0.4 \text{ gTiO}_2 \text{ L}^{-1}$)

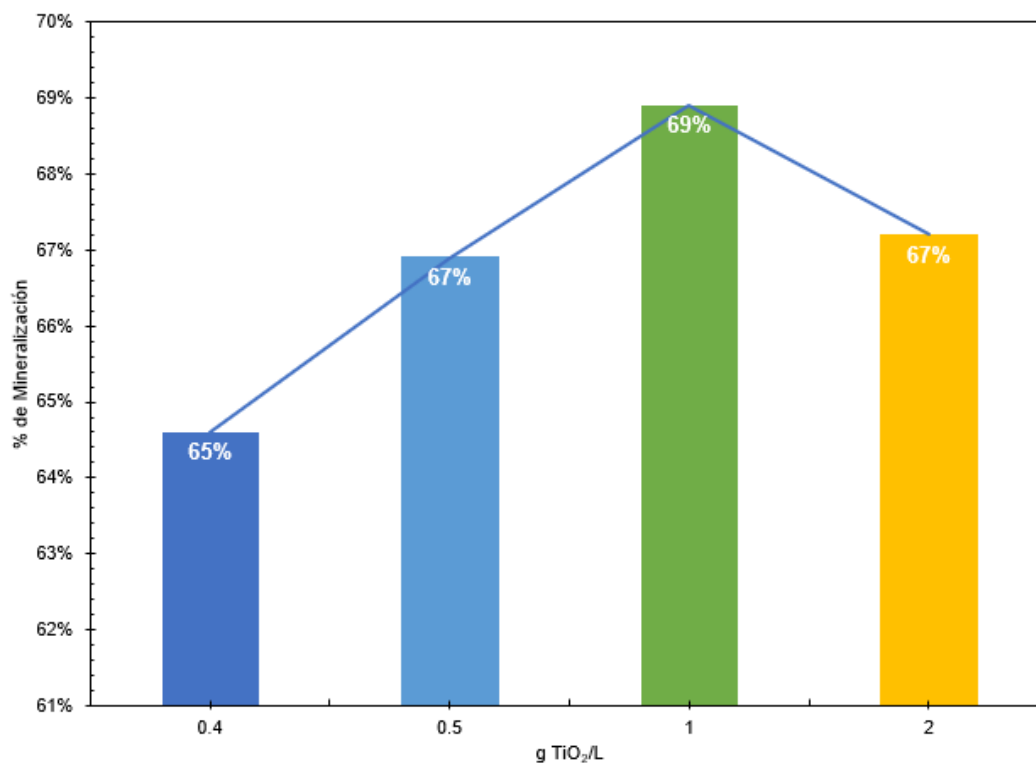


Figura 6.19 Determinación de carga optima de catalizador, mediante el porcentaje de mineralización obtenido. Solución de NAL de 50 ppm, V=250 mL, 4 lámparas de luz UV $\lambda=365\text{nm}$, carga de catalizador a) 0.4, b) 0.5, c) 1.0 y d) 2.0 gTiO₂ L⁻¹

6.5. Efecto del pH en la mineralización del NAL

Durante el monitoreo de la mineralización del NAL mediante fotocátalisis con TiO₂ Evonik-P25, se observó que durante la primer hora de reacción se presenta un aumento en la concentración de TOC analizado.

Para determinar que estaba pasando con la molécula de NAL, se realizó el monitoreo del pH a lo largo de cada experimento. Como anteriormente se mencionó, la solución de NAL sin catalizador presenta un nivel de pH aproximado a 7.1, una vez adicionado el TiO₂ se volvió a realizar la medición de pH notando un decremento de este a valores cercanos a 6.0, para con este pH iniciar el experimento (Figura 6.20).

Durante la primer parte del experimento que corresponde al proceso de adsorción se midieron valores de pH en un rango de 5.9 a 6.3. En la segunda parte del experimento

correspondiente al proceso de fotocátalisis, se observó que durante la primer hora ocurre un decremento en los niveles de pH llegando a valores inferiores a 5.0. Esto se atribuye a la generación de ácidos orgánicos debido a la presencia del grupo COOH en la molécula. Para corroborar la hipótesis, se realizó una revisión bibliográfica donde diversos autores reportan mecanismos de degradación de NAL, encontrando que efectivamente el primer grupo en salir de la estructura original de molécula es el COOH, para posteriormente realizar la apertura del anillo de piridina al cual estaba enlazado (Mazille, Schoettl, Klammerth, Malato, & Pulgarin, 2010; Mazille, López, & Pulgarin, 2009; Petronella, y otros, 2013). Durante las horas posteriores, se observa un aumento en el pH de la mezcla de reacción, logrando incrementar su valor a niveles cercanos a 6.7 al término de la reacción.

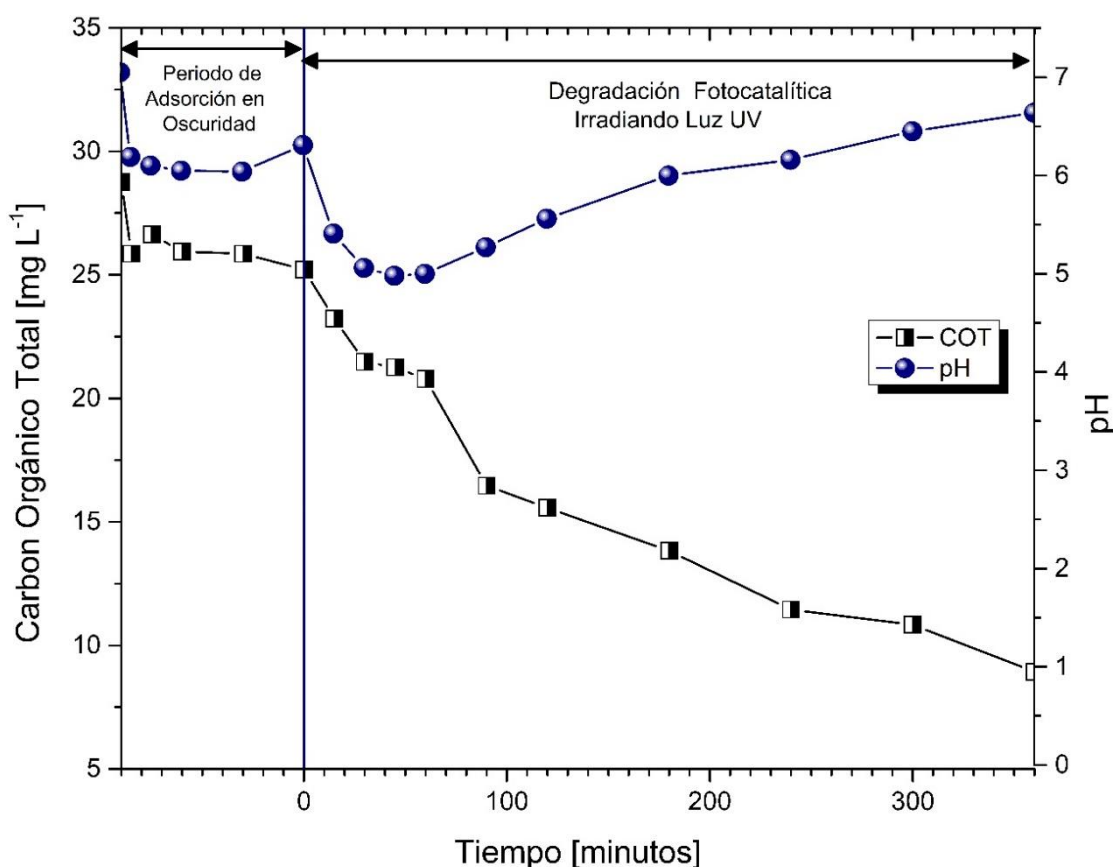


Figura 6.20 Monitoreo de pH y carbón orgánico total (COT) de la reacción de 40 ppm de NAL con 0.2500 g de TiO₂

Con la ayuda del diagrama de distribución de especies del ácido nalidíxico ($pK_{a1}=0.89$ y $pK_{a2}=6.02$), se puede observar que durante la disminución del pH a valores menores a 5.9, la molécula que originalmente está cargada negativamente (COO^-) se inserta un protón generando el grupo $COOH$ y dejando la molécula con carga neutra, esto es un problema ya que en esta especie el NAL es insoluble en agua. Por lo que puede haber desorción del compuesto de la superficie del TiO_2 , volviendo a la solución de reacción para posteriormente precipitar. Lo anterior puede dar explicación al aumento de COT observado, ya que el pico que presentan todas las pruebas ocurre cuando el nivel de pH llega a su nivel más bajo.

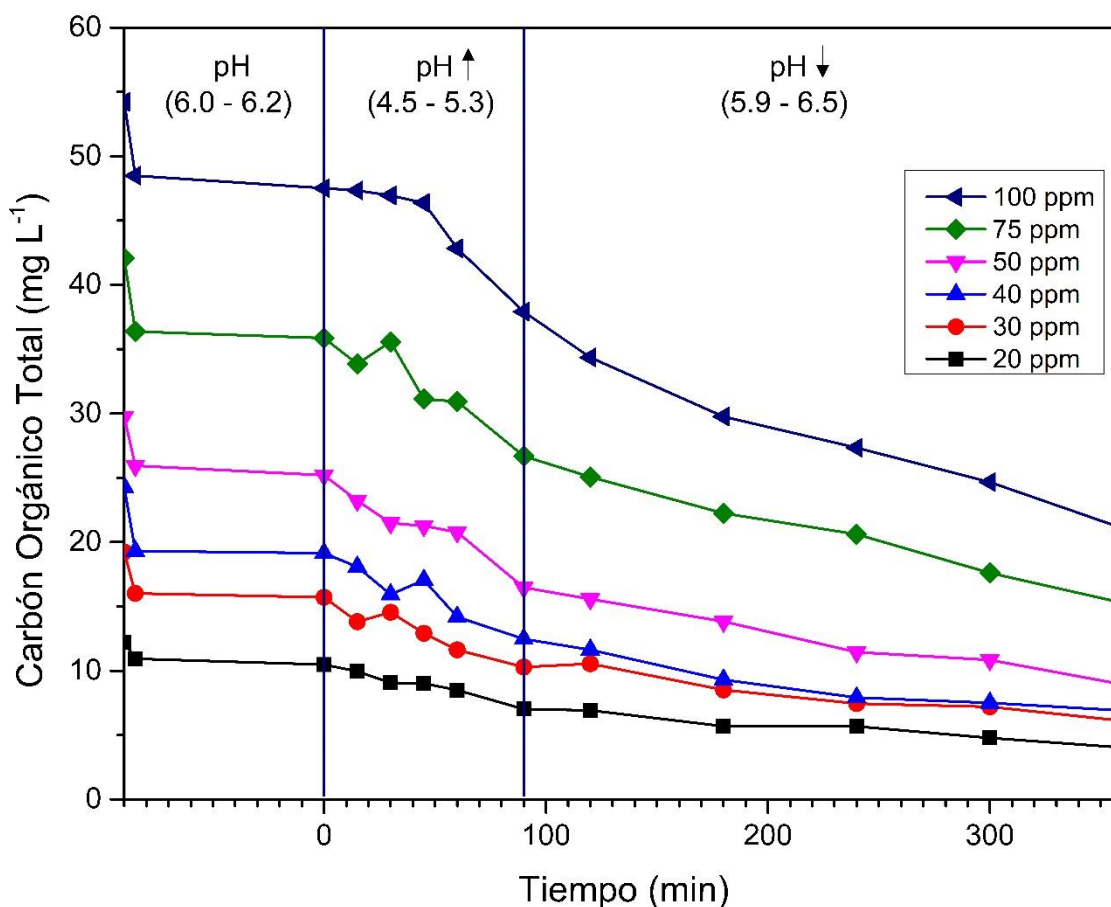


Figura 6.21 Monitoreo de pH y carbono orgánico total (COT) en las pruebas de NAL a diferentes concentraciones (20, 30, 40, 50, 75, 100 ppm NAL)

Es importante señalar que el aumento en el contenido de carbón orgánico total en solución se observa en diferentes intervalos de tiempo según la concentración inicial de NAL (Figura 6.21).

Dado que la concentración de radicales OH se mantiene constante, es probable que la velocidad de generación de ácidos carboxílicos disminuya al aumentar la concentración inicial de NAL. Lo que podría retrasar el tiempo de aparición del pico de aumento del pH de la mezcla de reacción.

6.6. Determinación de los parámetros cinéticos para bajas concentraciones

Con base en los resultados experimentales se puede concluir que el reactivo sal sódica de ácido nalidíxico pierde su identidad química al ser transformado a otros compuestos químicos mediante las reacciones de fotocátalisis heterogénea. Dado que solo se pueden analizar soluciones de baja concentración de sal sódica de ácido nalidíxico mediante cromatografía de líquidos solo se pudieron obtener datos cinéticos de la sección de las reacciones de primer orden del modelo LH-HW de los experimentos realizados a baja concentración de reactivo. Solo en un caso se analizaron las muestras diluidas de un experimento de oxidación de una solución de alta concentración. Los datos cinéticos se ajustan a la región de orden cero (Figura 6.22) del modelo LH-HW. Los datos de concentración como función del tiempo se analizaron de acuerdo con los modelos correspondientes y se obtuvieron las constantes cinéticas para cada caso (Tabla 6.1).

Tabla 6.1 Orden de reacción y constantes cinéticas para las reacciones de degradación fotocatalítica de la sal sódica de ácido nalidíxico con concentración inicial de 20, 30 y 100 ppm

Reacción	Constante de velocidad de reacción	Modelo ajustado
20 ppm	0.1019 min^{-1}	Primer Orden
30 ppm	0.0932 min^{-1}	Primer Orden
100 ppm	$0.0057 \text{ mMol min}^{-1}$	Orden Cero

Los resultados del análisis numérico corroboran que el proceso sigue un modelo cinético correspondiente al modelo LH-HW. Sin embargo, no fue posible obtener mayores resultados de los datos experimentales para obtener los parámetros cinéticos de este modelo.

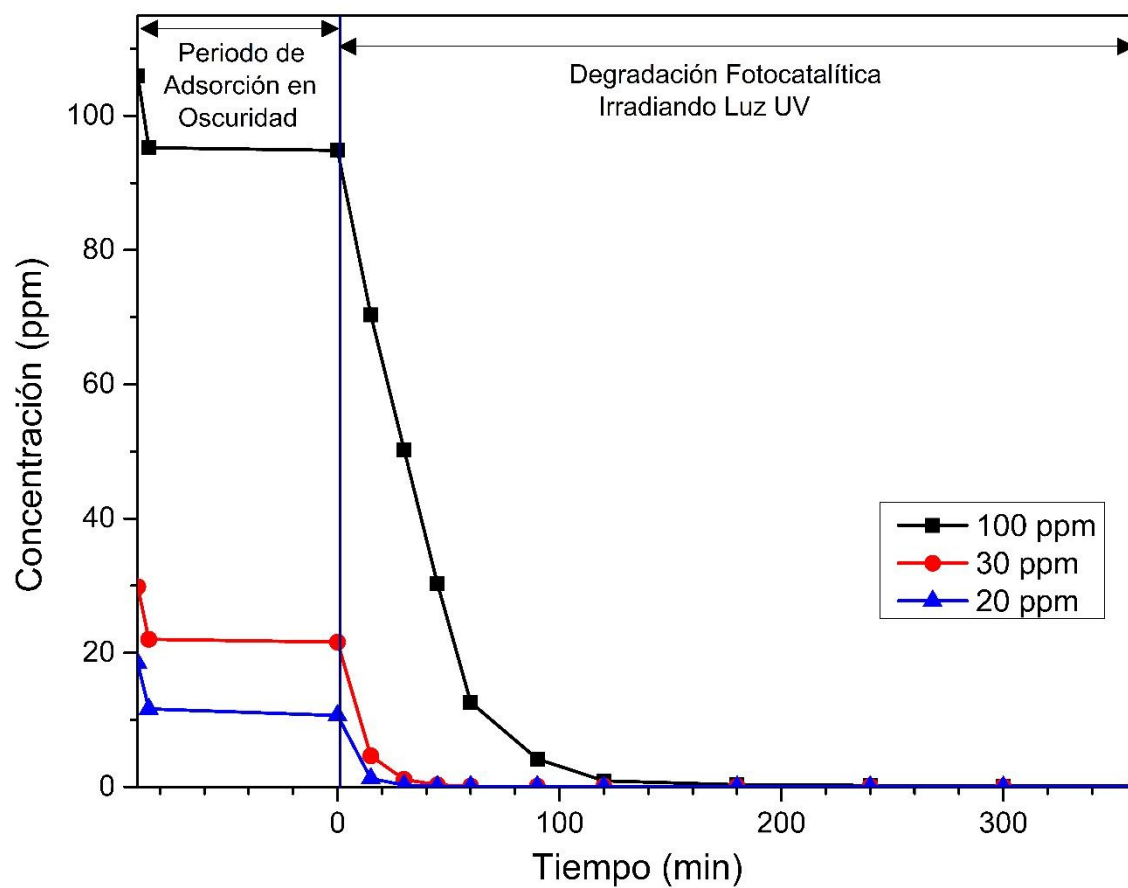


Figura 6.22 Perfil cinético para las reacciones de degradación con concentración inicial de 20 y 30 ppm

6.7. Generación de compuestos intermediarios de la reacción de degradación fotocatalítica de la sal sódica de ácido nalidíxico

6.7.1. Análisis por cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR).

Las muestras de reacción obtenidas a diferentes tiempos de reacción se analizaron por medio de cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR). Durante el análisis se detectaron al menos 6 compuestos intermediarios, tal como se indica en la sección 6.3.2.

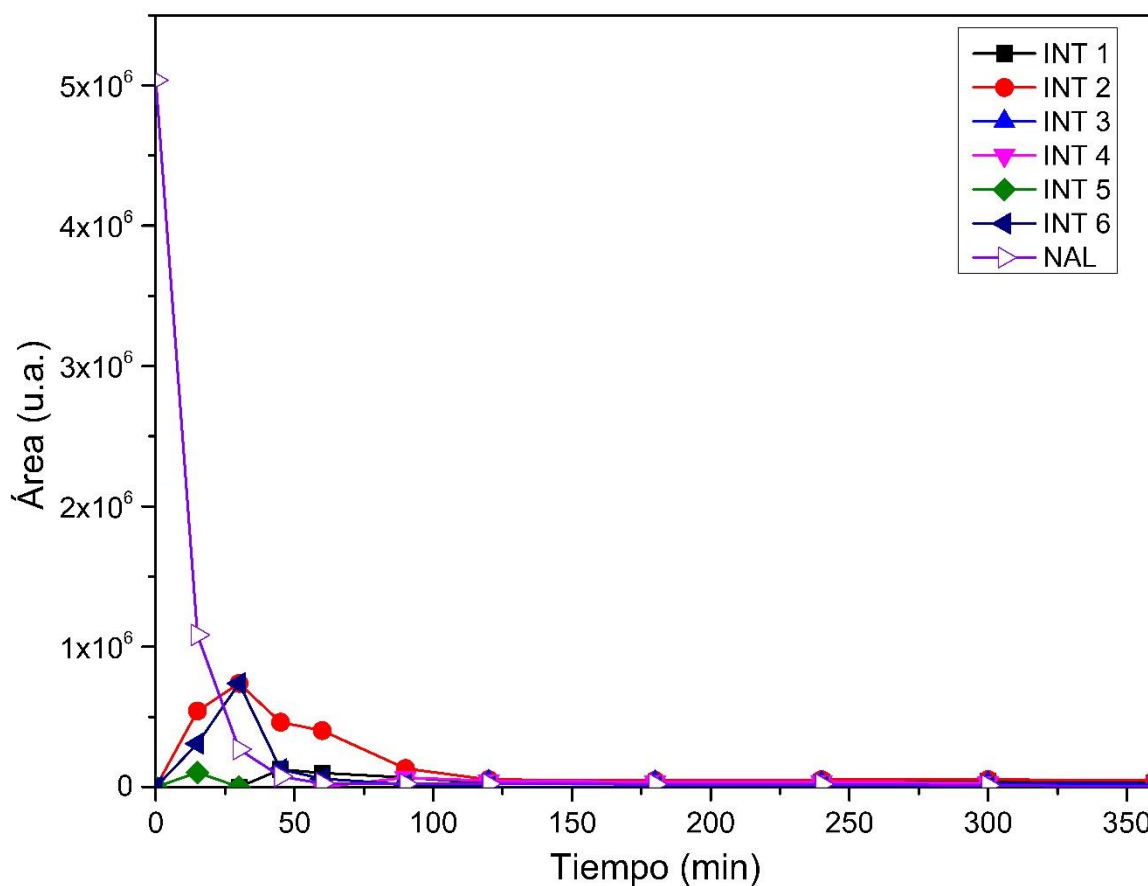


Figura 6.23 Perfiles de producción y consumo de productos intermediarios generados en la reacción de degradación fotocatalítica de la NAL. Análisis realizado por CLAR para una reacción de concentración inicial de 20 ppm.

En la Figura 6.23, se observa el perfil de producción y consumo de algunos de los compuestos intermediarios que se generan a lo largo de la reacción fotocatalítica de una solución de sal sódica de ácido nalidíxico de concentración inicial 30 ppm. Además, se puede observar que a los 30 minutos de reacción se alcanza la concentración máxima del par de compuestos intermediarios que se generan en mayor proporción (INT 2 y 6), también se observa que los 6 productos intermediarios se generan en los primeros 90 min de la reacción y luego desaparecen rápidamente de tal forma que a los 120 minutos ya no se detecta ningún producto intermediario en la mezcla de reacción.

Con base en el tiempo de retención de cada compuesto intermediario en la columna (Tabla 6.2), se puede determinar que los compuestos separados tienen propiedades diferentes a la sal sódica del ácido nalidíxico. Los compuestos intermediarios son detectados a tiempos de retención menores a 3 min, esto quiere decir que presentan una buena afinidad a la fase móvil que principalmente se compone de agua acidificada (80/20 %v/v de agua acidificada/acetonitrilo). Lo que puede indicar que se generan productos intermediarios con alta polaridad.

Tabla 6.2 Tiempos de retención a los cuales se identificó la separación de la mezcla de los productos de reacción

Tiempo de Retención (min)	Compuesto
1.328	INT 1
1.480	INT 2
1.538	INT 3
1.755	INT 4
1.910	INT 5
2.469	INT 6
8.8	NAL

6.7.2. Resultados de la separación de compuestos intermediarios por medio de TLC

La cromatografía de capa fina se utilizó para separar los productos intermediarios generados a los 180 minutos de reacción de un experimento de degradación fotocatalítica de una solución de sal sódica de ácido nalidíxico con concentración inicial de 100 ppm. Se realizó la extracción líquido-líquido de la mezcla de productos orgánicos generados en la reacción. Posteriormente, se realizó el sembrado de la muestra en una capa cromatográfica, la cual se introdujo en una celda de cromatografía que contenía la fase móvil compuesta por una mezcla de hexano-acetato de etilo (80/20 %v/v). Se dejó correr la separación hasta que la fase móvil recorrió el total de la capa. Al final, la placa de cromatografía se revela con una lámpara de luz UV para observar la separación de los compuestos de la mezcla de reacción.

Se observaron un total de 8 compuestos con porcentajes de fracción recorrida desde el 8% a 100% (ver Figura 6.24). Además se puede observar que los productos intermediarios presentan un amplio rango de polaridad. Tres de los compuestos son más afines a la placa, presentando un valor de fracción recorrida menor al 20%, mientras que los cinco compuestos restantes presentan desde media afinidad, hasta una afinidad completa por la fase móvil lo cual indica la generación de compuestos con poca polaridad.

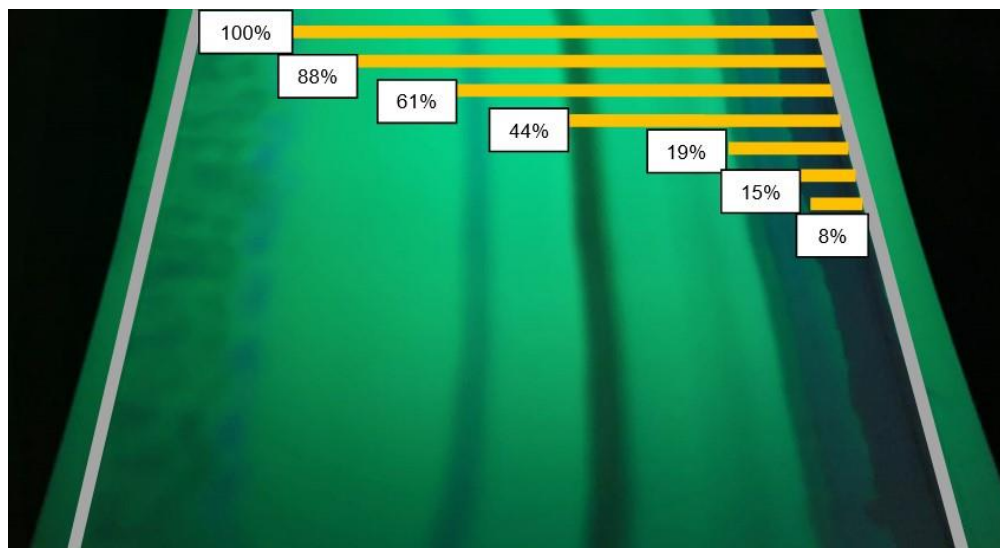


Figura 6.24 Resultado de la cromatografía de capa fina visto con ayuda de una lámpara de luz UV-cercano, en la cual se identifican 8 compuestos intermedarios perfectamente separados y los porcentajes de fracción recorrida para cada uno de ellos

6.7.3. Resultados de las extracciones de la mezcla de reacción por medio de FTIR

Los productos orgánicos presentes en la mezcla de reacción de un experimento de degradación fotocatalítica de una solución de 100 ppm de la sal sódica de ácido nalidíxico se pasaron a una fase orgánica por medio de una extracción líquido-líquido, con acetato de etilo. Una vez realizado el proceso descrito en la sección 5.6.1, se obtuvieron productos de tonalidad amarilla, la cual se intensificaba con el paso del tiempo de reacción. De manera cualitativa se pudo observar que entre mayor concentración de compuestos intermedarios que se generan en la reacción, la tonalidad se intensifica de un tono amarillo claro hasta un tono café claro. Además durante las extracciones realizadas de las muestras de los experimentos de hasta 60 minutos de reacción fotocatalítica, se observó la formación de un precipitado de color blanco.

Los productos orgánicos obtenidos después de haber evaporado el solvente fueron analizados por medio de espectroscopia FTIR. Los espectros de las muestras analizadas se presentan en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** El espectro de IR de la sal sódica del ácido nalidíxico se puede tomar como referencia.

Se observa que las señales correspondientes a vibraciones entre carbono-nitrógeno y carbono-nitrógeno-hidrógeno se reducen considerablemente con el avance de reacción, pero no desaparecen por completo. Además se observa el incremento en señales correspondientes a la interacción entre C=O (1700 y 1617 cm^{-1}), C-O-C (1020 y 1116 cm^{-1}), C-C(O)-C (1260 y 1230 cm^{-1}) y C-H (970 cm^{-1}), que se asocian a los grupos funcionales éter, éster, aldehído y ácido carboxílico. También, se observa el aumento en la intensidad de las señales durante los primeros 90 min de reacción, así como la posterior disminución en la intensidad de las señales asociadas a la energía de estiramiento del grupo C=C y C=H (1600, 1425 y 800 cm^{-1}) correspondiente a compuestos aromáticos. De lo anterior se puede concluir que el aumento en intensidad de las bandas se puede ocasionar por la formación de moléculas con estructuras aromáticas más sencillas y el decremento se puede atribuir a su posterior degradación.

Con base en la información obtenida por esta técnica, se puede proponer que la molécula de la sal sódica de ácido nalidíxico sufre primero una descarboxilación, por medio del ataque de los radicales $\bullet\text{OH}$ generados en la fotocatálisis. Posteriormente, podría ocurrir el rompimiento del anillo de piridona de la estructura inicial de la sal sódica del ácido nalidíxico debido a una reacción de oxidación, Fox y colaboradores (Fox & Whitesell, 2004), han reportado que los grupos amido pueden ser oxidados fácilmente por los radicales $\bullet\text{OH}$ o los aniones ^-OH .

Por último, con base en resultados de estudios previamente realizados en el laboratorio y en el trabajo reportado por Low y colaboradores (Low, McEvoy, & Matthews, 1991; Montalvo-Romero, 2009) se conoce que el anillo de piridina puede sufrir de la inserción del radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) para formar un compuesto conocido como hidroxipiridina. El cual reacciona rápidamente con los radicales superóxido ($\text{HO}_2\bullet$), formando así el compuesto N-(formilimino)-2-butenal, que se puede

descomponer fácilmente en medio acuoso formando un di-aldehído y formamida. Así mismo, se pueden llevar a cabo otras reacciones para la descomposición del anillo de piridina, como la hidroxilación del carbón más cercano al átomo de hidrogeno formando la 2-hidroxipiridina y esta se puede transformar en la 2-(1H)-piridona, que a su vez se puede oxidar a otros compuestos de cadena abierta para luego ser degradados a compuestos de menor tamaño como en diferentes ácidos carboxílicos como el ácido formamídico, ácido fumárico y estos a su vez en ácido acético, ácido fórmico y amoníaco, el cual puede ser oxidado obteniendo nitratos (Fox & Whitesell, 2004).

De acuerdo con lo anterior, se puede explicar la razón por la cual no se logra la mineralización por completo de la sal sódica del ácido nalidíxico y esto se debe a la generación de los compuestos orgánicos de estructura estable como lo son los aldehídos, ésteres, éteres y ácidos carboxílicos de cadena corta.

Con base en la información expuesta en esta sección, se propone de forma preliminar la ruta de degradación de la sal sódica de ácido nalidíxico (Figura 6.26). Se propone inicialmente la descarboxilación de la sal sódica de ácido nalidíxico, además se presentan dos rutas que corresponden a la apertura del anillo de piridina y piridona respectivamente. Por último, se propone que una vez realizada la apertura de cualquiera de los anillos se toma la ruta complementaria para generar el rompimiento del anillo aromático restante, obteniendo productos orgánicos de bajo peso molecular como ácidos carboxílicos, amidas, dióxido de carbono así como la formación de nitratos y agua.

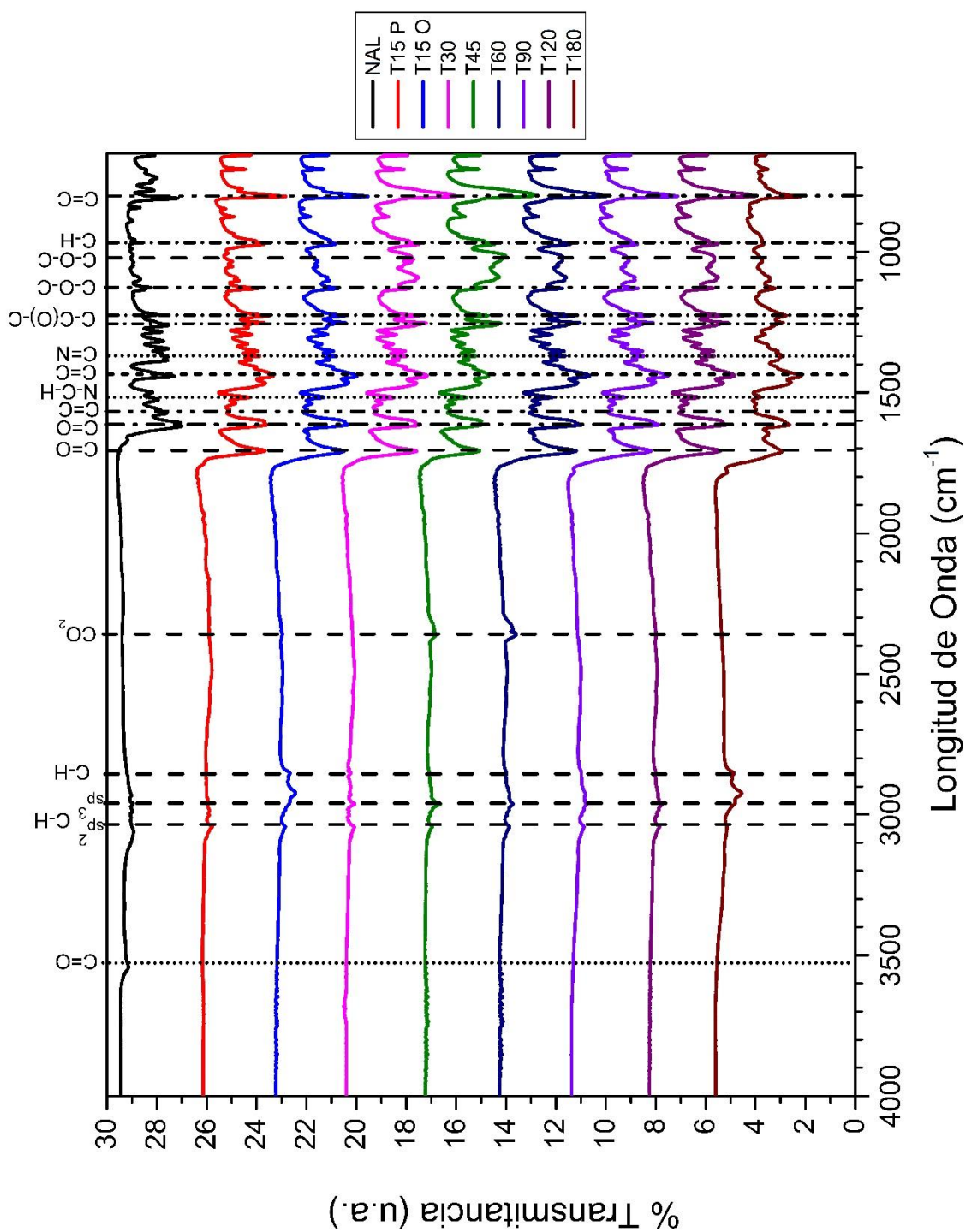


Figura 6.25 Espectrogramas de FTIR de las mezclas de productos intermedarios obtenidos por medio de la extracción líquido-líquido

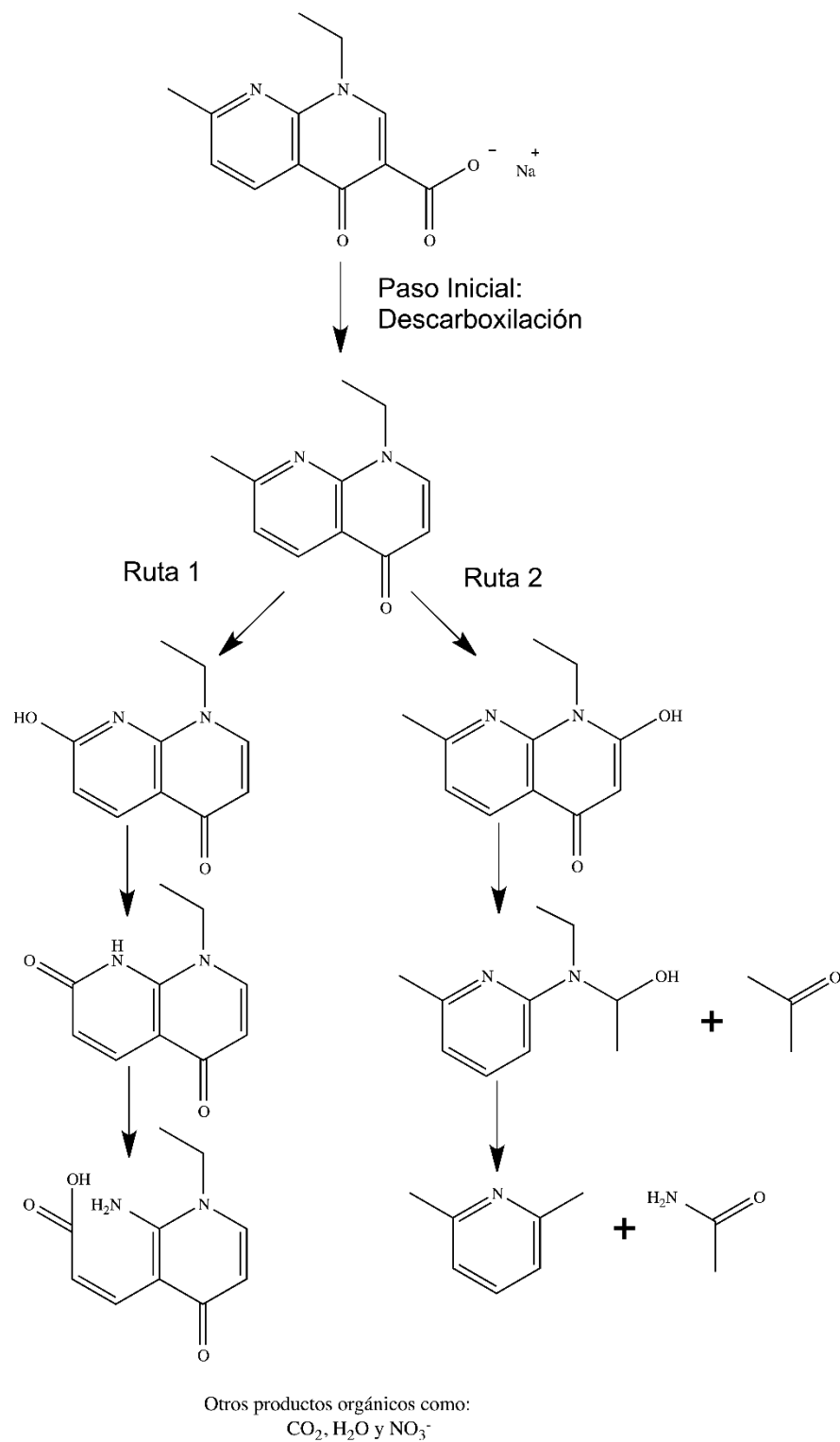


Figura 6.26 Ruta propuesta para la de degradación de la sal sódica de ácido naldíxico

6.8. Resultado del tratamiento de los residuos del laboratorio de Fotocatálisis-FCQ-UASLP

Se realizó el tratamiento de 3 lotes de 20 L de los residuos generados en el laboratorio de fotocatálisis al llevar a cabo los experimentos de degradación de medicamentos tales como naproxeno sódico, ketoprofeno y sal sódica de ácido nalidíxico. También se llevó a cabo el tratamiento de un lote de residuos acuosos de naranja de metilo y un lote de residuos de compuestos fenólicos.

En todos los casos se tomó una muestra inicial y una muestra representativa del avance diario en el tratamiento para su análisis por medio de espectroscopia UV-vis (Figura 6.28, Figura 6.29) y carbón orgánico total (Figura 6.27). Las normas internas señalan como parámetro permisible para el desecho de la solución líquida un contenido máximo de 4.0 ppm de carbón orgánico total. De igual manera en el análisis por espectroscopia UV-vis no se deben identificar señales correspondientes a grupos aromáticos, además de balancear el nivel de pH a 7.0 para su correcta disposición.

Los primeros dos lotes con residuos de medicamentos tuvieron como concentración inicial 34 ppm y 38 ppm respectivamente. Para todos los lotes de tratamiento en la planta, se realizó el ajuste del flujo de recirculación para mantener uniforme el mezclado en el tanque de recirculación y favorecer la aireación de la solución.

El tratamiento se realizó con inconvenientes que no se contaba con un compresor para suministrar oxígeno al equipo de ozonización conectado al sistema de tratamiento, las reacciones de mineralización fueron muy lentas y después de 11 días de tratamiento se llega a una asíntota en el decremento de la concentración (Figura 6.27).

Por lo que se decidió que a falta de oxígeno en el sistema el tratamiento, la mezcla de reacción se trató en varios lotes en un reactor de 5 L y fue colocado en el sistema de reacción del laboratorio iluminado con varias lámparas de luz UV.

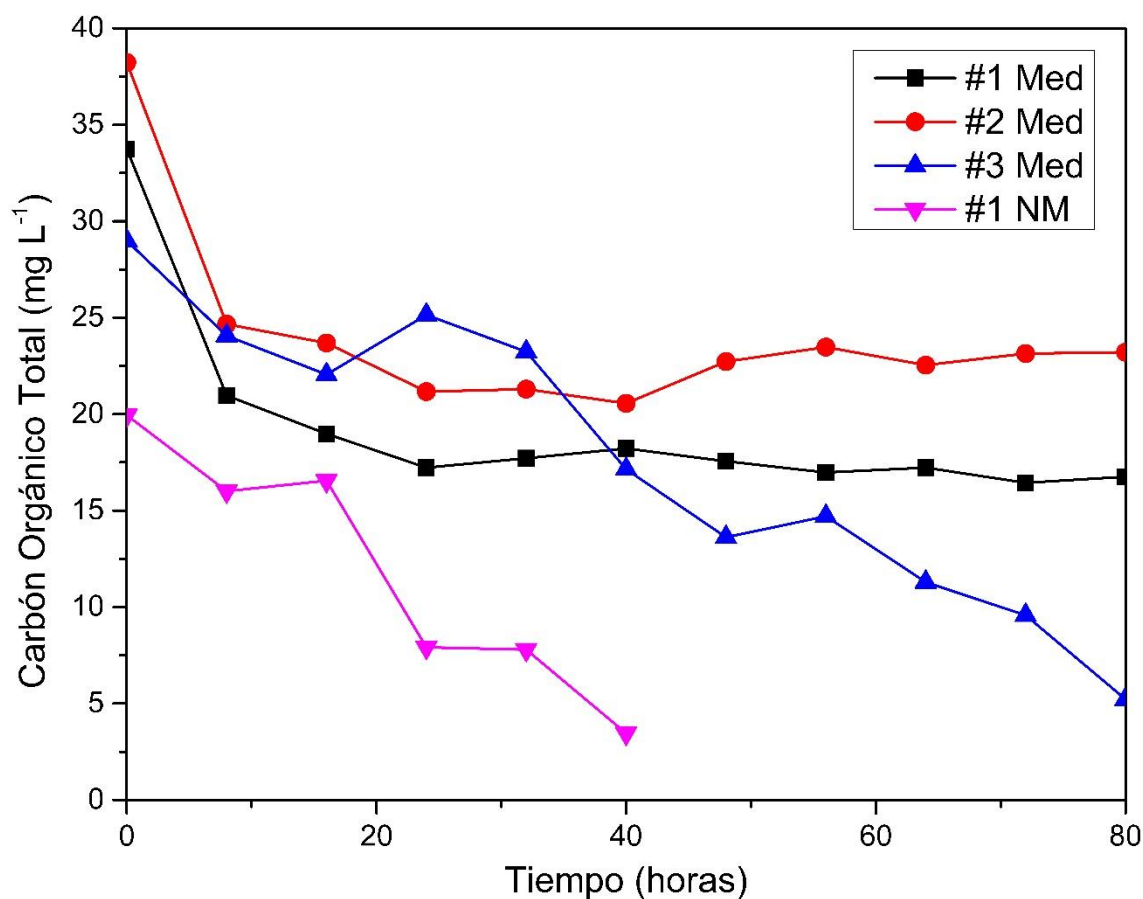


Figura 6.27 Perfil de concentración de carbón orgánico total como función del tiempo de reacción para el tratamiento de soluciones de medicamentos y naranja de metilo, en la planta piloto.

Además, se realizó el monitoreo del pH a lo largo del tratamiento, observando que el pH en la planta de tratamiento se mantuvo casi constante ($\text{pH} \approx 7$), mientras que en los lotes tratados en el laboratorio se observó un rápido decremento en el pH de la mezcla ($\text{pH} \approx 2.5$), con lo que se puede concluir que se favoreció a la generación de ácidos carboxílicos. Al final, se logró disminuir la concentración de carbón orgánico total tras un tratamiento total de 11 días en la planta piloto y 3 días en los reactores del laboratorio.

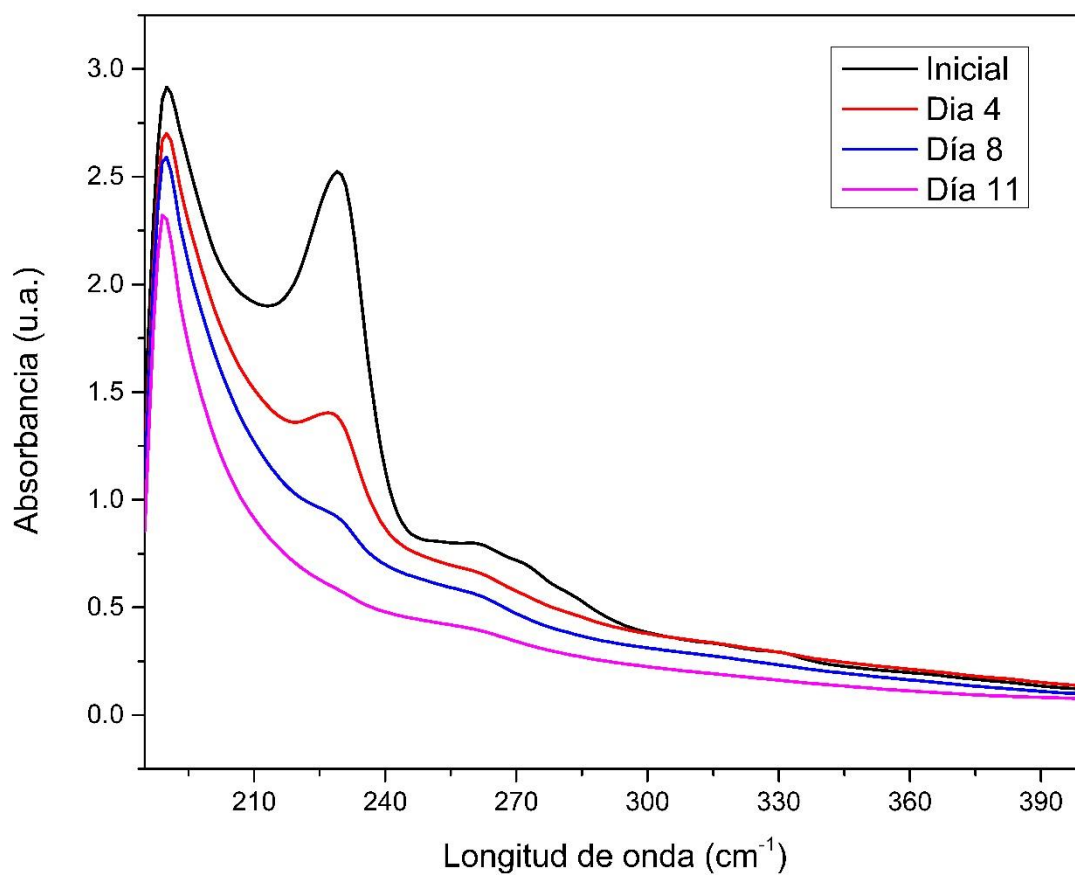


Figura 6.28 Análisis por medio de espectroscopia UV-vis de las muestras de reacción de degradación fotocatalítica de residuos de medicamentos en la planta piloto

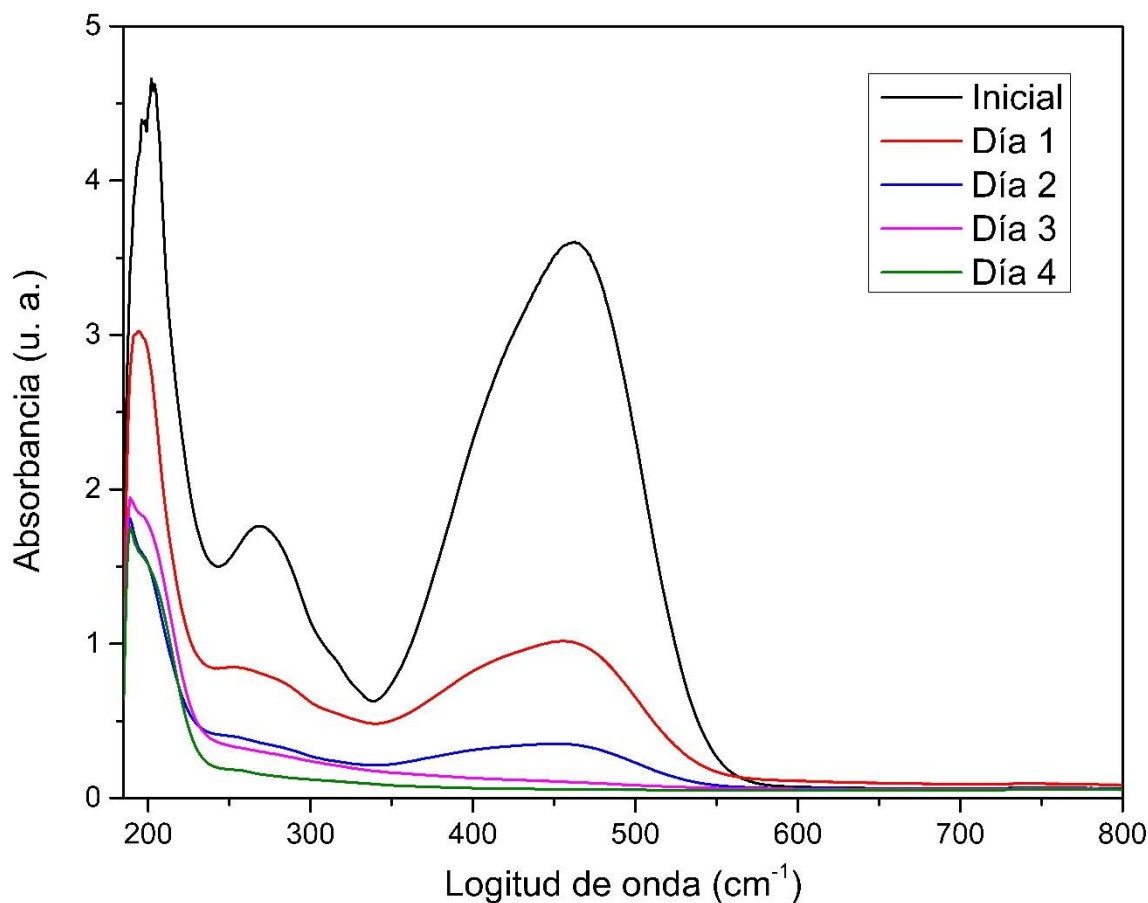


Figura 6.29 Análisis por medio de espectroscopia UV-vis de las muestras de reacción de degradación fotocatalítica de residuos de naranja de metilo en la planta piloto

Cabe señalar, que se adquirió un compresor para inyectar aire al ozonizador o al reactor de la planta piloto, para tratar otros 2 lotes de medicamentos, el lote correspondiente a residuos del colorante de naranja de metilo y al lote de los residuos de compuestos fenólicos.

6.8.1. Resultados de la floculación-coagulación de los residuos tratados

Una vez realizado el proceso de tratamiento, se requiere retirar el catalizador para disponer los residuos líquidos. Para llevar a cabo este proceso se realizaron pruebas de jarras con el objetivo de determinar las condiciones óptimas de pH, carga de floculante y tiempo de mezclado para precipitar rápidamente los sólidos de la mezcla de reacción.

El floculante utilizado para llevar a cabo las pruebas fue un abrillantador de agua, el cual está compuesto de sales de hierro para realizar la floculación y un agente polimérico para la coagulación. Se realizaron las pruebas modificando los parámetros que enseguida se enlistan:

Condiciones recomendadas por el fabricante: pH=7.5 y carga de floculante de 0.1 mL floculante L⁻¹ residuo.

Lote ácido: pH=2.5 y carga de floculante de 0.1, 0.2 y 0.4 mL floculante L⁻¹ residuo.

Lote básico: pH=9.0 y carga de floculante de 0.1, 0.2 y 0.4 mL floculante L⁻¹ residuo.



Figura 6.30 Prueba de jarras realizada con una carga de floculante de 0.4 mL L⁻¹, variando el pH a 2.5, 7.5 y 9.0 respectivamente.

Como se observa en la Figura 6.30, el mejor resultado se obtuvo siguiendo la recomendación de pH indicada por el fabricante del abrillantador. Sin embargo, la carga recomendada no favoreció el proceso, por lo que se incrementó hasta 0.4 mL floculante L⁻¹ residuo obteniendo con ello el mejor resultado. Bajo estas condiciones de operación se logra la coagulación de todo el catalizador en tiempos menores a 2 horas de reposo.

Adicionalmente, se realizó una prueba de sedimentación a diferentes valores de pH, sin la necesidad de adicionar un agente abrillantador, para con ello economizar el proceso y generar la menor cantidad de residuos.

Con base en la información química de las sustancias tratadas (reactivos y productos de reacción), se propuso que al modificar el pH de la solución se favorecería el fenómeno de precipitación por pH logrando con ello la sedimentación del catalizador. La prueba consistió en la medición y modificación del pH de la muestra tratada, teniendo como resultado un valor inicial de pH=7.3 (este valor se replicó o se obtuvieron valores cercanos en cada lote tratado), la modificación de pH se realizó con soluciones de NaOH y HCl, para llevar a pH de 2.5, 5.0 y 8.5.

Se observó que al acidificar la muestra tratada se logra la sedimentación del catalizador, esto debido a la repulsión electrostática que ocurre debido a la carga que tienen los compuestos a niveles de $\text{pH} < 3.0$ y la carga positiva de la superficie del TiO_2 utilizado para el tratamiento (Figura 6.31). El tiempo de este proceso es de 5 horas y tiene la ventaja que no se requiere el uso de agentes floculantes para obtener el mismo resultado, logrando así una alternativa más económica al no tener que usar este tipo de reactivos.

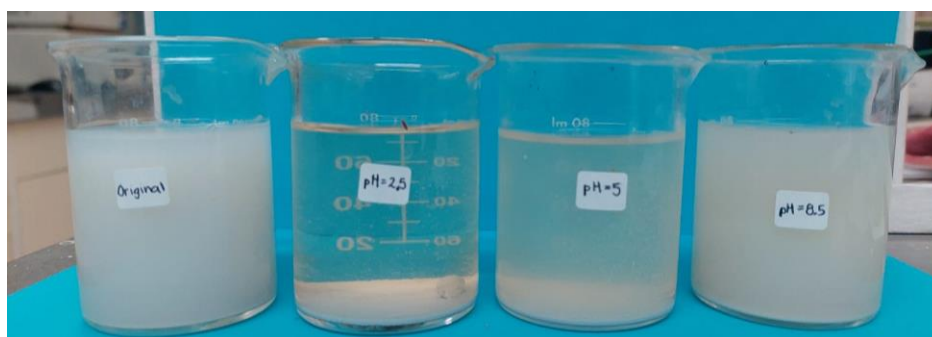


Figura 6.31 Precipitación del catalizador en función del pH de la solución.

7. CONCLUSIONES

Se estudió la degradación fotocatalítica de la sal sódica de ácido nalidíxico, un antibiótico de la familia de las quinolonas, indicado para el tratamiento de infecciones urinarias.

Actualmente, existen pocos reportes donde indican la fuerte adsorción del NAL con respecto al catalizador TiO_2 Evonik P25 utilizado en este proyecto. Este aspecto tiene importancia ya que diversos estudios indican la relación entre el periodo de adsorción y el proceso fotocatalítico, puesto que se ha comprobado que las especies adsorbidas reaccionan con mayor rapidez, ayudando con ello la degradación del compuesto adsorbido.

Como resultado del estudio de adsorción, se obtuvo que la sal sódica de ácido nalidíxico se adsorbe rápidamente sobre el catalizador (5 min), sin embargo, requiere de un tiempo adicional para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción, siendo este de 90 min. Se realizó el ajuste de los datos experimentales a los modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich y Prausnitz-Radke. El mejor ajuste de los datos experimentales se logró con la isoterma de Langmuir obteniendo los parámetros de capacidad máxima de adsorción y constante de adsorción: $q_m=0.03378 \text{ mMol}_{\text{NAL}} \text{ g}^{-1} \text{TiO}_2$, $K_{eq}= 21.08315 \text{ L mMol}^{-1}_{\text{NAL}}$.

Con base en la literatura y los resultados experimentales, se pudo corroborar que los procesos de oxidación fotocatalítica de compuesto orgánicos siguen una cinética de orden cero para soluciones de alta concentración que cambia a primer orden conforme disminuye la concentración inicial de reactivo. Lo anterior indica que las reacciones de oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos siguen la ecuación cinética tipo LH-HW. Sin embargo, no fue posible determinar los parámetros del modelo LH-HW debido que la columna utilizada para el análisis de las muestras experimentales de reacción por cromatografía de líquidos de alta resolución se satura al inyectar soluciones de alta concentración.

Los experimentos de degradación fotocatalítica, sugieren que la ruta de degradación de la sal sódica de ácido nalidíxico se lleva a cabo por el ataque de radicales hidroxilo y superóxido generados en la superficie del fotocatalizador iluminado con luz UV. La inyección de oxígeno al sistema de reacción favorece a la formación de ambas especies oxidantes.

Como se mencionó en las secciones anteriores, los compuestos orgánicos presentes en la mezcla de reacción se pueden separar mediante el proceso de extracción líquido-líquido. Al dejar reposar la fase orgánica se observó la generación de una cantidad apreciable de un precipitado blanco. Al aumentar el tiempo de reacción, se reduce considerablemente su formación.

Los resultados del análisis de los productos orgánicos intermediarios mediante espectroscopia de FTIR, de las mezclas de reacción indican que la molécula de la sal sódica de ácido nalidíxico, sufre primeramente la inserción de un protón, provocando un cambio en la terminal del grupo carboxilato de la molécula. Lo que puede dar lugar a un desprendimiento de la terminal carboxílica generando una molécula con estructura parecida a la naftiridona y con ello producir ácidos carboxílicos. La naftiridona puede reaccionar por dos vías. En primer ruta, la naftiridona puede ser oxidada y con ello favorecer a la ruptura del anillo de piridona para generar moléculas de menor tamaño que pueden ser oxidadas con mayor facilidad. Mientras que la segunda ruta, requiere de la inserción de radicales hidroxilo en el anillo de piridina, provocando un estrés en la molécula para que pueda reaccionar con las especies generadas en el medio de reacción que también favorecen la apertura del anillo que también generan especies de menor peso molecular.

En total, se logró identificar un total de 8 compuestos en la fase orgánica del extracto de la mezcla de reacción. Estos corresponden a la generación de hasta 7 compuestos intermediarios, los cuales tienen un cambio importante en la polaridad con respecto al reactivo inicial.

La identificación química de los compuestos separados requiere de técnicas analíticas de mayor precisión, las cuales desafortunadamente no se cuenta con ellas. Se propone el uso de resonancia magnética nuclear o espectroscopia de masas, técnica que complementa la separación por CLAR y con ello poder realizar la propuesta del mecanismo de degradación fotocatalítica de la sal sódica de ácido nalidíxico.

El tratamiento de los residuos generados en la elaboración experimental de los proyectos de investigación no solo ayuda a generar menor acumulación de residuos químicos. También favorece a la reflexión de que la ciencia, debe de ocuparse de buscar nuevas alternativas a problemas actuales y preocuparse por los medios a los que llega a este tipo de resultados, promoviendo a la menor generación o el tratamiento de los residuos obtenidos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agua.org. (1 de Diciembre de 2017). *¿Qué es el agua?* Obtenido de Agua.org.mx: <https://agua.org.mx/que-es/>
- Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., Thomaidis, N. S., & Xu, J. (2017). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *Journal of Hazardous Material*, 323, 274-298. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.04.045
- Ajala, O. J., Tijani, J. O., Salau, R., Saka, A. A., & Aremu, O. (2022). A review of emerging micro-pollutants in hospital wastewater: Environmental fate and remediation option. *Results in engineering*, 16, 100671. doi:10.1016/j.rineng.2022.100671
- Andreozzi, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53(1), 51-59. doi:10.1016/S0920-5861(99)00102-9
- Atalay, S., & Ersöz, G. (2016). Novel Catalysts in Advanced Oxidation of Organic Pollutants. *SpringerBriefs in Molecular Science*, 3, 23-30. doi:doi.org/10.1007/978-3-319-28950-2
- Barceló, D. (2003). Emerging pollutants in water analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, 22(10), xiv-xvi. doi:10.1016/s0165-9936(03)01106-3
- Batzill, M. (2011). Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts. *Energy & Environmental Science*, 4(9), 3275. doi:10.1039/c1ee01577j
- Belgiorno, V., Rizzo, L., Fatta, D., Della Rocca, C., Lofrano, G., Nikolaou, A., . . . Meric, S. (2007). Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse. *Desalination*, 215(3), 166-176. doi:10.1016/s0165-9936(03)01106-3

- Benson, R., Conerly, O. D., Sander, W., Batt, A. L., Boone, J. S., Furlong, E. T., . . . Simmons, J. E. (2017). Human health screening and public health significance of contaminants of emerging concern detected in public water supplies. *Science of The Total Environment*, 579, 1643-1648. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.03.146
- Bethi, B., Sonawane, S. H., Bhanvase, B. A., & Gumfekar, S. P. (2016). Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 109, 178-189. doi:10.1016/j.cep.2016.08.016
- Bockris, J. O., & Otagawa, T. (1984). The Electrocatalysis of Oxygen Evolution on Perovskites. *Journal of The Electrochemical Society*, 131(2), 290-302. doi:10.1149/1.2115565
- Bora, L. V., & Mewada, R. K. (2017). Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 76, 1393-1421. doi:10.1016/j.rser.2017.01.130
- Calza, P., & Pelizzetti, E. (2001). Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic ions. *Pure and Applied Chemistry*, 73(12), 1839-1848. doi:10.1351/pac200173121839
- Carl Roth GmbH. (2022). *Óxido de titanio (IV) ≥98 %, extra puro*. España: Carl Roth GmbH Co.
- Comision Nacional del Agua & Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2016). *Atlas del Agua en México 2015*. Ciudad de México: CONAGUA. Obtenido de <https://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/ATLAS2015.pdf>

- Comision Nacional del Agua & Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2020). *Estadísticas del Agua en México 2019*. Ciudad de México: CONAGUA. Obtenido de https://sina.conagua.gob.mx/publicaciones/EAM_2019.pdf
- Debnath, A., Mogha, N. K., & Goyal, M. K. (2015). Metal Complex of the First-Generation Quinolone Antimicrobial Drug Nalidixic Acid: Structure and Its Biological Evaluation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 175(5), 2659-2667. doi:10.1007/s12010-014-1450-9
- Del Arco, J. (2014). Antibióticos: situación actual. *Farmacia Profesional*, 28(5), 29-33. Obtenido de ISSN 0213-9324
- Djerdj, I., & Tonejc, A. (2006). Structural investigations of nanocrystalline TiO₂ samples. *Journal of Alloys and Compounds*, 413(1-2), 159-174. doi:10.1016/j.jallcom.2005.02.105
- Félix-Cañedo, T. E., Durán-Álvarez, J. C., & Cisneros, B. J. (2013). The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water source. *Science of The Total Environment*, 109, 454-455. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.02.088
- Fox, M. A., & Whitesell, J. K. (2004). *Organic Chemistry*. Jones & Bartlett Learning. Obtenido de ISBN 0-7637-2197-2
- Garay-Rodríguez, L. F. (2016). Degradación fotocatalítica de 4-clorofenol y bisfenol A en presencia de radiación ultravioleta y visible. *Tesis de maestría*. San Luis Potosí: Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- García-Fabila, M. M. (Octubre de 2016). Apuntes para Espectrometría de Radiación Ultravioleta Visible (UV/VIS). Toluca, México: Repositorio Institucional de la Universidad Autónoma del Estado de México. Obtenido de <http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/68318/secme1814.pdf?sequence=1>

- Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., Van der Ploeg, M., . . . Ritsema, C. J. (2015). Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*, 3(1), 57-65. doi:10.1016/j.iswcr.2015.03.002
- Gorito, A. M., Ribeiro, A. R., Almeida, C., & Silva, A. M. (2017). A review on the application of constructed wetlands for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern listed in recently launched EU legislation. *Environmental Pollution*, 227, 428-443. doi:10.1016/j.envpol.2017.04.060
- Grubb, P. (1979). Nalidixic Acid. *Analytical Profiles of Drug Substances*, 8, 371-397. doi:10.1016/S0099-5428(08)60124-0
- Guo, Q., Zhou, C., Ma, Z., & Yang, X. (2019). Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Advanced Materials*, 31(50), 1901-1997. doi:10.1002/adma.201901997
- Herrmann, J. M. (2005). Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). *Topics in Catalysis*, 34(1-4), 49-65. doi:10.1007/s11244-005-3788-2
- Hossain, R., Uddin, M. A., & Khan, M. A. (2023). Mechanistic Understanding in Manipulating Energetics of TiO₂ for Photocatalysis. *Journal of Physical Chemistry C*, 127(23), 10897-10912. doi:10.1021/acs.jpcc.2c06981
- Kaur, A., Umar, A., & Kansal, S. K. (2016). Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs. *Applied Catalysis A: General*, 510, 134-155. doi:10.1016/j.apcata.2015.11.008
- Khan, M. M., Adil, S. F., & Al-Mayouf, A. (2015). Metal oxides as photocatalysts. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(5), 462-464. doi:10.1016/j.jscs.2015.04.003
- Kümmerer, K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. *Chemosphere*, 75(4), 417-434. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.11.086

- Lara-Pérez, M. C. (2018). Degradación Fotocatalítica de Diclofenaco. *Tesis de maestría*. San Luis Potosí: Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Lei, M., Zhang, L., Lei, J., Zong, L., Li, J., Wu, Z., & Wang, Z. (2015). Overview of Emerging Contaminants and Associated Human Health Effects. *BioMed Research International*, 1-12. doi:10.1155/2015/404796
- Liang, R., Hu, A., Li, W., & Zhou, Y. N. (2013). Enhanced degradation of persistent pharmaceuticals found in wastewater treatment effluents using TiO₂ nanobelt photocatalysts. *Journal of Nanoparticle Research*, 15. doi:10.1007/s11051-013-1990-x
- Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J., & Robert, D. (2013). Green Materials for Energy, Products and Depollution. *Environmental Chemistry for a Sustainable World*, 1(3), 69-133. doi:10.1007/978-94-007-6836-9
- Loosli, F., Coustumer, P. L., & Stoll, S. (2015). Impact of alginate concentration on the stability of agglomerates made of TiO₂ engineered nanoparticles: Water hardness and pH effects. *Journal of Nanoparticle Research*, 17(1). doi:10.1007/s11051-015-2863-2
- Low, G. K., McEvoy, S. R., & Matthews, R. (1991). Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms. *Environmental Science & Technology*, 25(3), 460-467. doi:10.1021/es00015a013
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., . . . Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci. Total Environ*, 619-641. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.065.
- Ma, Z., Yin, X., Ji, X., Yue, J. Q., Zhang, L., Qin, J. J., . . . Adin, A. (2015). Evaluation and removal of emerging nanoparticle contaminants in water treatment: a

review. *Desalination and Water Treatment*, 57(24), 11221-11232.
doi:10.1080/19443994.2015.1038734

Margenat, A., Matamoros, V., Díez, S., Cañameras, N., Comas, J., & Bayona, J. M. (2017). Occurrence of chemical contaminants in peri-urban agricultural irrigation waters and assessment of their phytotoxicity and crop productivity. *Science of The Total Environment*, 599-600.
doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.025

Martínez-Bueno, M. J., Agüera, A., Gómez, M. J., Hernando, M. D., García-Reyes, J. F., & Fernández-Alba, A. R. (2007). Application of Liquid Chromatography/Quadrupole-Linear Ion Trap Mass Spectrometry and Time-of-Flight Mass Spectrometry to the Determination of Pharmaceuticals and Related Contaminants in Wastewater. *Analytical Chemistry*, 79(24), 9372-9384.
doi:10.1021/ac0715672

Mazille, F., López, A., & Pulgarin, C. (2009). Synergistic effect of TiO₂ and iron oxide supported on fluorocarbon films. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90(3-4), 321-329. doi:10.1016/j.apcatb.2009.05.004

Mazille, F., Schoettl, T., Klammerth, N., Malato, S., & Pulgarin, C. (2010). Field solar degradation of pesticides and emerging water contaminants mediated by polymer films containing titanium and iron oxide with synergistic heterogeneous photocatalytic activity at neutral pH. *Water Research*, 44(10), 3029-3038.
doi:10.1016/j.watres.2010.02.026

Merck KGaA. (s.f.). *Cromatografía en capa fina (TLC)*. Recuperado el 5 de mayo de 2023, de <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/applications/analytical-chemistry/thin-layer-chromatography#TLC-Process-and-Principle>

Moctezuma, E., Leyva, E., Palestino, G., & De Lasa, H. (2007). Photocatalytic degradation of methyl parathion: Reaction pathways and intermediate reaction products. *Journal of photochemistry and photobiology a-chemistry*, 186(1), 71-84. doi:10.1016/j.jphotochem.2006.07.014

- Moctezuma, E., Zamarripa, H., & Leyva, E. (2003). Degradación Fotocatalítica de Soluciones de Alta Concentración de Paraquat. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 13(3), 117-125. Obtenido de ISSN: 0188-4999
- Montalvo-Romero, C. (2009). Degradación fotocatalítica de compuestos que aportan olor al agua residual y potable. *Tesis de doctorado*. San Luis Potosí: Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Nabipour, H., Sadr, M. H., & Thomas, N. (2016). Synthesis, controlled release and antibacterial studies of nalidixic acid–zinc hydroxide nitrate nanocomposites. *New Journal of Chemistry*, 40(1), 238-244. doi:10.1039/c5nj01737h
- Nevárez-Martínez, M. C., Espinoza-Montero, P. J., Quiroz-Chávez, F. J., & Ohtani, B. (2016). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. *Avances en Química*, 12(2), 45-49.
- Okeola, F. O., & Odebunmi, E. O. (2009). Comparison of Freundlich and Langmuir isotherms for adsorption of methylene blue by agrowaste derived activated carbon. *Advances in Environmental Biology*, 4(3), 329-335. Obtenido de ISSN 1995-0756
- Olvera-Escoto, J. (2017). Degradación fotocatalítica de naproxeno con TiO₂ Evonik-P25 y catalizadores tipo perovskita. *Tesis de maestría*. San Luis Potosí: Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- ONU. (2017). *La Asamblea General adopta la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible*. Obtenido de Desarrollo Sostenible: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/2015/09/la-asamblea-general-adopta-la-agenda-2030-para-el-desarrollo-sostenible/>
- Pal, A., He, Y., Jekel, M., Reinhard, M., & Gin, K. Y. (2014). Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. *Environment International*, 71, 46-62. doi:10.1016/j.envint.2014.05.025

- Pavia, D. L., Lampman, G. M., & Kriz, G. S. (2001). *Introduction to Spectroscopy* (Tercera ed.). Thomson Learning. Obtenido de 0-03-031961-7
- Pérez-Álvarez, I., Islas-Flores, H., Gómez-Oliván, L. M., Barceló, D., De Alda, M. L., Solsona, S. P., . . . Galar-Martínez, M. (2018). Determination of metals and pharmaceutical compounds released in hospital wastewater from Toluca, Mexico, and evaluation of their toxic impact. *Environmental Pollution*, 240, 330-341. doi:10.1016/j.envpol.2018.04.116
- Petronella, F., Diomede, S., Fanizza, E., Mascolo, G., Sibillano, T., Agostiano, A., . . . Comparelli, R. (2013). Photodegradation of nalidixic acid assisted by TiO₂ nanorods/Ag nanoparticles based catalyst. *Chemosphere*, 91, 941-947. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.01.107
- Poyatos, J. M., Muño, M. M., Almecija, M. C., Torres, J. C., Hontoria, E., & Osorio, F. (2009). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. *Water, Air, and Soil Pollution*, 205(1-4), 187-204. doi:10.1007/s11270-009-0065-1
- Preočanin, T., & Kallay, N. (2006). Point of Zero Charge and Surface Charge Density of TiO₂ in Aqueous Electrolyte Solution as Obtained by Potentiometric Mass Titration. *Croatica Chemica Acta*, 79(1), 95-106. Obtenido de https://bib.irb.hr/datoteka/257411.CCA_79_2006_95-106_preocanin.pdf
- Prieto-Rodriguez, L., Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Agüera, A., Puma, G. L., & Malato, S. (2012). Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations. *Journal of Hazardous Materials*, 131-137. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.09.008
- Real Academia Española. (s.f.). *Antibiótico. Diccionario de la lengua española*. (23. a edición) Recuperado el 2022 de noviembre de 26, de <https://dle.rae.es/antibiótico>

- Reynolds, K. A. (2002). *Tratamiento de Aguas Residuales en Latinoamérica. Identificación del Problema*. Agua Latinoamérica. Obtenido de <https://agua.org.mx/biblioteca/tratamiento-de-aguas-residuales-en-america-latina/>
- Riemenschneider, C., Raggad, M., Moeder, M., Seiwert, B., Salameh, E., & Reemtsma, T. (2016). Pharmaceuticals, Their Metabolites, and Other Polar Pollutants in Field-Grown Vegetables Irrigated with Treated Municipal Wastewater. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(29), 5784-5792. doi:10.1021/acs.jafc.6b01696
- Rocha-Gutiérrez, B. A., Peralta-Pérez, M. R., & Zavala-Díaz de la Serna, F. J. (2015). Revisión global de los contaminantes emergentes PBDE y el caso particular de México. *Revista Internacional De Contaminacion Ambiental*, 31(3), 311-320. Obtenido de https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992015000300010
- Rodríguez Carranza, R. (2015). *Vademécum Académico de Medicamentos: Ácido nalidíxico: Antisépticos urinarios*. (M. Hill, Editor) Obtenido de Access Medicina: <https://accessmedicina.mhmedical.com/content.aspx?bookid=1552&ionid=90366794>
- Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernández, J. M., Goonetilleke, A., & Bandala, E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, 323, 361-380. doi:10.1016/j.cej.2017.04.106
- Rojas, R. (2002). Gestión integral de tratamiento de aguas residuales. *Sistemas de Tratamiento de Aguas Residuales* (págs. 9-16). CEPIS/OPS-OMS. Obtenido de https://sswm.info/sites/default/files/reference_attachments/ROJAS%202002%20Guías%20vigilancia.pdf

- Rubiano, C. M., Laguna, W. A., Zapata, C. E., & Marin, J. M. (2005). Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocátalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso. *Gestión y Ambiente*, 105-122. Obtenido de <https://www.redalyc.org/pdf/1694/169421171002.pdf>
- Sánchez, B., Cardona, A., Peral, J., & Litter, M. (2004). *Purificación de gases por fotocátalisis heterogénea: estado del arte*. (CIEMAT, Editor) Obtenido de Eliminación de Contaminantes por Fotocátalisis Heterogénea: https://digital.csic.es/bitstream/10261/100081/1/Carbajo%20Olleros,%20J.%20_Tesis_2013.pdf
- Serra, H. A. (2008). Quinolonas. *Separata*, 16(3), 2-5. Obtenido de <https://www.montpellier.com.ar/Uploads/Separatas/sepQuinolonasFarmacologiaM.pdf>
- Sirtori, C. (2010). Evaluación Analítica de Procesos de Transformación Biológica, Fotoquímica y Fotocatalítica de Fármacos en Agua. *Tesis de doctorado*. Almería, España: Universidad de Almería.
- Sirtori, C., Zapata, A., Malato, S., Gernjak, W., Fernández Alba, A. R., & Agüera, A. (2009). Solar photocatalytic treatment of quinolones: intermediates and toxicity evaluation. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 8, 644-651. doi:10.1039/B817247A
- Sirtori, C., Zapata, A., Oller, I., Gernjak, W., Agüera, A., & Malato, S. (2009). Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. *Water Research*, 43, 661-668. doi:10.1016/j.watres.2008.11.013
- Thomas, K. V., & Hilton, M. J. (2004). The occurrence of selected human pharmaceutical compounds in UK estuaries. *Marine Pollution Bulletin*, 49(5), 436-444. doi:10.1016/j.marpolbul.2004.02.028

- Turiel, E., Bordin, G., & Rodríguez, A. S. (2005). Determination of quinolones and fluoroquinolones in hospital sewage water by off-line and on-line solid-phase extraction procedures coupled to HPLC-UV. *Journal of Separation Science*, 28(3), 257-267. doi:10.1002/jssc.200400018
- United Nations Education, Scientific & Cultural Organization. (2015). *Water For A Sustainable World: United Nations World Water Development Report 2015*. United Nations Education, Scientific & Cultural Organization. Obtenido de <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000231823>
- Yang, Y., Ok, Y. S., Kim, K. H., Kwon, E. E., & Tsang, Y. F. (2017). Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of The Total Environment*, 59(6), 303-320. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.04.102
- Zacarías, V. H., Machuca, M. A., Soto, J. L., Equihua, J. L., Cardona, A. A., Calvillo, M. V., & González, J. M. (2017). HIDROQUÍMICA Y CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES URBANO INDUSTRIALES DE MORELIA, MICHOACÁN, MÉXICO. *Revista Internacional De Contaminacion Ambiental*, 33(2), 221-235. doi:10.20937/rica.2017.33.02.04