

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS**

**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ISONIAZIDA EN MEDIO  
ACUOSO UTILIZANDO  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  BAJO RADIACIÓN VISIBLE**

**POR**

**RAFAEL ROBERTO SEGUNDO CORONADO CASTAÑEDA**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA  
ANALÍTICA AMBIENTAL**

**JULIO, 2016**

**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ISONIAZIDA EN  
MEDIO ACUOSO UTILIZANDO  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  BAJO RADIACIÓN  
VISIBLE**

Aprobación de la tesis

---

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez  
Presidente

---

Dr.  
Secretario

---

Dr.  
Vocal

---

Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez  
Subdirectora de estudios de posgrado

Revisión y aprobación de la tesis:

“Degradación fotocatalítica de isoniazida en medio acuoso  
utilizando  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  bajo radiación visible”

---

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez  
Directora de tesis

---

Dra. María de Lourdes Maya Treviño  
Co-Directora de tesis

---

Dra. Laura Hinojosa Reyes  
Comité tutorial

---

Dra. Evangelina Ramírez Lara  
Comité tutorial

---

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega  
Comité tutorial

## **Agradecimientos**

### **Dra. Minerva Villanueva Rodríguez**

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León

### **Dra. María de Lourdes Maya Treviño**

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León

### **Dra. Laura Hinojosa Reyes**

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León

### **Dra. Evangelina Ramírez Lara**

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León

### **Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega**

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León

### **Dra. Elvira Garza González**

Hospital Universitario Dr. José Eleuterio González, Universidad Autónoma de Nuevo León

### **Dr. José Peral Pérez**

Facultad de Ciencias, Universitat Autònoma de Barcelona

### **Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental**

### **Facultad de Ciencias Químicas**

Por aceptarme en el programa de posgrado

### **Universidad Autónoma de Nuevo León**

### **CONACYT**

Por la beca de manutención 393186

### **PRODEP**

Por el apoyo del proyecto 103.5/14/10812

## **DEDICATORIA**

A mi familia y amigos por apoyarme en todo momento.

# RESUMEN

Rafael Roberto Segundo Coronado Castañeda

Fecha de graduación: Julio 2016

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título de estudio: **DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ISONIAZIDA EN MEDIO ACUOSO UTILIZANDO  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  BAJO RADIACIÓN VISIBLE**

Número de páginas: 108 Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental.

Área de estudio: Química Analítica Ambiental

## **Propósito y método de estudio:**

En el presente trabajo se sintetizó  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  por el método Pechini ( $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$ ) y se caracterizó morfológica y estructuralmente por análisis térmico (ATG-ATD), espectroscopia infrarroja (FTIR), espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis) con reflectancia difusa, difracción de rayos X (DRX), análisis textural y microscopía electrónica de barrido (SEM). Se evaluó la degradación y el grado de mineralización de isoniazida en medio acuoso mediante fotocatalisis heterogénea bajo radiación visible. Adicionalmente se evaluó la toxicidad del efluente tratado por el proceso fotocatalítico realizando pruebas de toxicidad en *Vibrio fischeri* y *Mycobacterium tuberculosis*.

## **Conclusiones y contribuciones:**

Por DRX se comprobó la obtención de la fase  $\beta$  del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; la  $E_g$  fue de 2.21 eV, lo que le confiere la capacidad de activarse con energía correspondiente a la región del espectro visible; mediante SEM, se logró observar una morfología de nanoesferas, acorde a lo reportado en literatura; del análisis textural se calculó el área superficial con un valor de  $33.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Estas características son similares a las presentadas por el óxido comercial ( $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ ); sin embargo, el material comercial presenta mayor área superficial ( $66.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y morfología irregular.

La degradación de isoniazida ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) usando  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  como catalizador, fue mejor cuando la masa de catalizador se aumentó hasta  $1 \text{ g L}^{-1}$  observándose un efecto de apantallamiento con  $1.3 \text{ g L}^{-1}$ . En cuanto al pH inicial, se obtuvieron mejores resultados en los valores más altos (7 y 9); sin embargo, debido a que el pH natural de los efluentes en PTAR es de alrededor de pH 7, se seleccionó este valor. De este modo se establecieron como las mejores condiciones: pH 7 y  $1.0 \text{ g L}^{-1}$ . Además, la fotólisis y la adsorción muestran muy poca influencia en la reducción de la concentración.

Bajo estas condiciones usando  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  bajo radiación visible, se logró la degradación completa y 24% de mineralización a las 2 h de reacción. Se comparó la actividad fotocatalítica con  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  con el cual se alcanza también la degradación completa pero menor porcentaje de mineralización (18%) bajo las mismas condiciones de degradación. Adicionalmente, con  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  se detectó una mayor liberación de los iones nitrato y formiato; mayor reducción de toxicidad en *Vibrio fischeri* y menor inhibición de crecimiento en *Micobacterium tuberculosis*, lo que indica una mayor degradación de la molécula original hasta moléculas menos tóxicas en comparación con lo obtenido con  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ . El porcentaje de degradación y de mineralización es menor utilizando el efluente de la PTAR en comparación con agua desionizada; esto es debido a la presencia de materia orgánica y sales disueltas que inhiben el proceso fotocatalítico.

En este trabajo,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  mostraron una buena actividad fotocatalítica en la degradación de la isoniazida; como un tratamiento prometedor para eliminar CE en medio acuoso.

**Firma de Directora de tesis:** \_\_\_\_\_

# Tabla de contenido

<b>Capítulo 1</b> .....	<b>16</b>
<b>1.1 Introducción</b> .....	<b>16</b>
<b>1.2 Marco Teórico</b> .....	<b>20</b>
1.2.1 Procesos avanzados de oxidación.....	20
1.2.2 Fotocatálisis heterogénea .....	21
1.2.3 Óxido de bismuto (III) ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ).....	24
1.2.4 Método de síntesis Pechini .....	26
<b>1.3 Antecedentes</b> .....	<b>28</b>
<b>1.4 Justificación</b> .....	<b>33</b>
<b>1.5 Hipótesis</b> .....	<b>34</b>
<b>1.6 Objetivo general</b> .....	<b>34</b>
<b>1.7 Objetivos específicos</b> .....	<b>34</b>
<b>2.1 Materiales y métodos</b> .....	<b>35</b>
2.1.1 Síntesis de catalizadores.....	37
<b>2.2 Caracterización de catalizadores</b> .....	<b>38</b>
2.2.1 Análisis Térmico (ATG-ATD).....	38
2.2.2 Espectroscopia Infrarroja (FTIR) .....	39
2.2.3 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis) con reflectancia difusa.....	40
2.2.4 Difracción de rayos X (DRX) .....	42
2.2.5 Análisis textural .....	43
2.2.6 Microscopía electrónica de barrido .....	44
<b>2.3 Pruebas fotocatalíticas</b> .....	<b>45</b>
2.3.1 Método analítico para seguimiento de isoniazida.....	48
<b>2.4 Evaluación del efecto de la matriz</b> .....	<b>49</b>
2.4.1 Evaluación de toxicidad .....	51
<b>2.5 Evaluación de disminución de toxicidad con <i>M. tuberculosis</i></b> .....	<b>52</b>

2.6 Disposición de los residuos generados.....	54
<b>Capítulo 3.....</b>	<b>55</b>
<b>Resultados y discusión .....</b>	<b>55</b>
3.1 Caracterización de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sintetizado y comercial.....	55
3.1.1 Análisis térmico (ATD-ATG).....	55
3.1.2 Difracción de rayos X en polvos (DRX).....	57
3.1.3 Espectroscopia infrarroja (FTIR) .....	59
3.1.4 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis) .....	61
3.1.5 Análisis textural .....	63
3.1.6 Espectroscopia electrónica de barrido .....	65
3.2 Degradación de isoniazida.....	68
3.2.1 Método analítico para la determinación de isoniazida .....	68
3.2.2 Pruebas fotocatalíticas.....	71
3.2.3 Evaluación de subproductos de reacción fotocatalítica .....	78
3.3 Evaluación del efecto de la matriz y reducción de la toxicidad.....	80
<b>Capítulo 4.....</b>	<b>88</b>
<b>Conclusiones y recomendaciones .....</b>	<b>88</b>
Recomendaciones.....	89
<b>Anexo A.....</b>	<b>90</b>
<b>Anexo B.....</b>	<b>93</b>
<b>Anexo C.....</b>	<b>97</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>102</b>

## Lista de figuras

Figura 1.1. Estructura química de la isoniazida y sus valores de pKa.....	19
Figura 1.2. Mecanismo general del proceso de fotocatalisis heterogénea [26].	22
Figura 2.1. Reactor tipo batch para efectuar los ensayos de degradación bajo luz visible. ....	47
Figura 3.1. Termograma del precursor sintetizado en la relación molar ácido tartárico:etilenglicol 1:1.....	56
Figura 3.2. Termograma del precursor sintetizado en la relación molar ácido tartárico:etilenglicol 2:1.....	57
Figura 3.3. Patrones de difracción de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$ en relación molar tartárico:etilenglicol 1:1 (a) y 2:1 (b) y difractograma de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ (c).....	58
Figura 3.5. Grafica de la función Kubelka Munk vs energía para los catalizadores $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ (a) y $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$ (b).....	62
Figura 3.6. Isotherma de adsorción de nitrógeno de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$ . ....	64
Figura 3.7. Isotherma de adsorción de nitrógeno de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ . ....	64
Figura 3.8. Micrografías de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$ a magnificaciones de 10,000x y 50,000x. ....	65
Figura 3.9. Micrografías de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ a magnificaciones de 10,000x y 50,000x. ....	66
Figura 3.11 Espectro de absorción de un estándar de isoniazida ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ )....	68
Figura 3.12. Pico cromatográfico de isoniazida ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ).....	69
Figura 3.13. Curva de calibración de isoniazida.....	70
Figura 3.14. Degradación fotocatalítica de isoniazida, a diferentes valores de pH (5, 7 y 9) y variando la masa de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . a) $0.4 \text{ g L}^{-1}$ , b) $0.7 \text{ g L}^{-1}$ y c) $1.0 \text{ g L}^{-1}$ ..	72
Figura 3.15. Evaluación de la reproducibilidad de la degradación fotocatalítica de isoniazida a pH 7 y $0.7 \text{ g L}^{-1}$ de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ bajo radiación visible. $n = 3$ .....	73
Figura 3.16. Efecto de la masa del catalizador en la degradación fotocatalítica de isoniazida.....	74
Figura 3.17. Degradación fotocatalítica de isoniazida comparando $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ .....	75

<b>Figura 3.18.- Patrones de difracción de los catalizadores utilizados antes y después del tratamiento fotocatalítico. ....</b>	<b>76</b>
<b>Figura 3.19.- Coloración de las reacciones a las condiciones finales de degradación de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P (a) y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (b).....</b>	<b>77</b>
<b>Figura 3.20.- Reutilización del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P en la degradación de isoniazida. ....</b>	<b>78</b>
<b>Figura 3.21. Seguimiento de la formación de ácidos carboxílicos y iones inorgánicos con a) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P y b) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C.....</b>	<b>79</b>
<b>Figura 3.22.- Porcentaje de inhibición de <i>V. fischeri</i> ocasionado por isoniazida antes y después de 2 h de tratamiento fotocatalítico con Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C. ....</b>	<b>83</b>
<b>Figura 3.23.- Espectros de absorción a diferentes tiempos del tratamiento fotocatalítico de isoniazida disuelta en un efluente de PTAR como matriz usando A) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P y B) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C. ....</b>	<b>84</b>
<b>Figura 3.24.- Bioensayo de <i>M. tuberculosis</i> con la técnica de alamar azul en presencia de isoniazida tratada fotocatalíticamente con Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C y los controles correspondientes.....</b>	<b>87</b>
<b>Figura A1. Estructura química del ciprofloxacino y sus valores de pKa.....</b>	<b>90</b>
<b>Figura A2. Degradación de ciprofloxacino con a) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P y b) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C en diferentes valores de pH. ....</b>	<b>92</b>
<b>Figura A3. Degradación de ciprofloxacino con Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C y prueba de adsorción y fotólisis a pH 5. ....</b>	<b>92</b>
<b>Figura B1.- Espectros de masas de los subproductos de la degradación de isoniazida a los (a) 0, (b) 10, (c) 20 y (d) 90 min.....</b>	<b>95</b>
<b>Figura B2.- Evolución de los intermediarios de degradación de isoniazida detectados por espectrometría de masas al utilizar a) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P y b) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C. ....</b>	<b>96</b>
<b>Figura C1.- Degradación de isoniazida utilizando Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P (1 g L<sup>-1</sup>, pH 7) y efecto inhibitorio al utilizar ácido fórmico y terbutanol (12mM) como secuestrantes..</b>	<b>98</b>
<b>Figura C2.- Degradación de isoniazida utilizando Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (1 g L<sup>-1</sup>, pH 7) y efecto inhibitorio al utilizar ácido fórmico y terbutanol (12mM) como secuestrantes..</b>	<b>98</b>
<b>Figura C3.- Espectro de emisión de la lámpara utilizada en la degradación de isoniazida, medido con un detector de carga acoplada.....</b>	<b>100</b>
<b>Figura C4.- Reactor con chaqueta de filtración de radiación UV.....</b>	<b>100</b>

<b>Figura C5.- Comparaciones en la degradación fotocatalítica de isoniazida utilizando diferentes fases cristalinas de <math>\text{Bi}_2\text{O}_3</math> obtenidos por método Pechini como catalizadores.</b> .....	<b>101</b>
--	------------

## Lista de tablas

<b>Tabla 1.1. Clasificación de algunos productos farmacéuticos detectados en PTAR</b> .....	<b>17</b>
<b>Tabla 2.1. Lista de reactivos utilizados en el presente trabajo.</b> .....	<b>36</b>
<b>Tabla 3.1. Valores de <math>E_g</math> y la longitud de onda para la activación de <math>\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}</math> y <math>\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}</math>.</b> .....	<b>62</b>
<b>Tabla 3.2. Parámetros texturales obtenidos para <math>\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}</math> y <math>\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}</math>.</b> .....	<b>64</b>
<b>Tabla 3.3. Porcentajes de los elementos de los catalizadores analizados por SEM.</b> .....	<b>67</b>
<b>Tabla 3.4. Parámetros de calidad de la curva de calibración.</b> .....	<b>70</b>
<b>Tabla 3.5.- % de degradación y mineralización y constante de velocidad del diseño experimental utilizando <math>\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}</math>.</b> .....	<b>75</b>
<b>Tabla 3.6. Parámetros obtenidos del efluente de una planta de tratamiento de la zona metropolitana de Monterrey.</b> .....	<b>81</b>
<b>Tabla 3.7.- Porcentaje de mineralización después del tratamiento fotocatalítico de isoniazida en agua desionizada y del efluente de una PTAR como matrices.</b> .....	<b>82</b>

## Lista de abreviaturas

<b>°C</b>	Grados Celsius
<b><math>\alpha</math></b>	Coeficiente de absorción
<b><math>\lambda</math></b>	Longitud de onda
<b><math>\mu\text{L}</math></b>	Microlitro
<b><math>\mu\text{M}</math></b>	Micromol
<b><math>\mu\text{W}</math></b>	Micro watt
<b>Å</b>	Armstrong
<b>ATD</b>	Análisis termodiferencial
<b>ATG</b>	Análisis termogravimétrico
<b>AV7</b>	Ácido violeta 7
<b>BaSO<sub>4</sub></b>	Sulfato de bario
<b>BC</b>	Banda de conducción
<b>BET</b>	Brunauer–Emmett-Teller
<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Óxido de bismuto (III)
<b>BV</b>	Banda de valencia
<b>Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub></b>	Tungstato de bismuto
<b>BiVO<sub>4</sub></b>	Vanadato de bismuto
<b>C</b>	Carbono
<b>CA</b>	Agente acomplejante
<b>CdS</b>	Sulfuro de cadmio
<b>CE</b>	Contaminante emergente
<b>CELAES</b>	Centro de laboratorios especializados
<b>CeO<sub>2</sub></b>	Óxido de cerio
<b>cm</b>	Centímetros
<b>COT</b>	Carbono orgánico total
<b>Cpx</b>	Ciprofloxacino
<b>Cr<sup>+3</sup></b>	Ion cromo III
<b>DBO<sub>5</sub></b>	Demanda biológica de oxígeno
<b>DQO</b>	Demanda química de oxígeno

<b>DRX</b>	Difracción de rayos X
<b>E<sup>0</sup></b>	Potencial estándar redox
<b>e<sup>-</sup></b>	Electrón
<b>e.g.</b>	Exempli gratia
<b>EDS</b>	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X
<b>EDTA</b>	Ácido etilendiaminotetraacético
<b>Eg</b>	Energía de banda prohibida
<b>EG</b>	Etilenglicol
<b>ENH</b>	Electrodo normal de hidrógeno
<b>eV</b>	Electrón volt
<b>Fe<sup>+3</sup></b>	Ion hierro III
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Óxido de hierro (III)
<b>FTIR</b>	Infrarrojo con transformada de Fourier
<b>g</b>	Gramos
<b>h<sup>+</sup></b>	Hueco fotogenerado
<b>HO<sup>·</sup></b>	Radical hidroxilo
<b>HO<sub>2</sub><sup>·</sup></b>	Radical hidroperóxido
<b>HPLC</b>	Cromatógrafo de líquidos de alta resolución
<b>hν</b>	Energía
<b>IUPAC</b>	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
<b>keV</b>	Kilo electrón volt
<b>L</b>	Litro
<b>LAFEAM</b>	Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental
<b>LOD</b>	Límite de detección
<b>LOQ</b>	Límite de cuantificación
<b>m<sup>2</sup></b>	Metro cuadrado
<b>mA</b>	Miliampere
<b>mg</b>	Miligramos
<b>mL</b>	Mililitros
<b>mm</b>	Milímetro
<b>N</b>	Nitrógeno
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	Carbonato de sodio
<b>NaHCO<sub>3</sub></b>	Bicarbonato de sodio

<b>ng</b>	Nanogramo
<b>nm</b>	Nanómetros
<b>O<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	Radical anión superóxido
<b>P</b>	Contaminante
<b>PAO</b>	Procesos avanzados de oxidación
<b>pcz</b>	Punto de carga zero
<b>PTAR</b>	Planta de tratamiento de aguas residuales
<b>RO<sup>·</sup></b>	Radical alcoxilo
<b>RSD</b>	Desviación estándar relativa
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de titanio
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>UVA</b>	Radiación en la región ultravioleta A
<b>UVC</b>	Radiación en la región ultravioleta C
<b>V</b>	Volt
<b>W</b>	Watt
<b>ZnO</b>	Óxido de Zinc

# Capítulo 1

## 1.1 Introducción

Desde hace aproximadamente 20 años, algunos estudios han reportado la presencia de diversos compuestos en aguas residuales y ecosistemas acuáticos, los cuales han sido denominados “contaminantes emergentes” (CE). Los CE son compuestos sin regulación ambiental vigente y de los cuales no se tiene suficiente conocimiento de su impacto a mediano y largo plazo en la salud humana, el ambiente y los ecosistemas acuáticos [1]. Algunos ejemplos de éstos, son los productos farmacéuticos, productos de cuidado personal como los cosméticos y agentes plastificantes [2, 3]. Los CE pueden clasificarse en dos grupos de contaminantes emergentes, los primeros son químicos recientemente manufacturados (e.g. productos farmacéuticos); mientras que los segundos son aquellos que han estado presentes por varias décadas en el ambiente. Sin embargo, no existían métodos analíticos capaces de detectarlos hasta en años recientes (e.g. compuestos aromáticos halogenados). El problema de contaminación por CE se magnifica debido a la presencia de mezclas complejas, como los efluentes industriales, efluentes hospitalarios, etc. [1].

En años recientes la detección y los efectos tóxicos potenciales de los productos farmacéuticos los colocan como uno de los problemas más grandes y una de las áreas emergentes en el campo de las ciencias ambientales debido a su elevado consumo y desarrollo industrial [4-6]. Algunos de los productos farmacéuticos encontrados en influentes y efluentes de plantas tratadoras de agua residual (PTAR) se muestran en la Tabla 1.1.

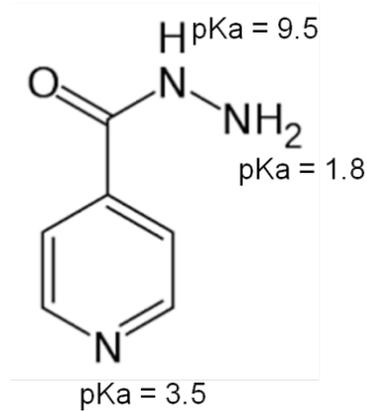
**Tabla 1.1.** Clasificación de algunos productos farmacéuticos detectados en PTAR [4, 6].

<b>Antibióticos</b>	Ciprofloxacino, ofloxacino, amoxicilina, doxiciclina, eritromicina, roxitromicina.
<b>Antiepilépticos</b>	Carbamazepina, 4-aminoantipirina.
<b>Analgésicos y antiinflamatorios</b>	Ibuprofeno, diclofenaco, naproxeno, acetaminofen, paracetamol, ketorolaco.
<b>Reguladores de lípidos</b>	Bezafibrato, lovastatina, pravastatina.
<b>Beta bloqueadores</b>	Atenolol, acebutolol, propanolol, metropolol.
<b>Diuréticos</b>	Furosemida, manitol, hidroclorotiazida.
<b>Cosméticos</b>	Tonalida, galoxida.
<b>Psico-estimulantes</b>	Cafeína.
<b>Hormonas</b>	Progesterona.

El grado de remoción de los productos farmacéuticos en PTAR puede variar y es potencialmente afectado por factores tales como: la naturaleza del fármaco, el proceso utilizado, el tiempo vida media del principio activo, las características del influente y las condiciones ambientales (temperatura, intensidad de la luz, etc.) [7]. Entre los compuestos farmacéuticos más importantes y de mayor

consumo se encuentran los antibióticos, los cuales ocupan el 2° lugar de consumo en el estado de Nuevo León y en México, sólo por debajo de los antiinflamatorios [8]; tienen gran impacto ambiental ya que son persistentes debido a su estructura estable, son bioacumulativos y pueden causar que algunos microorganismos desarrollen resistencia [9].

El compuesto isoniazida (ácido isonicotínico, hidrazida o hidrazida) es aún considerado el principal fármaco para la terapia de la tuberculosis, uno de los principales problemas de salud pública en el mundo, particularmente en países en desarrollo como México. Actualmente hay 8 millones de nuevos pacientes cada año recibiendo tratamiento médico con isoniazida que es el tratamiento más seguro y con mejor relación costo-efectividad para tratar tuberculosis [10, 11]. Este compuesto se presenta en cristales blancos o transparentes o como polvo cristalino, sin olor; es muy poco afectado a la exposición a la luz o al aire, su punto de ebullición se encuentra entre 170 y 173°C y sus valores de  $pK_a$  son de 1.8, 3.5 y 9.5 (Figura 1.1). La solubilidad de la isoniazida es de 1 g en aproximadamente 8 y 50 mL de agua y alcohol, respectivamente, también es ligeramente soluble en cloroformo y éter [12].



**Figura 1.1.** Estructura química de la isoniazida y sus valores de pKa.

El desarrollo de la resistencia es un proceso evolutivo normal de los microorganismos, que se ha acelerado a partir de los años 70 debido a la presión selectiva ejercida por el amplio uso de los fármacos antibacterianos. El uso inadecuado de los antimicrobianos es uno de los factores determinantes para la resistencia, a ello contribuyen el uso excesivo, insuficiente e inapropiado de los mismos, por esto, la cantidad de microorganismos que han desarrollado resistencia a diferentes antibacterianos está en incremento y pueden contraerse en hospitales, en la comunidad o incluso de los alimentos de origen animal [13, 14]. En el caso de cepas de *M. tuberculosis*, se ha observado que se vuelven resistentes a isoniazida, incluso cuando se administran altas concentraciones [15].

La permanencia de trazas de este u otros antibióticos en aguas residuales es una preocupación de salud pública, ya que pueden llegar hasta reservorios de

agua potable, además que existe poca información sobre los efectos crónicos potenciales a la salud asociados con la ingesta a largo plazo de la mezcla de este tipo de compuestos [16].

Se ha demostrado que las tecnologías para tratamiento de aguas residuales existentes son insuficientes para la remoción de contaminantes emergentes y en especial los antibióticos, ya que se basan principalmente en procesos microbiológicos y no están diseñadas para remover esta clase de contaminantes [17].

Lo anterior muestra claramente la necesidad de desarrollar tecnologías efectivas que puedan tratar de manera más eficiente estos compuestos [18]. Como una alternativa de tratamiento efectivo, los procesos avanzados de oxidación (PAO) han sido considerados apropiados para degradar contaminantes recalcitrantes y de baja biodegradabilidad como los antibióticos [19, 20].

## **1.2 Marco Teórico**

### **1.2.1 Procesos avanzados de oxidación**

Los PAO se caracterizan por la presencia de especies reactivas de oxígeno fuertemente oxidantes, que pueden degradar efectivamente los contaminantes a moléculas más simples y no tóxicas (como ácidos orgánicos y compuestos

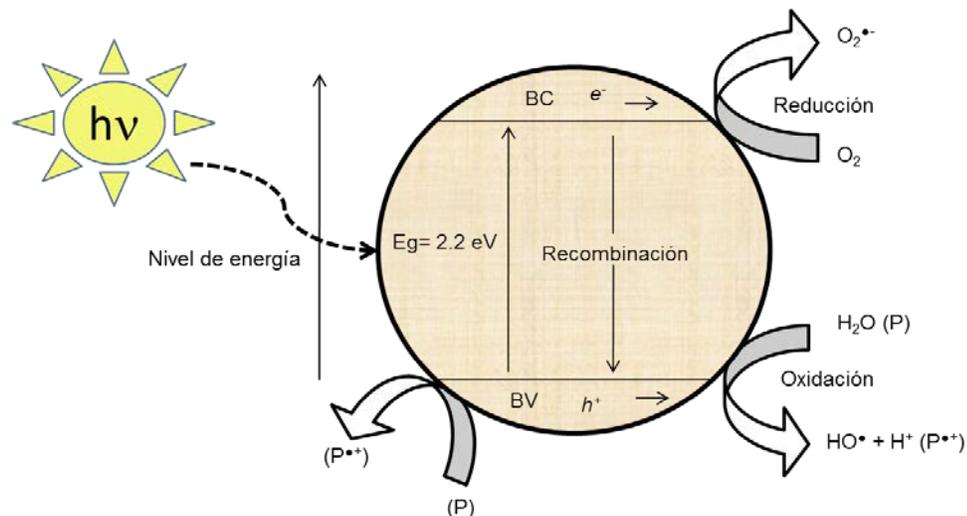
alifáticos de cadena corta) y algunos, incluso logrando la mineralización completa hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Estas especies oxidantes son moléculas o átomos que consisten en uno o más electrones no apareados como el radical hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ), el radical anión superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), radical hidroperóxido ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) o radical alcóxido ( $\text{RO}^\bullet$ ), siendo el primero el de mayor importancia. Las principales ventajas del radical hidroxilo son su alto potencial de oxidación ( $E^\circ = 2.8 \text{ V vs ENH}$ ) y su naturaleza no selectiva, lo que le permite reaccionar con un amplio rango de contaminantes sin necesidad de aditivos en el medio de la reacción [21].

Entre los PAO aplicados para el tratamiento de contaminantes en medio acuoso se incluyen: fotólisis y fotocátalisis, ozonización, Fenton y foto-Fenton, sonólisis, oxidación electroquímica, entre otros.

### 1.2.2 Fotocátalisis heterogénea

Uno de los PAO aplicados con éxito en la degradación de CE es la fotocátalisis heterogénea, debido a que puede mineralizar por completo algunas moléculas, disminuyendo así la toxicidad de los productos finales; reduce costos de operación al utilizar radiación de baja energía (como luz visible y solar) y el catalizador puede ser reutilizado en tratamientos posteriores [21-23]. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define la fotocátalisis como “un cambio en la velocidad de una reacción química o su activación, bajo la acción de radiación infrarroja, visible o ultravioleta en la presencia de un fotocatalizador” [24]. El proceso fotocatalítico consiste básicamente en la

absorción de un fotón con suficiente energía, ya sea igual o mayor que la banda de energía prohibida ( $E_g$ ) del fotocatalizador, cuando esto sucede, un electrón es promovido de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) del fotocatalizador, generando un “foto-hueco” ( $h^+$ ) en la banda de valencia y un electrón en la banda de conducción ( $e^-$ ). El par electrón-hueco fotogenerado o portadores de carga pueden migrar a la superficie del fotocatalizador, donde ocurrirán las reacciones respectivas de óxido-reducción con el contaminante adsorbido (P) hasta su mineralización. Las reacciones que se llevan a cabo durante el proceso de fotocátalisis heterogénea de contaminantes en medio acuoso se muestran en la Figura 1.2 [25].



**Figura 1.2.** Mecanismo general del proceso de fotocátalisis heterogénea [26].

Idealmente un fotocatalizador es un semiconductor que debe ser biológica y químicamente inerte, fotoactivo, fotoestable, de bajo costo, no tóxico y que se active con luz visible o ultravioleta cercano. Sin embargo, a pesar de la

existencia de varios fotocatalizadores como el ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdS, CeO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>, ninguno cumple con todas las características mencionadas. Uno de los catalizadores más utilizados en fotocatálisis heterogénea es TiO<sub>2</sub>, el cual se ha empleado ampliamente para degradar moléculas orgánicas como los compuestos farmacéuticos [22, 27-29]; sin embargo, entre las principales desventajas del uso de TiO<sub>2</sub>, es que se activa principalmente mediante irradiación UV, que corresponde sólo al 3-4% del espectro solar; mientras que la luz visible o blanca se encuentra en un 43-44%, es por esto que en años recientes se ha buscado la aplicación de estas tecnologías utilizando energía correspondiente a la luz visible, lo cual lograría las siguientes ventajas: reducir los costos de operación al utilizar lámparas de luz visible; aumentar la actividad fotocatalítica al aire libre al aprovechar mejor la radiación solar como fuente de energía ya que la luz solar comprende un 43% de luz visible, hacer uso de tecnologías limpias al ser la energía solar un recurso inagotable, y habilitar la extensión de las aplicaciones en espacios cerrados [30-32]. Para lograr lo anterior, existen 2 estrategias principales que se describen a continuación:

La primer estrategia es la modificación del TiO<sub>2</sub> mediante: i) el dopaje con otros semiconductores (CdS, ZnO, etc.), con metales y no metales (Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, N, C, etc.); ii) sensibilización con colorantes, complejos metálicos, etc.; e incluso mediante iii) la combinación de las fases del TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, los métodos usados para la modificación no siempre se controlan completamente y la baja estabilidad en algunas síntesis o de algunos dopantes durante la reacción, limita las aplicaciones [33]. La segunda estrategia es el uso de otros

semiconductores que absorban en el rango de la luz visible. En este sentido, los óxidos basados en bismuto se pueden considerar buenos candidatos como fotocatalizadores, ya que la mayoría de ellos tienen una banda de energía prohibida corta ( $E_g$  entre 2.44 y 2.85 eV), que les permite activarse en el rango de la luz visible; son química y térmicamente estables y no son tóxicos. Algunos ejemplos de óxidos de bismuto que han sido estudiados en la degradación fotocatalítica de contaminantes son  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiVO}_4$  y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  [34, 35].

### 1.2.3 Óxido de bismuto (III) ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )

El óxido de bismuto III ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) ha atraído gran interés debido a sus aplicaciones en cerámica, celdas de combustibles de óxidos sólidos, sensores de gas, superconductores y catalizadores; además ha probado ser un buen fotocatalizador en la descomposición de contaminantes en medio acuoso bajo radiación UV y visible [36].

El buen rendimiento fotocatalítico tanto del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  como de otros semiconductores basados en óxidos de bismuto (i.e.  $\text{BiVO}_4$  o  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) se atribuye a la polarizabilidad intrínseca inducida por los pares de electrones solitarios del  $\text{Bi}^{3+} 6s^2$ , favoreciendo la separación de los pares electrón-hueco fotogenerados y la transferencia de estos acarreadores de carga [37], ya que a diferencia de los óxidos de metales de transición, los iones  $\text{Bi}^{3+}$  muestran una configuración electrónica formal  $ns^2np^0$  que es responsable de su actividad estereoquímica. Adicionalmente, el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tiene una banda de valencia de 2.4 a

2.9 (V vs ENH) comparable a la de  $\text{TiO}_2$  (+2.6 (V vs ENH), lo cual facilita la oxidación del agua para la formación de los radicales hidroxilo [38, 39].

El  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es un semiconductor tipo p de banda de transición directa que se ha sintetizado mediante procesos sol-gel, métodos sonoquímicos, electrodeposición, por precipitación, por microondas y método hidrotermal, obteniendo diferentes morfologías como nanoesferas, nanotubos, nanofibras y películas [40-43].

El  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tiene 5 formas polimórficas denominadas como  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (monoclínica),  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (tetragonal),  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (cúbica centrada en el cuerpo),  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (cúbica) y  $\omega$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (triclínica) [37, 44]. Cabe mencionar que en la síntesis y aplicación de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  como fotocatalizador, varios reportes se centran en las 2 estructuras más importantes ( $\alpha$  y  $\beta$ ), siendo la estructura monoclínica  $\alpha$  la más estable y la forma tetragonal  $\beta$  la de mayor actividad fotocatalítica. Aunque no es tan común, se han encontrado túneles en  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  que pueden proveer canales para la transferencia de los electrones y huecos fotogenerados para prevenir su excesiva recombinación, lo cual puede habilitar más acarreadores libres para participar en el proceso de fotodescomposición, mejorando la actividad fotocatalítica. La estructura  $\beta$  del material se obtiene comúnmente por calcinación a aproximadamente  $350^\circ\text{C}$  con una rampa de calentamiento lenta (e.g.  $2^\circ\text{C min}^{-1}$ ) [45-50]. Debido a que la fase beta representa un estado metaestable, la preparación de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tetragonal puro es complicada,

especialmente a nanoescala, por lo que se ha reportado la obtención de nanoesferas de  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  monodispersas [37, 39].

#### 1.2.4 Método de síntesis Pechini

Se han utilizado diversos métodos para la síntesis de semiconductores fotocatalíticos, entre los que se encuentran el proceso sol-gel y el método Pechini, con los que se pueden regular parámetros como la naturaleza de los precursores, pH, temperatura y reactivos, además de que permite obtener sólidos homogéneos a bajas temperaturas.

La principal ventaja del método Pechini es que los reactivos se mezclan a nivel molecular, lo cual incrementa la velocidad de reacción, disminuye la temperatura de síntesis y aumenta la formación de partículas policristalinas con propiedades especiales [26].

Este procedimiento fue desarrollado por Maggio P. Pechini en 1967, y es considerado una variación del método sol-gel para la preparación de un precursor resino-polimérico, en el cual se prepara una mezcla de cationes con un agente quelante (e.g. ácido cítrico, EDTA, ácido tartárico) para la formación de un complejo, después, se agrega etilenglicol para lograr la esterificación con el quelato y formar una resina polimérica. El objetivo de la red polimérica orgánica por esterificación es reducir cualquier segregación de los cationes. Finalmente este polímero se condensa al aplicar temperaturas de 100 a 300°C [51, 52].

Cuando se ha comparado con otros métodos, el método Pechini ha demostrado tener mayor homogeneidad, lo cual es debido al poliéster formado al agregar etilenglicol a la mezcla del metal quelado por el ácido tartárico, a lo cual se debe la alta estabilidad, además de tener menor toxicidad y costo [53, 54].

En el método Pechini, se ha determinado que las relaciones molares entre los cationes metálicos [METAL], el agente acomplejante [CA] y etilenglicol [EG] juegan un papel importante en las características del material resultante. De esta manera, dos relaciones molares:  $[CA]/[METAL]= C_M$  y  $[CA]/[EG]= C_E$  pueden definirse, donde  $C_M$  describe el grado del proceso de quelación del metal en el producto orgánico y  $C_E$  describe el grado de esterificación entre el agente quelante y etilenglicol. Las soluciones con bajas relaciones  $C_M$  ( $C_M < 1$ ), pueden presentar precipitación de las sales metálicas en la solución y no habría uniformidad en la quelación, esto es debido a que las moléculas orgánicas son insuficientes para quelar los cationes metálicos. Por otro lado, relativamente altas relaciones  $C_M$ , facilita la disolución de los iones metálicos, pero la cantidad de orgánicos a remover será excesiva. Esto crea una red poliéster rígida que reduce cualquier segregación de metales durante el proceso de descomposición del polímero cuando se aplica calor. La relación  $C_E$  por su parte, afecta la morfología en el polvo cerámico, encontrando que radios equimolares pueden producir resinas más porosas, aunque  $C_E= 2$  ha demostrado mejores resultados en la morfología, actividad fotocatalítica y en la disminución de residuo orgánico [51].

## 1.3 Antecedentes

El uso de óxidos de bismuto en el tratamiento fotocatalítico de contaminantes ha despertado gran interés en años recientes. Charanpahari *et al.* (2014) fotodegradaron algunos colorantes aniónicos ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) bajo luz visible en medio acuoso con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) y compararon el porcentaje de degradación con  $\text{TiO}_2$  P25, encontrando que la degradación fue mucho mayor con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (87%) que con  $\text{TiO}_2$  P25 (17%) para ácido violeta 7 (AV7); y un 99% y 4% para cada catalizador respectivamente, en la degradación de carmín índigo en 15 min de radiación. También estudiaron la factibilidad de reusar el catalizador evaluándolo en la degradación de AV7, encontrando una disminución de la actividad con cada ciclo (C1 = 80%, C2 = 63%, C3 = 52%), que puede deberse a la presencia de intermediarios del colorante adsorbidos en la superficie del catalizador, lo cual puede revertirse por activación térmica del catalizador y de esta manera incrementar la actividad fotocatalítica (80% de degradación en el primer tratamiento después de calcinar  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  reciclado a  $300^\circ\text{C}$ ) [55].

Otro estudio con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) en la degradación del colorante rodamina B bajo luz visible ( $>420 \text{ nm}$ ) fue el realizado por Wang *et al.* (2013). Los autores reportan una mejor actividad fotocatalítica utilizando  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ( $E_g = 2.39 \text{ eV}$  y morfología de flor) con más del 95% de degradación en 240 min que con  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ( $E_g = 2.85 \text{ eV}$  y morfología de coral) obteniendo 65% de degradación y el 25% con la forma comercial de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [45].

En otro estudio, se sintetizaron 3 diferentes fases de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , presentando valores de  $E_g$  de 2.80, 2.48 y 3.01 eV para  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  y  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  respectivamente. Los autores observaron el siguiente comportamiento en la eficiencia fotocatalítica bajo radiación visible:  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  en la degradación de naranja de metilo y 4-clorofenol después de 90 min de reacción (masa de catalizador =  $0.1 \text{ g L}^{-1}$ ). Adicionalmente, se comparó la actividad de  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  con N-TiO<sub>2</sub> P25, observando 90 y 10% de degradación respectivamente para la degradación de naranja de metilo; y 80 y 20% para la degradación de 4-clorofenol bajo luz visible [56].

Por otra parte, aunque en la mayoría de los reportes de degradación utilizando TiO<sub>2</sub> sugieren que el mecanismo procede principalmente por la hidroxilación del contaminante debido a la formación del radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) como la especie reactiva más dominante. Sin embargo, en un estudio utilizando un sistema fotocatalítico inducido por luz visible utilizando  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  no se identificaron compuestos hidroxilados. Esta observación puede ser adscrita al bajo potencial estándar redox de  $\text{Bi}^{5+}/\text{Bi}^{3+}$  ( $E^0 = 1.59 \text{ V}$  a pH 0) comparado con el potencial estándar redox de  $\bullet\text{OH}/\text{OH}^-$  ( $E^0 = 1.99 \text{ V}$  a pH 0). Por lo tanto, los huecos que fueron fotogenerados en la superficie del catalizador pueden no reaccionar con  $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$  para formar  $\bullet\text{OH}$ . Para evaluar el rol de las especies reactivas primarias se llevaron a cabo experimentos con reactivos que actúan como secuestradores, los cuales, para este estudio, fueron isopropanol para  $\bullet\text{OH}$ , oxalato de sodio para  $h^+$ , 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxyl (TEMPOL) para  $\bullet\text{O}_2^-$ , y  $\text{N}_2$  para oxígeno disuelto. En este estudio sólo se observó un efecto

significativo en la inhibición del rendimiento fotocatalítico cuando se reprimen los  $h^+$ , lo cual confirma su importancia en el proceso de fotooxidación. En menor medida, la fotodegradación bajo luz visible disminuye después de agregar TEMPOL (4-hidroxi-2,2,6,6,-tetrametilpiperidin-1-oxil) o inyectar  $N_2$ , implicando que el  $O_2^{\bullet-}$  también participa en el sistema, mientras que la fotodegradación permaneció casi igual al agregar el secuestrador de radicales hidroxilo [37].

Como se puede apreciar, el estudio de  $\beta$ - $Bi_2O_3$  como fotocatalizador ha sido aplicado principalmente en la degradación de colorantes, logrando mayores porcentajes de degradación en comparación con  $TiO_2$  y en comparación con otras fases cristalinas de  $Bi_2O_3$  bajo radiación visible.

Aunque hay poco trabajos reportados donde se evalúa la actividad de  $\beta$ - $Bi_2O_3$  en la degradación de fármacos, en 2013, Xiao *et al.* degradaron acetaminofen bajo luz visible durante 180 min ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) y utilizando  $1 \text{ g L}^{-1}$  de catalizador observaron que el  $\beta$ - $Bi_2O_3$  degrada al fármaco en un 93.6%, 22.8% con N- $TiO_2$ , 59.3% con  $Bi_2O_3$  comercial y no se observa degradación con  $TiO_2$  Degussa P25 [37].

Respecto a la degradación de isoniazida, en el 2015 Guevara-Almaraz *et al.* degradaron una mezcla de isoniazida ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) y pirazinamida ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ), a pH 7 usando  $1 \text{ g L}^{-1}$  de  $TiO_2$  P25 bajo luz ultravioleta y después de 300 min de reacción se logró un porcentaje de degradación de 94% para isoniazida y 85% para pirazinamida, lograron también un 63% de mineralización de la mezcla de fármacos en el mismo tiempo de reacción. Los autores, analizaron además la

degradación individual de isoniazida para identificar los subproductos de reacción generados, observando en primer lugar la formación de isonicotinamida y ácido isonicotínico, que posteriormente se degradó a piridina, el siguiente paso fue la abertura del anillo de piridina para la formación de ácido acético, ácido fórmico y acetamida [10].

En la literatura, la mayoría de los tratamientos fotocatalíticos aplicados a compuestos farmacéuticos enfocan su evaluación en la reducción de concentración de contaminante y el grado de mineralización; sin embargo, pocos estudios determinan la toxicidad o biodegradabilidad de los productos de reacción.

En el 2013, Guo *et al.* evaluaron la actividad fotocatalítica de  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) monitoreando la descomposición del fármaco sulfametazina, en solución acuosa bajo radiación solar, logrando una degradación de aproximadamente 90% después de 150 min de radiación. También evaluaron la toxicidad residual de las muestras tratadas determinando el cambio en la actividad antibacteriana usando *Bacillus subtilis*; la solución inicial presentó una gran eficiencia bactericida mientras que el tratamiento mostró una disminución de la actividad antibacteriana conforme el tratamiento progresaba hasta 150 min cuando se mantuvo constante [57]. Uno de los estudios que evalúa la toxicidad fue el realizado por Larsson *et al.* utilizando *Vibrio fischeri* como organismo sensible. Los autores evaluaron la toxicidad de un efluente que contenía 21 fármacos diferentes con concentraciones mayores que  $1 \text{ mg L}^{-1}$  entre los cuales destacan ciprofloxacino ( $28\text{-}31 \text{ mg L}^{-1}$ ), losartán ( $2.4\text{-}2.5 \text{ mg L}^{-1}$ ), cetirizina ( $1.3\text{-}1.4 \text{ mg L}^{-1}$ ).

<sup>1</sup>), metoprolol (0.8-0.9 mg L<sup>-1</sup>), entre otros. Se determinó que el efluente inhibe la luminosidad de *Vibrio fischeri* en un 50% con un tiempo de exposición de 15 min, obteniendo una concentración efectiva media (EC<sub>50</sub>) de 3 mg L<sup>-1</sup> [58].

Vasconcelos *et al.* (2009) evaluaron la toxicidad y biodegradación de soluciones de ciprofloxacino (6 mg L<sup>-1</sup>) recolectando muestras de los 0 a 4 min de tratamiento con fotólisis utilizando una lámpara de mercurio, degradándose entre el 64 y 80% del antibiótico y explicaron que las estructuras de los subproductos de reacción son muy similares a la estructura de la molécula inicial. Usando la técnica de evaluación de toxicidad con *Vibrio fischeri*, se demostró que la toxicidad de los compuestos resultantes de la fotólisis es igual que la del ciprofloxacino inicial y se obtiene una mínima biodegradabilidad de los subproductos [59].

## 1.4 Justificación

En base al análisis de la literatura, se destaca la importancia de estudiar metodologías que permitan degradar efectivamente contaminantes emergentes y en especial los antibióticos. En este sentido, es de gran interés el estudio de los fármacos usados para el tratamiento de la tuberculosis como la isoniazida, los cuales presentan una elevada resistencia a la eliminación por procesos biológicos en plantas de tratamiento y a la mineralización con métodos convencionales.

La fotocatalisis heterogénea, se ha aplicado en la degradación de antibióticos como isoniazida, principalmente utilizando  $\text{TiO}_2$  bajo radiación UV con resultados prometedores; sin embargo, para reducir el costo operativo es importante realizar estudios con fotocatalizadores que puedan ser activados con luz visible, entre ellos se encuentra el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , el cual ha demostrado alta actividad fotocatalítica en la degradación de una serie de compuestos orgánicos. No obstante, el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ha sido poco estudiado en la degradación de fármacos.

## 1.5 Hipótesis

Utilizando el fotocatalizador  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sintetizado por método Pechini se logra la degradación completa y la reducción de la toxicidad de isoniazida en medio acuoso mediante fotocatalisis heterogénea bajo radiación visible.

## 1.6 Objetivo general

Evaluar la degradación y toxicidad de isoniazida en medio acuoso mediante fotocatalisis heterogénea bajo radiación visible utilizando  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sintetizado por método Pechini como fotocatalizador.

## 1.7 Objetivos específicos

1. Sintetizar  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  por método Pechini.
2. Caracterizar morfológica y estructuralmente el fotocatalizador sintetizado.
3. Establecer el efecto del pH (5, 7 y 9), y cantidad de catalizador (0.4, 0.7 y  $1.0 \text{ g L}^{-1}$ ) en la degradación de isoniazida, mediante un diseño experimental factorial  $3^2$ , evaluando la concentración por cromatografía de líquidos (HPLC) de fase reversa y el grado de mineralización por medición de abatimiento de carbono orgánico total (COT).
4. Comparar la actividad fotocatalítica del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sintetizado con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  comercial bajo las mejores condiciones de degradación encontradas.
5. Evaluar la toxicidad del efluente tratado por fotocatalisis heterogénea realizando pruebas de toxicidad en *Vibrio fisheri* y *Mycobacterium tuberculosis*.

# Capítulo 2

## 2.1 Materiales y métodos

El material y los equipos para la realización de este proyecto se encuentran ubicados en el Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental (LAFEAM), el Laboratorio de Materiales II y el Laboratorio de Caracterización de Materiales Avanzados dentro de las instalaciones de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas, así como en el Centro de Laboratorios Especializados (CELAES) de la misma Facultad de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Las pruebas que involucran el uso de la bacteria *M. tuberculosis* se realizaron en el Laboratorio de Microbiología ubicado en el Hospital Universitario. En la Tabla 2.1 se muestran los reactivos utilizados en el presente proyecto así como su marca y correspondiente grado de pureza.

**Tabla 2.1.** Lista de reactivos utilizados en el presente trabajo.

Reactivo	Marca	Pureza o concentración
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	98%
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	Aldrich	99.8%
Etilenglicol	Aldrich	>99%
Ácido tartárico	E. Merck	99.5%
$\text{HNO}_3$	J. T. Baker	69-70%
Agua	DEQ	Desionizada
Acetonitrilo	Tedia	99.9%
$\text{H}_3\text{PO}_4$	CTR	53%
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	Aldrich	>99%
NaOH	Macron	25% y 1%
Heptanosulfato de sodio	Sigma Aldrich	98%
Isoniazida	Fluka	>99%
Carbonato de sodio	Thermo Scientific	4.5 mM
Bicarbonato de sodio	Thermo Scientific	0.8 mM
Ácido metanosulfónico	Thermo Scientific	20 mM

## 2.1.1 Síntesis de catalizadores

Para la obtención de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  mediante el método Pechini, se utilizó  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  como precursor, ácido tartárico como agente quelante y etilenglicol como agente polimérico [60, 61]. En el presente trabajo, se disolvieron 6 g de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (previamente molido) en 160 mL de  $\text{HNO}_3$  al 5% en un matraz de 3 bocas de 500 mL con agitación moderada durante 30 min para obtener una solución acuosa transparente de  $\text{Bi}^{3+}$ . Por otra parte, se preparó una solución de ácido tartárico disuelto en 20 mL de agua destilada, la cual se añadió gota a gota a la solución de  $\text{Bi}^{3+}$  para llevar a cabo la quelación del metal en una relación molar 1:1. A esta mezcla se le agregó etilenglicol en una relación molar 2:1 o 1:1 (ácido tartárico:etilenglicol), la adición se realizó gota a gota para polimerizar el complejo previamente formado. La mezcla se agitó por un periodo de 24 h y posteriormente se ajustó a pH 0.5 con NaOH al 25% con un potenciómetro marca Orion Star, hasta formar un sol denso. Mediante un sistema de reflujo, el sol formado se calentó a  $80^\circ\text{C}$  durante 2 h y posteriormente a  $105^\circ\text{C}$  por 2 h para lograr la condensación y finalmente se mantuvo en agitación lenta durante 24 h.

Posteriormente se dejó reposar y se procedió a eliminar el solvente remanente utilizando un rotaevaporador IKA modelo RV10 con un baño de agua a  $90^\circ\text{C}$  para obtener el xerogel. El xerogel se dejó secar a  $95^\circ\text{C}$  por 2 h y posteriormente el sólido blanco obtenido se pulverizó y se calcinó en una mufla

tubular GSL-1100X con flujo continuo de aire para una combustión homogénea y completa.

La temperatura de calcinación se estableció a partir del análisis termogravimétrico, calcinando a 390°C por 3 h, con una rampa de calentamiento de 2°C min<sup>-1</sup>. El sólido obtenido (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) después del tratamiento térmico presentó un color amarillo característico de este compuesto, el cual se molió para su posterior caracterización y utilización en las pruebas fotocatalíticas.

## **2.2 Caracterización de catalizadores**

### **2.2.1 Análisis Térmico (ATG-ATD)**

Los xerogeles fueron caracterizados por análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATG-ATD). El ATD mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado. Por otra parte, el ATG registra continuamente la masa de una muestra en atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo.

Los termogramas obtenidos con estas técnicas, permiten determinar los eventos endotérmicos y exotérmicos que se están llevando a cabo durante la descomposición térmica y que están asociados a cambios físicos y químicos como evaporación del solvente, descomposición de compuestos orgánicos residuales o formación de fases cristalinas [62].

Los análisis (ATG-ATD) se llevaron a cabo en un equipo STA PT1600 TG-DSC/DTA con una velocidad de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  desde temperatura ambiente hasta  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  en atmósfera de aire y se utilizó alúmina como material de referencia.

## 2.2.2 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Por esta técnica, se analizaron los geles frescos sintetizados, el material tratado térmicamente y el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  comercial, con el fin de determinar grupos funcionales presentes.

En la espectroscopia de infrarrojo se registran las señales producidas por las moléculas, para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados rotacionales y vibracionales. Para que una molécula absorba la radiación infrarroja, debe tener un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación, de este modo, el campo eléctrico de la radiación puede interaccionar con la molécula y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos [62].

Este análisis se realizó en la región de infrarrojo medio (entre  $4000$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ ), ya que en esta región es posible observar señales causadas por la presencia de grupos funcionales residuales de la síntesis, determinar el grado de hidroxilación después del tratamiento térmico del sólido y la banda característica del enlace metal-oxígeno.

Las pastillas se prepararon con los polvos secos y bromuro de potasio grado reactivo previamente deshidratado ( $100^{\circ}\text{C}$  durante al menos 2 h) en una

proporción 1:200 muestra:KBr. La mezcla se colocó en un dado y se aplicó una presión de  $7 \text{ ton cm}^{-2}$  durante 5 min en una prensa Carver modelo Hidraulic Mode. Las pastillas se analizaron en un espectrofotómetro Shimadzu, modelo IRAffinity-1, registrando el promedio de 40 lecturas para cada muestra.

### **2.2.3 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis) con reflectancia difusa**

Mediante esta técnica se estudiaron los comportamientos del material calcinado y comercial cuando son sometidos a radiación de la región ultravioleta-visible (200-900 nm). En esta región del espectro electromagnético se presenta la transición del estado fundamental de la banda de valencia a la banda de conducción, lo que permite conocer la energía de la banda prohibida o  $E_g$  de los semiconductores [63].

Los sólidos se analizaron en un espectrofotómetro UV-Vis Nicolet, Evolution 300 PC de reflectancia difusa con esfera de integración Praying Mantis. Como material de referencia se utilizó un estándar de  $\text{BaSO}_4$  y los barridos se realizaron en un rango de 200 a 900 nm.

El fenómeno de reflectancia difusa es complejo, pero involucra los fotones dispersados por materiales no absorbentes, como los fotocatalizadores. Para este análisis se considera la teoría de la transferencia de la radiación llegando hasta la teoría de Kubelka-Munk, que utiliza un coeficiente de absorción efectivo ( $\alpha$ ) para describir las propiedades ópticas de una muestra en polvo [63].

El coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) contiene toda la información sobre las interacciones luz-materia y por lo tanto, la mecánica cuántica es determinada por la probabilidad de excitar un electrón desde el estado cuántico inicial hasta el final por la absorción de un fotón. Estos cálculos llevan a la Ecuación 2.1 simplificada para cualquier semiconductor:

$$h\nu < E_g, \alpha = 0 \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde  $h\nu$  es la energía aplicada y  $E_g$  es la energía de banda prohibida. Conforme la energía del fotón incrementa, se obtiene la Ecuación 2.2:

$$h\nu \geq E_g, \alpha(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Para el caso de materiales en polvo como en este análisis, la técnica adecuada es la medición de la reflectancia difusa ya que es una técnica que se ajusta a las propiedades ópticas de superficies irregulares o polvos. Debido al fenómeno de la dispersión de luz en esta técnica, la  $E_g$  del sólido sintetizado se calculó mediante la función Kubelka-Munk basada en la Ecuación 2.3.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Donde  $R$  es la reflectancia de la muestra medida experimentalmente y dividida entre la reflectancia del estándar, y  $F(R)$  es una función proporcional al coeficiente de absorción ( $\alpha$ ).

Una modificación de la función de Kubelka-Munk se puede obtener multiplicando  $F(R)$  por  $h\nu$  utilizando el coeficiente correspondiente ( $n$ ) asociado con la transición electrónica de la siguiente manera (Ecuación 2.4) [64]:

$$(F(R) * h\nu)^n \text{ Ecuación 2.4}$$

Para  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $n = 1/2$  porque presenta una banda de transición directa [37, 65-67].

En el gráfico obtenido, se extrapola una línea recta hacia el eje de la abscisa, donde el valor de energía obtenido corresponde a la  $E_g$  del material.

## 2.2.4 Difracción de rayos X (DRX)

En esta técnica, cuando un haz de rayos X incide contra la superficie de un cristal, difracta en un ángulo de  $2\theta$  y una porción del haz es dispersada por los electrones de los átomos ordenados en los cristales, originando patrones de difracción [62] permitiendo establecer la fase cristalina cuando se compara contra un patrón.

Los catalizadores estudiados se analizaron en un difractómetro Siemens D5000 utilizando radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). La intensidad fue registrada en el intervalo de  $2\theta$  de  $5$  a  $90^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.05^\circ$ . Posteriormente, los patrones de difracción obtenidos se compararon contra los patrones de la base de datos del equipo y los consultados en bibliografía.

Del patrón de difracción de rayos X se estimó el promedio de tamaño de cristalito utilizando la ecuación de Scherrer (Ecuación 2.5):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Donde  $D$  es el tamaño del cristalito,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  es el ancho a la mitad de la altura del pico de difracción del material y  $K$  es un coeficiente que para  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se ha reportado un valor de 1 [68-70].

### 2.2.5 Análisis textural

El área superficial y porosidad son parámetros importantes para las aplicaciones fotocatalíticas. Los métodos de adsorción de gas son los más comúnmente usados, los cuales son basados en la adsorción de un gas inerte, principalmente nitrógeno, en la superficie de un material sólido [71].

La adsorción del gas ocurre en la superficie externa del material y también en la superficie de los poros, lo que permite la determinación de la superficie específica. Para calcular el área superficial, se utilizó el método de Brunauer–Emmett-Teller (BET) que relaciona el peso del gas adsorbido a la presión relativa y el peso del adsorbato en la monocapa de superficie cubierta, además utiliza una constante de BET que está relacionada con la energía de adsorción en la primer capa adsorbida y su valor es un indicio de la magnitud de las interacciones adsorbente/adsorbato. Este método es el más usado y provee una evaluación más precisa a partir de los isotermas de adsorción de

multicapas de nitrógeno, medido en función de la presión relativa usando un analizador automatizado [72].

La formación de la monocapa de moléculas de gas en la superficie es usada para determinar el área de la superficie específica, mientras que el principio de la condensación capilar se puede aplicar para evaluar la presencia de poros, volumen del poro y la distribución del tamaño del poro con el método desarrollado por Barret, Joyner y Halenda en 1951 (BJH) el cual se basa en los radios calculados mediante la ecuación de Kelvin, y en el espesor de las capas adsorbidas en las paredes del poro, suponiendo que todos los poros están llenos con líquido cuando la presión relativa es cercana a la unidad [63].

El área superficial específica se determinó en los semiconductores calcinados a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno obtenidas en un equipo Quantachrome, Autosorb-1 utilizando el método BET.

## **2.2.6 Microscopía electrónica de barrido**

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es una técnica sin contacto donde un rayo de electrones, generalmente en la región de energía de 0.2-40 KeV, se enfoca en la superficie de la muestra para formar un punto de aproximadamente 0.4 a 5 nm el cual es escaneado formando una imagen 2D de la muestra. La imagen puede formarse por electrones secundarios, emitidos desde las bandas de valencia y conducción del material y cuya intensidad es proporcional a la topografía de la superficie. La diferencia de

contraste producida de los electrones emitidos a diferentes alturas (campo de penetración) produce una apariencia tridimensional de la imagen. Las imágenes también pueden ser formadas por electrones dispersados elásticamente y en este caso, la imagen contiene información acerca de la composición de la muestra ya que el contraste es debido a la interacción átomo-electrón y ésta es sensible a la masa atómica y a las líneas de emisión de cada elemento (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS). En microscopios modernos como el utilizado para este análisis (JEOL modelo JSM-6701F) se puede producir una imagen compuesta que contiene información topográfica y de composición química [63].

## 2.3 Pruebas fotocatalíticas

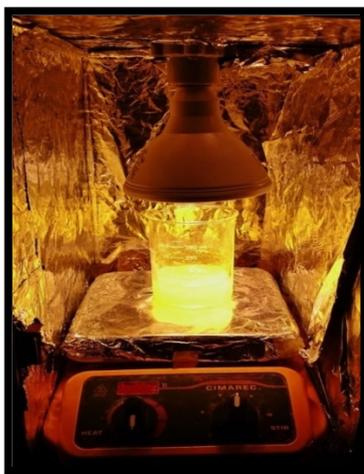
Se aplicó un diseño de experimentos factorial  $3^2$  para la degradación de isoniazida con el catalizador sintetizado por el método Pechini. Los experimentos en base a este diseño se enlistan en la Tabla 2.2, estableciéndose como variable respuesta el porcentaje de degradación y el grado de mineralización. La reproducibilidad se evaluó realizando por triplicado el punto central (pH 7 y  $0.7 \text{ g L}^{-1}$  de catalizador).

**Tabla 2.2.** Diseño de experimentos factorial  $3^2$  para evaluar la actividad fotocatalítica del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

No. experimento	Factor 1: pH	Factor 2: cantidad de catalizador $\text{g L}^{-1}$
1	5	0.4
2	5	0.7
3	5	1.0
4	7	0.4
5	7	0.7
6	7	1.0
7	9	0.4
8	9	0.7
9	9	1.0
10	7	0.7
11	7	0.7

Las pruebas se llevaron a cabo en un reactor tipo batch (Figura 2.1). Se prepararon 250 mL de una solución de isoniazida ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) ajustando el pH con NaOH o HCl diluido y se colocaron en un vaso de precipitados de vidrio con capacidad para 600 mL, añadiendo la cantidad de catalizador correspondiente. La suspensión se mantuvo en agitación moderada constante con la ayuda de un agitador magnético y una plancha de agitación Thermo Scientific CIMAREC durante 60 min en ausencia de luz para permitir la adsorción del fármaco en la superficie del catalizador.

Posteriormente se activó la lámpara de luz visible marca Phillips ( $\lambda_{\text{max}} = 400\text{-}800\text{ nm}$ ) a 10 cm de altura respecto a la solución, emitiendo una radiación de  $800\text{ W m}^{-2}$ .



**Figura 2.1.** Reactor tipo batch para efectuar los ensayos de degradación bajo luz visible.

El tiempo de reacción fue de 5 h, tomando alícuotas de 2 mL en los tiempos de reacción: -60, 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240 y 300 min para evaluar la concentración del contaminante y se tomaron alícuotas de 13 mL a -60, 0, 60, 120 y 300 min para medir el grado de mineralización.

Una vez establecidas las mejores condiciones de degradación, se comparó la actividad fotocatalítica de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sintetizado por método Pechini ( $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$ ) y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  comercial ( $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ ). En esta comparación se evaluó la disminución de la concentración del fármaco, grado de mineralización, liberación de iones inorgánicos y evolución de ácidos carboxílicos durante el proceso fotocatalítico.

### 2.3.1 Método analítico para seguimiento de isoniazida

El seguimiento de la degradación se monitorizó por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) en fase reversa, usando un cromatógrafo Perkin Elmer serie 200, con detector UV (254 nm). Como fase estacionaria se empleó una columna monolítica C-18 (50 x 4.6 mm) y la fase móvil que se utilizó fue una mezcla de acetonitrilo:heptanosulfonato de sodio 10 mM (2:98) ajustado a pH 3 con ácido acético y empleando una velocidad de flujo de 1 mL min<sup>-1</sup> y 30 µL de volumen de inyección [10].

El seguimiento de la disminución del carbono orgánico total (COT) para determinar el grado de mineralización, se realizó en un analizador Shimadzu TOC-V<sub>CSH</sub>.

El seguimiento de los ácidos orgánicos de cadena corta como ácido fórmico y acético que pudieron formarse durante la degradación, así como la liberación de iones inorgánicos como nitratos y nitritos se realizó en un cromatógrafo de intercambio iónico marca Thermo Scientific Dionex ICS-1100 con supresor Dionex AERS 500 4mm, detector de conductividad y una columna de intercambio aniónico Ionex ion pac AS23 (4 x 250mm). La fase móvil que se utilizó fue un buffer de carbonatos (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 4.5 mM y NaHCO<sub>3</sub> 0.8 mM) flujo de 1.2 mL min<sup>-1</sup> y corriente de 30 mA.

Se realizó además el seguimiento del ion amonio utilizando el mismo equipo y una columna de intercambio catiónico Dionex IonPac CS12A (4 x 250mm). La fase móvil que se utilizó fue ácido metanosulfónico 20 mM y un flujo de 1.0 mL min<sup>-1</sup> a temperatura ambiente. La detección se realizó mediante supresión de conductividad utilizando un supresor Dionex Cation Self-Regenerating Suppresor marca Dionex CSRS 300 4 mm Autosuppression Recycle Mode, la corriente utilizada de acuerdo a las condiciones de flujo y fase móvil fue de 59 mA con un volumen de inyección de 25 µL.

## **2.4 Evaluación del efecto de la matriz**

Para evaluar el efecto que tiene la matriz en las degradaciones fotocatalíticas se compararon los resultados de la degradación de una solución de isoniazida (15 mg L<sup>-1</sup>) bajo las mejores condiciones de degradación obtenidas en agua desionizada y preparando la solución del fármaco en una matriz real, utilizando el efluente del tratamiento microbiológico de una planta tratadora de aguas residuales domésticas previo a la cloración. Para este fin, se tomó una muestra simple del efluente de la PTAR el día lunes 5 de octubre del 2015 a las 12:30 h en la Planta Norte de los servicios de Agua y Drenaje de Monterrey, ubicada en la carretera a Colombia 1312, Las Malvinas, en Escobedo, Nuevo León.

En la evaluación de las 2 matrices (i.e. agua pura y efluente de PTAR) se realizaron pruebas de toxicidad con *V. fischeri* al inicio y final del tratamiento fotocatalítico (de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 2.4.1), se determinó el grado de mineralización midiendo el abatimiento del COT y se registraron los espectros de absorción a los diferentes tiempos de reacción.

Con el fin de evaluar las condiciones del efluente de la PTAR y su influencia en la degradación fotocatalítica de isoniazida, se determinaron una serie de parámetros fisicoquímicos como se describen a continuación:

La medición de conductividad y pH se realizó en el laboratorio con un electrodo de conductividad Thermo Orion, y la temperatura se midió con un termómetro dentro de las primeras horas posteriores al muestreo. Así mismo, se determinó el COT de la muestra en un analizador de COT.

Para determinar la cantidad de sólidos sedimentables en la muestra, se realizó el procedimiento establecido en la normativa mexicana (NMX-AA-004-SCFI-2013) [73] y de igual manera se procedió para determinar la cantidad de sólidos totales (NMX-AA-034-SCFI-2001) [74], la alcalinidad total (NMX-AA-036-SCFI-2001) [75] y la demanda química de oxígeno (NMX-AA-030/2-SCFI-2011 y Standard Methods) [76, 77].

Para la determinación de la demanda biológica de oxígeno (DBO<sub>5</sub>) se tomó muestra en un contenedor de plástico evitando dejar un espacio de aire en la parte superior y se analizó el mismo día del muestreo de acuerdo con la norma mexicana NMX-AA-028-SCFI-2001 [78].

## 2.4.1 Evaluación de toxicidad

La reducción de la toxicidad en el tratamiento fotocatalítico con ambos fotocatalizadores ( $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ ) se evaluó usando el bioensayo basado en la inhibición de la luminiscencia emitida por la bacteria *V. fischeri* cuando se expone a isoniazida disuelta en agua desionizada y en un efluente de una PTAR como matriz. Se evaluó la toxicidad de la solución del fármaco al inicio y al final del tratamiento fotocatalítico.

En *V. fischeri*, la luz emitida es el resultado de la interacción de la enzima luciferasa, flavina reducida y una cadena larga de aldehído en presencia de oxígeno. La energía metabólica generada en esta ruta es convertida a energía química, a través del sistema transportador de electrones a luz visible. Esta ruta metabólica está intrínsecamente unida a la respiración celular, así que la ruptura del metabolismo celular normal causa una disminución de la producción de luz cuando la bacteria es expuesta a sustancias tóxicas [79].

Este análisis es un método de prueba simple, rápido y portable para determinar toxicidad y monitorear muestras ambientales. El test se basa en la lectura de luz producida por la bacteria luminiscente *V. fischeri* después de su exposición a una muestra y su comparación con la luz emitida por un control (bacteria reconstituída en solución salina). La disminución o porcentaje de pérdida de luz indica la toxicidad relativa de la muestra [80].

Esta prueba se llevó a cabo en el modo B-Tox del equipo DeltaTox II siguiendo las instrucciones del fabricante. La bacteria *V. fischeri* fue suministrada como

agente liofilizado marca Modern Water y fue almacenada a  $-20^{\circ}\text{C}$ . La bacteria se rehidrató con solución salina al momento de la prueba y las diluciones se prepararon manteniendo una temperatura de  $15^{\circ}\text{C}$  para reducir el choque térmico. La luz producida por *V. fisheri* se midió en el luminómetro portátil Detlatox-II después de 10 min de exposición.

## 2.5 Evaluación de disminución de toxicidad con *M. tuberculosis*

Debido a que la molécula de isoniazida es un antibiótico selectivo y se espera prevenir del desarrollo de resistencia de los microorganismos patógenos, se evaluó la actividad y toxicidad de este fármaco en un ensayo con *Mycobacterium tuberculosis* después de aplicar el tratamiento fotocatalítico con  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ . Estas pruebas se realizaron con isoniazida disuelta en agua desionizada.

El ensayo de la actividad de isoniazida sobre *M. tuberculosis*, se llevó a cabo mediante el método de alamar azul, de acuerdo a lo descrito por Franz Blau *et al.* en el 2001 [81]. El método se basa en la reducción del compuesto resarzurina (color azul) causada por las deshidrogenasas liberadas al medio por los microorganismos en crecimiento, produciendo resofurina (color rosa).

El ensayo se llevó a cabo en microplacas de 96 pocillos. Se evaluaron los tiempos 60, 120 y 150 min de tratamiento fotocatalítico. También se evaluó un testigo de isoniazida de  $15\text{ mg L}^{-1}$  junto con una serie de diluciones ( $7.5$ ,  $0.75$ ,  $0.075$ ,  $0.0075$  y  $0.00075\text{ mg L}^{-1}$ ) para determinar la concentración mínima

inhibitoria o de actividad antituberculosa. Adicionalmente, se evaluó un control negativo depositando únicamente medio de crecimiento y un control positivo que consiste en el inóculo con el medio de crecimiento, cada análisis se realizó por triplicado. Se utilizó agua estéril en las diluciones realizadas y se utilizó el medio Middlebrook como medio de crecimiento. Posteriormente se añadieron 100  $\mu$ L del inóculo bacteriano previamente preparado.

Para visualizar adecuadamente el cambio de color en el ensayo, se prepararon tres controles 100:100, 100:10 y 100:1 los cuales representan el 100%, 10% y 1% de la población bacteriana a ensayar y estas diluciones presentan una coloración rosa (para un crecimiento eficiente), morado (para un crecimiento débil) y azul (para un crecimiento nulo), respectivamente. Las placas se incubaron a 37 °C por 5 días, posteriormente se adicionó 20  $\mu$ L de reactivo Alamar azul y 12  $\mu$ L del dispersante Tween 80 (polisorbato) al 10% (para ayudar a la disgregación de las bacterias en el medio) a todos los pocillos y se sometió nuevamente a incubación a 37 °C por 24 h. Al término de la incubación se evaluó de forma visual el crecimiento o inhibición de la bacteria de acuerdo con el color presentado.

## 2.6 Disposición de los residuos generados

Todos los residuos generados durante la realización de este proyecto se trasladaron al control de residuos ubicado en un área dentro del Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental (LAFEAM) dentro de las instalaciones de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas División Posgrado de la Universidad Autónoma de Nuevo León y se clasificaron de acuerdo a lo que indica el Departamento de Medio Ambiente y Seguridad de la misma facultad. Los residuos generados en los ensayos de actividad antibacteriana y antituberculosa fueron dispuestos en base a lo establecido por el Laboratorio de Diagnóstico Microbiológico Especializado del Hospital Universitario.

# Capítulo 3

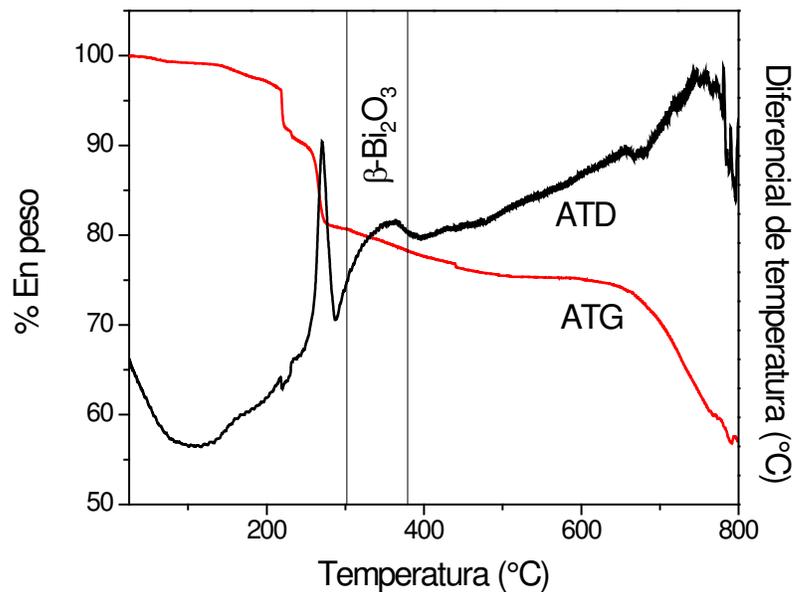
## Resultados y discusión

### 3.1 Caracterización de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ sintetizado y comercial

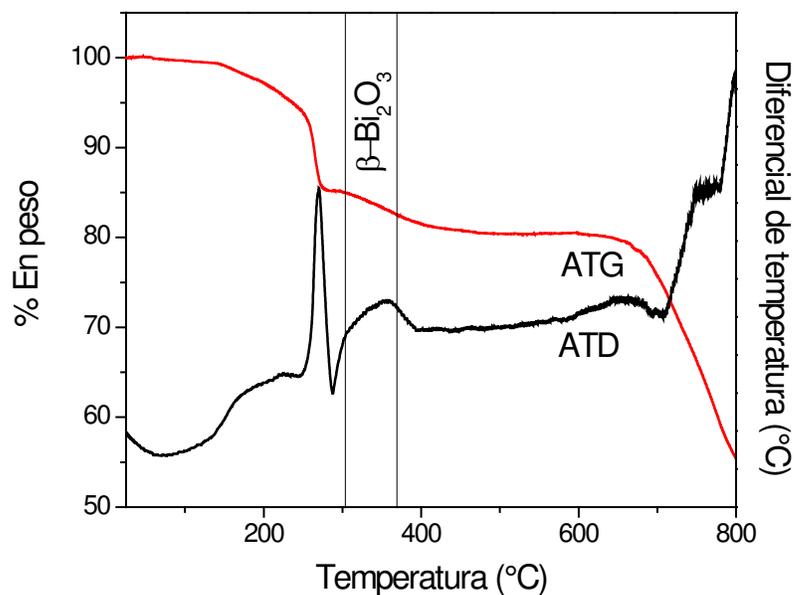
#### 3.1.1 Análisis térmico (ATD-ATG)

En las Figuras 3.1 y 3.2 se muestran los termogramas del catalizador sintetizado en relación molar 1:1 y 2:1 respectivamente. En la curva del ATG de la Figura 3.1 se aprecia una pérdida del 10% en peso desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 200°C debido a la eliminación del solvente y residuos volátiles. Posteriormente, de 240 a 250°C donde ocurre el cambio de fase amorfa a cristalina, se aprecia un mayor porcentaje de pérdida de peso (20%), mientras que en la Figura 3.2 sólo hay una pérdida del 15% en la misma región de temperatura, esto se atribuye a que al aumentar la cantidad de etilenglicol (relación molar 1:1) en la síntesis, el remanente orgánico es mayor, mientras que al reducir la relación molar (2:1), el remanente disminuye. Esto se comprobó determinando el carbono orgánico disuelto en suspensiones de los catalizadores, obteniendo sólo un remanente orgánico en la síntesis 1:1, indicando una calcinación incompleta a 390°C en comparación con la síntesis 2:1.

En ambos termogramas, se puede observar en la curva de ATD un pico exotérmico aproximadamente entre 250 y 300°C debido al cambio de energía asociado a la transformación de la fase amorfa a la fase cristalina del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . También se puede observar un evento antes de 400°C que de acuerdo con Wang *et al.* en un estudio del 2013, es la temperatura de formación de la fase metaestable  $\beta$  del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y por encima de los 400°C se obtiene la fase  $\alpha$  del óxido (de mayor estabilidad) [37]. En el presente trabajo, se realizaron diferentes pruebas experimentales de calcinación desde 350 a 400°C hasta obtener la mayor pureza de la fase  $\beta$  y se estableció 390°C como mejor temperatura de calcinación.



**Figura 3.1.** Termograma del precursor sintetizado en la relación molar ácido tartárico:etilenglicol 1:1.

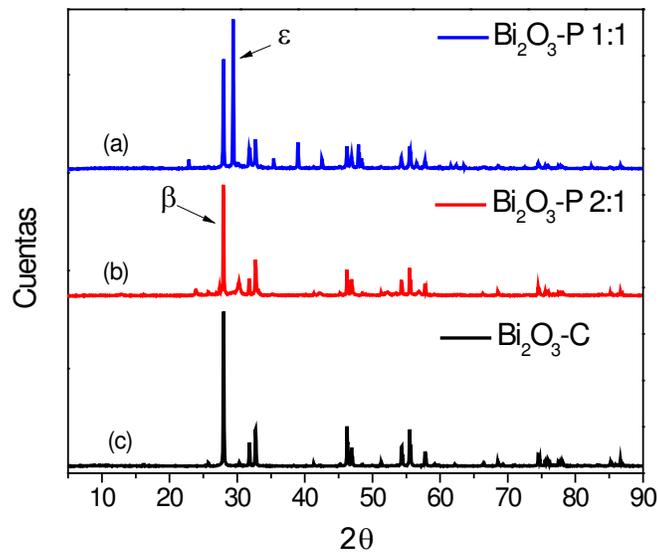


**Figura 3.2.** Termograma del precursor sintetizado en la relación molar ácido tartárico:etilenglicol 2:1.

### 3.1.2 Difracción de rayos X en polvos (DRX)

En los patrones de difracción de Rayos X mostrados en la Figuras 3.3a y 3.3b, las reflexiones coinciden con las de la fase cristalina  $\beta$  del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , que ha sido reportada como la más activa fotocatalíticamente; sin embargo, como se observa en el patrón de difracción correspondiente al óxido sintetizado con la relación molar ácido tartárico:etilenglicol 1:1, se aprecia un remanente de la fase epsilon ( $\epsilon$ ), la cual está reportada que se forma a temperaturas menores de calcinación que la fase  $\beta$  y que se favorece su formación al contener un mayor remanente orgánico en la síntesis, por lo que a  $390^\circ\text{C}$  no se elimina por completo esta fase [82]. Por otra parte, al observar el patrón de difracción del óxido sintetizado con la relación molar ácido tartárico:etilenglicol 2:1, la reflexión en  $29\ 2\theta$  correspondiente a la fase  $\epsilon$  desaparece, observándose solo una

reflexión de menor tamaño que podría corresponder a una porción del óxido con diferente morfología (e.g. cúbica) o a un remanente de carbonatos en la muestra de acuerdo a la base de datos del equipo. Debido a lo anterior, se seleccionó el catalizador sintetizado con la relación molar ácido tartárico:etilenglicol 2:1 para los siguientes análisis de caracterización y pruebas fotocatalíticas. Lo anterior indica que el método de síntesis Pechini y la temperatura de calcinación seleccionada son adecuados para obtener la fase  $\beta$  de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (JCPDS 00-027-0050), denominado en este trabajo como  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$ . Se realizó además el análisis por DRX del óxido comercial ( $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ ), cuyo patrón coincide completamente con el de la fase  $\beta$  del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , (Figura 3.3c).



**Figura 3.3.** Patrones de difracción de  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  en relación molar tartárico:etilenglicol 1:1 (a) y 2:1 (b) y difractograma de  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  (c).

En algunas ocasiones se observó un ligero cambio del color del catalizador sintetizado de amarillo a naranja cuando se secaba en la estufa a 100°C; sin embargo, al enfriarse de nuevo el catalizador regresaba a su tonalidad amarilla, sin producir un cambio en la fase cristalina. En un estudio del 2013 se observó que el color de los cristales de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  puede cambiar de amarillo a naranja dependiendo de la morfología del cristal [67]

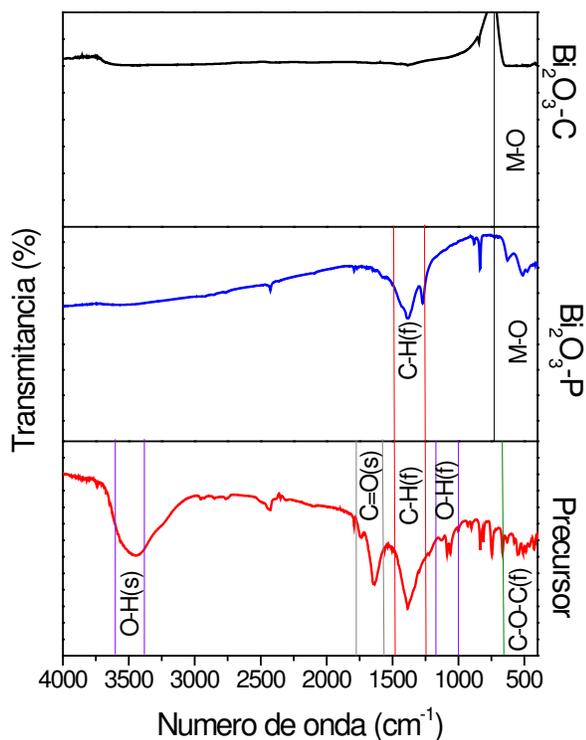
El tamaño del cristalito se calculó a partir de la ecuación de Scherrer (ecuación 2.5) obteniendo 148.18 nm para  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  y 121.27 nm para  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ , ambos tamaños son menores a lo reportados por Hameed *et al.* en donde obtuvieron tamaños de hasta 300 nm para  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sintetizado por el método de precipitación [43]. Esta diferencia de tamaño podría favorecer la degradación fotocatalítica del contaminante con  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  ya que comúnmente a menor tamaño de cristalito, las partículas formadas son más pequeñas y con esto el área superficial es mayor, lo que presentaría mejor eficiencia fotocatalítica; sin embargo, no es un factor determinante y otras características podrían influir en el resultado.

### 3.1.3 Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Los espectros de infrarrojo correspondientes al xerogel,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ , se muestran en la Figura 3.4. En el espectro del precursor se pueden observar las bandas características para el grupo hidroxilo ( $3500$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$ ), debido al agua aún contenida en el precursor, además de la presencia de grupos

funcionales de moléculas orgánicas debido a los remanentes de la síntesis tal como la señal en  $1600\text{ cm}^{-1}$ , la cual es característica del carbonilo, que podría corresponder al remanente del ácido tartárico. La señal en  $1400\text{ cm}^{-1}$  corresponde a compuestos alifáticos presentes en la reacción y algunas señales que se obtuvieron aproximadamente en  $500\text{ cm}^{-1}$  podrían corresponder al éster antes mencionado.

En los espectros tanto de óxido sintetizado como el comercial, se observa la banda correspondiente al movimiento vibracional de estiramiento del enlace metal-oxígeno (M-O) entre el Bi y O en la región comprendida entre los  $450$  y  $600\text{ cm}^{-1}$  y un mínimo grado de hidroxilación en  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 3.4.** Espectros FTIR del precursor del xerogel, del  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ .

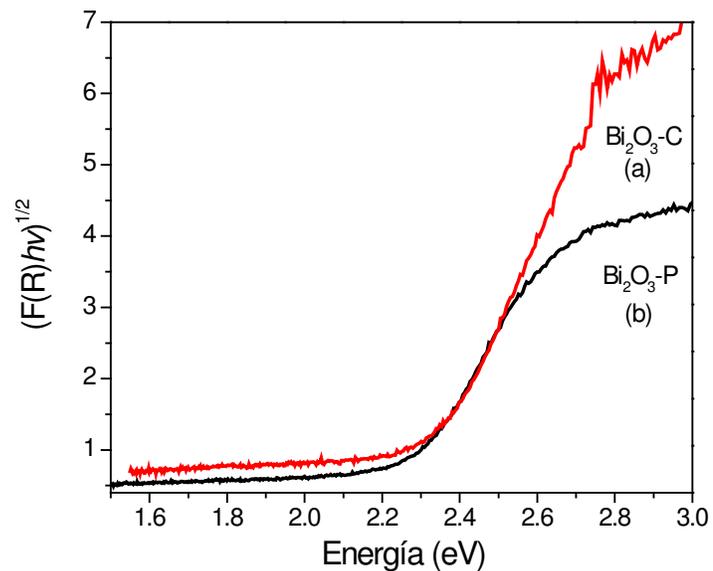
Para descartar que un remanente orgánico de la síntesis pueda reducir la actividad fotocatalítica y asegurar que la mineralización sea únicamente del contaminante ya que los radicales hidroxilo no son selectivos, se realizaron pruebas preliminares en donde se midió el COT de suspensiones del semiconductor en agua desionizada y las medidas fueron menores a  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de COT, por lo cual se considero que no afecta en la degradación y mineralización fotocatalítica del contaminante.

### 3.1.4 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis)

A partir de los análisis de espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa de  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  y mediante la función Kubelka Munk utilizando la Ecuación 2.4, se obtuvieron los gráficos mostrados en la Figura 3.5. A partir de estos gráficos se determinó la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) mediante la extrapolación de una línea recta hacia el eje de la abscisa; cuando la ordenada es igual a 0, entonces  $E_g = h\nu$ .

Como se aprecia en la Figura 3.5, ambos catalizadores muestran un comportamiento similar en regiones de baja energía; sin embargo, como se observa en la Tabla 3.1, la energía para activar el semiconductor sintetizado es ligeramente menor para  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  ( $\lambda=561 \text{ nm}$ ) que para  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  ( $\lambda = 548 \text{ nm}$ ), esta diferencia a pesar de ser mínima, se atribuye al método de síntesis, ya que mediante el método Pechini se obtienen sólidos con bajos valores de  $E_g$  [49],

en este estudio  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  presenta un valor de  $E_g = 2.21$  eV, lo cual es menor que lo reportado por otros autores que sintetizaron por vía hidrotérmal (2.39 eV, Wang *et al.* 2013)[67]. De acuerdo con este análisis, ambos catalizadores se pueden activar en la región de la luz visible (400-800 nm), lo cual permite el uso de lámparas de luz visible, que tienen un costo energético menor que las fuentes de radiación UV, además de que es posible aprovechar el espectro visible de la radiación solar.



**Figura 3.5.** Grafica de la función Kubelka Munk vs energía para los catalizadores  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  (a) y  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  (b).

**Tabla 3.1.** Valores de  $E_g$  y la longitud de onda para la activación de  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ .

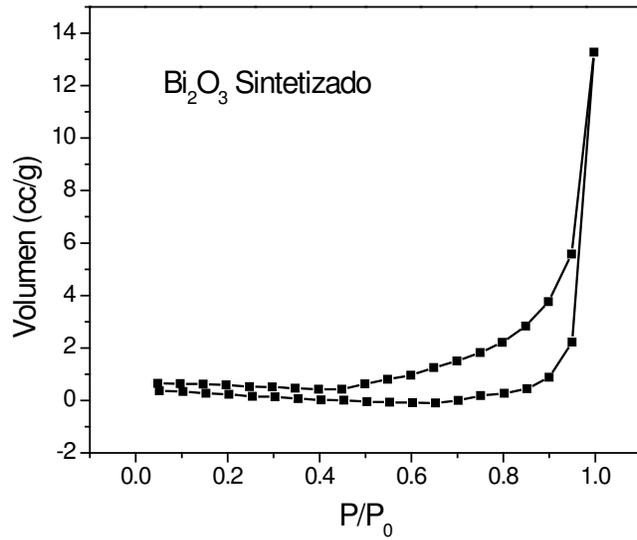
Parámetro	$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$
$E_g$ (eV)	2.21	2.26
$\lambda$ (nm)	561	548

En el presente trabajo, se pueden atribuir las diferencias en la  $E_g$  de ambos catalizadores ( $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ ) principalmente al método de síntesis [65].

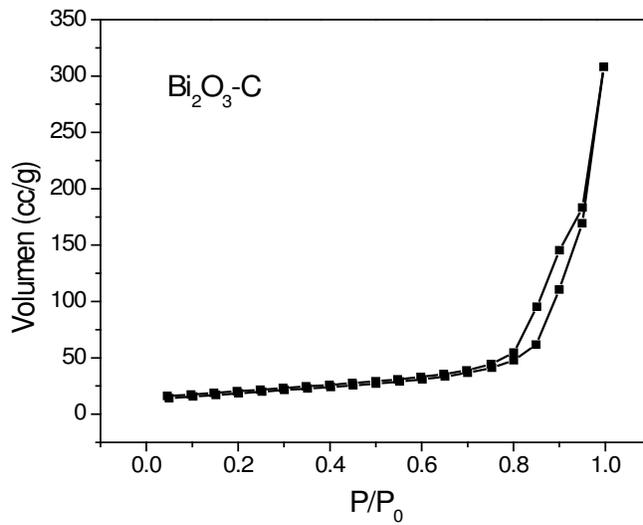
### 3.1.5 Análisis textural

A partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno mostradas en las Figuras 3.6 y 3.7 se calcularon las áreas superficiales de los catalizadores mediante el método BET. También se puede apreciar un ciclo de histéresis en ambas isothermas (tipo V), que de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [83], es típica para materiales mesoporosos.

Como se observa en la Tabla 3.2, el óxido comercial tiene una mayor área superficial, lo cual podría favorecer la adsorción del contaminante y su degradación [84]. En la Tabla 3.2 se muestra además el tamaño de poro estimado a partir del método BJH, en donde se observa que el tamaño de poro para  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  se encuentra dentro del rango establecido por la IUPAC para mesoporos (2-50 nm) [83].



**Figura 3.6.** Isotherma de adsorción de nitrógeno de  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$ .



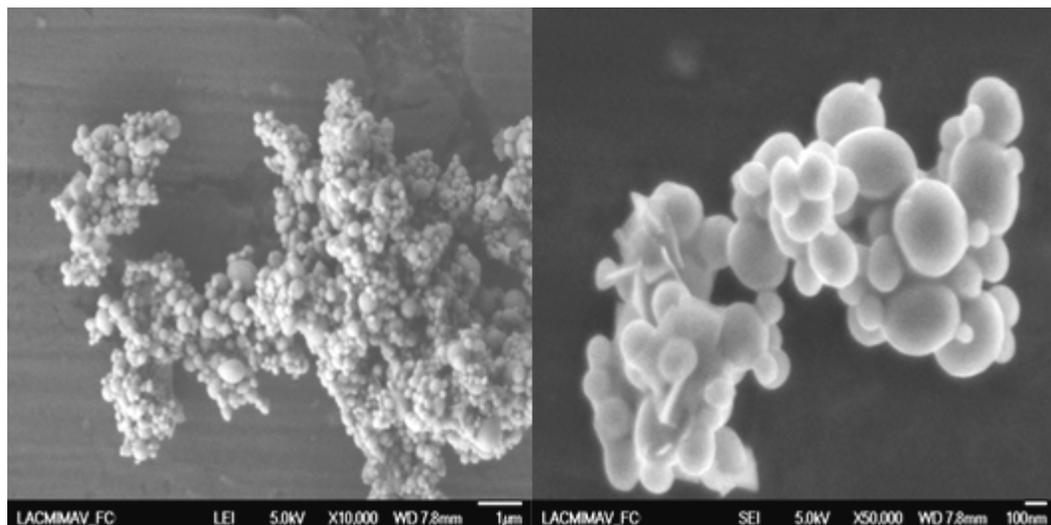
**Figura 3.7.** Isotherma de adsorción de nitrógeno de  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ .

**Tabla 3.2.** Parámetros texturales obtenidos para  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ .

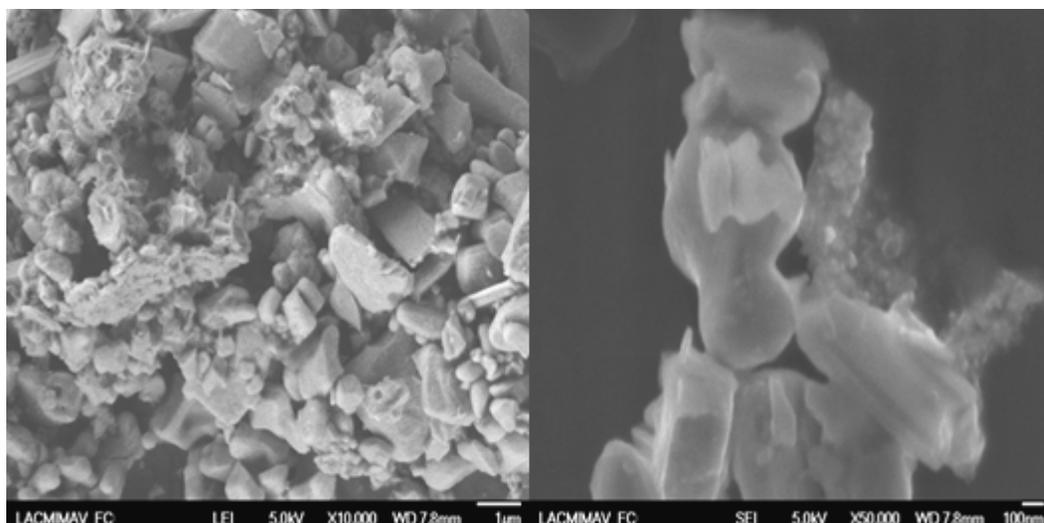
Parámetro	$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$
Área superficial $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	33.3	66.7
Tamaño del poro (Å)	37.0	123.0

### 3.1.6 Espectroscopia electrónica de barrido

La Figura 3.8 muestra las imágenes de SEM de  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  en donde se aprecian aglomerados de partículas con una morfología esférica y tamaños de partícula ligeramente menor a 100 nm hasta aproximadamente 500 nm. En cambio en la Figura 3.9 que corresponde al óxido comercial, se pueden apreciar partículas de mayor tamaño, además de tener una morfología irregular. La morfología y el tamaño en  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  se atribuye al método de síntesis Pechini que es una variante del proceso sol-gel, el cual se sabe que es apropiado para obtener materiales con morfología regular y tamaños nanométricos [85].



**Figura 3.8.** Micrografías de  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  a magnificaciones de 10,000x y 50,000x.

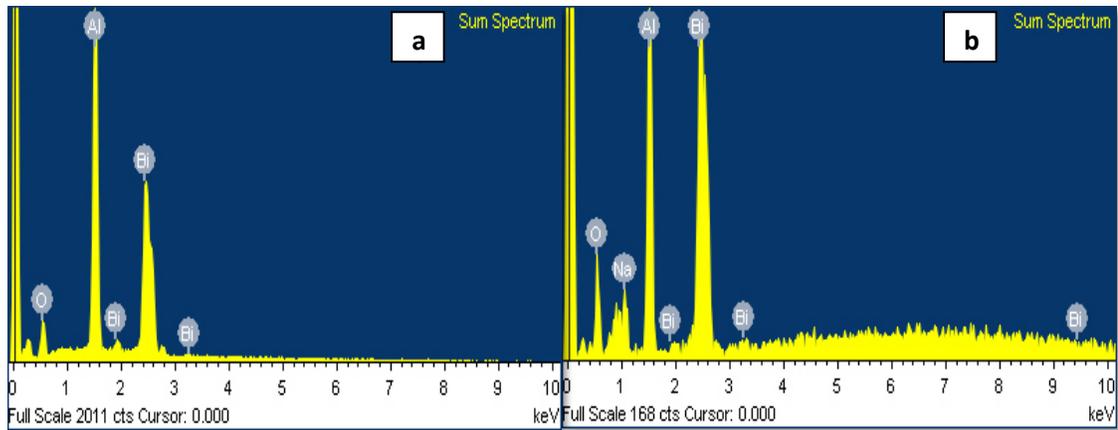


**Figura 3.9.** Micrográficas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  a magnificaciones de 10,000x y 50,000x.

Se realizó además un análisis elemental semicuantitativo por SEM-EDS (Figura 3.10) en donde se puede observar que las muestras tanto sintetizada como comercial están constituidas principalmente por Bi y O. Los porcentajes se muestran en la Tabla 3.3, los cuales son aproximados al porcentaje teórico de cada elemento. Adicionalmente, se encontró un pequeño porcentaje de sodio en  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  el cual probablemente es debido al método de síntesis utilizado en su producción. La señal de aluminio en la Figura 3.10 es causada por la base en donde se colocaron las muestras para su análisis. De acuerdo con el mapeo de microanálisis elemental para  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  se observó una distribución elemental homogénea; pero debido a su baja resolución, no son mostrados en este documento.

**Tabla 3.3.** Porcentajes de los elementos de los catalizadores analizados por SEM.

% Elemento	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	Porcentaje teórico
% Bi	84.6	77.6	89.0
% O	15.3	19.0	11.0
% Na	-	3.3	0

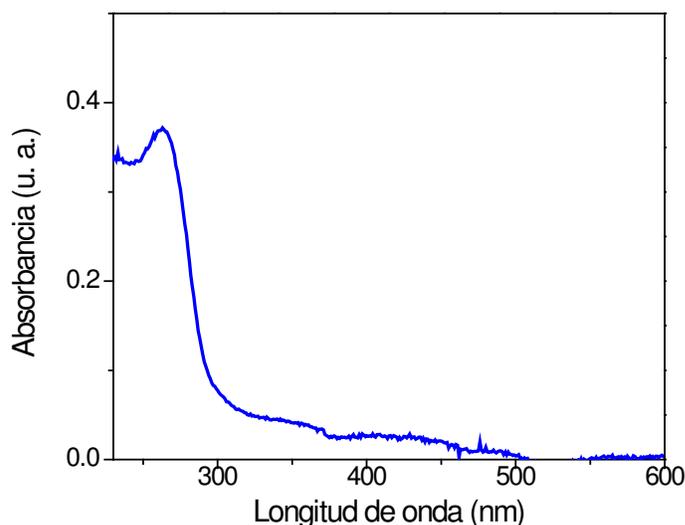


**Figura 3.10.** Análisis elemental de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P (a) y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (b).

## 3.2 Degradación de isoniazida

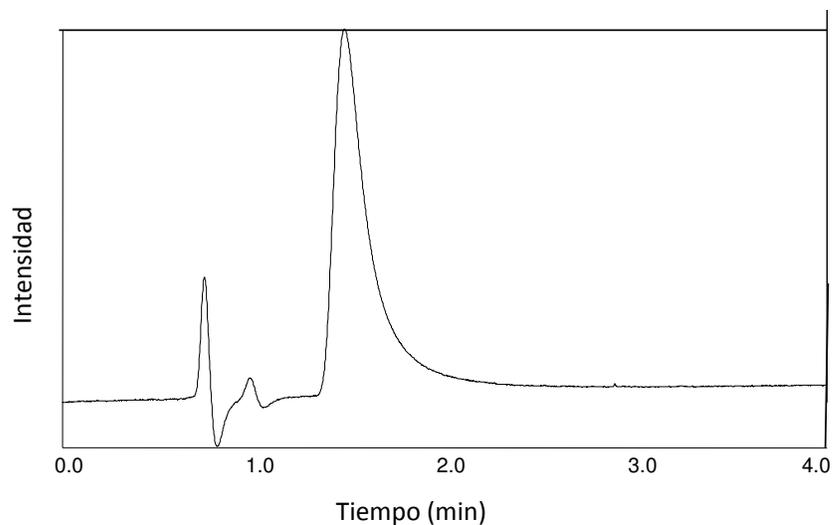
### 3.2.1 Método analítico para la determinación de isoniazida

Se realizó un espectro de absorción a un estándar de isoniazida de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  (Figura 3.11) haciendo un barrido de 190 a 600 nm, a partir del cual se determinó como la longitud máxima de absorción un valor de 254 nm.



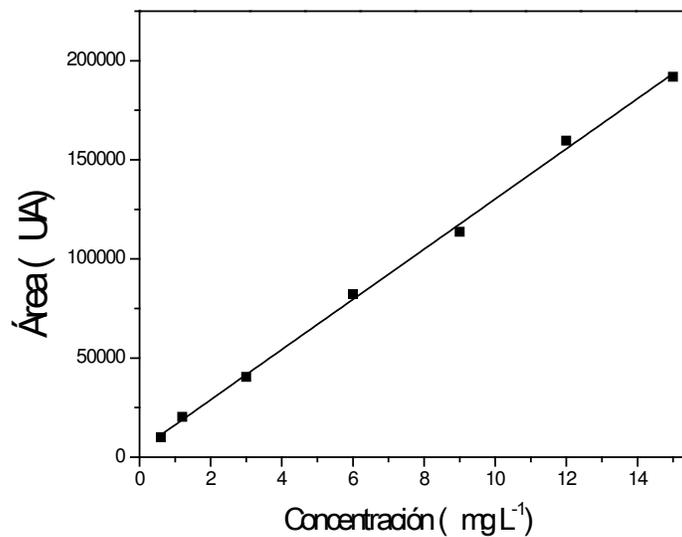
**Figura 3.11** Espectro de absorción de un estándar de isoniazida ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Posteriormente se implementó el método cromatográfico llevando a cabo el análisis de las muestras a 254 nm. En la Figura 3.12 se puede observar el pico obtenido mediante cromatografía de líquidos (HPLC) en fase reversa bajo las condiciones descritas previamente en la sección 2.3.1..



**Figura 3.12.** Pico cromatográfico de isoniazida ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Una vez que se obtuvieron las condiciones cromatográficas, se realizó la curva de calibración por triplicado con los estándares de  $0.6$ ,  $3$ ,  $6$ ,  $9$ ,  $12$  y  $15 \text{ mg L}^{-1}$ . Para realizar los cálculos se estimó el área bajo la curva del pico cromatográfico en un tiempo de retención de  $1.4 \text{ min}$ . En la Figura 3.13 se aprecia la correlación obtenida y en la Tabla 3.4 se muestran los parámetros analíticos correspondientes.



**Figura 3.13.** Curva de calibración de isoniazida.

**Tabla 3.4.** Parámetros de calidad de la curva de calibración.

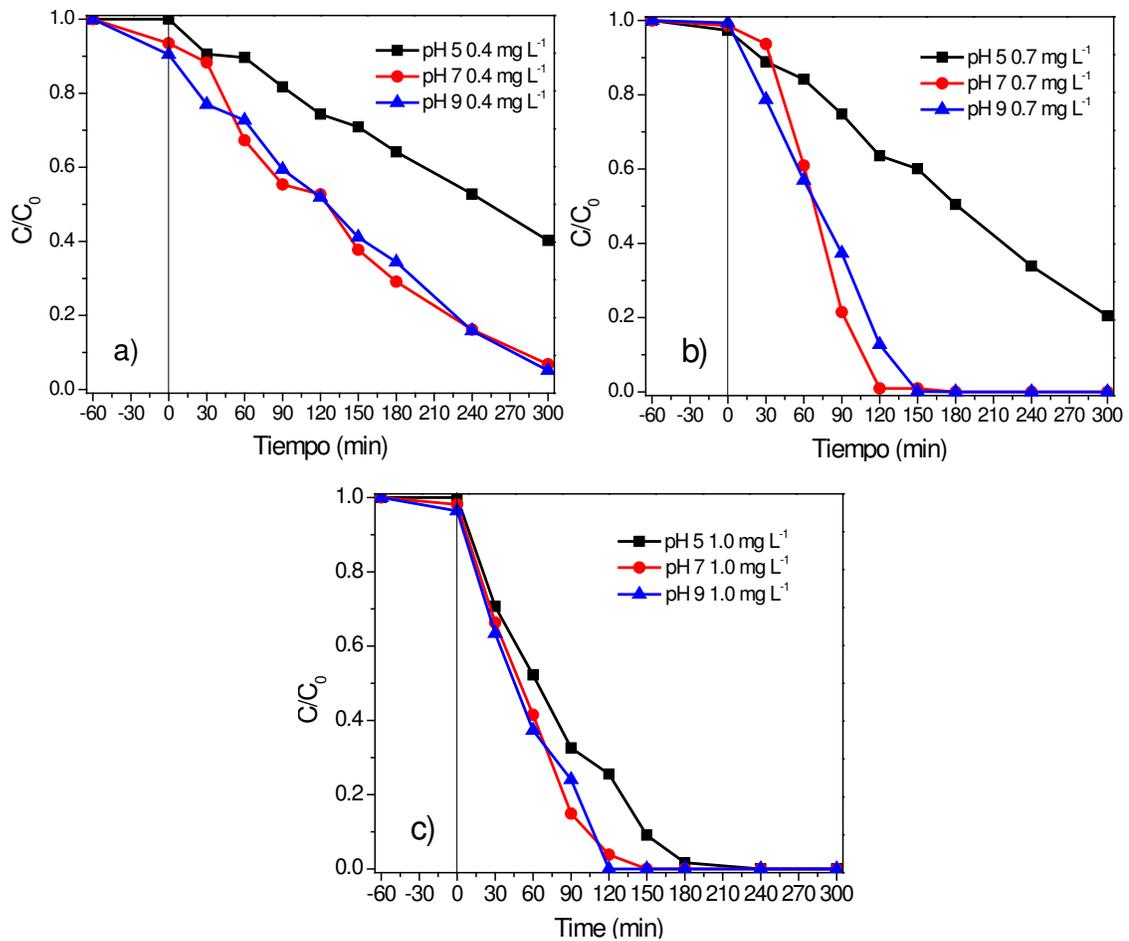
<b>Ecuación de la recta</b>	$y=12661x + 3630.3$
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9984
<b>LOD</b>	0.1 mg L <sup>-1</sup>
<b>LOQ</b>	0.3 mg L <sup>-1</sup>
<b>RSD (0.6 mg L<sup>-1</sup>)*</b>	3.7 %
<b>RSD (15 mg L<sup>-1</sup>)*</b>	0.9 %
<b>Rango lineal</b>	0.6-15 mg L <sup>-1</sup>

\*n = 3

### 3.2.2 Pruebas fotocatalíticas

Los resultados del diseño de experimentos en la degradación de isoniazida se presentan en la Figura 3.14 en donde se puede apreciar que el pH y la cantidad de catalizador juegan un papel importante en el porcentaje de degradación. Se obtiene un comportamiento similar a pH 9 y 7, logrando un mayor porcentaje de degradación que a pH 5. Esto es debido a que existe una mayor adsorción entre el contaminante y el catalizador a pH 9 cuando la molécula de isoniazida ( $pK_a$  9.5) y el catalizador ( $pCZ$   $Bi_2O_3 = 9.4$ ) [86] se encuentran cercanos a la neutralidad. Por otro lado, al disminuir el pH, la carga de ambos es más positiva ya que la amina terciaria de la isoniazida se protona con facilidad, mientras que el  $Bi_2O_3$  a causa de su punto de carga zero ( $pCZ$ ) se encuentra positivo a pH entre 7 y 9 y por lo tanto existe mayor repulsión electrostática entre ellos. Aunque se observa que a pH 9 es ligeramente mejor en el porcentaje de degradación que 7, se seleccionó pH 7 como condición, ya que es el pH en el que normalmente se encuentran los efluentes de las plantas de tratamiento y existe poca diferencia en los resultados entre ambos valores de pH.

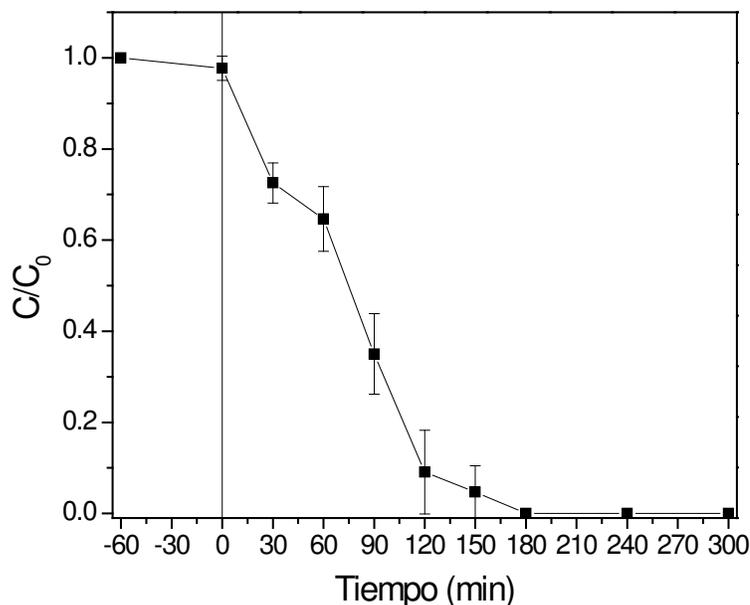
Se observa además en la Figura 3.14, que conforme aumenta la cantidad de catalizador, la velocidad de degradación es mayor, debido a que con más catalizador se incrementa la cantidad tanto de especies reactivas como de sitios activos en el catalizador.



**Figura 3.14.** Degradación fotocatalítica de isoniazida, a diferentes valores de pH (5, 7 y 9) y variando la masa de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . a)  $0.4 \text{ g L}^{-1}$ , b)  $0.7 \text{ g L}^{-1}$  y c)  $1.0 \text{ g L}^{-1}$ .

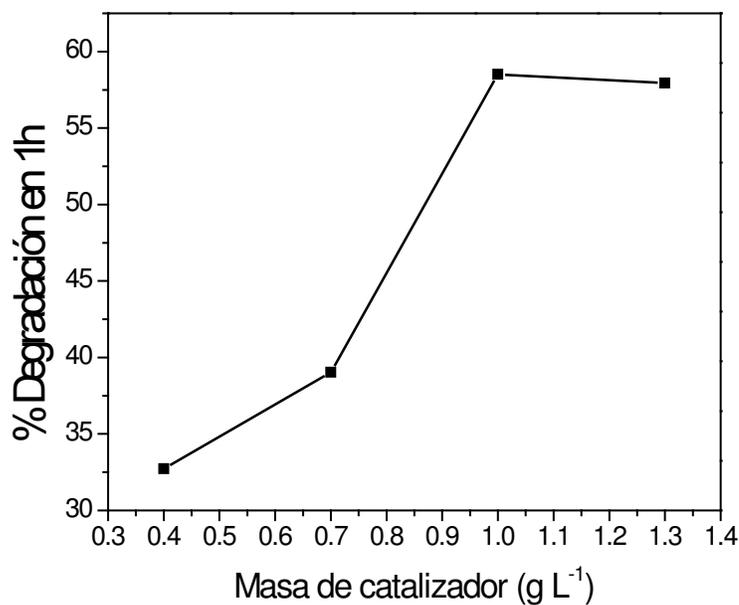
Para evaluar la repetibilidad del tratamiento aplicado, se estimó la desviación estándar relativa en las condiciones centrales del diseño (pH 7,  $0.7 \text{ g L}^{-1}$  por triplicado) y los resultados se muestran en la Figura 3.15. Se obtuvo un porcentaje de degradación de  $90.9 \pm 9.2 \%$  en 2 h de tratamiento, con una desviación estándar relativa de 10.1 %. Esta variación se puede atribuir a que en el proceso fotocatalítico puede ocurrir un aumento en la temperatura de la solución debido a la radiación de la lámpara, incrementando ligeramente la

concentración por evaporación y debido también a la intensidad de la lámpara que puede tener ligeras oscilaciones entre distintas reacciones.



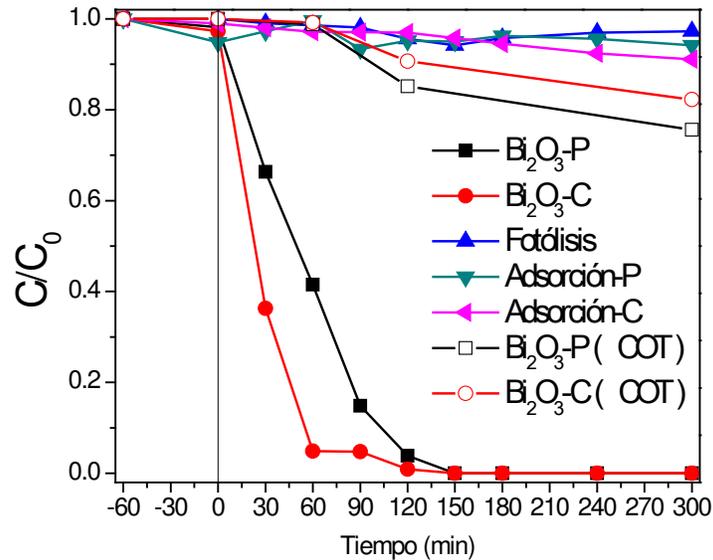
**Figura 3.15.** Evaluación de la reproducibilidad de la degradación fotocatalítica de isoniazida a pH 7 y  $0.7\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  bajo radiación visible.  $n = 3$

Adicionalmente, se realizó una prueba para establecer la cantidad máxima de catalizador incrementando la cantidad de catalizador a  $1.3\text{ g L}^{-1}$ . Sin embargo, como se puede observar en la Figura 3.16, al utilizar  $1.3\text{ g L}^{-1}$  de catalizador, la actividad disminuye ligeramente, esto es debido a un efecto de apantallamiento que el mismo catalizador provoca al impedir que se absorba la luz eficientemente en todos los puntos de la reacción. En base a estos resultados, las mejores condiciones de degradación para isoniazida establecidas con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , son:  $1\text{g L}^{-1}$  de catalizador y pH 7; bajo estas condiciones se obtuvo una degradación completa y 24% de mineralización en 2 h.



**Figura 3.16.** Efecto de la masa del catalizador en la degradación fotocatalítica de isoniazida.

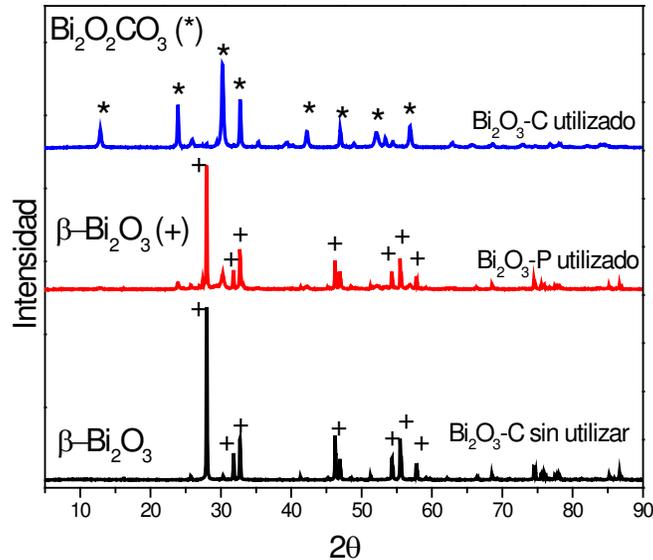
La comparación bajo las mejores condiciones ( $1 \text{ g L}^{-1} \text{ Bi}_2\text{O}_3$  y pH 7) de  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  se muestra en la Figura 3.17. Aunque con ambos fotocatalizadores se logra una degradación completa en 2 h,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  presenta mayor velocidad de degradación al comparar las constantes de velocidad obtenidas a partir de un modelo de pseudo primer orden ( $0.0384 \text{ min}^{-1}$ ) en comparación con  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  ( $0.0205 \text{ min}^{-1}$ ) (Tabla 3.5); sin embargo, únicamente se logra 18% de mineralización en 2 h, menor que utilizando  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  (24%). Además de esto, la composición química del óxido comercial se modificó, ya que de acuerdo al análisis de DRX tomado del catalizador en las condiciones finales de la degradación, se observó que el patrón de difracción corresponde a un carbonato de óxido de bismuto mientras que la composición del  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  se mantiene estable durante toda la reacción (Figura 3.18).



**Figura 3.17.** Degradación fotocatalítica de isoniazida comparando  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ .

**Tabla 3.5.-** % de degradación y mineralización y constante de velocidad del diseño experimental utilizando  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$ .

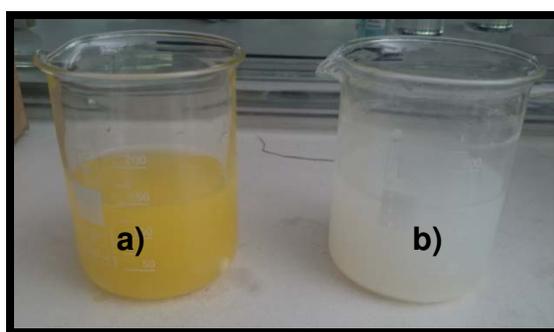
Experimento	Degradación (%)	Mineralización (%)	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )
pH 5, $0.4 \text{ g L}^{-1}$	25	11	0.0021
pH 5, $0.7 \text{ g L}^{-1}$	38	13	0.0028
pH 5, $1.0 \text{ g L}^{-1}$	71	16	0.0123
pH 7, $0.4 \text{ g L}^{-1}$	43	11	0.0061
pH 7, $0.7 \text{ g L}^{-1}$	96	17	0.0170
<b>pH 7, <math>1.0 \text{ g L}^{-1}</math></b>	<b>99</b>	<b>24</b>	<b>0.0205</b>
pH 9, $0.4 \text{ g L}^{-1}$	42	14	0.0044
pH 9, $0.7 \text{ g L}^{-1}$	87	14	0.0110
pH 9, $1.0 \text{ g L}^{-1}$	99	6	0.0158
<b><math>\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}</math> pH 7, <math>1.0 \text{ g L}^{-1}</math></b>	<b>99</b>	<b>18</b>	<b>0.0384</b>



**Figura 3.18.-** Patrones de difracción de los catalizadores utilizados antes y después del tratamiento fotocatalítico.

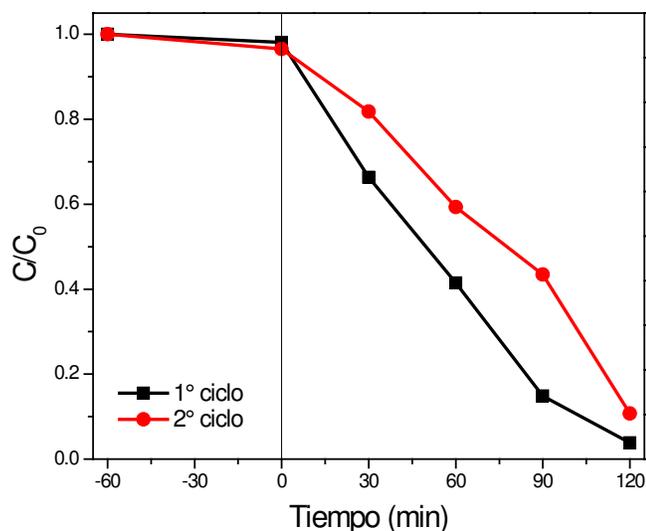
Este comportamiento es similar al observado por Yan Lu *et al.*, quienes evaluaron la actividad fotocatalítica de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado via sol-gel después de 5 ciclos de uso en la degradación de Rodamina B bajo luz visible. De acuerdo con los resultados después de 4 ciclos la actividad fotocatalítica es similar; sin embargo, en el quinto ciclo se redujo la actividad debido a la formación de Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en el catalizador, formado por la reacción de  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con el CO<sub>2</sub> de la solución, que resulta de la degradación por largo tiempo de Rodamina B. Los cristales de Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se observaron e identificaron mediante XRD [87].

Esta diferencia en la estabilidad se puede observar a simple vista en el color de las reacciones al final de las mejores condiciones de degradación, como se puede observar en la Figura 3.19, el color del catalizador  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  en suspensión se mantiene igual (amarillo) mientras que al utilizar  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ , el color cambio a blanco, lo cual se atribuye al cambio en la estructura del óxido.



**Figura 3.19.-** Coloración de las reacciones a las condiciones finales de degradación de  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  (a) y  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  (b)

Para comprobar que el  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  se mantiene estable, se llevó a cabo una prueba de reutilización y como se observa en la Figura 3.20, la actividad fotocatalítica se mantiene similar, además de que el material conserva el color.



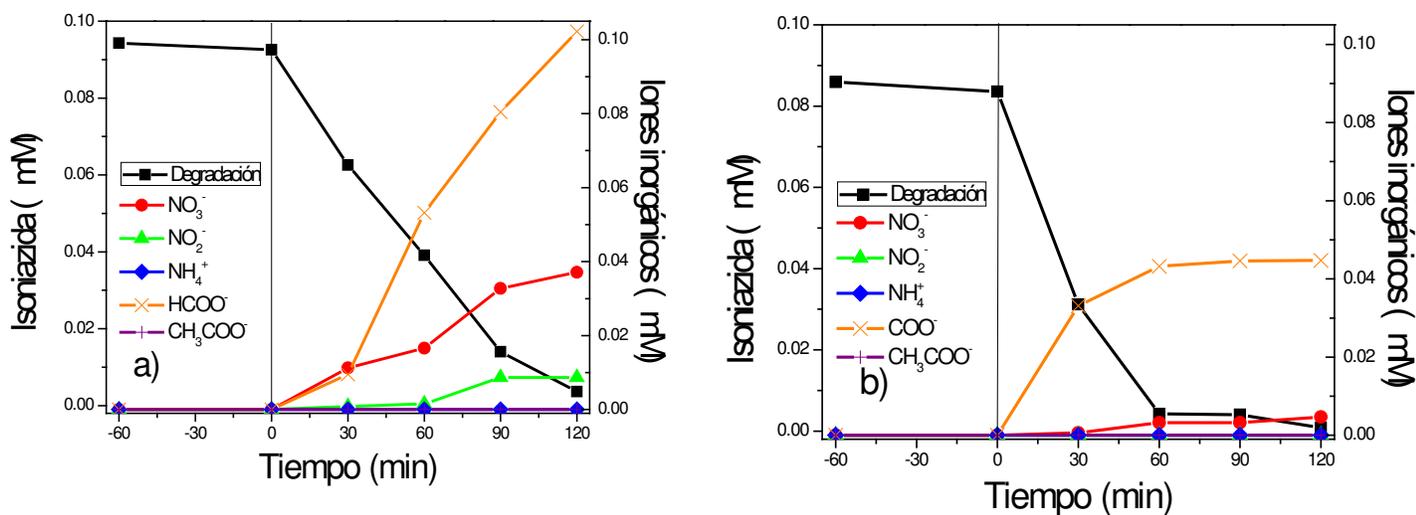
**Figura 3.20.-** Reutilización del  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  en la degradación de isoniazida.

### 3.2.3 Evaluación de subproductos de reacción fotocatalítica

Se evaluaron los iones generados durante las 2 h de reacción usando  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ . Como se puede apreciar en la Figura 3.21, se libera solamente formiato durante la degradación; mientras que el acetato no se detectó, esto se atribuye a que el anillo no logra degradarse por la baja energía aplicada, a diferencia del trabajo de Guevara-Almaraz *et al.* (2015) quienes utilizaron fuente de radiación UV [10], y reportaron la formación de algunos ácidos de cadena corta como acetato y formiato. Se detectó también la formación de  $\text{NO}_3^-$  el cual se produce debido a la oxidación de los grupos amino presentes en la molécula

por los radicales hidroxilo o fotohuecos y la interacción del nitrógeno liberado con el oxígeno disuelto en la matriz, mientras que los nitritos no se detectaron o se oxidan fácilmente a nitrato, esto coincide con lo reportado por Guevara-Almaraz *et al.* (2015). Por otra parte el ion amonio no se detectó, posiblemente sea debido a que el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tiene un bajo potencial de reducción.

Al comparar ambos catalizadores se puede observar que con  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  se libera una concentración mayor de iones, esto puede ser debido al porcentaje de mineralización con este catalizador fue mayor que con  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ . Los subproductos de la reacción se evaluaron también por espectrometría de masas, el análisis de los resultados se muestran en el Anexo B.



**Figura 3.21.** Seguimiento de la formación de ácidos carboxílicos y iones inorgánicos con a)  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  y b)  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ .

Para complementar la información referente a la actividad de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en la degradación de otro fármaco se compararon ambos catalizadores en la degradación de ciprofloxacino, como se muestra en el Anexo A. En estas pruebas se determinó que usando  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  como catalizador bajo radiación visible, se logra mayor liberación de iones, en este caso fluoruro, en comparación al tratamiento utilizando  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  bajo las mismas condiciones de reacción.

### **3.3 Evaluación del efecto de la matriz y reducción de la toxicidad.**

Como se discutió previamente, la eficiencia del método fotocatalítico depende del pH, entre otros factores. Una de las razones por la que se decidió utilizar el pH de 7 como mejor condición en el diseño experimental, además de los altos porcentajes de degradación, es debido a que los cuerpos de agua y los efluentes de PTAR presentan valores cercanos a este valor, tal como se muestra en la caracterización de efluente colectado (Tabla 3.6). Como se puede observar, el efluente presenta baja carga orgánica, debido a la eficiencia de los procesos previos como tratamiento microbiológico y sedimentación; sin embargo, mostró una elevada conductividad, lo que indica un alto contenido de sales disueltas, mientras que los sólidos sedimentables no fueron detectados. Tanto la presencia de materia orgánica y sales puede causar una reducción en la actividad fotocatalítica debido a que los radicales hidroxilos pueden consumirse en la degradación de la materia orgánica y competir con el

contaminante, mientras que las sales podrían actuar como agentes secuestrantes de fotohuecos, un análisis de las especies oxidantes que están involucradas en el proceso se muestra en el anexo C. Por otro lado, la relación entre DQO/DBO, es menor a 0.4 (0.059), esto indica que el efluente presenta una baja biodegradabilidad, por lo que tratamientos terciarios como la fotocatalisis heterogénea son recomendados [88].

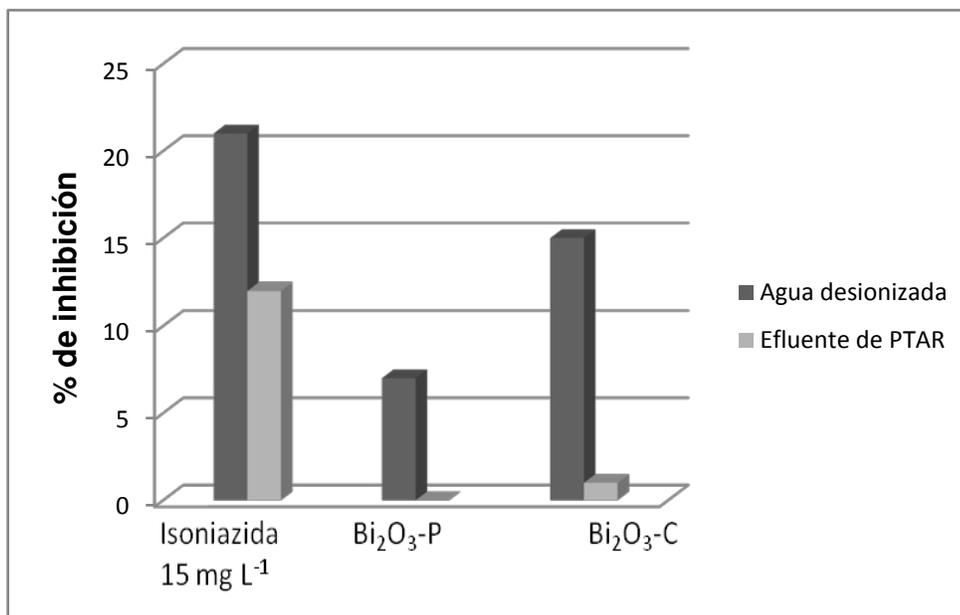
**Tabla 3.6.** Parámetros obtenidos del efluente de una planta de tratamiento de la zona metropolitana de Monterrey.

Parámetro	Resultado
pH	7.75
Temperatura	25 °C
Conductividad	1597 $\mu\text{S cm}^{-1}$
COT	1.43 $\text{mg L}^{-1}$
Sólidos Totales	0.92 $\text{mg L}^{-1}$
Alcalinidad Total	354 $\text{mg L}^{-1}$
Sólidos sedimentables	ND
DBO <sub>5</sub>	6.5 $\text{mg de DBO}_5 \text{ L}^{-1}$
DQO	110 $\text{mg L}^{-1}$

Los resultados de las pruebas de toxicidad de isoniazida mediante ensayos con *V. fischeri*, antes y después del tratamiento fotocatalítico con Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C tanto en agua desionizada como en el efluente de la PTAR como matriz, se muestran en la Figura 3.22 y Tabla 3.7. Como se puede observar, con ambos catalizadores se logra una disminución de la toxicidad a las 2 h de tratamiento fotocatalítico, ya que el porcentaje de inhibición de la luz producida por *V. fischeri* disminuye con respecto al porcentaje mostrado por la isoniazida antes de empezar el tratamiento fotocatalítico. Así mismo, se observa un menor porcentaje de inhibición de la bacteria cuando la isoniazida se prepara en el efluente de PTAR como matriz, contrario al efecto esperado en la toxicidad. Esto se puede explicar por un efecto llamado hormesis, el cual provoca que la bacteria se estimule por la acción algunas sustancias que pudieran estar presentes en la matriz sobre el metabolismo de la bacteria incrementando la luminosidad en lugar de reducirla [89]; sin embargo, se logra una reducción de la toxicidad después del tratamiento fotocatalítico con ambos catalizadores, especialmente con Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P.

**Tabla 3.7.-** Porcentaje de mineralización después del tratamiento fotocatalítico de isoniazida en agua desionizada y del efluente de una PTAR como matrices.

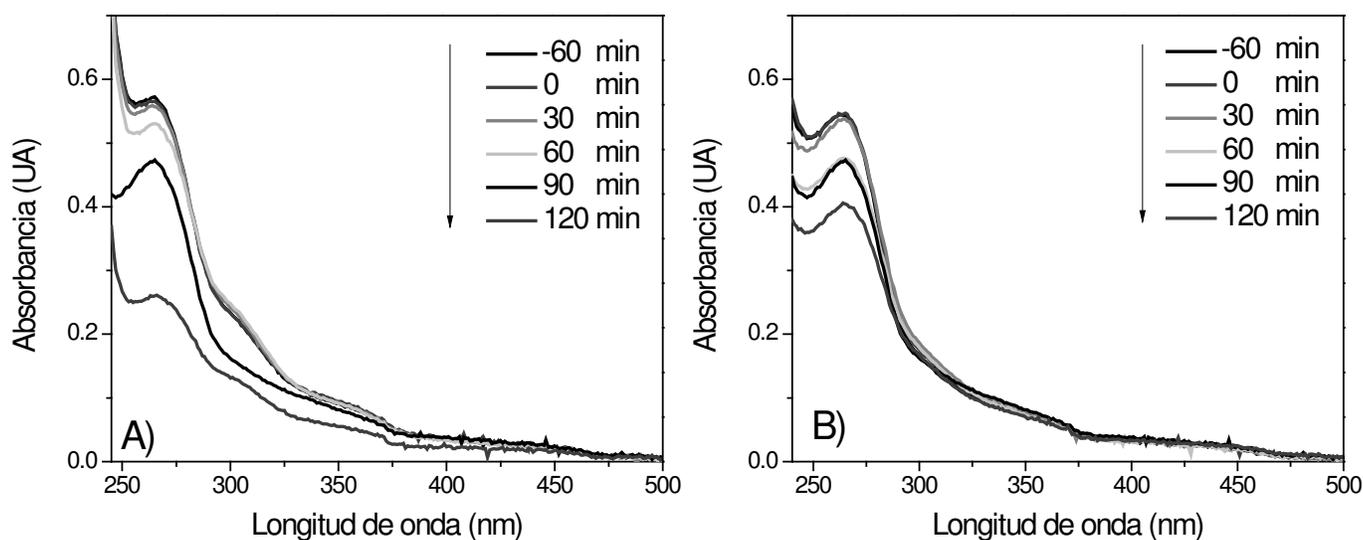
% mineralización	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -P (120 min de tratamiento)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C (120 min de tratamiento)
Agua desionizada	24	18
Efluente de la PTAR	21	8



**Figura 3.22.-** Porcentaje de inhibición de *V. fischeri* ocasionado por isoniazida antes y después de 2 h de tratamiento fotocatalítico con Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C.

Después del tratamiento fotocatalítico, con Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P se logró una mayor reducción de la toxicidad en comparación con Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C donde se muestra que aunque también se redujo la toxicidad, posiblemente los subproductos generados por esta reacción fueron más tóxicos para *V. fischeri* que los generados por Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P. Además de la toxicidad también se midió el porcentaje de mineralización usando el agua de la PTAR como matriz y se obtuvo un 21% de mineralización usando el Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P y un 8.2 % con Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C, los cuales son valores menores a los obtenidos en agua desionizada, esto indica que las sales presentes en la matriz pueden inhibir los radicales hidroxilo o los fotohuecos generados, así mismo la carga orgánica presente también puede reducir la degradación del contaminante.

El seguimiento de la concentración de isoniazida no se llevó a cabo por HPLC cuando se evaluó en efluente de PTAR, debido a que la matriz puede contener compuestos que interfirieran con el método o dañar la columna cromatográfica, por este motivo, se siguió la degradación por espectrofotometría UV-Vis y los espectros para los tratamientos con  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  se muestran en la Figura 3.23. Se puede observar una disminución en la banda de 254 nm y esta disminución es más evidente usando  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  en comparación con  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ , esto puede ser debido a que los compuestos formados durante la degradación con  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  absorben a esta misma longitud de onda, o debido a la presencia de compuestos presentes en el efluente de PTAR que inhiban de manera diferente las especies reactivas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  y esto ocasione diferencias en la reducción de la absorbancia.



**Figura 3.23.-** Espectros de absorción a diferentes tiempos del tratamiento fotocatalítico de isoniazida disuelta en un efluente de PTAR como matriz usando A)  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  y B)  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ .

Aunque fue posible comparar la reducción de la toxicidad entre 2 muestras al comparar la inhibición de la bioluminiscencia antes y después del tratamiento fotocatalítico, el efecto de hormesis presentado por la dificultó la determinación de  $EC_{50}$  (concentración media efectiva), un parámetro que permite clasificar la toxicidad de diferentes compuestos. La estimación de  $EC_{50}$  se realiza por medio de la medición de luminosidad de una serie de diluciones, lo cual eleva también el costo de la prueba ya que requiere más viales de la cepa.

Además, Marúgan *et al.* en el 2012 concluyeron que las suspensiones de *V. fisheri* de los kits comerciales liofilizados muestran una sensibilidad agravada a los agentes tóxicos debido al estrés por la reconstitución [90]. Debido a esto, se evaluó la reducción de la toxicidad por un método microbiológico.

Algunos autores realizan pruebas microbiológicas específicas cuando el compuesto estudiado se trata de un antibiótico, como el reportado por Giraldo *et al.* (2010) quienes realizaron pruebas con *E. coli* para dar seguimiento a la degradación del antibiótico ácido oxolínico [91]. Por esto, y debido a que isoniazida es un antibiótico selectivo a *M. tuberculosis*, es posible también evaluar la reducción de la toxicidad de este compuesto después del tratamiento fotocatalítico cuando es expuesto a la micobacteria.

En la Figura 3.24 se muestra la placa de 96 pocillos que se utilizó en el bioensayo con la cepa de *M. tuberculosis* por el método de Alamar azul.

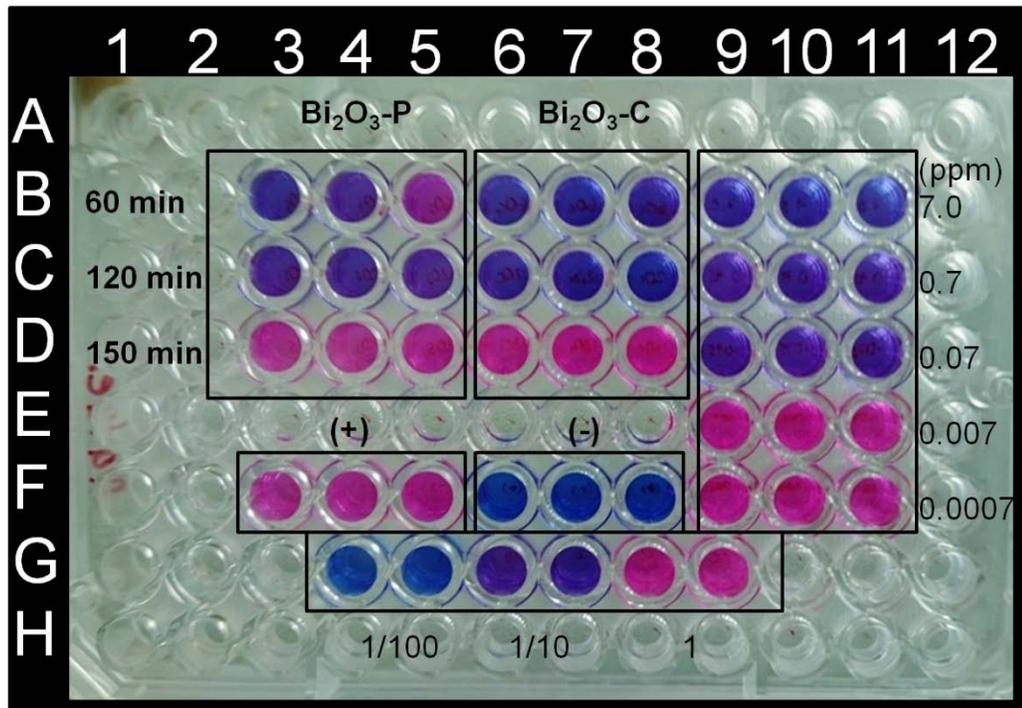
Se ha reportado que la concentración mínima tuberculoestática de isoniazida es de 0.025 a 0.05 mg L<sup>-1</sup>[12], lo que se comprobó en las diluciones realizadas de

isoniazida. En los pocillos con la numeración B9, C10 y D11 (prueba por triplicado), donde se encuentran las diluciones de  $7.5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $0.75 \text{ mg L}^{-1}$ , y  $0.075 \text{ mg L}^{-1}$  respectivamente, no hubo cambio de coloración, lo que significa que no hubo crecimiento bacteriano. Sin embargo, en  $0.0075 \text{ mg L}^{-1}$  y  $0.00075 \text{ mg L}^{-1}$  (11-13 E y 11-13 F respectivamente) se observa un cambio de coloración (rosa) debido a la inactividad de isoniazida y al crecimiento de la cepa.

Las columnas 3, 4 y 5 corresponden al tratamiento con  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  y las columnas 6, 7 y 8 a  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ . Por lo tanto, basándose en este cambio de color de azul a rosa, indica que el tratamiento fotocatalítico con ambos catalizadores después de 150 min (fila D) alcanza una la concentración por debajo de  $0.0075 \text{ mg L}^{-1}$  la cual ya no es tóxica para *M. tuberculosis*, evitando de este modo algún mecanismo de generación de resistencia bacteriana.

Los pocillos B y C pertenecen al tratamiento durante 60 min y 120 min respectivamente, donde se observa que la isoniazida sigue inhibiendo la bacteria, aun cuando a los 120 min mediante el método cromatográfico no se detecta concentración del fármaco, esto puede ser debido a que el método cromatográfico presenta un límite de cuantificación de  $0.3 \text{ mg L}^{-1}$  y a las 2 horas de reacción se alcanzan concentraciones menores, pero que aún son capaces de inhibir la bacteria. En los pocillos F del 3 al 5 se encuentra el control positivo por triplicado (bacteria y medio de crecimiento) y en los pocillos F del 6 al 8 el control negativo por triplicado (sin la bacteria). Los pocillos en la fila G, son las diferentes tonalidades que puede virar el color cuando la bacteria se encuentra

al 1% (G4 y G5), 10% (G6 y G7) y 100% (G8 y G9) respectivamente. Los pocillos sin coloración fueron llenados con agua estéril para evitar la evaporación de los pocillos centrales.



**Figura 3.24.-** Bioensayo de *M. tuberculosis* con la técnica de alamar azul en presencia de isoniazida tratada fotocatalíticamente con  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  y los controles correspondientes

En base a los resultados mostrados en los ensayos de toxicidad, es posible indicar que el tratamiento fotocatalítico de isoniazida con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  bajo radiación visible, logra la reducción de la toxicidad, siendo  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  el catalizador que logra un mayor porcentaje de mineralización y reducción de toxicidad en agua desionizada y en un efluente de PTAR como matriz.

# Capítulo 4

## Conclusiones y recomendaciones

- Se obtuvo el  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  mediante el método Pechini con la relación molar 2:1 (Ac.tartárico:EG), debido al menor remanente orgánico en comparación a la relación 1:1 y ausencia de la fase  $\epsilon$ .
- El  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -P presenta actividad fotocatalítica en la degradación de isoniazida bajo radiación visible, logrando mejores resultados a pH 7 y con  $1.0 \text{ g L}^{-1}$ , alcanzando 98% de degradación y 24% de mineralización en 2 h de tratamiento.
- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -P presenta una velocidad de degradación ligeramente menor que  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -C; sin embargo, muestra mayor estabilidad y mayor grado de mineralización, lo que concuerda con una mayor liberación de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{HCOO}^-$  en la degradación de isoniazida.
- El porcentaje de degradación y de mineralización es menor utilizando el efluente de la PTAR en comparación con agua desionizada; esto es debido a la presencia de materia orgánica y sales disueltas que inhiben el proceso fotocatalítico.
- Se logró una reducción de la toxicidad en las pruebas de *V. fischeri* en agua pura y en efluente de PTAR; sin embargo, en esta última la toxicidad muestra menores valores, lo que se atribuye al proceso de hormesis.

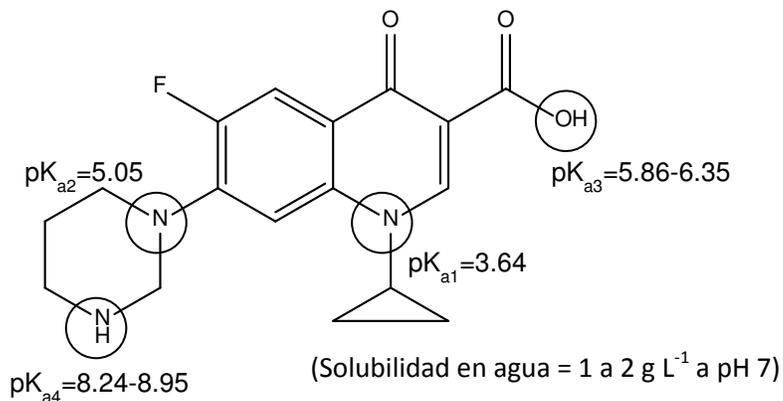
- En la reducción de toxicidad con *M. tuberculosis*, después de 150 min de tratamiento con ambos catalizadores, la concentración de isoniazida no presenta actividad antituberculosa.

## Recomendaciones

- El método Pechini es adecuado para la obtención de  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; sin embargo, este método se puede optimizar para obtener un mayor rendimiento y pureza del catalizador.
- Debido a que el  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se activa con longitudes de onda de baja energía se podrían evaluar lámparas con diferentes intensidades de radiación y longitudes de onda y radiación solar para mejorar el efecto fotocatalítico.
- Debido a que la fase  $\beta$  del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es una fase metaestable, se podrían hacer estudios para evaluar su comportamiento y estabilidad a diferentes condiciones de síntesis, de calcinación y con diferentes contaminantes.
- Ya que el tratamiento logró degradar, mineralizar y reducir la toxicidad de isoniazida, se recomienda evaluar otros fármacos así como una mezcla de estos para futuras aplicaciones en tratamiento de aguas residuales o incluso de descargas hospitalarias.

# Anexo A

Los antibióticos del tipo fluoroquinolonas se encuentran entre los antibióticos sintéticos más importantes ya que son utilizados en el tratamiento de infecciones en humanos y en medicina veterinaria, debido a su amplio espectro de actividad y buena absorción oral. La principal ruta de contaminación por este tipo de antibióticos es la excreción, debido a que son eliminados del organismo en un alto porcentaje sin cambio en su estructura [17]. El ciprofloxacino (CPX, Figura A1), es un antibiótico perteneciente este grupo y ha sido detectado en aguas residuales de hospitales, plantas tratadoras de agua y aguas superficiales [92, 93].

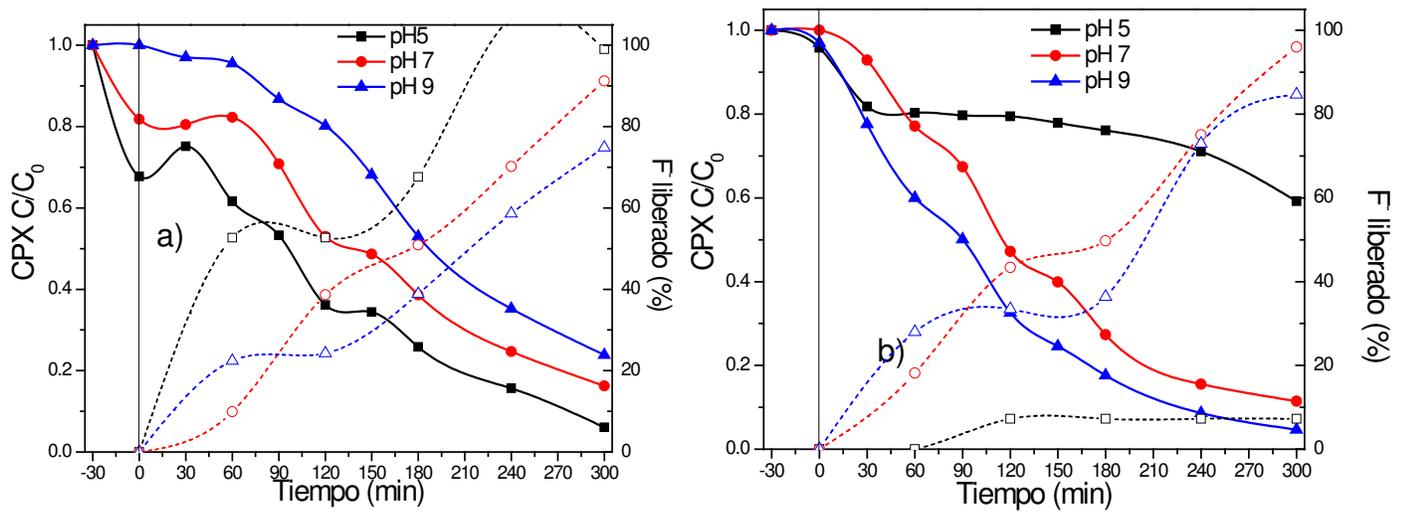


**Figura A1.** Estructura química del ciprofloxacino y sus valores de pKa [93, 94].

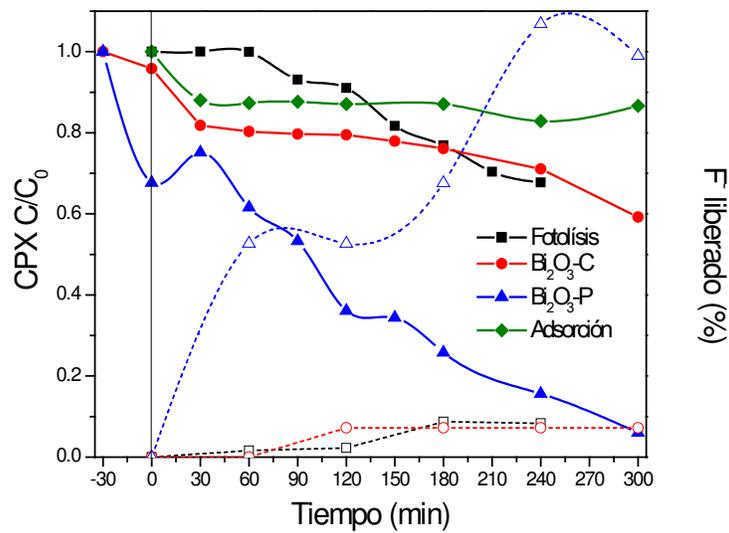
La degradación se realizó bajo radiación visible, utilizando una solución de 15 mg L<sup>-1</sup> de CPX marca Fluka de 98% de pureza. Para el seguimiento de la concentración por cromatografía de líquidos en fase reversa con detector UV-Vis (276 nm); se usó una columna C-18 y como fase móvil acetonitrilo : búffer de fosfatos, en relación 30:70. El tiempo de retención fue de 5.3 min

El tratamiento fotocatalítico de CPX utilizando Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C bajo radiación visible se muestra en la Figura A2. Ambos catalizadores presentan actividad fotocatalítica, alcanzando más del 80% de degradación y una liberación casi completa de F<sup>-</sup> en 5 h (Figura A2) a diferentes valores de pH (5, 7 y 9). Sin embargo, las diferencias son observadas a pH 5 y 9.

El mayor porcentaje de degradación se aprecia a pH 5 con Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P, lo cual se atribuye al método de síntesis y posiblemente a una pequeña diferencia en el pcz de los catalizadores, con el cual se logra la mayor liberación de F<sup>-</sup> en comparación con Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C. Por otro lado el proceso fotocatalítico se considera como el mecanismo principal aunque la fotólisis muestra una contribución del 25% (Figura A3).



**Figura A2.** Degradación de ciprofloxacino con a)  $Bi_2O_3-P$  y b)  $Bi_2O_3-C$  en diferentes valores de pH.

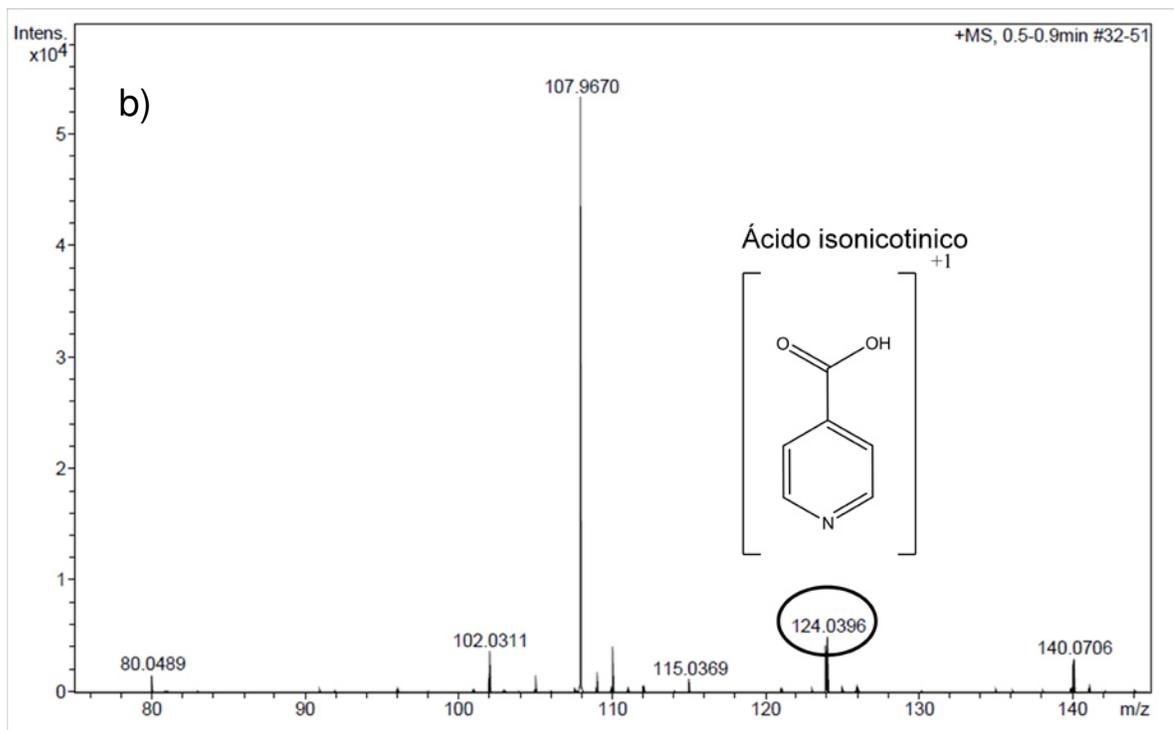
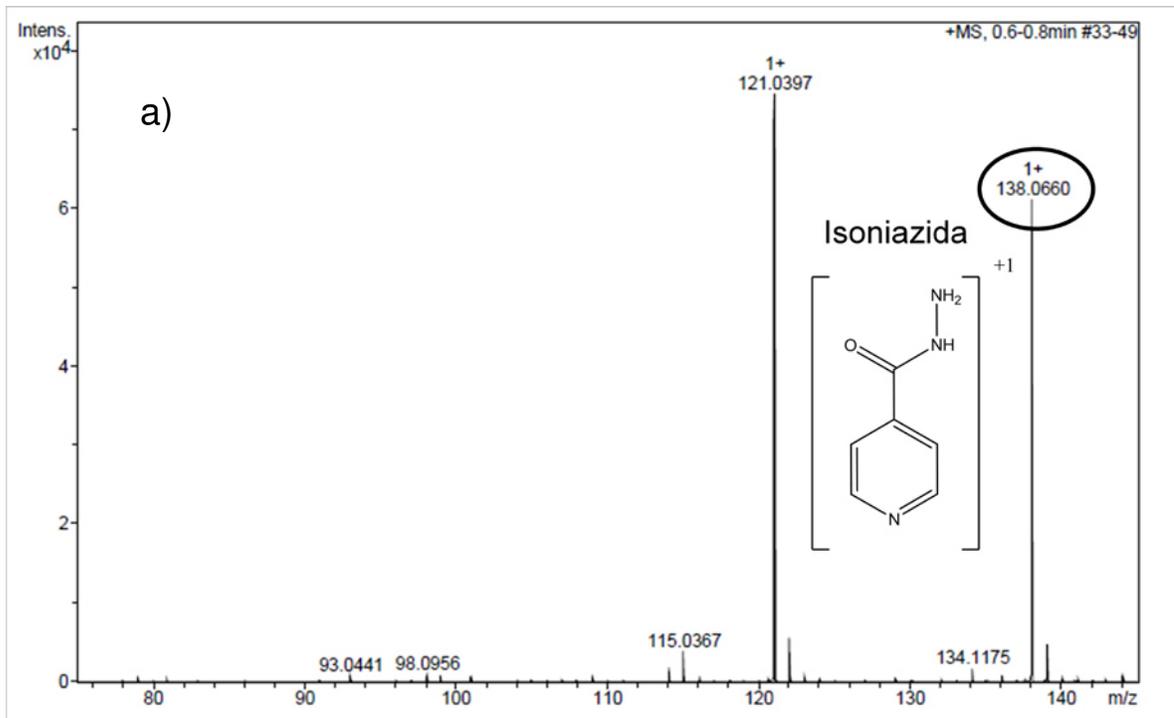


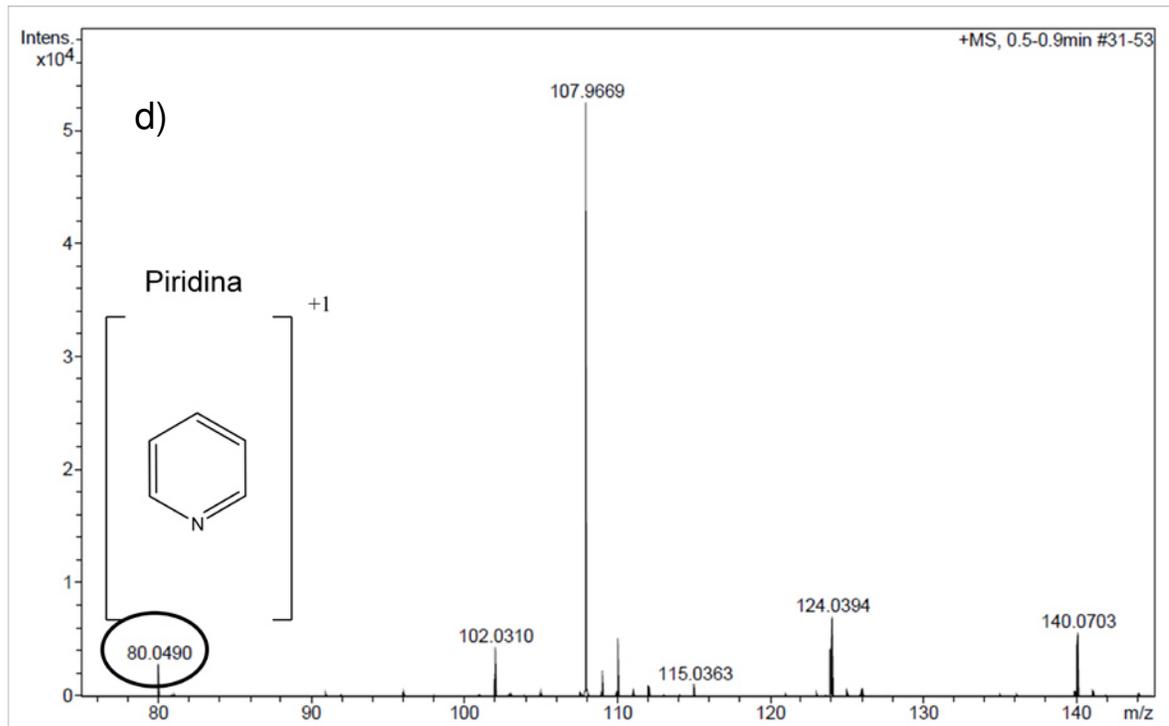
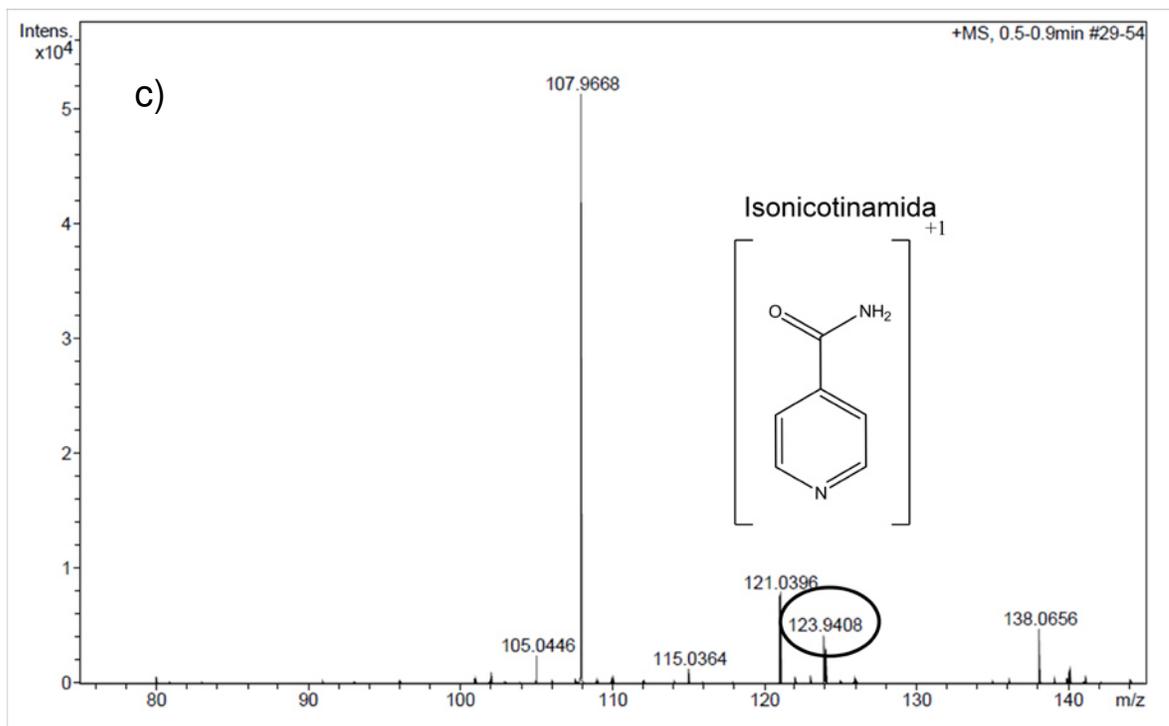
**Figura A3.** Degradación de ciprofloxacino con  $Bi_2O_3-P$  y  $Bi_2O_3-C$  y prueba de adsorción y fotólisis a pH 5.

## Anexo B

Para investigar los productos de la degradación de isoniazida, los intermediarios de reacción durante el proceso fotocatalítico fueron detectados por espectrometría de masas con ionización por electrospray (ESI/Ms por sus siglas en inglés) en un espectrómetro de masas micrOTOF-Q II de Bruker con analizador de tiempo de vuelo. La ionización por electrospray se realizó en modo positivo y negativo, obteniendo mejores resultados en modo positivo por lo que sólo se muestran estos resultados. La introducción de la muestra se realizó mediante en el modo de infusión debido a que la fase móvil que se utilizó para el seguimiento de isoniazida contiene heptanosulfonato de sodio, el cual es incompatible con el método de espectrometría de masas al interferir con los iones que se están generando. Antes de cada inyección se incluye un bolo de disolución de calibrante (formiato sódico 10 mM) para calibrar los registros de masas.

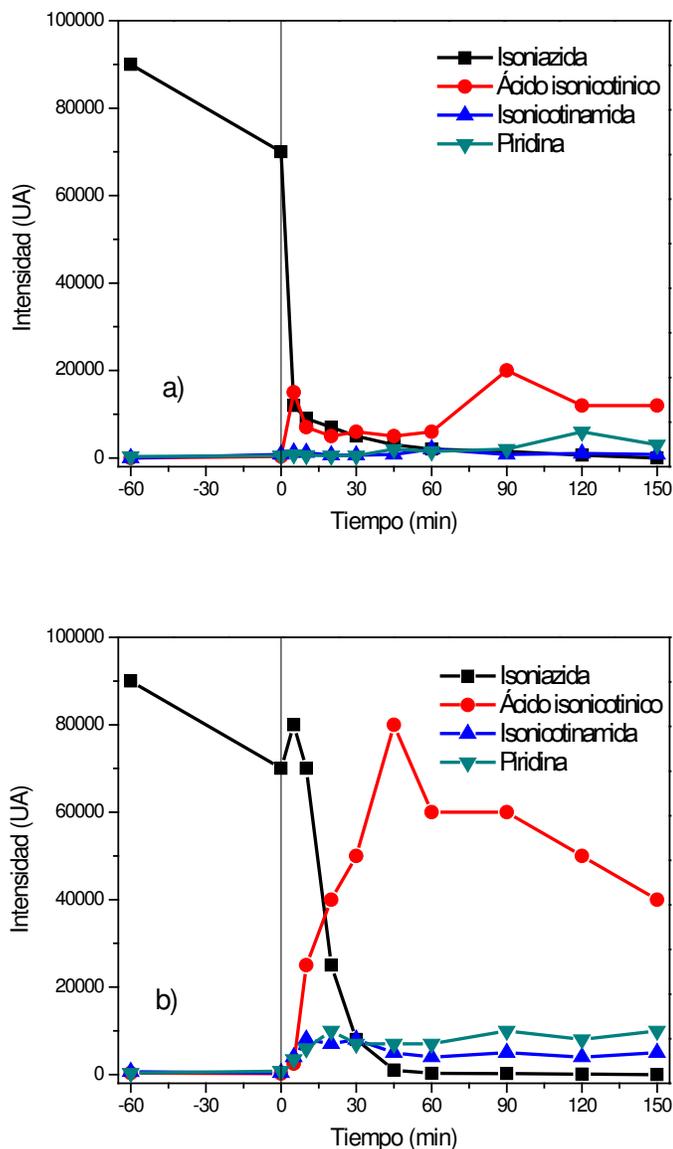
En la Figura B1 se muestran los espectros de masas que se obtuvieron de los diferentes tiempos de la degradación, y se puede apreciar que las señales de  $m/z$  principales corresponden a los subproductos reportados por Guevara *et al.* (2015)[10], sin embargo, se observa una señal a  $m/z$  de 107.9670 el cual posiblemente se deba a la formación de un aldehído, que no se ha reportado en otros trabajos.





**Figura B1.-** Espectros de masas de los subproductos de la degradación de isoniazida a los (a) 0, (b) 10, (c) 20 y (d) 90 min.

Además, se siguió la intensidad relativa de estos subproductos durante la degradación de isoniazida (Figura B2). Se puede notar que el ion molecular correspondiente a la molécula de isoniazida se pierde completamente en los primeros minutos de la degradación, siendo aún más rápido para  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  que para  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ . Por otra parte en el tratamiento con  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ , hay mayor formación de ácido isonicotínico que con  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$ , por lo que la ruta de degradación con  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  podría generar otros intermediarios no identificados.

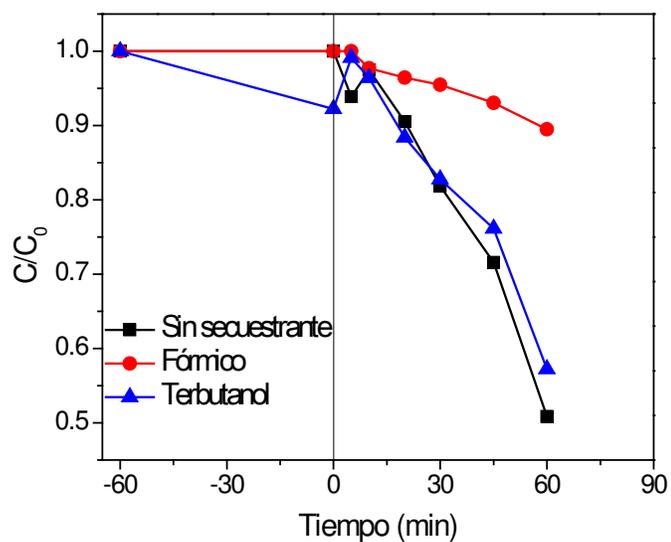


**Figura B2.-** Evolución de los intermediarios de degradación de isoniazida detectados por espectrometría de masas al utilizar a)  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  y b)  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$ .

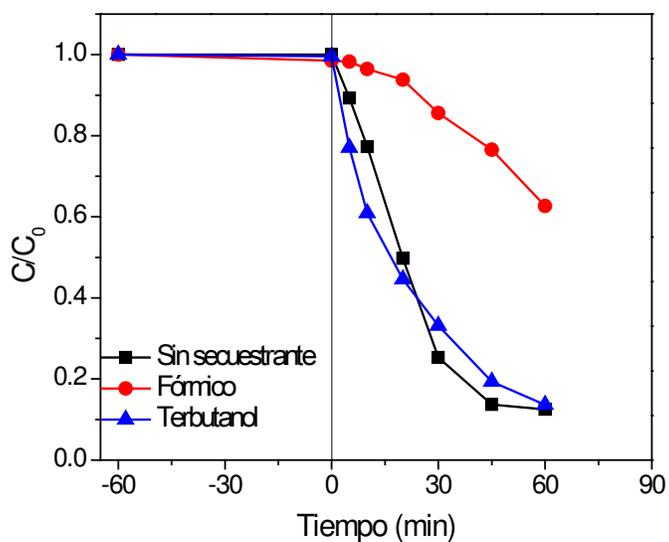
## Anexo C

Comúnmente, se considera que durante el proceso de fotocatalisis heterogénea tiene como principal especie oxidante el HO<sup>•</sup> sin embargo, estudios recientes han reportado que la degradación del contaminante puede seguir otras rutas (e.g. acción de O<sub>2</sub><sup>•-</sup> u oxidación directa por fotohuecos, etc.)[95]. Por esta razón se evaluó el efecto de inhibición en la degradación al añadir individualmente ácido fórmico y ter-butanol como secuestradores de h<sup>+</sup> y OH<sup>•</sup> respectivamente al sistema fotocatalítico, estos agentes han sido utilizados en trabajos anteriores [96]. Se evaluó la relación 1:1000, isoniazida:secuestrador y se observó un mejor efecto inhibitorio al utilizar ácido fórmico (12 mM) en comparación con ter-butanol (12 mM).

Como se muestra en las Figuras C1 y C2, la degradación es inhibida en un 80% aproximadamente al utilizar ácido fórmico como agente secuestrante de los h<sup>+</sup> fotogenerados en ambos fotocatalizadores (sintetizado y comercial), esto indica que el h<sup>+</sup> juega un rol predominante en la degradación de isoniazida. En cambio al utilizar ter-butanol la eficiencia se mantiene casi igual que en ausencia del secuestrador, indicando así que el HO<sup>•</sup> presenta poca participación en este proceso fotocatalítico, lo cual coincide con lo reportado por Xiao *et al.*(2013) [37]



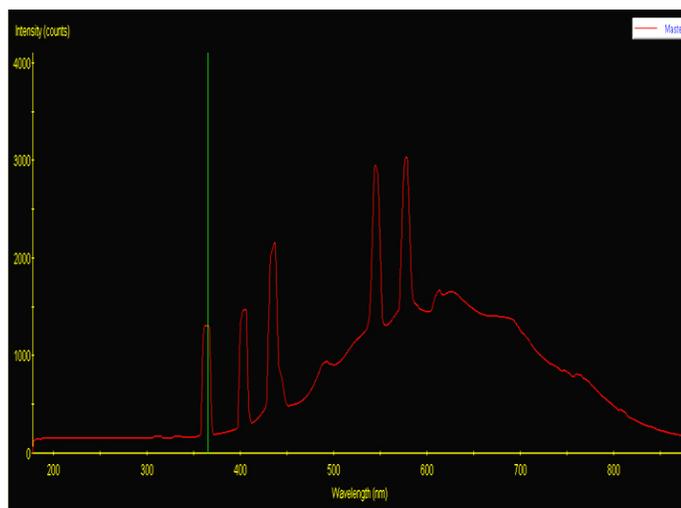
**Figura C1.-** Degradación de isoniazida utilizando  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$  ( $1 \text{ g L}^{-1}$ , pH 7) y efecto inhibitorio al utilizar ácido fórmico y terbutanol (12mM) como sequestrantes.



**Figura C2.-** Degradación de isoniazida utilizando  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}$  ( $1 \text{ g L}^{-1}$ , pH 7) y efecto inhibitorio al utilizar ácido fórmico y terbutanol (12mM) como sequestrantes.

Por otro lado, debido a la contribución de radiación UV que algunas lámparas comerciales pueden aportar, es importante realizar ensayos filtrando dicha radiación. Como se observa en el espectro de emisión de la lámpara utilizada en este estudio en la Figura C3, se aprecia una banda en aproximadamente 365 nm, por lo que se realizó una prueba utilizando un reactor con chaqueta , como se muestra en la Figura C4, al cual se le hizo recircular una solución de  $K_2Cr_2O_7$  5mM para filtrar la radiación ultravioleta, ya que de acuerdo a lo reportado por Véreb *et al.* en el 2013 [97] actúa como solución filtradora absorbiendo los fotones de radiación UV por debajo de 400 nm. Con esto se logra regular también la temperatura debido a la doble pared del reactor, y la recirculación de la solución de  $K_2Cr_2O_7$ , manteniéndose la reacción a temperatura ambiente (24°C) contrario a la reacción con el reactor abierto en donde la temperatura puede aumentar debido al calor de la lámpara hasta 50°C.

La prueba fotocatalítica se llevó a cabo a pH 7, y 1 g L<sup>-1</sup>  $Bi_2O_3$ -P. Utilizando este sistema, se observa la eficiencia de degradación disminuye, como se muestra en la Figura C5. Esto puede ser debido a la reducción del área de radiación que incide en la solución debido a la configuración del sistema; otro factor que afectara la eficiencia pudo ser la reducción en la oxigenación debido a que se utilizó un reactor cerrado. Sin embargo,  $Bi_2O_3$  mantiene su actividad fotocatalítica y muestra la factibilidad de usarlo bajo radiación visible.

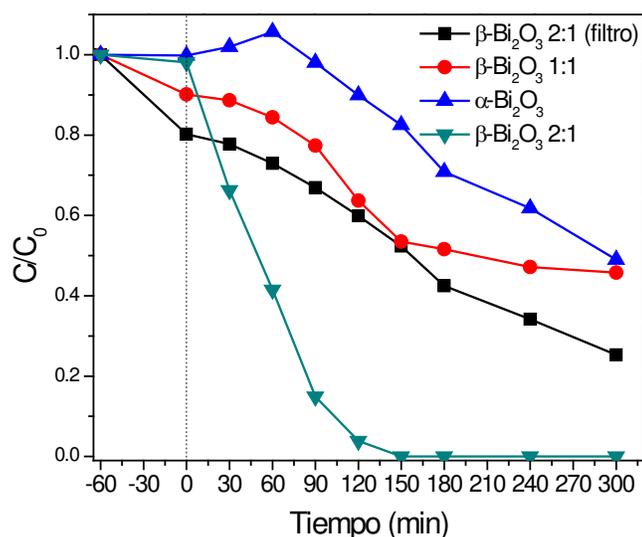


**Figura C3.-** Espectro de emisión de la lámpara utilizada en la degradación de isoniazida, medido con un detector de carga acoplada.



**Figura C4.-** Reactor con chaqueta de filtración de radiación UV.

También se realizaron una serie de comparaciones utilizando los catalizadores obtenidos durante las pruebas de síntesis por método Pechini, como  $\beta/\varepsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (obtenido en la relación molar 1:1 ácido tartárico:etilenglicol),  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  y  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (relación molar 2:1), bajo las mejores condiciones de degradación de isoniazida (pH 7 y  $1 \text{ g L}^{-1}$  de catalizador). Los semiconductores  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  y  $\beta/\varepsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$  se obtuvieron de la calcinación a  $390 \text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  se obtuvo a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Como se puede apreciar en la Figura C5, el porcentaje de degradación es mayor cuando se utiliza  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-P}$ , obteniendo la siguiente tendencia:  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \beta/\varepsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Esto concuerda con lo reportado por Wang *et al.* en el 2013[39], quienes reportan una mejor actividad fotocatalítica de la fase beta. Por otro lado, la fase epsilon ha sido poco estudiada y en este estudio se observó que su presencia reduce la actividad fotocatalítica de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .



**Figura C5.-** Comparaciones en la degradación fotocatalítica de isoniazida utilizando diferentes fases cristalinas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  obtenidos por método Pechini como catalizadores.

# Referencias

1. Arp, H.P., *Emerging Decontaminants*. Environmental Science & Technology, 2012. 46(8): p. 4259-4260.
2. A. Berlioz-Barbier, A.V., L. Wiest, R. Baudot, E. Vulliet, C. Cren-Olivé, *Multi-residue analysis of emerging pollutants in sediment using QuEChERS-based extraction followed by LC-MS/MS analysis*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2014. 406(4): p. 1259-1266.
3. Garcia Rodríguez, A.M., V.; Fontàs, C.; Salvadó, V., *The ability of biologically based wastewater treatment systems to remove emerging organic contaminants—a review*. Environmental Science and Pollution Research, 2014. 21(20): p. 11708-11728.
4. Deblonde, T.C., C.; Hartemanna P., *Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature*. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2011. 214: p. 442-448.
5. Sánchez-Martín J., J.B.-H., J. R. Domínguez, *Advanced Photochemical Degradation of Emerging Pollutants: Methylparaben*. Water, Air and Soil Pollution, 2013. 224: p. 1483.
6. Arques, A. and A. Amat, *Removal of Pharmaceuticals by Solar-Driven Processes*, in *Emerging Compounds Removal from Wastewater*, G. Lofrano, Editor. 2012, Springer Netherlands. p. 77-91.
7. Castiglioni, S., et al., *Removal of Pharmaceuticals in Sewage Treatment Plants in Italy*. Environmental Science & Technology, 2005. 40(1): p. 357-363.
8. E. Ramírez Lara, S.G.V., I. Camacho Mora, Y. Gracia Vásquez, A. Ramírez- and Castillo, *Expired Drugs: An Emerging Environmental Problem*. 2012.
9. Vera Homem, A.A., Lúcia Santos, *Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments*. Science of The Total Environment 2010. 408: p. 6272–6280.
10. E. Guevara-Almaraz L. Hinojosa-Reyes, A.C.-Q., E. Ruiz-Ruiz, A. Hernández-Ramírez, J.L. Guzmán-Mar, *Potential of multisyringe chromatography for the on-line monitoring of the photocatalytic degradation of antituberculosis drugs in aqueous solution*. Chemosphere, 2015. 121: p. 68–75.
11. J. Zazueta-Beltran, N.L.-S., S. Muro-Amador, A. Flores-Gaxiola, J. Velazquez-Roman, H. Flores-Villaseñor, A. Canizalez-Roman, *Increasing drug resistance of Mycobacterium tuberculosis in Sinaloa, Mexico, 1997–2005*. International Journal of Infectious Diseases, 2011. 15: p. 272–276.
12. Remington, *The science and practice of pharmacy*. Volume 1, 21 edition, ISBN 06-83-306472: p. 218-222.
13. World Health Organization (WHO). *Antimicrobial Resistance Global Report on Surveillance*. 2014. ISBN 978 92 4 156474 8.
14. World Health Organization (WHO). *Drug resistance*. [[http://www.who.int/drugresistance/AMR\\_Importance/en/](http://www.who.int/drugresistance/AMR_Importance/en/)] (Accesada 05 abril 2016).
15. Martindale, *Pharmaceutical Press*. 2007. Volumen 1, 35 edition, ISBN 10-0-85369687: p. 1155-1158.

16. J. Rivera-Utrilla, M.S.-P., M. Ferro-García, G. Prados-Joya, R. Ocampo-Pérez, *Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review*. Chemosphere, 2013. 93: p. 1268–1287.
17. Tong Changlun, X.Z., and Yun Guo, *Occurrence and Risk Assessment of Four Typical Fluoroquinolone Antibiotics in Raw and Treated Sewage and in Receiving Waters*. J. Agriculture and Food Chemistry, 2011. 59: p. 7303–7309.
18. N. Klammerth, L.R., S. Malato, M. I. Maldonado, A. Aguera, A.R. Fernández-Alba, *Degradation of fifteen emerging contaminants at  $\mu\text{g L}^{-1}$  initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents*. Water research, 2010. 44: p. 545–554.
19. Esplugas S., Bila D. M., Krause L. G., Dezotti M., *Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluent*. Journal of Hazardous Materials, 2007. 149: p. 631–642.
20. Oturan M. A., Aaron J. J., *Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2014.
21. Kanakaraju Devagi, B.D.G., Michael Oelgemoller., *Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment*. Environmental Chemistry Letters, 2013. 12: p. 27–47.
22. Rizzo, L.M., S. Guida, M. Kassinos, D. Belgiorno, V., *Heterogeneous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals*. Water Research, 2009. 43(16): p. 4070-4078.
23. C. Jihyun, L.H., C. Yeoseon, K. Soonhyun, L. Seokheon, L. Seunghak, C. Wonyong, L. Jaesang, *Heterogeneous photocatalytic treatment of pharmaceutical micropollutants: Effects of wastewater effluent matrix and catalyst modifications*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. 147(0): p. 8-16.
24. S. Braslavsky, A.B., A. Cassano, A. Emeline, M. Litter, L. Palmisano, V. Parmon, N. Serpone, *Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011)*. Pure and Applied Chemistry, 2011. 83: p. 931–1014.
25. Kanakaraju, D., B. Glass, and M. Oelgemöller, *Heterogeneous Photocatalysis for Pharmaceutical Wastewater Treatment*, in *Green Materials for Energy, Products and Depollution*, E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, and D. Robert, Editors. 2013, Springer Netherlands. p. 69-133.
26. I. Medina-Ramírez, A. Hernández-Ramírez, M. Maya-Treviño, *Synthesis Methods for Photocatalytic Materials en Photocatalytic Semiconductors Synthesis, Characterization and Environmental Applications*, Springer, 2015, 1° edición, (ISBN 978-3-319-10998-5) p. 69-71.
27. Elmolla, E.S. and M. Chaudhuri, *Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysis*. Desalination, 2010. 252(1–3): p. 46-52.
28. Paul Tias, M.C.D., Timothy J. Strathmann, *Photolytic and photocatalytic decomposition of aqueous ciprofloxacin: Transformation products and residual antibacterial activity*. Water Research, 2010. 44: p. 3121–3132.
29. Rioja, N., et al., *Competitive removal of pharmaceuticals from environmental waters by adsorption and photocatalytic degradation*. Environmental Science and Pollution Research, 2014. 21(19): p. 11168-11177.

30. *Pelaez M., Nolan N. T., Pillai S. C., Seery M. K., Falaras P., Kontos A. G., Dunlop P. S., Jeremy W.J. Hamilton, J. Anthony Byrne, Kevin O'Shea, Mohammad H. Entezari, Dionysios D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. 125: p. 331–349.*
31. *W. Yin, W.W., S. Sun, Photocatalytic degradation of phenol over cage-like Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> hollow spheres under visible-light irradiation. Catalysis Communications, 2010. 11: p. 647–650.*
32. *D. Schultz, T.Y., Solar Synthesis: Prospects in Visible Light Photocatalysis. Science, 2014. 343: p. 985-995.*
33. *S. Girish, L.G., Review on Modified TiO<sub>2</sub> Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics. The Journal of Physical Chemistry, 2011. 115: p. 13211–13241.*
34. *Tamar Saison, N.C., Corinne Chaneac, Olivier Durupthy, Valerie Ruaux, Laurence Mariey, Franc-oise Maug, Patricia Beaunier, and Jean-Pierre Jolivet, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BiVO<sub>4</sub>, and Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>: Impact of Surface Properties on Photocatalytic Activity under Visible Light. The Journal of Physical Chemistry, 2011. 115: p. 5657–5666.*
35. *Sun, S. and W. Wang, Advanced chemical compositions and nanoarchitectures of bismuth based complex oxides for solar photocatalytic application. RSC Advances, 2014. 4(88): p. 47136-47152.*
36. *Yan Yunhui, Z.Z., Yun Cheng a, Lili Qiu, Cuiping Gao, Jianguo Zhou, Template-free fabrication of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow spheres and their visible light photocatalytic activity for water purification. Journal of Alloys and Compounds, 2014. 605: p. 102–108.*
37. *Xin Xiao, R.H., Chao Liu, Chunlan Xing, Cheng Qian, Xiaoxi Zuo, and L.W. Junmin Nan, Facile large-scale synthesis of  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanospheres as a highly efficient photocatalyst for the degradation of acetaminophen under visible light irradiation. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. 140–141: p. 433–443.*
38. *Jinli Hu, H.L., Caijin Huang, Min Liu, Xiaoqing Qiu, Enhanced photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under visible light irradiation by Cu(II) clusters modification. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. 142–143: p. 598–603.*
39. *Jungang Hou, C.Y., Zheng Wang, Weilin Zhou, Shuqiang Jiao, Hongmin Zhu., In situ synthesis of  $\alpha$ - $\beta$  phase heterojunction on Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires with exceptional visible-light photocatalytic performance. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. 142-143: p. 504–511.*
40. *Xin Yang, X.L., Shangjun Liu, Chunping Jiang, Jing Tian, Gang Wang, Jinwei Chen, Ruilin Wang., Visible light photoelectrochemical properties of  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoporous films: A study of the dependence on thermal treatment and film thickness. Applied Surface Science, 2013. 282: p. 538–543.*
41. *Roodsari M. S., Shaabani B., Mirtamizdoust B., Dusek M., Fejfarova K., Sonochemical Synthesis of Bismuth(III) Nano Coordination Compound and Direct Synthesis of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles from a Bismuth(III) Nano Coordination Compound Precursor. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2015. 25: p. 1226–1232.*
42. *Ma M. G., Zhu J. F., Sun R. C., Zhu Y. J., Microwave-assisted synthesis of hierarchical Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spheres assembled from nanosheets with pore structure. Materials Letters, 2010. 64: p. 1524–1527.*

43. A. Hameed, T.M., V. Gombac, P. Fornasiero, *Surface Phases and Photocatalytic Activity Correlation of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>4-x</sub> Nanocomposite*. American Chemical Society, 2008. 130: p. 9658–9659.
44. S. Iyyapushpam, S.T.N., D. Pathinettam Padiyan, *Enhanced photocatalytic degradation of methyl orange by gamma Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its kinetics*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. 601: p. 85–87.
45. Wang Jiali, X.Y., Kun Zhao, Pengfei Xu, Lingbo Zong, Ranbo Yu, Dan Wang, Jinxia Deng, Jun Chena and Xianran Xing, *Precursor-induced fabrication of β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microspheres and their performance as visible-light-driven photocatalysts*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. 1: p. 9069.
46. Schlesinger, M., et al., *Metastable β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with high photocatalytic activity from polynuclear bismuth oxido clusters*. Dalton Transactions, 2013. 42(4): p. 1047-1056.
47. Yuanyuan Sun, W.W., Ling Zhang, Zhijie Zhang, *Design and controllable synthesis of α-/γ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> homojunction with synergetic effect on photocatalytic activity*. Chemical Engineering Journal, 2012. 211-212: p. 161–167.
48. Cao, S., et al., *Superfine and closely-packed TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lamination on graphene nanoplates with high photocatalytic activity*. Catalysis Communications, 2014. 46(0): p. 61-65.
49. Li Kan, Y.T., Yunlan Xu, Yalin Wang, Yuning Huo, Hexing Li, Jinping Ji, *A BiOCl film synthesis from Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film and its UV and visible light photocatalytic activity*. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. 141: p. 179– 188.
50. Oviedo M.J., O.C., C.E. Rodriguez, Z.S. Macedo, G.A. Hirata, J. McKittrick., *Photo- and radioluminescence characteristics of bismuth germanate nanoparticles by sol–gel and pressure-assisted combustion synthesis*. Optical Materials, 2012. 34: p. 1116–1119.
51. M. Galceran, M.C.P., M. Aguiló, F. Díaz, *Sol-gel modified Pechini method for obtaining nanocrystalline KRE(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (RE = Gd and Yb)*. Sol-Gel science technologies, 2007. 42: p. 79–88.
52. *Pechini M (1967) Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same form a capacitor. USA Pat # 3330697.*
53. X. Tao, X.C., Y. Xia, H. Huang, Y. Gan, R. Wu, F. Chen, W. zhang, *Highly mesoporous carbon foams synthesized by a facile, cost-effective and template-free Pechini method for advanced lithium–sulfur batteries*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. 1: p. 3295.
54. M. Mori, N.S., *Sintering and thermal expansion characterization of Al-doped and Co-doped lanthanum strontium chromites synthesized by the Pechini method*. Solid State Ionics, 2002. 146: p. 301–312.
55. Charanpahari, A., S.S. Umare, and R. Sasikala, *Enhanced photodegradation of dyes on Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microflakes: Effect of GeO<sub>2</sub> addition on photocatalytic activity*. Separation and Purification Technology, 2014. 133(0): p. 438-442.
56. Cheng, H., et al., *Synergistic effect of crystal and electronic structures on the visible-light-driven photocatalytic performances of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymorphs*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. 12(47): p. 15468-15475.
57. Changsheng Guo, J.X., Shanfeng Wang, Yuan Zhang, Yan He and Xiaochen Li, *Photodegradation of sulfamethazine in an aqueous solution by a bismuth molybdate photocatalyst*. Catalysis Science & Technology, 2013. 3: p. 1603-1611.

58. J. Larsson, C.d.P., N. Paxeus, *Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals*. Journal of Hazardous Materials, 2007. 148: p. 751–755.
59. Vasconcelos Tibiriçá G., D.M.H., Armin König, Ayrton F. Martins, Klaus Kümmerer, *Photo-degradation of the antimicrobial ciprofloxacin at high pH: Identification and biodegradability assessment of the primary by-products*. Chemosphere, 2009. 76: p. 487–493.
60. S. Iyyapushpam, S.T.N., D. Pathinettam Padiyan, *Photocatalytic degradation of methyl orange using  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared without surfactant*. Journal of Alloys and Compounds, 2013. 563: p. 104-107.
61. K. Nishio, T. Tsuchiya. *Sol-Gel processing of thin films with metal salts en S. Sakka, Handbook of sol-gel science and technology, processing characterization and applications*. Kluwer academic Publishers, 2005. 1: p. 59-63 ISBN 1-4020-7966-4.
62. D. A. Skoog, F.J.H., T. A. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental* Mc Graw Hill, 2011. 5ta Edición.
63. M Bizarro, S. Rodil, *Physicochemical Characterization of Photocatalytic Materials en A. Hernández-Ramírez, I. Medina-Ramírez Photocatalytic Semiconductors Synthesis, Characterization and Environmental Applications, Springer, 2015, 1° edición, (ISBN 978-3-319-10998-5) p. 123, 138-140.*
64. R. Lopez, R. Gómez, *Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study*. Journal of sol-gel Science and Technology, 2012. 61: p. 1-7.
65. M. Chakrabarti, S.D., S. Chattapadhyay, A. Sarkar, D. Sanyal, A. Chakrabarti, *Grain size dependence of optical properties and positron annihilation parameters in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder*. Nanotechnology, 2004. 15: p. 1792–1796.
66. F. Qin, G.L., R. Wang, J. Wu, H. Sun, R. Chen, *Template-Free Fabrication of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Nanotubes and Their Application in Water Treatment*. A European Journal, 2012. 18: p. 16491 – 16497.
67. Y. Wu, Y.C., C. Huang, S. Wang, H. Yang, *Morphology-controllable Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals through an aqueous precipitation method and their photocatalytic performance*. Dyes and Pigments, 2013. 98: p. 25-30.
68. N. A. Ramos-Delgado, L. Hinojosa-Reyes, I.L. Guzman-Mar, M. A. Gracia-Pinilla, A. Hernández-Ramírez, *Synthesis by sol-gel of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> for solar photocatalytic degradation of malathion pesticide*. Catalysis Today, 2012. 209: p. 35– 40.
69. *Synthesis and photo-degradation application of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> hollow spheres*. Journal of Hazardous Materials, 2011. 189: p. 329-335.
70. J. Liang, G.Z., P. Liu, X. Luo, C. Tan, L. Jin, J. Zhou, *Synthesis and characterization of Fe-doped  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity*. Superlattices and Microstructures, 2014. 72: p. 272–282.
71. JB, C., *Surface area and porosity determination by physisorption: measurement and theory*. Elsevier, Amsterdam, 2006. ISBN 978-0-444-51964-1.
72. Brunauer S, E.P.H., Teller E, *adsorption of gases in multimolecular layers*. American Chemical Society, 1938. 60: p. 309-319.
73. *NMX-AA-004-SCFI-2013, Análisis de agua, medición de sólidos sedimentables en aguas naturales, residuales y residuales tratadas*.
74. *NMX-AA-034-SCFI-2001, Análisis de agua, determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas*.

75. *NMX-AA-036-SCFI-2001, Análisis de agua, Determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.*
76. *NMX-AA-030/2-SCFI-2011, Análisis de agua, determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, método de prueba, parte 2, determinación del índice de la demanda química de oxígeno, método de tubo sellado a pequeña escala.*
77. *APHA, American Public Health Association (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st ed., Washington, DC: American Public Health Association.*
78. *NMX-AA-028-SCFI-2001, Análisis de agua, determinación de la demanda bioquímica de oxígeno en aguas naturales, residuales (DBO<sub>5</sub>) y residuales tratadas.*
79. *Hernando M. D., Vettori S. D., Martínez M. J., Fernández A. R., Toxicity evaluation with Vibrio fischeri test of organic chemicals used in aquaculture. Chemosphere, 2007. 68: p. 724–730.*
80. *Modern Water DeltaTox II User's Manual 2013 [[www.usabluebook.com/p-362378-delta-tox-ii-analyzer-with-casesbquo-azf848523.aspx](http://www.usabluebook.com/p-362378-delta-tox-ii-analyzer-with-casesbquo-azf848523.aspx)] (Accesada el 6 Abril 2016).*
81. *S. FRANZBLAU, R.W., J. MCLAUGHLIN, P. TORRES, G. MADICO, A. HERNANDEZ, M. DEGNAN, M. COOK, V. QUENZER, R. FERGUSON, R. GILMAN, Rapid, Low-Technology MIC Determination with Clinical Mycobacterium tuberculosis Isolates by Using the Microplate Alamar Blue Assay. JOURNAL OF CLINICAL MICROBIOLOGY, 1998. 36: p. 362–366.*
82. *N. Cornei, N.T., F. Abraham, Olivier Mentre, New  $\epsilon$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Metastable Polymorph. Inorganic Chemistry, 2006. 45: p. 4886-4888.*
83. *IUPAC manual of symbols and terminology, Appendix 2, Part I. Colloid and surface chemistry. Pure Appl. Chem. 1972, 31, 578. .*
84. *Zhou J., Zhang Y., Zhao X. S., Ray A. K., Photodegradation of Benzoic Acid over Metal-Doped TiO<sub>2</sub>. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. 45: p. 3503-3511.*
85. *X. Liu, H.C., J. Yin, Generation and Photocatalytic Activities of Bi@Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Microspheres. Nano Research, 2011. 5: p. 470–482.*
86. *I. Gorichev, V.B., V. Izotova, D. Pankratov, Calculation of Thermodynamic Acid–Base Equilibrium Constants at Oxide–Electrolyte Interfaces from Experimental Electrokinetic Potential versus pH Data. Inorganic Materials, 2010. 46: p. 758–764.*
87. *Y. Lu, Y.Z., J. Zhao, Y. Song, Z. Huang, F. Gao, N. Li, Y. Li, Induced Aqueous Synthesis of Metastable  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Microcrystals for Visible-Light Photocatalyst Study. Crystal Growth & Design, 2015. 15: p. 1031–1042.*
88. *C. Pulgarin, M.I., S. Parra, V. Sarria, R. Polania, P. Péringer, Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants. Catalysis Today, 1999. 54: p. 341–352.*
89. *Hormesis and the Microtox Test System, Application Note, Number two, Azur Environmental.*
90. *Javier Marugán, D.B., Cristina Pablos, Myriam Catalá, Comparative evaluation of acute toxicity by Vibrio fischeri and fern spore based bioassays in the follow-up of toxic chemicals degradation by photocatalysis. Journal of Hazardous Materials, 2012. 213– 214: p. 117– 122.*
91. *A. Giraldo, G.P., R. Torres-Palma, N. Pino, R. Palomino, H. Mansilla, Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with TiO<sub>2</sub> in suspension. Water research, 2010. 44: p. 5 1 5 8-5 1 6 7.*

92. Akter, F., et al., *Ciprofloxacin-resistant Escherichia coli in hospital wastewater of Bangladesh and prediction of its mechanism of resistance*. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2012. 28(3): p. 827-834.
93. Van Doorslaer Xander, K.D., Philippe M. Heynderickx, Herman Van Langenhove, Jo Dewulf, *UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of aqueous ciprofloxacin and moxifloxacin: Reaction kinetics and role of adsorption*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. 101: p. 540–547.
94. Martindale, *The complete drug reference*. United Kingdom: Pharmaceutical Press, 2007. edición 35ª (ISBN-10 0 85369 687 x): p. 218-222.
95. E. Rodríguez, G.M., M. Tena, P. Álvarez, F. Beltrán, *Determination of main species involved in the first steps of TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of organics with the use of scavengers: The case of ofloxacin*. Applied Catalysis B : Environmental, 2015. 178: p. 44–53.
96. L. Chen, C.Z., D. Dionysiou, K. O'Shea, *TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation and detoxification of cylindrospermopsin*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2015. 307-308: p. 115–122.
97. G. Veréb, L.M., G. Bozsó, A. Sienkiewicz, L. Forró, K. Mogyorósi, K. Hernádi, A. Dombi, *Comparison of the photocatalytic efficiencies of bare and doped rutile and anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts under visible light for phenol degradation and E. coli inactivation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. 129: p. 566– 574.

# Resumen autobiográfico

Rafael Roberto Segundo Coronado Castañeda

Nacido el 10 de mayo de 1991 en Guadalupe, Nuevo León.

Químico Farmacéutico Biólogo por la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León en el 2013. Maestría en Ciencias con orientación en Química Analítica Ambiental por la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León en el 2016. Durante sus estudios de maestría realizó una estancia de investigación a través de la convocatoria 2016 de becas mixtas de CONACyT en la Universidad Autónoma de Barcelona, España, bajo la co-asesoría del Dr. José Peral.