

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



**DEGRADACIÓN DE IBUPROFENO y 2-HIDROXIIBUPROFENO
MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EMPLEANDO TiO_2
SENSIBILIZADO CON COMPLEJOS POLIAZA DE Ru(II)**

POR

JUAN FRANCISCO GÓNGORA GÓMEZ

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

DICIEMBRE, 2019

**DEGRADACIÓN DE IBUPROFENO y 2-HIDROXIIBUPROFENO MEDIANTE
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EMPLEANDO TiO₂ SENSIBILIZADO CON
COMPLEJOS POLIAZA DE Ru(II)**

Comité de tesis:

Dra. Perla Elizondo Martínez

Director de Tesis

Dra. Leonor María Blanco Jeréz

Secretario

Dra. Susana Thelma López Cortina

Primer Vocal

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez

Segundo Vocal

Dr. Miguel Ángel Reyes González

Tercer Vocal

Dra. Sara Luisa Rodríguez de Luna

Suplente

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento a la Dra. Perla Elizondo Martínez, directora de mi tesis, así como a todo el personal de trabajo del Laboratorio de Síntesis Orgánica por permitirme el uso de su equipo, y por su invaluable ayuda en el desarrollo de este estudio.

A mi familia por el apoyo moral que siempre me ha brindado y a todas las personas que contribuyeron de una forma u otra en la realización de este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	5
1.1 JUSTIFICACIÓN	21
1.2 ANTECEDENTES.....	21
1.3 ANÁLISIS CRÍTICO.....	27
1.4 APORTACIÓN CIENTÍFICA.....	29
1.5 HIPÓTESIS.....	29
1.6 OBJETIVO GENERAL	29
1.7 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	30
1.8 METAS.....	31
2. MATERIALES Y MÉTODOS	31
2.1 REACTIVOS	31
2.2 EQUIPOS.....	32
2.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	32
2.3.1 SÍNTESIS DE LOS LIGANTES POLIAZA L2 Y L3.....	33
2.3.2 Síntesis de los complejos RuL2 y RuL3.....	34
2.3.3 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LOS COMPLEJOS.....	35
2.3.4 MODIFICACIÓN DEL TiO ₂	36
2.3.5 MODIFICACIÓN DEL TiO ₂ MEDIANTE LOS COMPLEJOS DE L2 Y L3	37
2.3.6 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL TiO ₂ MODIFICADO	38
2.3.7 DETERMINACIÓN DE PRODUCTOS INTERMEDIARIOS.....	40
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	41
3.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE Ru(II)	41
3.1.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS.....	44
3.1.1.1 ESPECTROSCOPIA DE RMN ¹ H.....	47
3.1.1.2 ESPECTROSCOPIA UV-Vis Y FLUORESCENCIA.....	49
3.1.1.3 ANÁLISIS TÉRMICO-GRAVIMÉTRICO	51
3.1.1.4 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO	53
3.1.1.5 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO	53
3.2 MODIFICACIÓN DEL SEMICONDUCTOR TiO ₂	57

3.2.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL MODIFICADO.....	58
3.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA	65
4. CONCLUSIONES.....	80
5. REFERENCIAS.....	82

Nombre: Juan Francisco Góngora Gómez **Fecha de graduación:** Diciembre de 2019

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Degradación de ibuprofeno y 2-hidroxiibuprofeno mediante fotocatalisis heterogénea empleando TiO_2 sensibilizado con complejos poliazas de Ru(II).

Número de páginas:

Candidato para el Grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental

Área de Estudio: Fotocatalisis heterogénea.

Propósito y Métodos de Estudio: En este trabajo, se realizó la modificación del semiconductor TiO_2 mediante la incorporación de dos nuevos complejos poliazas de Ru(II), el N^1 -(2-aminobenciliden)- N^2 , N^2 -bis(2-(2-aminobenciliden) aminoetil)etano-1,2-diaminorutenio(II) y N^1 , N^2 -bis(2-aminobenciliden)etano-1,2-diaminorutenio(II). Los complejos se obtuvieron por reacción directa. Los complejos se caracterizaron por UV-Vis, FTIR y fluorescencia, y la composición química se obtuvo a partir del análisis elemental. Adicionalmente, los catalizadores sensibilizados también se caracterizaron por XRD, SEM y reflectancia difusa.

Contribuciones y Conclusiones: La actividad fotocatalítica de los catalizadores preparados se probó en un reactor discontinuo bajo radiación visible para la degradación del ibuprofeno y su metabolito principal 2-hidroxiibuprofeno en disolución acuosa. La degradación del fármaco se evaluó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) acoplada a Espectrometría de Masas (MS), mientras que la mineralización se monitorizó mediante la determinación del carbono orgánico total (COT). Los resultados indican que la incorporación de estos complejos mejora la actividad fotocatalítica del TiO_2 bajo luz visible, aumentando el porcentaje de degradación y mineralización del ibuprofeno comparado con material sin modificar, haciéndolo de este modo adecuado para la aplicación en fotocatalisis heterogénea de este fármaco en medio acuoso usando luz visible como fuente de energía.

Firma del asesor: _____

Firma del co-asesor: _____

1. INTRODUCCIÓN

A nivel mundial se cuenta con reservas de agua para consumo humano e industrial muy limitadas, especialmente en zonas que carecen de cuerpos de agua o acuíferos disponibles para su explotación. La escasez de este recurso natural en conjunto con la problemática de la contaminación del mismo ha provocado la disminución en la calidad de vida de las personas con un limitado acceso al agua limpia y potable¹⁻⁶.

Dentro de los contaminantes más comunes y difíciles de eliminar de cuerpos de agua naturales o artificiales, se encuentran los fármacos de uso frecuente e indiscriminado, principalmente analgésicos y antiinflamatorios no esteroideos^{7,8}.

Los fármacos son una clase de contaminantes ambientales emergentes que se utilizan de forma intensiva y creciente en medicina humana y veterinaria. Estos productos químicos están diseñados para tener un modo específico de acción, y muchos de ellos para una cierta persistencia en el cuerpo⁹⁻¹¹. Estas características, incluyendo la forma en que se desechan e incorporan en el medio ambiente, hacen que los fármacos sean considerados como contaminantes emergentes con efectos negativos sobre la flora y fauna acuáticas¹².

Un aspecto que contribuye a la presencia de los fármacos y sus metabolitos en el agua es la gran accesibilidad hacia estas sustancias, ya que generalmente son de venta libre y de costo relativamente bajo, lo cual asociado con la gran cantidad de personas que los usan diariamente y a una falta de cultura para su debida eliminación, además de su excreción resultado del metabolismo de los consumidores, hace que se perfilen como

contaminantes emergentes, al ser sustancias que no representan un peligro inmediato para la salud humana ni para el ambiente¹³⁻¹⁸. Además de no existir un control adecuado de los residuos, se sabe poco sobre los efectos ecotoxicológicos de los productos farmacéuticos en los organismos acuáticos y terrestres y en la vida silvestre. Los organismos acuáticos son objetivos particularmente importantes, ya que se exponen a través de las descargas de aguas residuales durante todo su ciclo de vida. Sin embargo, su carácter recalcitrante y su toxicidad aumentada via acumulación, provocan una creciente y alarmante contaminación del agua que podría tener consecuencias graves para los ecosistemas naturales de ríos y lagos, así como para la salud pública mundial, además de comprometer la disponibilidad del vital líquido para el consumo humano en el futuro y representar otros riesgos asociados como el surgimiento de cepas resistentes a los fármacos empleados en exceso y desechados sin el debido control¹⁹⁻²¹.

Dentro de los fármacos que representan un riesgo emergente se encuentran el acetaminofén (AM), ácido acetilsalicílico (AA), carbamazepina (CM), diclofenaco (DC) e ibuprofeno (IB), entre otros. Dichas sustancias exhiben tres características principales cuando se introducen a los ambientes acuáticos: 1) Tienen una concentración elevada en muestras de agua residual, 2) Presentan alta bioacumulación y 3) Poseen elevada toxicidad. En la tabla 1.1 se presentan algunos datos sobre los fármacos mencionados anteriormente, en donde se destaca la toxicidad del ibuprofeno y su gran presencia en los cuerpos acuáticos, además del aumento en la toxicidad de su metabolito el 2-hidroxiibuprofeno²²⁻²⁶ el cual es más soluble y presente en el agua el ibuprofeno.

Tabla 1.1 Datos sobre la ocurrencia, persistencia y toxicidad de los fármacos.

Fármaco	Ocurrenciakg/L	PersistenciaC _r /C ₀	Bioacumulación L/kg	Toxicidad mg/L	NI*
Acetaminofén	23,267.40	0.99	335.3	88.92	1
Ácido Acetilsalicílico	10,563.69	0.99	73.4	36.64	1
Carbamacepina	2,595.31	0.41	10.6	12.06	1
Diclofenaco	3,963.10	0.88	4.6	17.79	2
Ibuprofeno	4,849.50	0.87	4.9	16.50	2
2-hidroxiibuprofeno	15,181.13	0.48	101.0	120.9	1

*Nivel de Importancia

Otra problemática relacionada directamente con el desecho inadecuado de los fármacos y de sus metabolitos, es la evolución de agentes patológicos resistentes a los tratamientos con fármacos de uso común, como los antibióticos. El surgimiento de algún microorganismo capaz de sobrevivir en presencia de los antibióticos más potentes es una amenaza latente para la salud, ya que al entrar en contacto el agua contaminada con fármacos en las plantas de tratamiento que cuentan con lodos activados se generan las condiciones para la aparición de microorganismos resistentes a los fármacos los cuales podrían extenderse más allá de los confines de las plantas tratadoras de aguas y representar un riesgo serio para la salud pública²⁷.

El uso del agua contaminada para el riego de cultivos de consumo humano es otra situación de riesgo, ya que los vegetales pueden incorporar en sus tejidos los fármacos y metabolitos presentes en el agua y ser consumidos por animales o directamente por los seres humanos, al no haber un control sanitario sobre la presencia de este tipo de contaminantes en las frutas y legumbres. Uno de los fármacos con mayores posibilidades de convertirse en un riesgo en el futuro es el Ibuprofeno (IBP), ya que se trata de un contaminante recalcitrante y difícil de degradar de manera natural que se emplea a nivel mundial de manera generalizada, así como la formación de sus metabolitos, como el 2-hidroxiibuprofeno, el cual además de la toxicidad anteriormente

mencionada posee una mayor solubilidad y también resistencia a degradarse en medio acuoso²⁸.

Existen tecnologías que se emplean para reducir la concentración de dichos contaminantes en el agua, por ejemplo la ósmosis inversa, fotólisis y lodos activados, pero generalmente son costosas al requerir instalaciones especializadas y de gran tamaño, además de que al final de dichos tratamientos se mantiene una concentración importante de subproductos derivados de la degradación de los fármacos, ya que estas sustancias son resistentes a la degradación y en condiciones normales no son mineralizadas por completo²⁹.

Una de las tecnologías más exitosas en cuanto a la degradación de fármacos es la fotocatalisis heterogénea, mediante la cual se ha logrado la mineralización de diversas sustancias recalcitrantes empleando como catalizador a un semiconductor, generalmente dióxido de titanio (TiO_2) y su activación con radiación ultravioleta³⁰.

Las desventajas del uso de semiconductores en fotocatalisis heterogénea radican principalmente en los procesos para la activación de los mismos, ya que se tiene la necesidad de activarlos mediante radiación de alta energía, normalmente radiación UV. Dicha activación del semiconductor ocurre al incidir radiación de energía igual o mayor al ancho de banda del mismo, lo cual promueve electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, lo que genera pares electrón (e^-) / hueco (h^+), siendo los h^+ los que reaccionan con el agua, dando lugar a la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ que provocan la oxidación de los contaminantes orgánicos (figura 1.1)³¹.

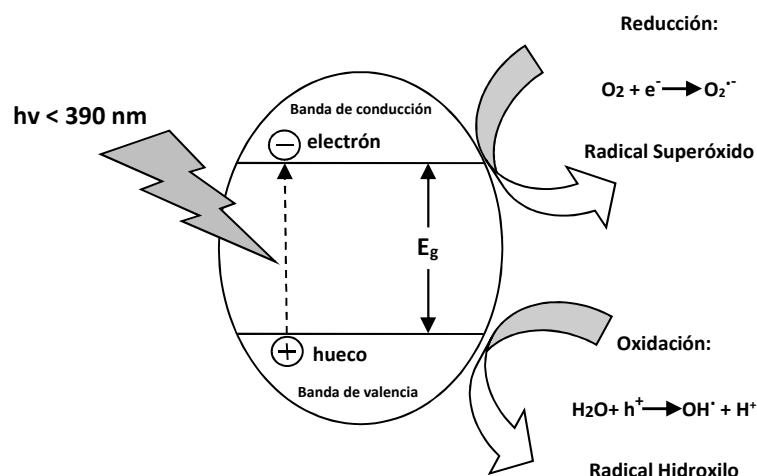


Figura 1.1 Esquema de la activación de TiO_2 en medio acuoso mediante radiación UV.

Un problema que influye directamente en la eficiencia de la degradación de contaminantes orgánicos mediante fotocatalisis heterogénea, es la recombinación de los electrones y los huecos que se generan durante el proceso de activación del semiconductor con radiación UV, ya que esto disminuye considerablemente el rendimiento cuántico del proceso.

Uno de los medios para superar las dificultades que representa el uso de TiO_2 como fotocatalizador para la degradación de contaminantes en medio acuoso, es el empleo de sustancias que actúen como sensibilizadores del mismo, es decir, compuestos orgánicos o inorgánicos que modifican la superficie del semiconductor e interactúan con luz visible. La incorporación de dichas sustancias a un semiconductor, mejora el proceso de activación de estos en la fotocatalisis con el uso de radiación de baja

energía lo que aumenta el rendimiento cuántico del proceso de degradación y por consiguiente la efectividad de los semiconductores³².

Dentro de las sustancias empleadas comúnmente como sensibilizadores se encuentran los complejos derivados de ligantes poliazas, ya que estos poseen características adecuadas tales como estructura estable, insolubles en agua, presentan interacción con la luz visible y tienen capacidad para formar capas en la superficie de los semiconductores.

La interacción de los sensibilizadores con la superficie del semiconductor depende de factores diversos, tales como: el área superficial del TiO_2 , la estructura de los sensibilizadores y las atracciones de carácter electrostático, entre otros.

Una vez adsorbido el complejo en la superficie del semiconductor, la propiedad de este para ser excitado por luz visible e inyectar un flujo de electrones, desde el estado excitado a la banda de conducción del semiconductor, le permitirá tener la función de un sensibilizador. Esta interacción con el semiconductor se verá reflejada en las propiedades electrónicas del mismo. Dicho sensibilizador le permitirá ser activado con radiación de baja energía y aumentar su rendimiento en la fotocatalisis bajo luz visible.

Para que un sensibilizador sea efectivo en el proceso de activación del semiconductor, debe formar una capa en la superficie, generalmente el acomodo de las moléculas del sensibilizador se da en forma de monocapa. Sin embargo, si no se controla la cantidad adecuada de sensibilizador, se inhibirá la activación del semiconductor debido al exceso de capas en su superficie.

En la figura 1.2 se muestra el proceso que ocurre al sensibilizar el semiconductor. Al irradiar con luz visible al catalizador modificado, ocurre una inyección de carga desde el estado excitado del sensibilizador (S^*) a la banda de conducción del semiconductor (BC). Dicho proceso ocasiona que en el semiconductor se activen las reacciones catalíticas correspondientes. Cabe mencionar que en la presencia de un aceptor de electrones orgánico (AE), como un colorante, complejo, etc, ocurre una transferencia de electrones (e^-) que permite activar la banda de conducción del semiconductor hacia la generación de huecos positivos, además la inyección de e^- es más rápida que la recombinación, dando lugar a un rendimiento cuántico mayor^{33,34}.

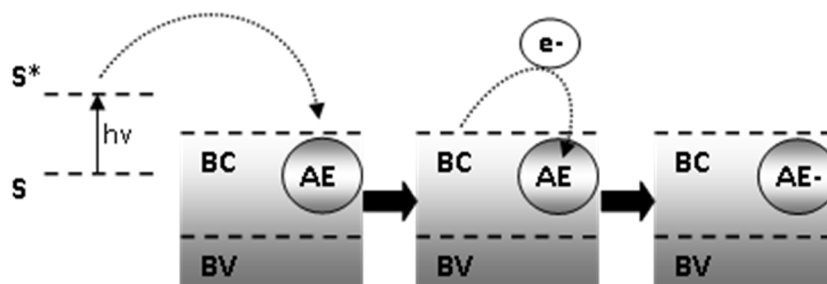


Figura 1.2 Etapas de la excitación con un sensibilizador en presencia de un aceptor de electrones orgánico.

Para determinar la capacidad de inyección de carga, se deben conocer los potenciales de oxidación y reducción del sensibilizador y compararlos con los potenciales del semiconductor. La determinación de esta propiedad es necesaria para explicar por qué existe un flujo de electrones como resultado de la irradiación de luz visible sobre el material modificado.

En este trabajo se modificó la superficie del semiconductor TiO_2 , con dos nuevos complejos metálicos que absorben radiación visible. Estos compuestos están formados por un macroligante tipo poliaza, con características estructurales similares a las ftalocianinas, tales como estructura rica en heteroátomos, gran estabilidad termodinámica y un núcleo metálico de Ru(II) (figura 1.3). Los complejos de Ru(II) poseen las características necesarias para actuar como sensibilizadores, ya que permiten la inyección de carga e inhiben la recombinación de huecos con los electrones, lo que mejora la eficiencia fotocatalítica del semiconductor al cual van a sensibilizar. Los complejos se sintetizaron vía microondas y sonoquímica, procesos más amigables con el ambiente y uso mínimo de disolventes. Se determinó la capacidad de los complejos para sensibilizar al TiO_2 y la eficiencia de la actividad fotocatalítica en la degradación de ibuprofeno y su metabolito 2-hidroxiibuprofeno al ser irradiado con luz visible.

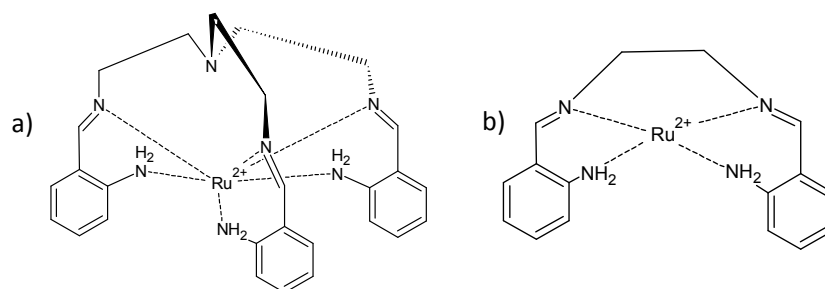


Figura 1.3 Estructura propuesta de los complejos de Ru(II) : a) $\text{RuL2/Ion } \text{N}^1\text{-(2-aminobenciliden)-N}^2\text{,N}^2\text{-bis(2-(2-aminobenciliden)amino)etil)etano-1,2-diaminorutenio(II)}$ y b) $\text{RuL3/Ion } \text{N}^1\text{,N}^2\text{-bis(2-aminobenciliden)etano-1,2-diaminorutenio(II)}$.

MARCO TEÓRICO

FOTOCATÁLISIS

La fotocatalisis heterogénea pertenece al grupo de los denominados Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's). Los PAO's pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), cuyo potencial de oxidación ($E^\circ=2.8\text{V}$) es mayor que el de otros oxidantes tradicionales. Estos radicales son capaces de oxidar compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno o por adición electrofílica a dobles enlaces, generándose radicales orgánicos libres ($\text{R}\bullet$) que reaccionan a su vez con moléculas de oxígeno formando un peroxi-radical, lo que inicia una serie de reacciones de degradación oxidativa que, en último término, pueden conducir a la completa mineralización del contaminante.

Los componentes necesarios para llevar a cabo una reacción de fotocatalisis heterogénea:

- a. El(los) contaminante(s) a degradar. Generalmente se trata de un compuesto orgánico, pero como la fotocatalisis se trata de una reacción de oxidación-reducción, pueden tratarse también metales, en cuyo caso, estos serían reducidos a un estado de toxicidad menor.
- b. Un agente oxidante. En toda reacción redox es necesaria la presencia tanto del elemento oxidante como del reductor. Puede utilizarse oxígeno, peróxido de hidrógeno o incluso el aire.

c. Un medio en el cual se lleve a cabo todo el proceso. El medio puede ser acuoso o gaseoso.

d. El catalizador. Debido a sus características y propiedades, el TiO_2 es el semiconductor más empleado para la fotocatalisis; sin embargo, también son usadas especies iónicas de diferentes metales así como otros óxidos.

e. La radiación. La luz puede provenir del sol o pueden utilizarse lámparas que produzcan la radiación específica.

Entre los factores que influyen en el proceso de fotocatalisis se pueden mencionar los siguientes:

1. Adsorción competitiva. Cuando se hace un tratamiento de aguas, es difícil que se trate un solo compuesto, ya que se tiene una alta probabilidad de que otras moléculas sean adsorbidas sobre la superficie del catalizador. Estas moléculas pueden ser del disolvente, productos intermediarios de la reacción, productos finales o cualquier otro reactivo que se encuentre en el medio. El efecto de la adsorción competitiva ha sido probado, observando que especies como los cloruros, sulfatos y fosfatos producen la inhibición del proceso. Simultáneamente se ha demostrado la posibilidad de regenerar el catalizador mediante un lavado con una solución de NaHCO_3 para poder reutilizarlo después de haber sufrido un fenómeno de desactivación por adsorción.

2. Cinética del oxidante. El oxígeno es absolutamente necesario en la completa mineralización y no es competitivo con el reactivo durante la adsorción. Otros agentes oxidantes, como es el caso del persulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), ayudan también de forma muy importante al proceso de degradación mediante la formación de más

radicales fuertemente oxidantes. El resultado es que, con la adición de estos agentes, se puede incrementar varias veces la velocidad de la reacción fotocatalítica.

3. pH. El pH de la solución puede afectar tanto a las propiedades superficiales del fotocatalizador como a la forma química del compuesto a degradar. El TiO_2 tiene un carácter anfótero con un punto de carga cero alrededor de pH 6, y el contaminante puede ser afectado por una variación del equilibrio ácido-base. Consecuentemente la adsorción del sustrato puede alterarse, afectando entonces fuertemente al proceso. El pH puede afectar posibilitando o inhibiendo reacciones químicas determinadas.

4. Características del catalizador. Las principales características del catalizador que pueden influir en el proceso de fotocátalisis son las siguientes:

- ◆ Estructura. Amorfa o cristalina, que en el caso del TiO_2 reciben los nombres de rutilo y anatasa, respectivamente.

- ◆ Diámetro de la partícula. Una variación del diámetro de la partícula semiconductor puede dar lugar a cambios importantes en los procesos de adsorción y en la generación de los pares e^-/h^+ por incidir la radiación UV de forma diferente.

- ◆ Pretratamiento. Ha sido estudiado el efecto de pretratamientos térmicos sobre el polvo de TiO_2 , comprobando que inhibe fuertemente sus características; al precalentar el TiO_2 , va perdiendo progresivamente superficie activa.

- ◆ Características superficiales. La alteración de las propiedades superficiales del catalizador altera la densidad de producción superficial de radicales hidroxilo durante el proceso, así como la de otros radicales oxidantes.

◆ Dopado. A pesar de que el dopado modifica la energía de banda prohibida y el proceso de recombinación electrón-hueco, los múltiples intentos y ensayos realizados hasta la fecha han sido negativos obteniendo pérdidas en la actividad del catalizador.

Por otro lado, la fotocatalisis heterogénea tiene su campo de aplicación en el tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes altamente persistentes, elevada estabilidad química o no biodegradables, donde los tratamientos biológicos obviamente no son viables. El proceso es capaz, en la mayoría de los casos, de conseguir la mineralización completa del carbono orgánico existente en el medio.

Entre los contaminantes presentes en el agua residual que pueden ser tratados por fotocatalisis heterogénea se tienen los siguientes:

◆ Plaguicidas

Esta familia comprende un amplio rango de productos químicos, extensamente utilizados en la agricultura. La destrucción de plaguicidas es una de las aplicaciones más adecuadas de la tecnología de fotocatalisis, porque generalmente se deben tratar soluciones o suspensiones multi-componentes muy diluidas (concentración típica inferior a los 1000 mg/L), en pequeños volúmenes que pueden recircularse. Se han obtenido muy buenos resultados con plaguicidas organohalogenados y organofosforados, carbamatos, tiocarbamatos, triacinas, etc. Además de la gran cantidad de residuos de plaguicidas generados en la agricultura, hay también una gran

cantidad de residuos industriales de fábricas que producen ingredientes activos y, especialmente de fábricas que almacenan ingredientes activos y otros aditivos para ser fraccionados, mezclados o envasados.

◆ Fenoles

Los fenoles son compuestos muy tóxicos y una concentración elevada de estos compuestos inhibe e incluso elimina la actividad de los lechos activados de las plantas de tratamiento municipales. La presencia de fenoles en el agua potable, incluso en concentraciones muy bajas (1-10 µg/L), genera clorofenoles durante el proceso de cloración, lo que produce un fuerte olor y sabor desagradable.

Los fenoles son degradados fácilmente mediante fotocatalisis, alcanzándose prácticamente el 100% de su mineralización.

◆ Compuestos Orgánicos Clorados

El proceso de detoxificación solar ha demostrado su eficacia en la degradación de solventes halogenados, que pertenecen al grupo los llamados Compuestos Orgánicos Volátiles (COV). Estos compuestos son difíciles de tratar y dada su peligrosidad, las distintas normativas son muy estrictas respecto a ellos. Una aplicación interesante de este caso es el tratamiento del agua procedente de las torres de lavado que controlan e impiden la emisión de COVs a la atmósfera.

◆ Productos Farmacéuticos

La producción de antibióticos y analgésicos no esteroideos genera residuos intrínsecamente biocidas que no pueden ser tratados mediante sistemas biológicos.

Tanto los procesos de limpieza periódica o los residuos de los propios procesos de fabricación pueden generar aguas contaminadas

IMPORTANCIA DEL USO DEL TiO_2 COMO CATALIZADOR

Un semiconductor contiene una banda de valencia completa de electrones, y una banda de conducción con estados energéticos que se encuentran vacíos, el salto energético entre ambas bandas es lo que se denomina Energía de Banda Prohibida y es precisamente la radiación ultravioleta dentro del espectro solar la que posee la suficiente energía, en el caso del TiO_2 , como para provocar pares electrón/hueco y su separación entre la banda de conducción para los electrones y la banda de valencia para los huecos. Estas partículas cargadas eléctricamente migran rápidamente a la superficie del catalizador donde son atrapadas y facilitan una reacción de oxidación-reducción (redox).

La factibilidad del proceso depende críticamente de la estabilidad del semiconductor y ello limita severamente las opciones de elección de los materiales. Existen materiales con propiedades idóneas para desarrollar este tipo de procesos, por ejemplo TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , ZnS , etc. Estos materiales son económicamente asequibles e incluso muchos de ellos están presentes en la naturaleza, participando en procesos químicos ambientales, muchos de estos materiales se excitan con luz de contenido energético moderado, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide en la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$), lo cual incrementa el interés de dichos materiales para un posible aprovechamiento de la luz solar.

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y particularmente el TiO_2 , el cual presenta elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano, es decir, el dióxido de titanio es muy selectivo en su espectro de absorción de la radiación, pues no absorbe en el visible y sí en una amplia franja del ultravioleta (longitud de onda <387 nm).

En pruebas comparativas se ha demostrado que el TiO_2 es el material semiconductor más resistente a la corrosión química y a la fotocorrosión, así mismo, un material seguro y de bajo costo. Además, este semiconductor tiene un interés especial, ya que debido a sus características propias, puede aprovechar los rayos ultravioleta naturales. A pesar de que la parte del espectro solar que se aprovecha en el proceso de fotocatalisis con TiO_2 es pequeño, este recurso natural es tan abundante y económico que aun así, merece la pena utilizarlo. Al contrario de otras partículas semiconductoras que hacen uso de fracciones más grandes del espectro solar, el TiO_2 no se degrada en los ciclos catalíticos repetidos de los que constan las fotocatalisis heterogéneas. Por estas razones, las suspensiones irradiadas de TiO_2 son el proceso más prometedor que existe para llevar a cabo la degradación de los contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales.

El TiO_2 en forma de polvo ultrafino, con tamaño de partícula promedio entre 50 y 100 nm y predominio de la fase anatasa es el precursor usual en la preparación de catalizadores soportados para el tratamiento de contaminantes en la atmósfera. En

general, entre las características que representan importantes ventajas para un fotocatalizador se pueden mencionar una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica en las partículas y ausencia de porosidad interna.

Además, normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos. La anatasa parece ser la forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a la mayor capacidad de fotoadsorción de la anatasa por oxígeno molecular y sus formas ionizadas y a su baja rapidez relativa de recombinación de pares electrón-hueco. Las partículas están formadas por cristales que en general, presentan una amplia variedad de defectos que determinan de manera importante su reactividad química. Con el fin de aumentar su eficiencia fotocatalítica, el TiO_2 ha sido sometido a alteraciones mediante la adición de diversos iones y también se ha sensibilizado para lograr activarlo a longitudes de onda mayores (luz visible), empleando tintes o colorantes tanto orgánicos como organometálicos.

1.1 JUSTIFICACIÓN

El uso indiscriminado y excesivo del ibuprofeno está muy extendido a nivel mundial, además de que se carece de una política adecuada para su disposición, y forma un metabolito soluble con alta incidencia en agua y más tóxico aún. Debido a estos factores, este fármaco es considerado como un contaminante emergente, por lo que es importante desarrollar técnicas para la degradación que ayuden a reducir la concentración y/o la toxicidad de esta sustancia en el ambiente, logrando así que el impacto negativo de este tipo de desechos no afecte la calidad de vida de los seres vivos. En este proyecto se propone el uso del semiconductor TiO_2 , sensibilizado con dos complejos poliazas de Ru(II) para favorecer su activación con radiación visible, en la degradación y mineralización de ibuprofeno como contaminante modelo mediante fotocatalisis heterogénea en medio acuoso.

1.2 ANTECEDENTES

El uso excesivo del fármaco conocido comercialmente como ibuprofeno (ácido 2-[3-(2-metilpropil)fenil]propanóico) (figura 1.4), ha llamado la atención en los últimos años debido al riesgo que conlleva su uso no regulado y su interacción con los sistemas naturales. En 1999, H. Buser y col³⁵ reportaron el estudio de la movilidad del ibuprofeno en varios lagos y agua residual de plantas tratadoras de agua de Suiza y demostraron que dicho fármaco se acumula fácilmente en tales medios, lo que representa un alto riesgo para el bienestar de los ecosistemas acuáticos.

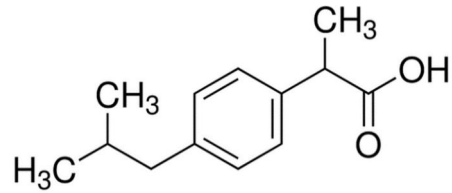


Figura 1.4 Estructura química del ibuprofeno.

Las concentraciones típicas de este contaminante en cuerpos de agua se encuentran en el orden de 10 ng/L hasta 200 mg/L, de acuerdo a lo reportado por J. Santos y col³⁶ en 2007. Si bien la presencia de este fármaco se encuentra en concentraciones relativamente bajas, el carácter recalcitrante del mismo, así como la toxicidad de sus metabolitos lo convierten en un riesgo emergente importante a la salud humana y al ambiente.

La presencia de subproductos de la degradación del ibuprofeno en cuerpos de agua (ríos, lagos, acuíferos) supone un riesgo de toxicidad que podría llegar a ser incluso mayor que al presentarse el fármaco solamente. Estos subproductos incluyen ácidos carboxílicos de alto peso molecular y compuestos aromáticos con una elevada solubilidad en agua (figura 1.5).

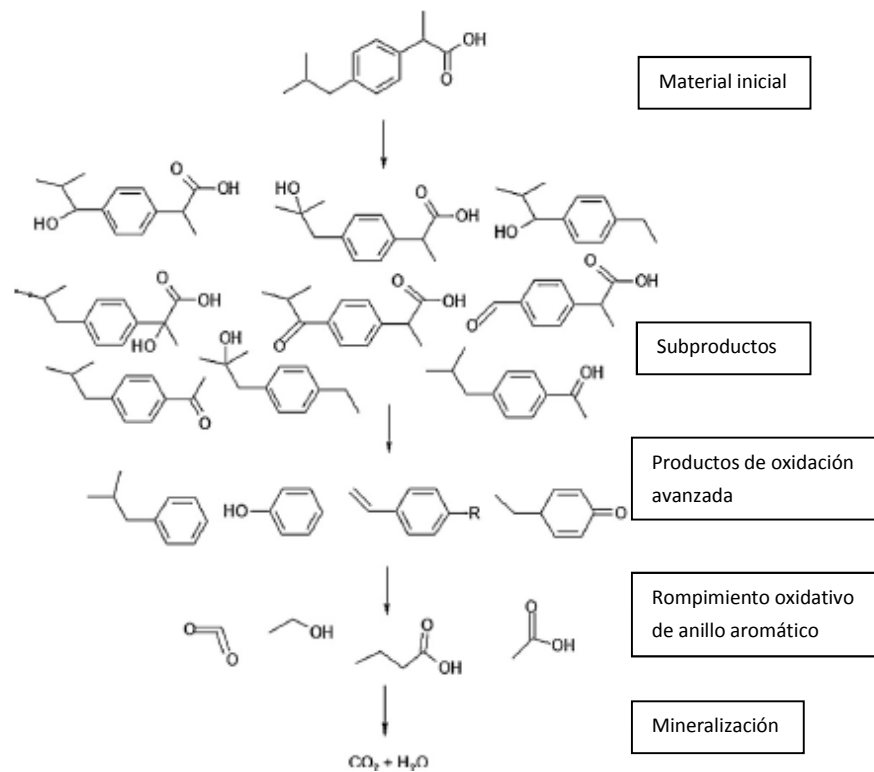


Figura 1.5 Posibles subproductos resultado de la degradación de ibuprofeno (IBP)³⁷

El ibuprofeno no es degradado fácilmente al ser tratado por los métodos convencionales que se utilizan en las plantas tratadoras de agua, como lo son la fotólisis solar, en donde no se ha reportado degradación perceptible (2010, F. Méndez y col)³⁷ y los tratamientos biológicos que han alcanzado degradaciones de más de 90% pero en un plazo de 72 días (2008, R. Reif y col)³⁸. Por lo anterior se han probado nuevas tecnologías para la degradación del ibuprofeno y de sus metabolitos, por ejemplo, el tratamiento con ultrasonido (2008, F. Mendez y col)³⁹, el congelamiento progresivo de la disolución (cristalización fraccionada del agua para remoción del hielo formado) (2009, W. Gao y col)⁴⁰ y los procesos avanzados de oxidación (fotocatálisis

heterogénea, Fenton y UV-H₂O₂) (2010, J. Madhavan y col)⁴¹, en el caso de estos tratamientos se logró una degradación completa del ibuprofeno pero en un tiempo mayor a 5 h.

Uno de los procesos avanzados de oxidación más utilizado para disminuir la concentración de este fármaco en agua es la fotocátalisis heterogénea, empleando como catalizador el TiO₂, como se ha reportado en 2013 por J. Choina y col⁴². Sin embargo, para alcanzar un porcentaje de degradación máximo del 92% fue necesario el uso de una lámpara que emite radiación UV de 200 a 220 nm durante más de 180 min por lo que la aplicación de este método en un reactor es limitada.

En 2008, Méndez y col⁴³ estudiaron la eficiencia de la fotocátalisis con TiO₂ en la degradación de ibuprofeno y otras drogas antiinflamatorias empleando luz visible. Encontraron que los tiempos necesarios para el proceso llegan hasta 36 h, incluso cuando se utilizó H₂O₂ como aditivo y aun así no se logró la degradación completa del fármaco ya que el proceso tiene que acoplarse con un proceso posterior de lodos activados para consumir el contaminante que resta de la degradación fotocatalítica y así lograr una degradación mayor al 90%, ya que el TiO₂ por sí solo no es activado por luz visible y es necesaria la sensibilización del mismo para promover ese proceso y alcanzar una mineralización del 50%.

La incorporación de sensibilizadores para favorecer la activación del TiO₂ con radiación visible es una de las áreas de oportunidad más importantes dentro del campo de aplicación de la fotocátalisis heterogénea (2013, H. Park y col.)⁴⁴ ya que al emplear radiación de baja energía se reducen en gran medida algunos problemas encontrados

en este tratamiento como el proceso de recombinación hueco-electrón y la baja eficiencia del catalizador.

Dentro de los sensibilizadores que se emplean para mejorar la eficiencia del TiO₂ en la degradación de contaminantes orgánicos en agua, se encuentran los complejos de Ru(II) (2010, P. Kar y col.)⁴⁵, ya que estos proveen las condiciones adecuadas para producir efectos favorables en el semiconductor, como lo son una adecuada inyección de electrones y la supresión de la recombinación hueco-electrón (2010, E. Jakubikova y col.)⁴⁶ logrando una mayor eficiencia en general (2011, S. Fan y col.)⁴⁷.

En 2009, N. Onozawa y col⁴⁸ sintetizaron un complejo de Ru(II) cuya estructura tipo jaula contiene grupos amino unidos a los anillos aromáticos, llegando a establecer que este complejo posee la capacidad de sensibilizar al TiO₂ incluso hasta regiones de radiación de muy baja energía como infrarrojo debido a la gran capacidad de inyección de carga de este tipo de complejos, destacando la importancia de la presencia de los átomos de nitrógeno para lograr este efecto.

En 2010, C. Lee y col⁴⁹ estudiaron el efecto de la estructura tipo trípode de algunos complejos de Ru(II) y encontraron que esta característica de las moléculas de complejos ofrece excelente capacidad para sensibilizar semiconductores debido a la flexibilidad angular y la libre interacción de los heteroátomos con la superficie del semiconductor.

En 2014, J. Góngora y col⁵⁰ sensibilizaron el TiO₂ con complejos poliaza de Cu(II) y Ni(II), reportaron que dicha modificación mejora la eficiencia fotocatalítica del TiO₂

comparado con el TiO₂ sin modificar, en la degradación de fenol en agua con luz visible, estableciéndose, además, que hay una alta estabilidad de los sensibilizadores en condiciones de fotocatalisis heterogénea en agua y a valores de pH de 5 a 8.

En 2015, H. Jiang y col⁵¹ desarrollaron un nuevo complejo cíclico de Ru(II) rico en heteroátomos, nitrógeno principalmente, el cual mostró excelente propiedad óptica de absorción de luz en una amplia región del visible debido a las propiedades intrínsecas del Ru(II) dentro de la esfera de coordinación del complejo.

En 2015 M. Bin y col⁵² demostraron que la presencia de grupos imino en la estructura de complejos de Ru(II) beneficia la efectividad de los mismos en la transferencia de carga electrónica. Reportaron la síntesis de cuatro complejos de Ru(II) con características electrónicas que les permiten ser considerados como posibles sensibilizadores de alta eficiencia.

En 2015, J. Mecchia y col⁵³ encontraron que los átomos de nitrógeno presentes en los complejos de Ru(II) pueden anclarse a la superficie de las partículas de TiO₂ nanocrystalino, con la posibilidad de actuar como sensibilizadores.

En 2016, S. Boyer y col⁵⁴ demostraron que cuando se emplean complejos de Ru(II) en la sensibilización de semiconductores, una de las principales contribuciones al aumento en la eficiencia fotocatalítica del semiconductor es la formación de radicales superóxido a partir de la inyección de carga electrónica hacia el oxígeno adsorbido en el semiconductor, en un efecto potenciado por las características electrónicas de los iones Ru(II) del complejo.

En 2016, G. Wu y col⁵⁵ sintetizaron complejos poliazas de Ru(II) a partir de ligantes polidentados con estructura tripodal, con la capacidad de incorporarse y activar semiconductores como el TiO₂ hacia la absorción de luz en la región del visible, e incluso en algunos casos, hasta la región del infrarrojo.

En 2017, P. Singh y col⁵⁶ demostraron que la sensibilización con complejos de Ru(II) permite la transferencia interfacial de electrones fotoinducida hacia la banda de conducción del TiO₂, permitiendo un proceso de sensibilización adecuado.

1.3 ANÁLISIS CRÍTICO

La presencia del ibuprofeno como un contaminante emergente representa un riesgo a futuro para el bienestar de los ecosistemas acuáticos y para la salud humana, ya que se trata de un fármaco empleado como un analgésico de manera común y sin receta, careciendo de un control adecuado para su eliminación. Además, al desecharse sus metabolitos, como el 2-hidroxiibuprofeno, a través de las excreciones humanas, se potencializa el efecto negativo que podrían tener estas sustancias en el agua.

Diversos procesos han sido utilizados para la remoción de este contaminante tales como el ultrasonido, ósmosis inversa, procesos avanzados de oxidación como foto-Fenton y fotólisis, entre otros, los cuales exhiben una capacidad suficiente para degradar al fármaco, pero son limitados en cuanto a la eficiencia y costo, ya que emplean reactivos en cantidades excesivas y además algunos de éstos necesitan radiación UV para la activación.

Uno de los métodos empleados que ha dado buenos resultados específicamente en la degradación de ibuprofeno es la fotocatalisis heterogénea, la cual emplea TiO_2 como catalizador y una fuente de radiación UV para activar el proceso. Sin embargo, es necesario investigar formas de lograr la activación del TiO_2 con radiación de baja energía, como la luz visible, para favorecer el desarrollo de esta tecnología como una alternativa real y eficiente para el tratamiento de agua contaminada con fármacos dentro de una planta de tratamiento de agua como un tratamiento terciario.

Una estrategia para lograr la activación del TiO_2 a baja energía es la sensibilización del semiconductor con compuestos orgánicos, es decir, la modificación de la superficie del mismo con sustancias activas bajo luz visible, ayudando también a favorecer la eficiencia cuántica y a reducir la recombinación electrón-hueco dentro del proceso, dos de los problemas que normalmente reducen la eficiencia de la degradación fotocatalítica.

Por otra parte, los complejos de Ru(II) han sido usados como sensibilizadores del TiO_2 , ya que cumplen con las características para favorecer la activación del semiconductor en presencia de radiación visible, esto debido a las características que presentan, como lo es su coloración intensa (interacción con la luz visible), afinidad por la superficie del semiconductor al tener hetero-átomos afines al Ti de la superficie, además de ser generalmente insolubles en agua. Adicionalmente contribuyen a la inyección de carga, y así evitar la recombinación de huecos y electrones.

En este proyecto se propuso el empleo de dos complejos poliazas de Ru(II) RuL1 y RuL2 como sensibilizadores del semiconductor TiO_2 para aplicarse en la degradación

fotocatalítica de ibuprofeno, aprovechando las características de dichos complejos para lograr la sensibilización del semiconductor, con el propósito de lograr una degradación completa del ibuprofeno bajo radiación visible y llegar hasta una mineralización superior al 90%.

1.4 APORTACIÓN CIENTÍFICA

Un método para la degradación fotocatalítica y mineralización con luz visible de ibuprofeno y 2-hidroxiibuprofeno en medio acuoso empleando TiO_2 sensibilizado con complejos poliazas de Ru(II).

1.5 HIPÓTESIS

El ibuprofeno y su metabolito 2-hidroxiibuprofeno se degradan completamente y se mineralizan al menos en un 90% mediante fotocátalisis heterogénea en medio acuoso, utilizando TiO_2 modificado con los complejos RuL1 y RuL2.

1.6 OBJETIVO GENERAL

Degradar completamente y mineralizar al menos en un 90% al ibuprofeno y 2-hidroxiibuprofeno mediante fotocátalisis heterogénea en medio acuoso empleando TiO_2 modificado con los complejos RuL1 y RuL2.

1.7 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar los ligantes poliaza y sus complejos de Ru(II) mediante reacción directa entre la sal del metal y los ligantes.
2. Caracterizar los compuestos sintetizados empleando las técnicas de IR, RMN, UV-Vis, análisis elemental, voltamperometría cíclica, espectrometría de masas y espectroscopia de fluorescencia.
3. Sensibilizar al TiO₂ mediante la incorporación de los complejos obtenidos.
4. Caracterizar los materiales modificados mediante las técnicas de IR, UV-Vis, voltamperometría cíclica, espectroscopia de reflectancia difusa y espectroscopia de fluorescencia.
5. Explicar el mecanismo de activación del semiconductor al estar modificado con los complejos de Ru(II).
6. Evaluar la eficiencia fotocatalítica del TiO₂ modificado mediante su aplicación en la degradación del ibuprofeno y de su metabolito 2-hidroxiibuprofeno en medio acuoso empleando luz visible.
7. Monitorizar el avance de la reacción de degradación mediante HPLC y el grado de mineralización mediante la determinación de carbono orgánico total.
8. Caracterizar los intermediarios y subproductos durante el curso del proceso de fotocátalisis, mediante HPLC acoplado a un espectrómetro de Masas.

1.8 METAS

- Generar y difundir conocimiento en el área de Química Analítica Ambiental, Química de Coordinación, y Fotocatálisis Heterogénea.
- Desarrollar un proceso de degradación que sea eficiente, y sustentable.
- Publicar al menos 2 artículos en revistas reconocidas por el Citation Index.
- Obtener el grado de Doctor en Ciencias con orientación en Química Analítica Ambiental.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 REACTIVOS

Los reactivos RuCl_3 , etilendiamina, 2-aminoetilamina, etanol, metanol, ácido acético, etilenglicol, dimetilsulfóxido, ácido 3-mercaptopropiónico, ibuprofeno y 2-hidroxiibuprofeno fueron suministrados por Sigma-Aldrich, con una pureza mínima del 99%. El dióxido de titanio P25 fue suministrado por Degussa, en forma de 30% de fase rutilo y 70% fase anatasa, con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 21 nm y un área superficial de 50 m^2/g . Como electrolito soporte se usó el $\text{BF}_6(\text{Bu})_4\text{NH}_4$. Todos los disolventes se usaron sin purificación adicional³³.

2.2 EQUIPOS

El análisis elemental de los ligantes y complejos sintetizados se llevó a cabo utilizando un analizador elemental Perkin-Elmer 2400 Series II CHNS/O. Los espectros de FTIR se obtuvieron mediante un espectrómetro Perkin-Elmer FT-IR Paragon 1000 PC. El análisis de reflectancia difusa se realizó utilizando un espectrofotómetro Thermo-Scientific modelo 300 PC acoplado a una esfera de integración. Los difractogramas de los materiales modificados se registraron en un difractómetro Siemens D-5000. Las micrografías de las superficies de los catalizadores se obtuvieron utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6510. Los voltamperogramas se obtuvieron en un potenciostato-galvanostato Bass-Epsilon. Las mediciones del decaimiento de carbono orgánico total (COT) durante la degradación se realizaron en un analizador COT Shimadzu VCSN.

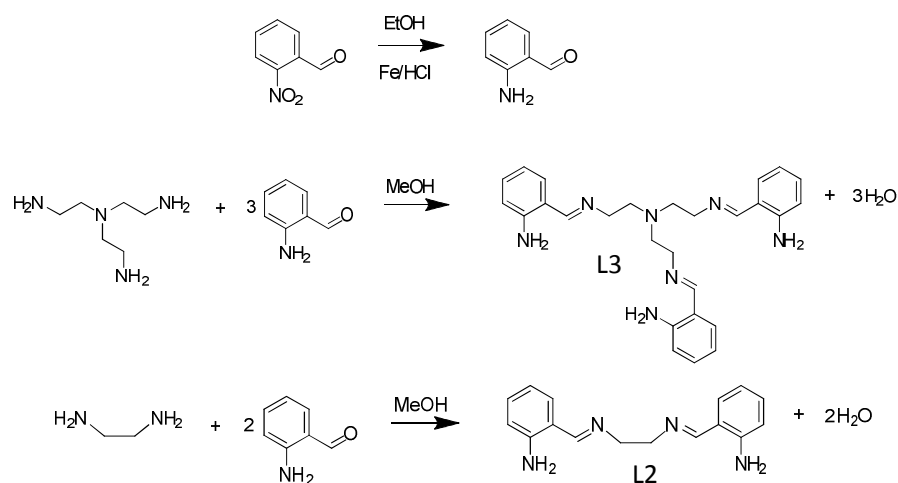
2.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

- i. Síntesis de los ligantes por condensación de base de Schiff entre 2-aminobenzaldehído y a) etilendiamina (relación 1:2) y b) tris-(2-aminoetil)amina (relación 1:3)
- ii. Síntesis de los complejos vía reacción directa entre los ligantes y la sal de rutenio (relación 1:1)

- iii. Estudio electroquímico de los complejos mediante voltamperometría cíclica empleando un electrodo de referencia de Ag-AgCl, un electrodo de trabajo de Au y un electrodo auxiliar de Pt
- iv. Modificación del TiO₂ por impregnación de cada complejo en su superficie
- v. Evaluación de la actividad fotocatalítica del material modificado en la degradación de ibuprofeno y 2-hidroxiibuprofeno en agua, empleando luz visible

2.3.1 SÍNTESIS DE LOS LIGANTES POLIAZA L2 Y L3

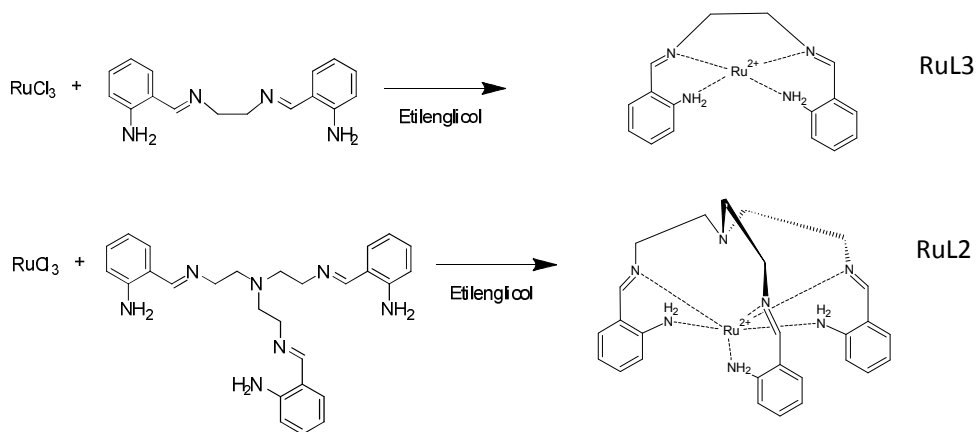
Inicialmente se obtuvo el precursor 2-aminobenzaldehído a través de la reducción selectiva de los grupos nitro del 2-nitrobenzaldehído (1.75 g) empleando una reacción en medio ácido de HCl con 3.5 g de Fe⁰ en polvo. Posteriormente, L2 y L3 se obtienen mediante la reacción de condensación entre 2-aminobenzaldehído (1.80 g) con tris(2-aminoetil)amina (2.60 g) y con etilendiamina (1.93 g), respectivamente como se muestra en el esquema 2.1. Esta reacción se llevó a cabo por vía tradicional en agitación magnética constante, sonoquímica empleando la ultra-agitación por cavitación y por medio de microondas en sistema cerrado, esta última en 10 ciclos de 15 minutos cada uno en un sistema cerrado irradiado con microondas, a una potencia de 150 W.



Esquema 2.1 Síntesis de los ligandos L2 y L3

2.3.2 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS RuL2 Y RuL3

Los complejos se sintetizaron mediante reacción directa en relación 1:1 entre una disolución saturada de cada ligante (0.75 g de L2 y 0.48 g de L3) y otra de cloruro de rutenio(III) (0.69 g) utilizando etilenglicol (fig. 2.2). Esta reacción se llevó a cabo por vía tradicional, sonoquímica y microondas, esta última en 10 ciclos de 15 minutos cada uno en un sistema cerrado irradiado con microondas a una potencia de 150 W.



Esquema 2.2 Síntesis de los complejos RuL2 y RuL3.

2.3.3 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LOS COMPLEJOS

La caracterización electroquímica de los ligantes y sus complejos de Ru(II) se llevó a cabo mediante la técnica de voltamperometría cíclica, usando un potenciostato con electrodos de Ag/AgCl y alambre de Pt, en medio acuoso empleando NaNO_3 0.01M como electrolito soporte, con el objetivo de determinar los valores del potencial de oxidación del estado excitado del sensibilizador y compararlo con el potencial del semiconductor. Este estudio permitió determinar los potenciales redox de los complejos para evaluar su capacidad como sensibilizadores del semiconductor. Para los experimentos electroquímicos de voltamperometría el potenciostato fue conectado a una celda electroquímica que contenía una disolución de NaNO_3 0.1M como electrolito, como electrodos de trabajo fueron empleados por separado (a) un electrodo de oro desnudo sumergido en la disolución electrolítica conteniendo los ligantes y sus complejos metálicos en una concentración conocida, (b) un electrodo de oro previamente modificado con los respectivos complejos metálicos, sumergido en medio electrolítico acuoso, o (c) un electrodo de oro previamente modificado con cada uno de los complejos metálicos, también sumergido en medio electrolítico.

En primera instancia, se aplicó un potencial de -1.0 V vs. Ag|AgCl (3M NaCl) a los electrodos de oro sumergidos en H_2SO_4 0.5M acuoso durante 1 minuto. En este caso un alambre de platino funcionó como contra-electrodo. Posteriormente, se determinó el área electroactiva de cada electrodo mediante la electrogeneración de AuO^{30} . Los electrodos así tratados, se enjuagaron con agua deionizada y se sumergieron durante 12 h en metanol conteniendo 1mM de ácido mercaptopropiónico (MPA), con la finalidad

de generar una superficie funcionalizada con grupos carboxilato. En la segunda etapa de modificación, los electrodos de oro funcionalizados con grupos carboxilato fueron enjuagados con dimetilformamida (DMF) y posteriormente sumergidos en el mismo disolvente conteniendo 1mg/mL de cada complejo metálico. Este procedimiento se realizó con el fin de que el contra ión de los complejos metálicos fuera desplazado por grupos carboxilato inmovilizados en la superficie del electrodo de oro, de forma tal que el par iónico formado diera lugar a la confinación de los complejos de interés.

Este estudio electroquímico se llevó a cabo en un medio de acetonitrilo para determinar los potenciales redox del metal dentro del complejo sin la interferencia de los picos redox correspondientes al agua, se empleó el acetonitrilo debido a que se puede trabajar en ventanas más amplias de potencial usando dicho disolvente.

2.3.4 MODIFICACIÓN DEL TiO₂

Se prepara una suspensión de TiO₂ y una disolución del complejo en medio acuoso, las cuales se someten a ultrasonido durante 10 min, posteriormente se mezclaron y nuevamente se tratan con ultrasonido. Finalmente, la mezcla se mantuvo en agitación constante durante 3 h, se filtró y el sólido obtenido se lavó con 50 mL de agua y 50 mL de acetona, y finalmente se secó.

2.3.5 MODIFICACIÓN DEL TiO₂ MEDIANTE LOS COMPLEJOS DE L2 Y L3

En la modificación del TiO₂, se utilizaron diversas cantidades de cada complejo para incorporar al semiconductor. El porcentaje de los complejos fue calculado de acuerdo a

la siguiente ecuación:

$$\%ML = \left(\frac{PM_{ML}}{N_A} \right) \left(\frac{A_{Ti}}{A_{ML}} \right) \times 100 \quad (\text{Ecuación 1})$$

En donde PM_{ML} es la masa molecular de los complejos, A_{Ti} es el área superficial del semiconductor (55 m²/g), A_{ML} el área superficial de una molécula de los complejos (1.8x10⁻¹⁸ m²) y N_A el número de Avogadro (6.02 x 10²³).

Para la modificación del semiconductor se prepararon por separado suspensiones de 1 g del TiO₂ en agua destilada y una disolución de 0.1 g del complejo en dimetilsulfóxido a utilizarse. Ambos sistemas se llevaron al ultrasonido durante 30 minutos. Posteriormente se mezclaron y se dejaron en agitación durante 3 h. Finalmente, se filtró la mezcla, se lavó con 50 mL de acetona y 50 mL de agua destilada, y se dejó secar a temperatura ambiente durante 3 h. Los porcentajes empleados del complejo en el semiconductor variaron de 1.0% hasta 2.0%. Para determinar si todo el complejo empleado en la modificación se mantenía en la superficie del semiconductor, se hizo un análisis por espectroscopia de absorción atómica de la disolución de lavado para así detectar la presencia de Ru(II).

2.3.6 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL TiO_2 MODIFICADO

Los experimentos fotocatalíticos se realizaron a temperatura ambiente. Se añadió una cantidad de 0.15 g de catalizador a un reactor por lotes que contiene 150 mL de una disolución 10 mg/L de ibuprofeno. Para irradiar la disolución se utilizó una lámpara de haluro de luz visible (25 W) que emitía radiación policromática en el intervalo espectral de 400-700 nm (con el máximo en el intervalo de longitudes de onda de 540-620 nm). La intensidad de luz recibida por el recipiente fue de 50 mW/cm^2 la cual fue medida con un radiómetro 9221 HD con campo espectral 450 a 950 nm. La reacción fotocatalítica se realizó bajo agitación magnética a pH 6 y 8. Se tomaron alícuotas cada 30 min durante el transcurso de la degradación y se filtraron a través de un filtro de jeringa de nylon de $0.45 \mu\text{m}$ hasta que el tiempo de reacción alcanzó 300 min. Los experimentos de fotocatalisis heterogénea se realizaron manteniendo fija la concentración del contaminante (10 ppm) y la cantidad de catalizador (1 g/L), y se tomaron alícuotas cada 30 min durante 5 h (figura 2.3).

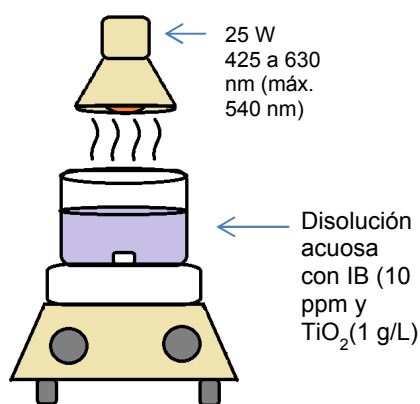


Figura 2.3. Equipo empleado para la fotocatalisis heterogénea.

Las muestras filtradas se analizaron mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) en fase inversa usando una Columna C-18 y fase móvil metanol-acetato de sodio 0.1 M en agua en proporción de 70:30 v/v. El flujo empleado fue de 1 mL/min y la determinación del fármaco se realizó a una longitud de onda de 255 nm, con volumen de inyección de 25 μ L. Cada determinación tuvo una duración de 12 min. Para cuantificar el fármaco presente en la disolución a los diferentes tiempos, se realizó una curva de calibración con disoluciones estándar de concentraciones 1, 2, 5, 7, 10, 12 y 15 ppm.

La variación de la concentración de ibuprofeno y 2-hidroxiibuprofeno en el curso de la degradación fotocatalítica con luz visible se determinó la caída de la concentración de ibuprofeno mediante cromatografía de fase inversa (modelo Young-Lin 9100) utilizando una columna Ultra C18 Restek (5 μ m, 200 x 3 mm) con detector de fotodiodos (Young-Lin 9160) a longitud de onda $\lambda = 254$ nm. La elución se llevó a cabo usando como fase móvil metanol:ácido acético 0.1 M en agua (70:30) a un flujo de 1 mL/min.

Adicionalmente, se realizaron experimentos control de adsorción (sin luz) y fotólisis (sin catalizador) con el fin de determinar su contribución a la degradación del ibuprofeno, además de comparar con la degradación empleando TiO₂ sin modificar.

Finalmente, se realizaron experimentos de reuso del material para determinar el número de ciclos en los que el material modificado podía emplearse en la degradación sin perder eficiencia en el proceso.

2.3.7 DETERMINACIÓN DE PRODUCTOS INTERMEDIARIOS

El seguimiento de los productos intermediarios de la degradación se llevó a cabo utilizando el catalizador que presentó la mejor actividad y en las condiciones con las que se lograron los mejores resultados, se realizó en un equipo de HPLC Agilent 1200 Series acoplado a un Espectrómetro de Masas Agilent 6420 con triple cuadrupolo.

Se realizó la degradación empleando las mejores condiciones obtenidas (TiO_2 -RuL2 1.7%). Las muestras se tomaron cada 5 min durante la primera media hora de reacción y después cada 30 min hasta completar 5 h de degradación. Las muestras filtradas se corrieron en el equipo de HPLC-MS empleando una columna de fase inversa C-18 Shimadzu, con una fase móvil de MeOH- H_2O en una relación 70:30.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación, se muestra la discusión de resultados derivados, por una parte, de la aplicación de las técnicas utilizadas para la caracterización de los complejos de Ru(II), sintetizados para sensibilizar al TiO₂ hacia el visible y del uso de semiconductor sensibilizado en la degradación mediante fotocátalisis heterogénea del ibuprofeno y su metabolito, el 2-hidroxiibuprofeno.

3.1 Síntesis y caracterización de los complejos de Ru(II)

En la tabla 3.1 se presentan los resultados de la síntesis de los ligantes y complejos por las técnicas de sonoquímica y microondas. Se puede observar que los mejores resultados de rendimiento se obtuvieron mediante microondas, seguido de sonoquímica. Ambas técnicas arrojaron mejoras en los rendimientos en todas las reacciones llevadas a cabo, así como disminución tanto en el tiempo requerido para su obtención, como en la cantidad de disolvente utilizado, lo cual es consecuencia de la manera en que se logran los choques entre moléculas de reactivo, con una efectividad mayor en el caso de estas técnicas. Adicionalmente se calculó el Factor E, el cual es un parámetro ambiental que representa la cantidad de residuos generados en el proceso, también disminuyó en todos los casos, lo que demuestra que ambas técnicas son más amigables con el ambiente que la ruta tradicional, en particular el método por microondas.

Ambos complejos resultaron sólidos cristalinos, coloreados, no higroscópicos e insolubles en agua. En la figura 3.1 se observa tanto el aspecto de los ligantes y los complejos, en donde se aprecia la diferencia en el color de los complejos con respecto a los ligantes, amarillo para L2 y L3 y rojo intenso para RuL2 y RuL3 lo que indica que se puede favorecer la interacción con la luz visible, requisito indispensable de un sensibilizador.

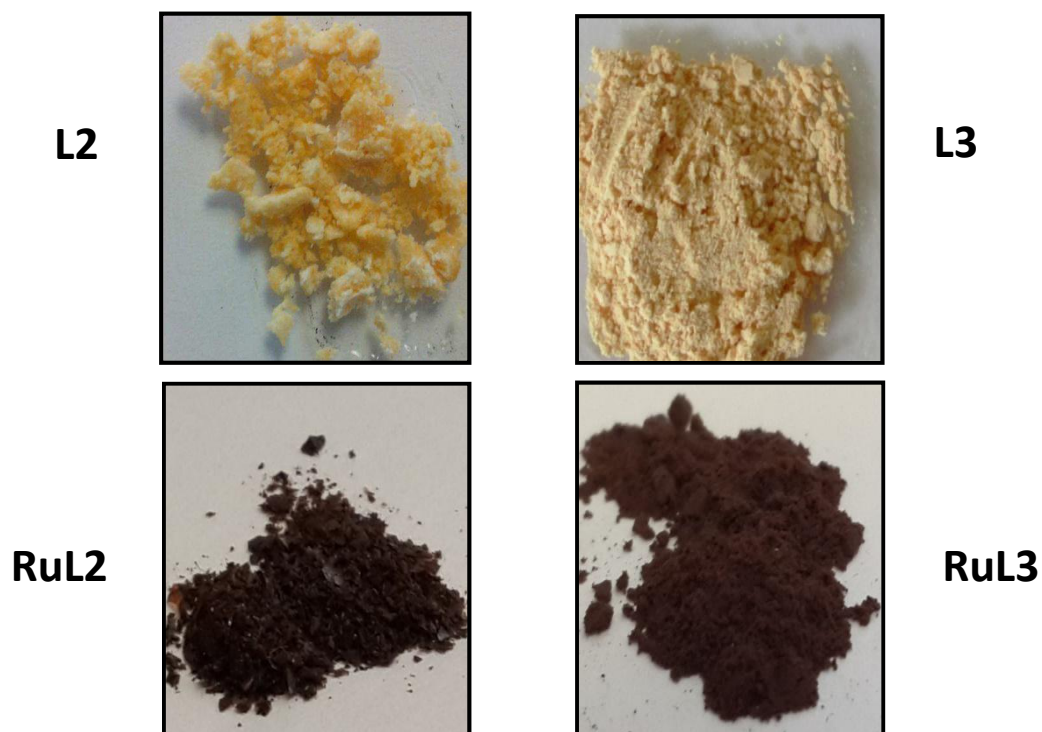


Figura 3.1 Aspecto físico de los ligantes L2 y L3 y los complejos RuL2 y RuL3.

Tabla 3.1. Parámetros obtenidos en la síntesis de los compuestos vía Tradicional (TR), Sonoquímica (US) y Microondas (MW).

SUST.	T (min)			V (mL)			Factor E (%)			% Rendimiento		
	TR	US	MW	TR	US	MW	TR	US	MW	TR	US	MW
L2	60	10	10	20	10	4	72	43	23	47	70	81
L3	60	10	10	20	10	4	80	57	39	59	64	72
RuL2	240	15	10	50	20	3	85	28	15	34	78	87
RuL3	240	15	10	50	20	3	73	48	21	41	61	83

Los complejos de Ru(II) sintetizados (RuL2 y RuL3) resultaron sólidos cristalinos, coloreados, no higroscópicos e insolubles en agua. Los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno se determinaron para cada uno de los ligantes y los complejos sintetizados.

3.1.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS

3.1.1.1 ANÁLISIS ELEMENTAL

Mediante análisis elemental se determinaron los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno para los ligantes y los complejos, en donde se puede observar que los resultados experimentales resultantes son congruentes con los teóricos para las fórmulas moleculares representadas en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Propiedades químicas de los complejos de Ru(II) sintetizados

Complejo	Fórmula Empírica	Punto de desc. °C	%C Experimental (Teórico)	%H Experimental (Teórico)	%N Experimental (Teórico)
RuL2	C ₂₇ H ₃₃ N ₇ Cl ₂ Ru	241	47.1 (47.5)	4.3 (4.6)	18.0 (18.3)
RuL3	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ Cl ₂ Ru	264	38.8 (39.1)	3.5 (3.7)	16.7 (17.1)

3.1.1.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los espectros IR de ligantes y los complejos se muestran en las figuras 3.2 a, 3.2 c para L2 y L3 y 3.2 b y 3.2 d para RuL2 y RuL3 respectivamente. Los espectros de los ligantes resultaron muy similares entre cada par de ligante-complejo, en cada uno se muestran la señal correspondiente a los grupos amino a 3500 cm⁻¹, los estiramientos simétricos y asimétricos del grupo imino en 3250 cm⁻¹ (C-H) y 1500 cm⁻¹ (C=N); además de la ausencia del grupo carbonilo en los espectros, indicando que la condensación de base de Schiff al formar los ligantes se llevó a cabo con éxito. Cabe señalar que en todos los espectros se presenta un pico a 750 cm⁻¹ indicando la

posición orto de los sustituyentes del anillo aromático. En los espectros de los complejos se puede observar que se mantienen las señales de los grupos amino e imino desplazadas a números de onda inferiores, lo que indica la disminución de la energía de enlace debida a la interacción entre los heteroátomos de N y el Ru(II) en la esfera de coordinación para cada complejo^{31,34,35}

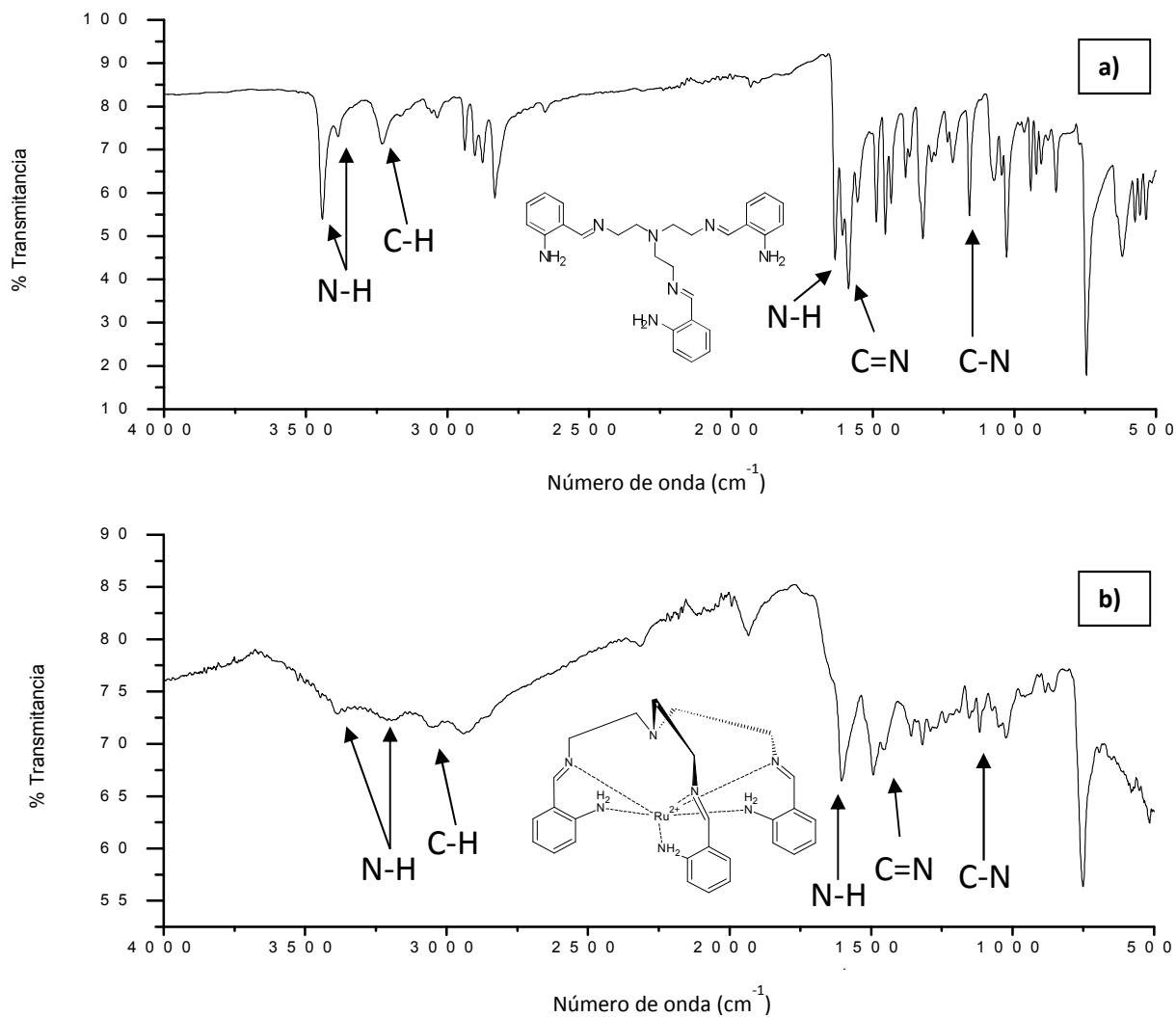


Figura 3.2a. Espectros de IR para a) L2 y b) RuL2

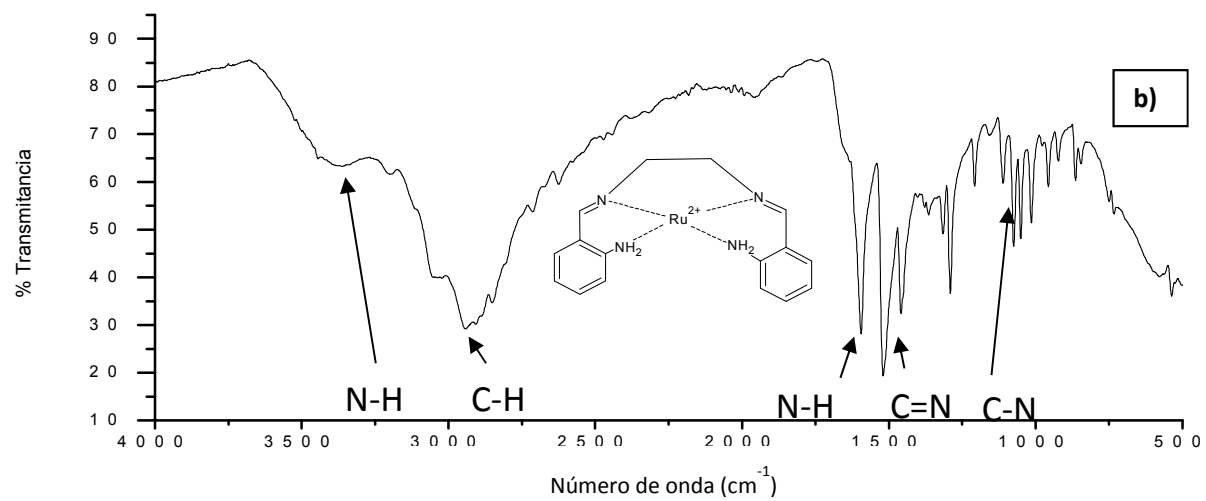
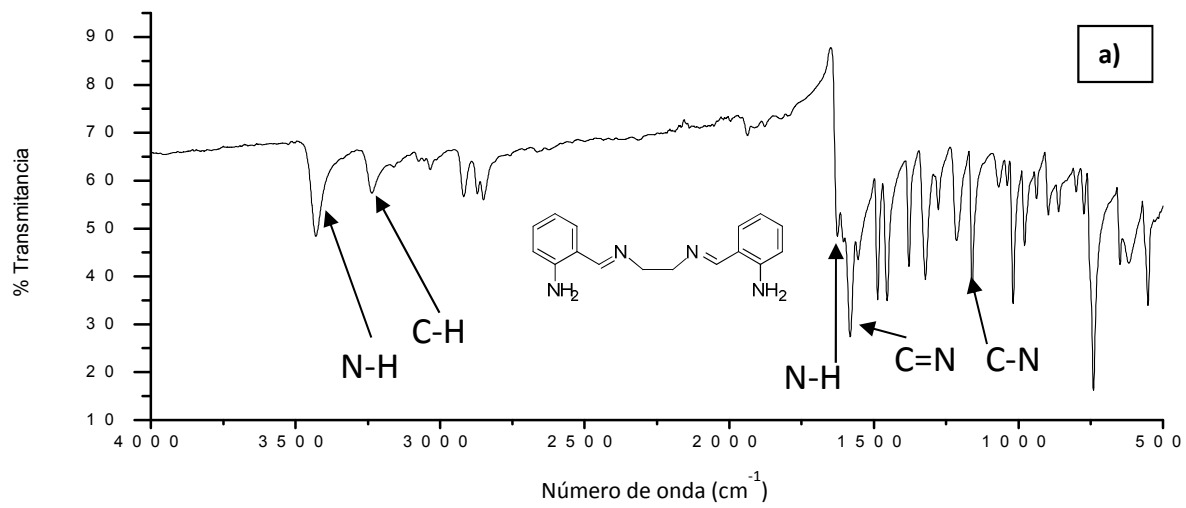


Figura 3.2b. Espectros de IR para a) L3 y b) RuL3

3.1.1.2 ESPECTROSCOPIA DE ^1H RMN

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón (^1H RMN) de los ligantes L2 y L3 se registraron en metanol deuterado (Figura 3.3). Las integraciones de las señales en los espectros indican la presencia de 33 y 18 protones, respectivamente. L2 contiene 8 tipos de protones con diferentes ambientes químicos y, por lo tanto, diferentes desplazamientos, mientras que L3 contienen 7 tipos.

Los espectros revelan que la integración corresponde al número de protones totales para las estructuras propuestas. Se hace énfasis en las señales correspondientes al protón azometínico $\text{CH}=\text{N}$ en el intervalo de 8.0 - 8.5 ppm, ya que indica la presencia de este grupo en la estructura de los compuestos, con lo que se confirma que la reacción de condensación se realizó con éxito en ambos casos. Estos resultados son congruentes con los obtenidos de las pruebas químicas y del análisis elemental, lo cual demuestra su obtención.

Los espectros de los complejos de los complejos no se determinaron debido a la naturaleza paramagnética del ion Ru(II) , sin embargo, resultó importante asegurar de manera inequívoca la estructura de los ligantes previo a la formación de los complejos.

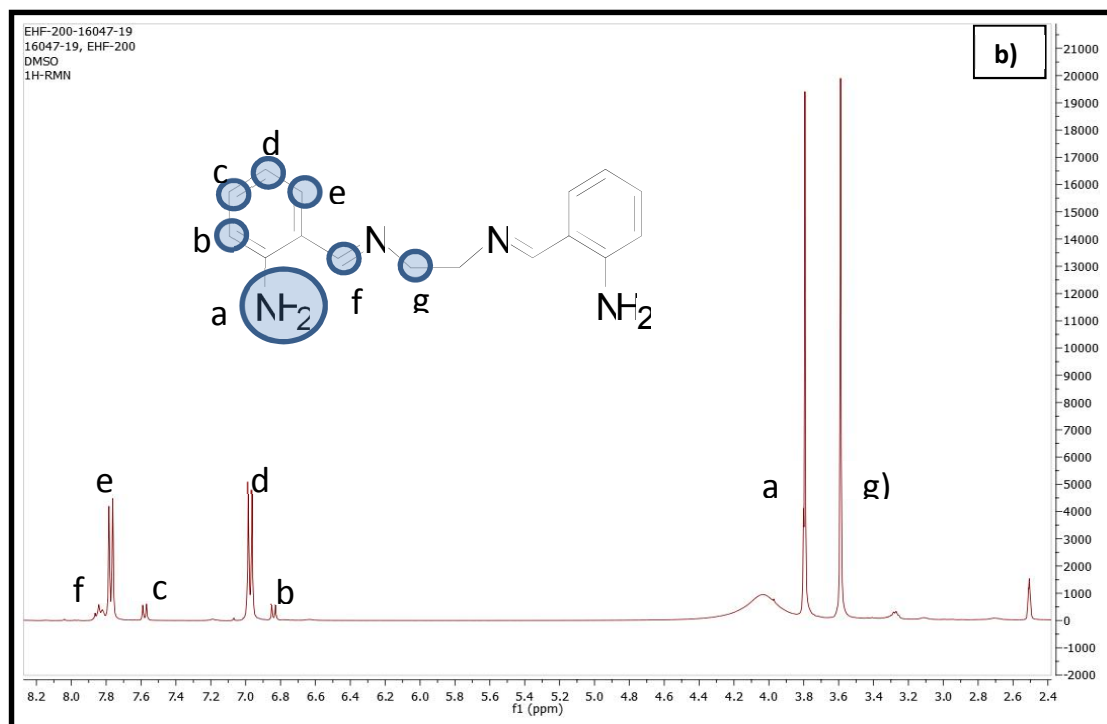
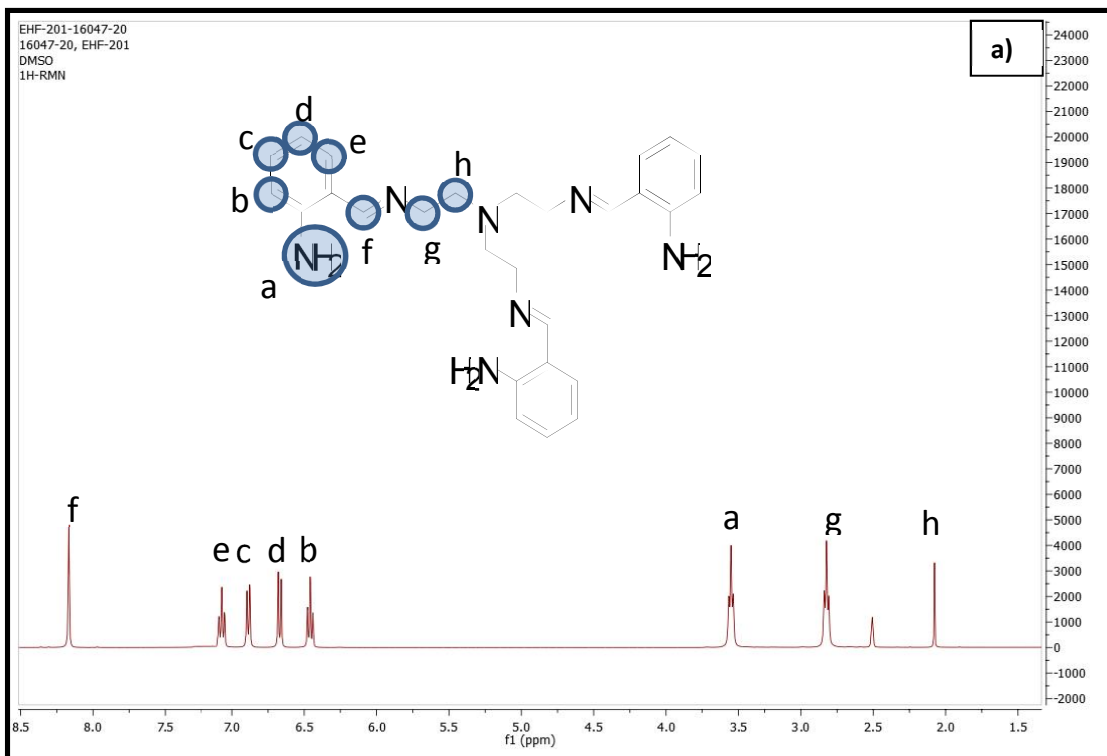


Figura 3.3. Espectros de H^1 RMN para a) L2 y b) L3

Datos de ^1H RMN (δ ppm metanol) para los Ligandos L2 y L3

LIGANDO	PROTÓN	^1H RMN Desplazamiento δ (ppm)
L2	2	8.70 (2H, s)
	1	8.15 (2H, d)
	3	7.90 (2H, d)
	4	7.65 (2H, t)
	5	7.50 (2H, t)
	6	1.60 (4H, t)
L3	1	8.70 (2H, s)
	2	8.05 (2H, d)
	3	7.99 (2H, d)
	4	7.66 (2H, t)
	5	7.55 (2H, t)
	6	3.80 (4H, t)
	7	2.20 (2H, m)

3.1.1.3 ESPECTROSCOPIA UV-VIS Y FLUORESCENCIA

En la figura 3.4 se presentan los espectros de absorción UV-Vis y fluorescencia de los ligantes y sus complejos, en donde se puede observar que los complejos, comparados con los ligantes, presentan bandas de absorción y emisión mucho más intensas, debido al efecto que tiene el átomo central metálico al extender la resonancia de las estructuras y ayudar a mejorar la interacción con la luz visible. Estos resultados posibilitan su aplicación como sensibilizadores, ya que al interactuar de esta manera con la luz visible y ser excitados, tienen la posibilidad de inyectar carga electrónica a la banda de conducción del semiconductor al incorporarse en su superficie. Se puede destacar que la emisión en el visible de RuL2 es más intensa que la de RuL3, lo que indica que podría tener mejor comportamiento como sensibilizador del semiconductor. Adicionalmente, se puede inferir que la influencia del Ru(II) es significativa debido el

aumento en las propiedades de interacción con la luz para el caso de los complejos al obtenerse una mayor emisión en los espectros. Por otra parte, estos resultados son una evidencia más de la de RuL2 y RuL3.

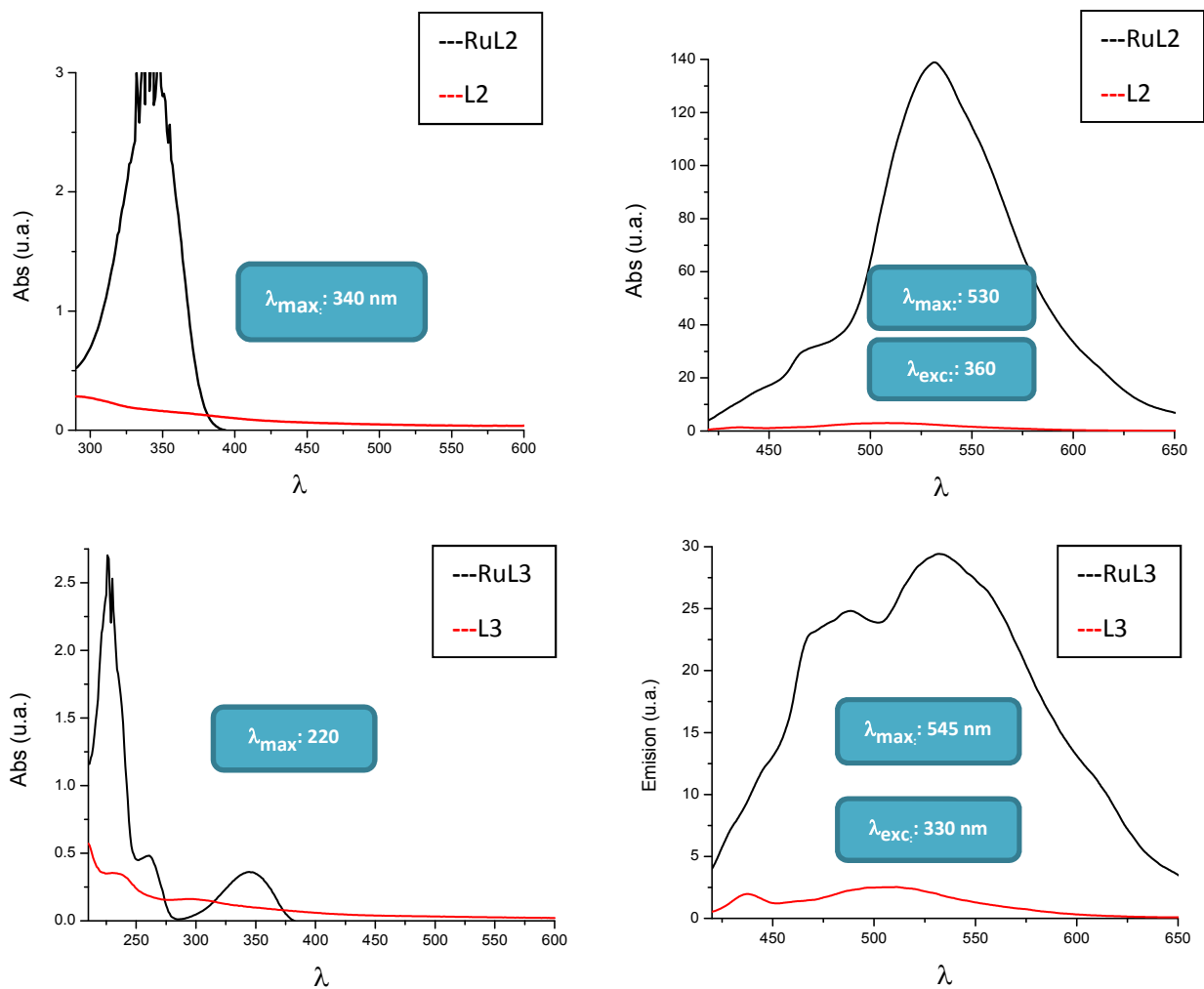


Figura 3.4 Espectros de absorción UV-Vis y emisión de los ligantes y complejos. Cambiar abs por emisión en los espectros, checar formato de las etiquetas

3.1.1.4 ANÁLISIS TÉRMICO-GRAVIMÉTRICO

En la figura 3.5 se muestran los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) de los compuestos sintetizados, en donde se señalan los fragmentos correspondientes a las pérdidas en peso de cada compuesto, se destaca en los complejos la formación del óxido de Ru(II) a la temperatura (645 °C) de pérdida completa de material orgánico por combustión. Estos resultados son consistentes con los obtenidos mediante el AE, los cuales en conjunto con los que arrojaron los análisis espectroscópicos de IR, Uv-Vis, RMN y fluorescencia indican la formación de los complejos con las fórmulas moleculares previamente expresadas para RuL2 ($C_{27}H_{33}N_7Cl_2Ru$) y RuL3 ($C_{16}H_{18}N_4Cl_2Ru$).

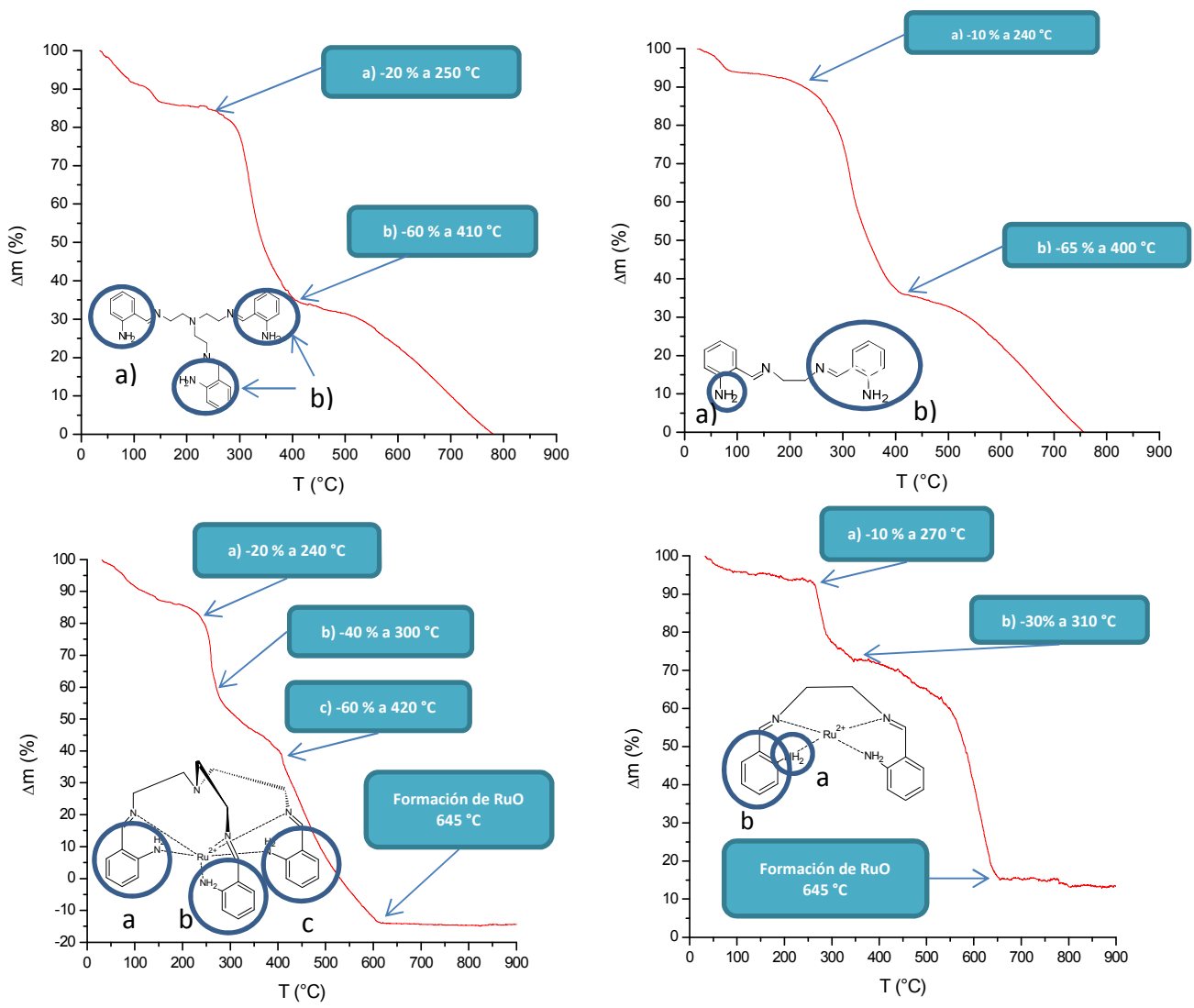


Figura 3.5 Resultados del análisis termo-gravimétrico de los ligantes y complejos.

3.1.1.5 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO

En la figura 3.6 se presentan los voltamperogramas comparativos de los ligantes y los complejos de Ru(II), en donde se aprecia la aparición de un par redox en la curva del complejo correspondiente a los procesos electrónicos del par Ru(III)/Ru(II).

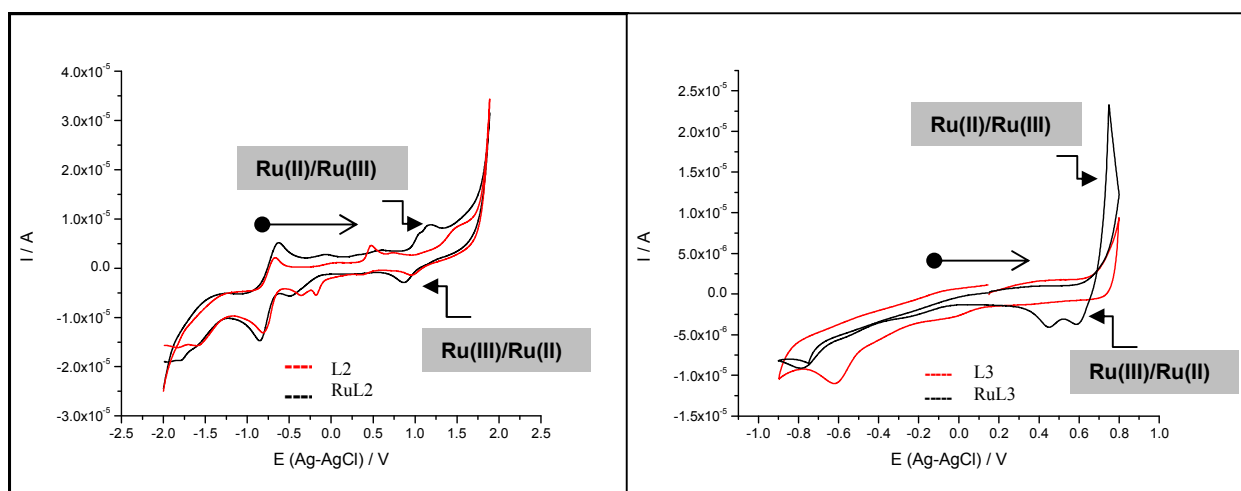


Figura 3.6. Voltamperogramas de a) L2/RuL2 y b) L3/RuL3 incorporados en el electrodo de Au modificado por una disolución 0.001M de AMP. Electrolito = NaNO_3 0.01M. vel. de barrido = 50 mV s^{-1} .

Los resultados mostrados anteriormente corresponden al uso de una celda en medio acuoso, en donde al parecer se observa solapamiento de las señales de oxidación del Ru(II) en ambos complejos con la señal de la oxidación del agua. Para evitar esta interferencia los experimentos de voltamperometría cíclica se repitieron empleando un medio orgánico como disolvente, en este caso, acetonitrilo.

En la figura 3.7 se muestran los voltamperogramas que se obtuvieron para RuL2 y RuL3 en acetonitrilo, en donde a diferencia de los datos obtenidos en medio acuoso, se observa el proceso redox del rutenio libre de interferencias por el disolvente, mostrando claramente los picos de oxidación-reducción correspondientes al metal dentro de la molécula del complejo.

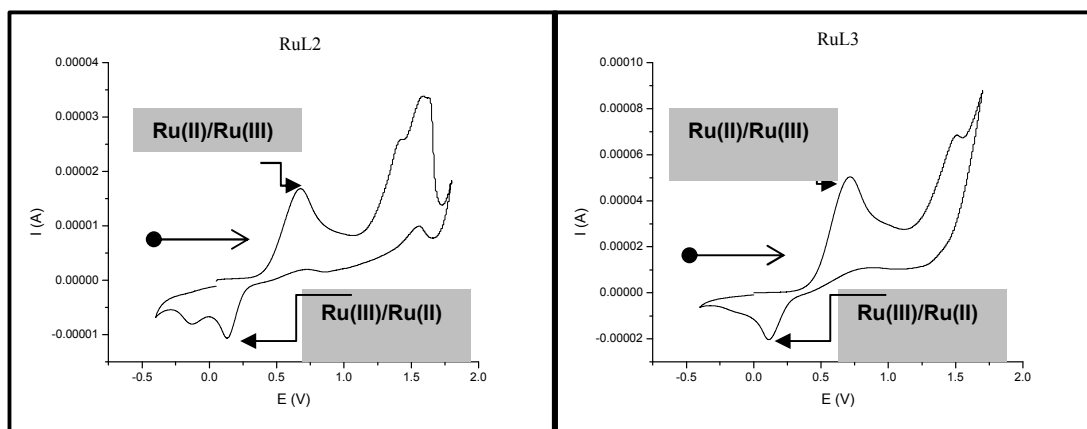


Figura 3.7. Voltamperogramas de a) RuL2 y b) RuL3 incorporados en el electrodo de Au modificado por una disolución 0.001M de AMP. Electrolito = $\text{BF}_6(\text{Bu})_4\text{NH}_4$ 0.01M. vel. de barrido = 50 mV s^{-1} .

El empleo del medio no acuoso para la determinación de los potenciales redox del metal dentro de la esfera de coordinación fue importante para poder establecer estos procesos electroquímicos del metal, debido a que en los valores de potencial de oxidación del Ru(II) se observaba un solapamiento del pico con la oxidación del agua, disolvente en donde normalmente se lleva a cabo esta determinación.

Así mismo, la comparación de estos valores de potencial con los de las bandas de valencia y conducción del semiconductor permitió establecer de manera cuantitativa el probable desempeño de dichos complejos de Ru(II) como sensibilizadores del TiO_2 .

En la tabla 3.2 se presenta un resumen de los principales procesos redox que se infieren de los voltamperogramas, así como el potencial de cada uno referido al ENH.

Tabla 3.2 Resumen de los principales procesos Redox presentes en los voltamperogramas.

SISTEMA	REDUCCIÓN			OXIDACIÓN			
	3 ^a	2 ^a	Ru(III) Ru(II)	1 ^a	1 ^a	Ru(II) Ru(III)	2 ^a
Au Ru(II)L ₂			-2.55	-1.05		+0.15	
L ₂	-2.05	-1.60		-1.00	+0.05		+1.05
Au Ru(II)L ₃			-2.40	-1.05		+0.35	
L ₃	-2.30	-1.70		-1.40	+0.25		

En la figura 3.8 se esquematiza la relación entre los niveles de potencial comparativos entre los procesos redox de los complejos y los potenciales de la BV y BC del semiconductor TiO₂, en donde se observa que el potencial de reducción es mayor en el caso de los complejos que el de la banda de conducción, lo cual sugiere un comportamiento del complejo como un sensibilizador⁵² capaz de inyectar carga electrónica a la BC del TiO₂ y posibilidad de actuar como una trampa de electrones para evitar la recombinación h⁺/e⁻.

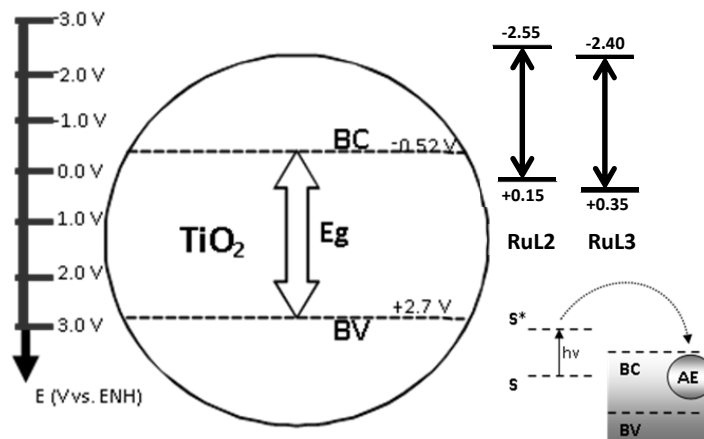


Figura 3.8 Diagrama que esquematiza las posiciones relativas que guardan entre sí las energías de los estados basal y foto-excitado de los complejos de Ru(II) y las bandas de conducción y de valencia del semiconductor.

En general, los resultados del estudio electroquímico de los complejos sugieren que dichos compuestos poseen propiedades de transferencia de carga electrónica muy eficiente, lo cual puede inferirse al examinar que los potenciales de reducción de los complejos obtenidos son más negativos que los potenciales correspondientes de la banda de conducción del TiO_2 .

Para efectos prácticos de una modificación del semiconductor con estos compuestos, se puede indicar que estos pueden mejorar la sensibilidad del TiO_2 hacia la activación con luz visible, lo que mejora su actividad fotocatalítica al ser irradiado con radiación de baja energía.

3.2 MODIFICACIÓN DEL SEMICONDUCTOR TiO_2

En la tabla 3.3 se muestran las proporciones de los complejos usadas para la modificación del material semiconductor y en la figura 3.9 se aprecia el aspecto de este material filtrado y seco, en ambos casos se obtiene un sólido de color amarillo tenue.

Tabla 3.3 Características de la modificación del semiconductor con RuL2 y RuL3

CATALIZADOR	%ML / TiO_2	ASPECTO
TiO_2 -RuL1	1%, 1.5%, 1.6%, 1.7%, 1.8%, 1.9 %	Sólido amarillo-naranja
TiO_2 -RuL2		Sólido amarillo



Figura 3.9 Características de la modificación del semiconductor con RuL2 y RuL3 (1.7%).

3.2.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL MODIFICADO

3.2.1.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los espectros FTIR del TiO_2 modificado se muestran en la figura 3.10, en donde se destaca la señal de baja intensidad que se observa a 1550 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del grupo imino, la cual indica la presencia de los complejos incorporados en pequeñas cantidades en la superficie del semiconductor³³.

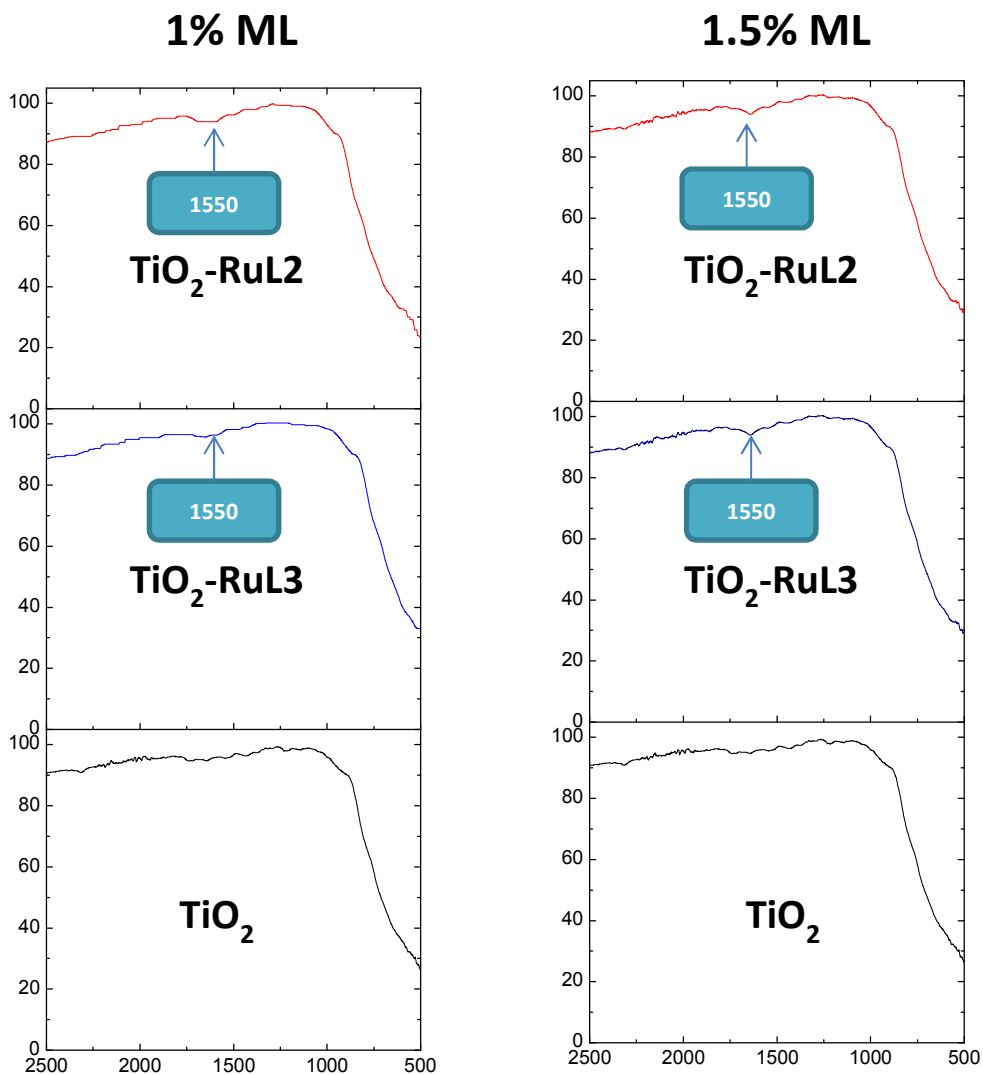


Figura 3.10 Espectros de IR para el TiO_2 sin modificar y modificado con RuL2 y RuL3

3.2.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los patrones de difracción de rayos X mostrados en la Figura 3.11 indican que no hay cambio significativo en las reflexiones de los catalizadores sensibilizados en comparación con el TiO₂ Degussa sin modificar. Sin embargo, existe un efecto de ensanchamiento de picos principalmente a 25.4 °, 62.5 ° y 55 ° 2θ, lo que indica una diferencia en el tamaño de cristalito para los materiales modificados. Por lo tanto, se determinó el tamaño de cristalito del catalizador a partir de estos picos utilizando la fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \text{ (Ecuación 1)}$$

Donde D es el tamaño promedio de cristalito, k el factor de la forma del cristalito, λ es la longitud de onda de los rayos X y β el ancho del pico del difractograma.

Los resultados se muestran en la Tabla 3.4 en donde se puede observar la disminución en el tamaño de cristalito de los catalizadores sensibilizados con los complejos comparados con el TiO₂ sin modificar esto debido a la interacción entre los iones titanio(IV) electropositivos presentes en la superficie del TiO₂ y los heteroátomos electronegativos del ion complejo incorporado. Este mismo comportamiento se ha reportado por Bahadur *et al*⁶⁶ y Behnajady *et al*⁶⁷ quienes incorporaron mediante impregnación iones metálicos Ru(II) en la superficie del catalizador.

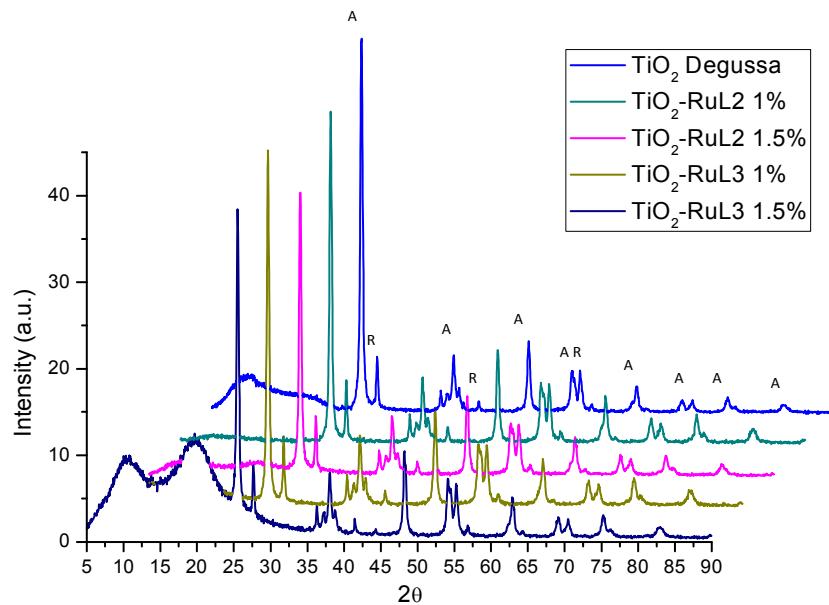
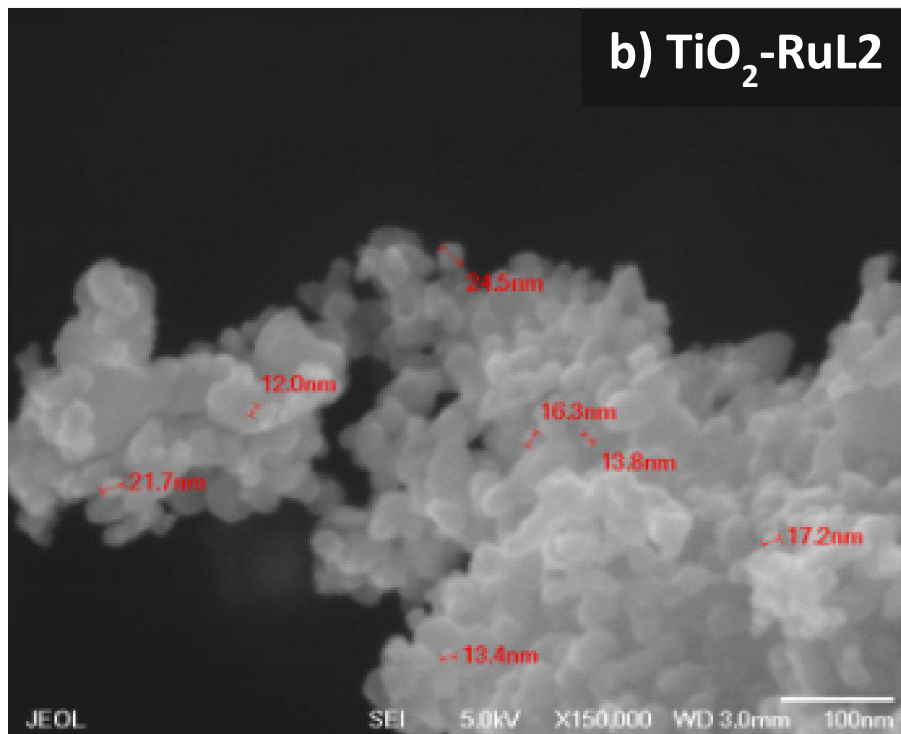
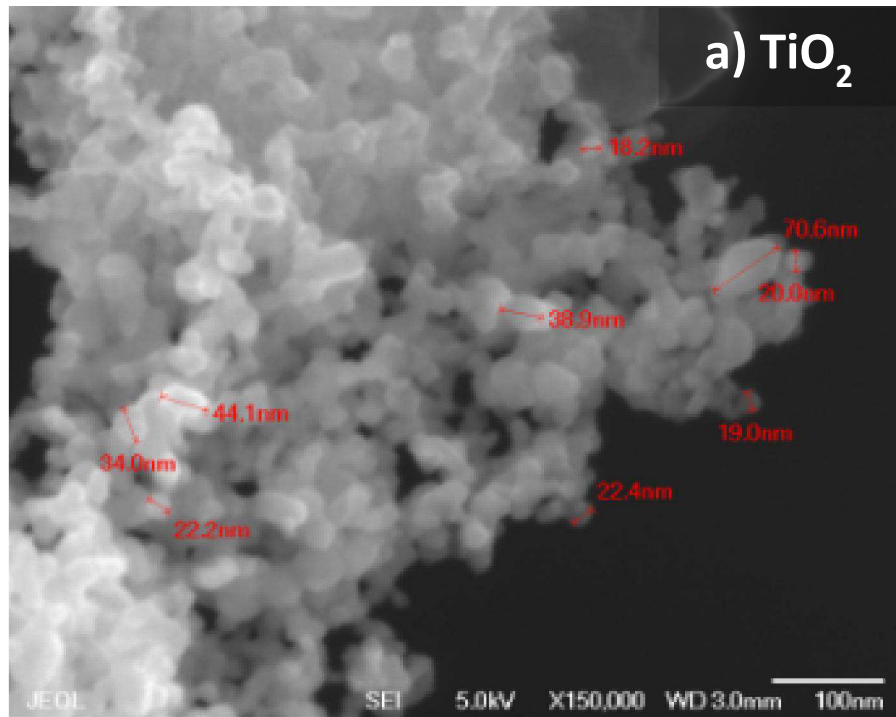


Figura 3.11. Patrones de difracción de rayos-X para cada material

3.2.1.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Las micrografías SEM para las muestras TiO_2 , TiO_2 -RuL2 y TiO_2 -RuL3 al 1.5% (Figura 3.12) indican diferencia en el tamaño de las partículas, que van desde 20 hasta 35 nm de TiO_2 puro hasta 12 - 20 nm para el semiconductor modificado. La disminución del tamaño de partícula va de acuerdo con lo obtenido mediante DRX con base a los resultados obtenidos a partir de la ecuación de Scherrer; lo que indica que la presencia de los complejos sobre la superficie de partículas de dióxido de titanio puede mejorar el área de superficie del catalizador³⁸.



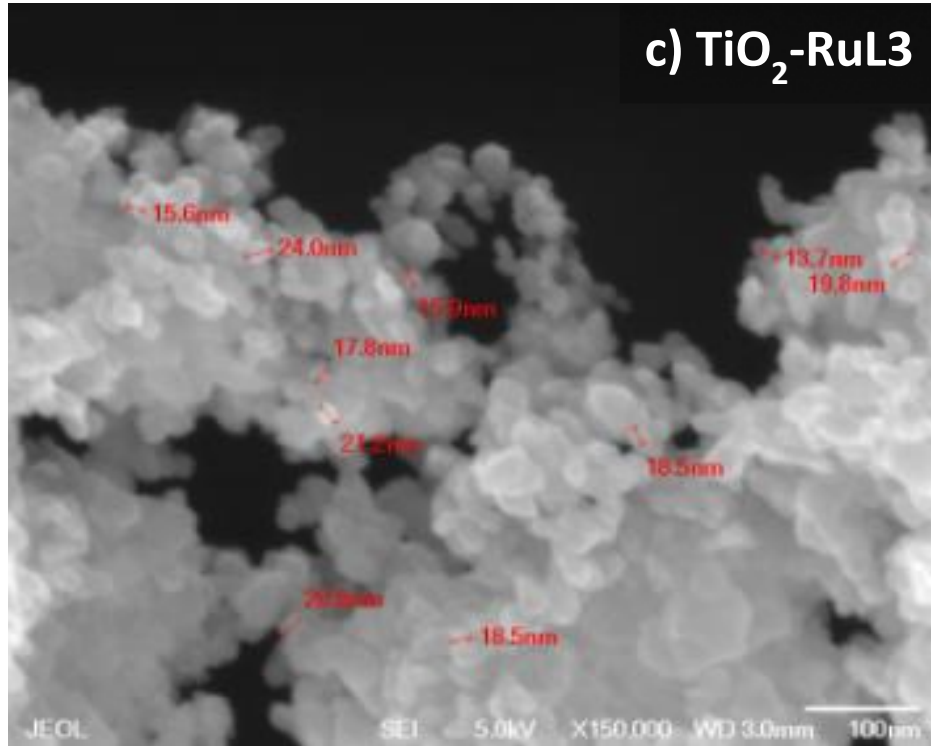


Figura 3.12. Imágenes SEM de a) TiO₂, b) TiO₂-RuL₂ 1.5% y c) TiO₂-RuL₃ 1.5%.

3.2.1.4 REFLECTANCIA DIFUSA

En la Figura 3.13 se muestra las gráficas de $(F(R) \cdot hv)^{1/2}$ vs. hv de los catalizadores modificados y del TiO₂ Degussa. Los valores de ancho de banda (E_g) se calcularon para cada material usando la función de Kubelka–Munk:

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

El borde de absorción se puede observar aproximadamente a 3.2 eV, correspondiente a un proceso de transferencia de carga desde la banda de valencia hasta la banda de conducción del semiconductor. Este borde se ve desplazado a valores más bajos de energía en el TiO₂ modificado, lo que representa reducción del ancho de banda, como consecuencia de la incorporación de complejos de Ru(II)^{39,40}. El desplazamiento más notable se encuentra en el catalizador modificado con RuL2 a 1.5% en peso que exhibe el valor E_g inferior (2,9 eV) que corresponde a energía dentro de la región visible (427 nm).

En la Tabla 3.4 se presentan los valores de E_g y el tamaño de cristalito para cada catalizador. Es notable que el menor tamaño (21.15 nm) se observa para TiO₂-RuL2 1.5%. Este valor de E_g, en conjunto con el menor tamaño de cristalito para este mismo material, sugiere que el catalizador TiO₂ -RuL2 1.5%, comparado con TiO₂-RuL3, puede ser un material más adecuado para la activación con luz visible. Esto se puede deber a que con el uso del 1 y 5 % del complejo de L3 no se logró tan eficientemente la incorporación del complejo comparado con el de L2. Estos cambios en el valor de E_g y el tamaño de cristalito son una consecuencia directa de la presencia de los complejos de Ru(II) en la superficie de TiO₂, que puede mejorar la actividad fotocatalítica bajo la luz visible^{17,41,42}.

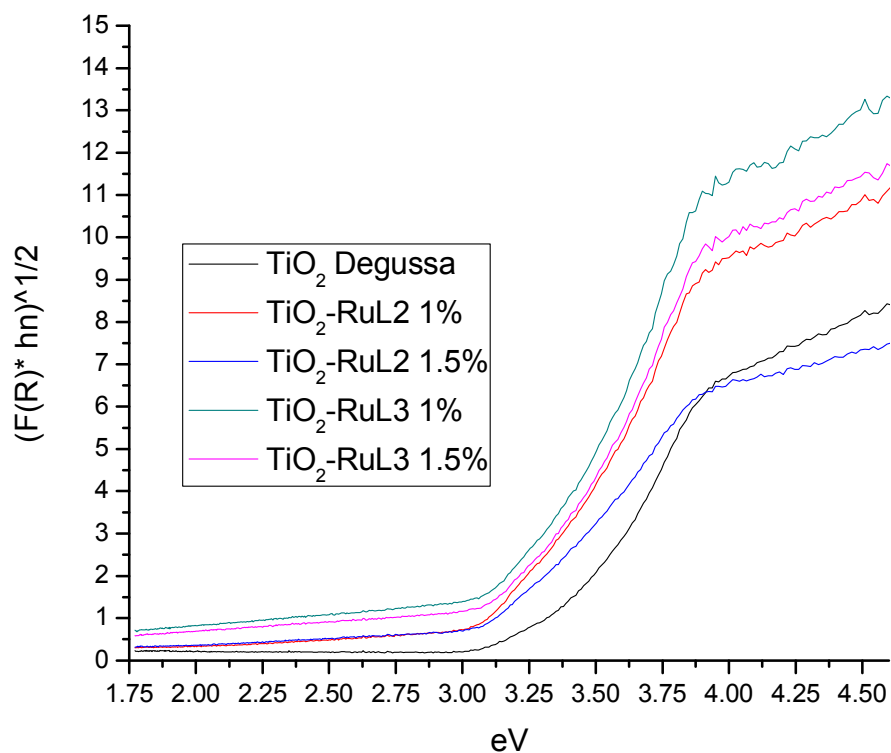


Figura 3.13. Espectros de reflectancia difusa de TiO₂ Degussa y TiO₂ sensibilizado

Tabla 3.4. Tamaño promedio de los cristallito y valores calculados de E_g para catalizadores de TiO₂ y TiO₂ modificado

Catalizador	E_g (eV)	λ (nm)	Tamaño promedio de cristallito (nm)
TiO ₂	3.2	387	25.03
TiO ₂ -RuL2 1%	3.0	413	22.31
TiO ₂ -RuL2 1.5%	2.9	427	21.15
TiO ₂ -RuL3 1%	3.1	400	22.69
TiO ₂ -RuL3 1.5%	3.1	400	21.94

3.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL TiO₂ MODIFICADO CON LOS COMPLEJOS RUL2 Y RUL3

Primeramente, se evaluó la actividad fotocatalítica de los materiales en la degradación de ibuprofeno con luz visible, y posteriormente se emplearon para degradar 2-hidroxiibuprofeno. En la figura 3.14 se presentan los cromatogramas típicos de la curva de calibración de soluciones estándar de ibuprofeno empleada y la correlación / linealidad de esta.

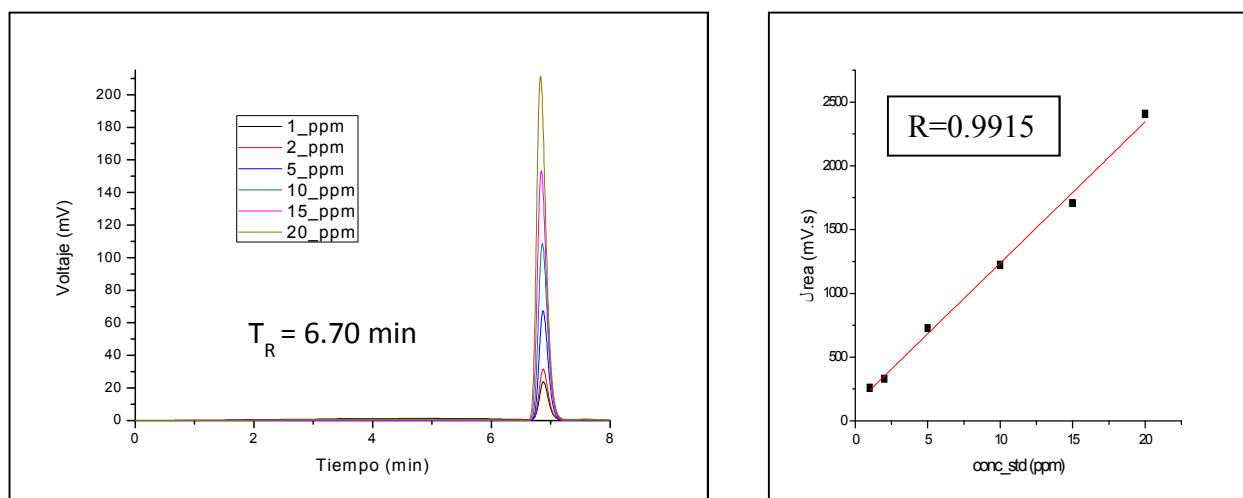


Figura 3.14. Cromatogramas y curva de calibración del método cromatográfico para la determinación de Ibuprofeno.

En las figuras 3.15 a 3.18 se representan las curvas de la degradación de ibuprofeno a pH 6 y 8 a dos distintas proporciones de complejo incorporado en el TiO₂. Se encontró que para las cuatro combinaciones de las condiciones empleadas el material modificado presentó mayor porcentaje de degradación con respecto al TiO₂ sin modificar, siendo ligeramente mayor a pH 8 debido principalmente a interacciones

electrostáticas y de adsorción del fármaco hacia el material. Es importante mencionar que el aumento en el porcentaje de la degradación al emplear el TiO_2 modificado se debe al conjunto de factores que cambian con respecto al TiO_2 sin modificar, principalmente la sensibilización, el efecto del pH sobre la superficie del material al mejorar la atracción electrostática entre el semiconductor y el fármaco, esto debido a que el punto isoeléctrico del TiO_2 es de aproximadamente 6.2, por lo tanto a pH 8 la superficie del catalizador se mantiene cargas negativas de Ti-O las cuales actúan como donadores de electrones hacia las moléculas de O_2 , generando más oxígeno y radicales hidroxilo.

. Para 1.5% hay ligera mejora en la degradación con respecto a 1% de ML a pH 6.

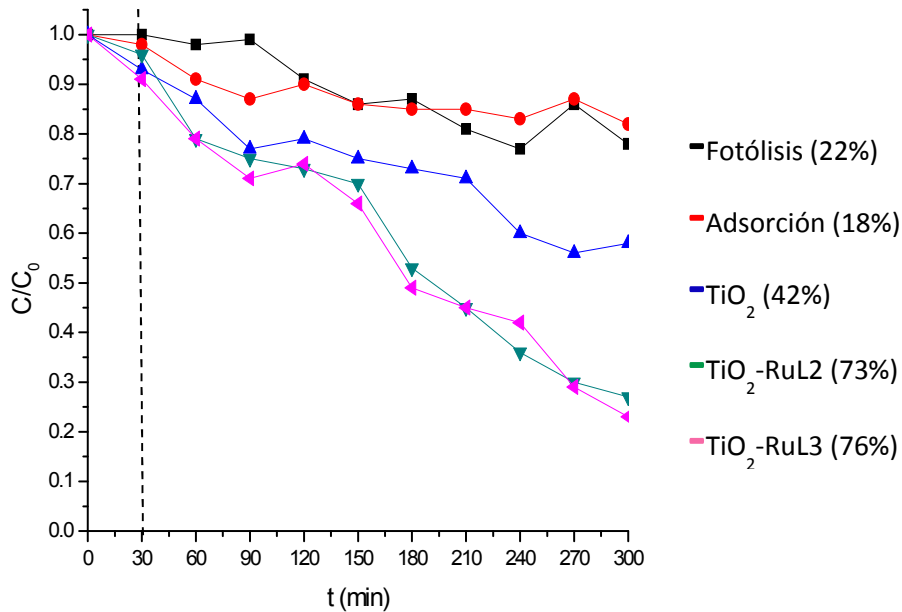


Figura 3.15. Degradación de IBP a pH 6 con TiO_2 incorporando 1% de complejo.

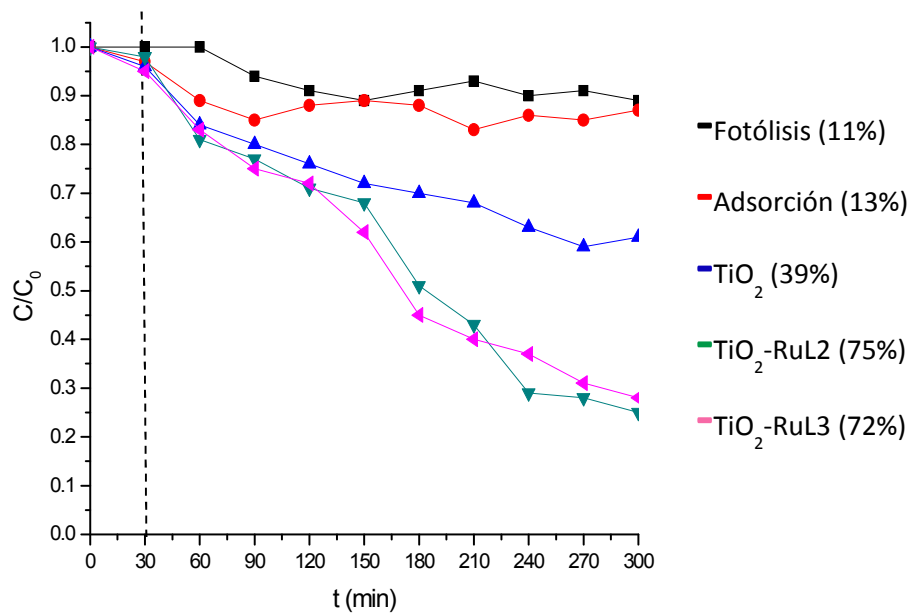


Figura 3.16. Degradación de IBP a pH6 con TiO₂ incorporando 1.5% de complejo.

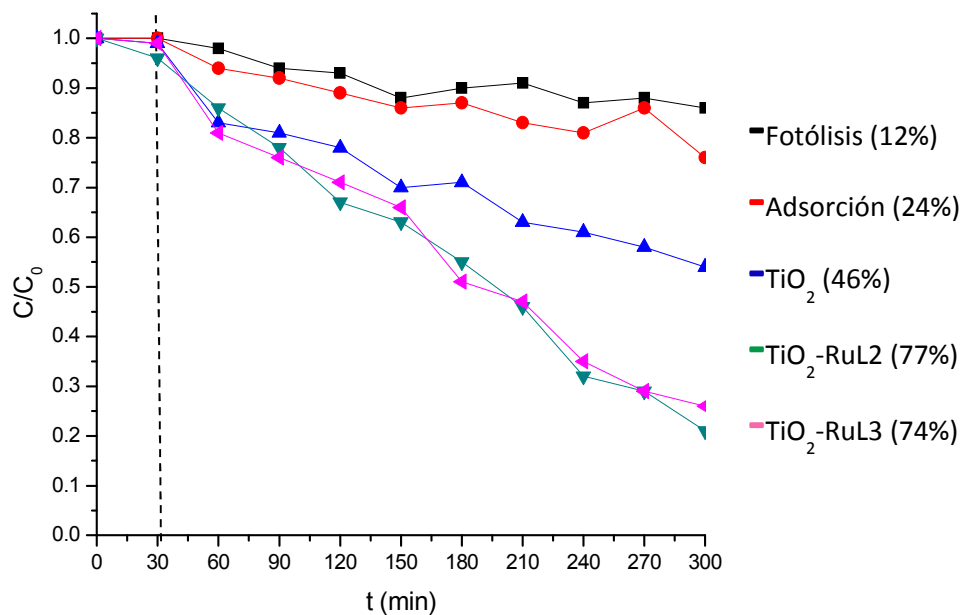


Figura 3.17. Degradación de IBP a pH8 con TiO₂ incorporando 1% de complejo.

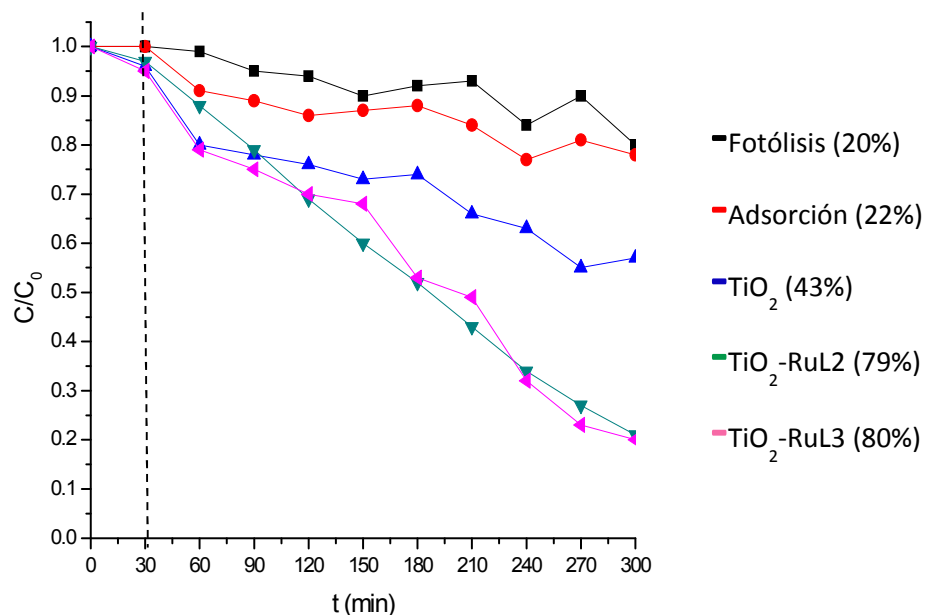


Figura 3.18. Degradación de IBP a pH8 con TiO₂ incorporando 1.5% de complejo.

Los resultados mostrados en la Figura 3.19 indican que el mayor porcentaje de degradación (80%), especialmente a pH 8 (Fig. 10b), se obtuvo usando los materiales sensibilizados con 1.5% de RuL2 y RuL3, superando la actividad del TiO₂ sin modificar. El punto isoeléctrico de TiO₂ (P25) es de aproximadamente 6.2, por lo tanto, a pH 8 predominan en la superficie del catalizador principalmente cargas negativas TiO⁻ que interactúan como un donador de electrones con moléculas de O₂ que generan más radicales O₂⁻ y ·OH para oxidar compuestos orgánicos⁴³⁻⁴⁶. Además, a valores de pH por encima de su pKa (5.2)⁴⁷, el grupo carboxílico del ibuprofeno alcanza el estado ionizado que pueden formar enlaces ion-dipolo con agua y tanto su hidrofiliidad y la solubilidad se mejora, por lo tanto, el ibuprofeno puede llegar fácilmente a los sitios activos del catalizador, mejorando el proceso de degradación⁴⁸⁻⁵⁰. Por otro lado, los

ensayos preliminares con los catalizadores modificados con complejos al 1%, mostraron un menor rendimiento en la degradación de ibuprofeno de modo que en lo sucesivo solo se utilizaron los materiales modificados con 1.5% de complejos.

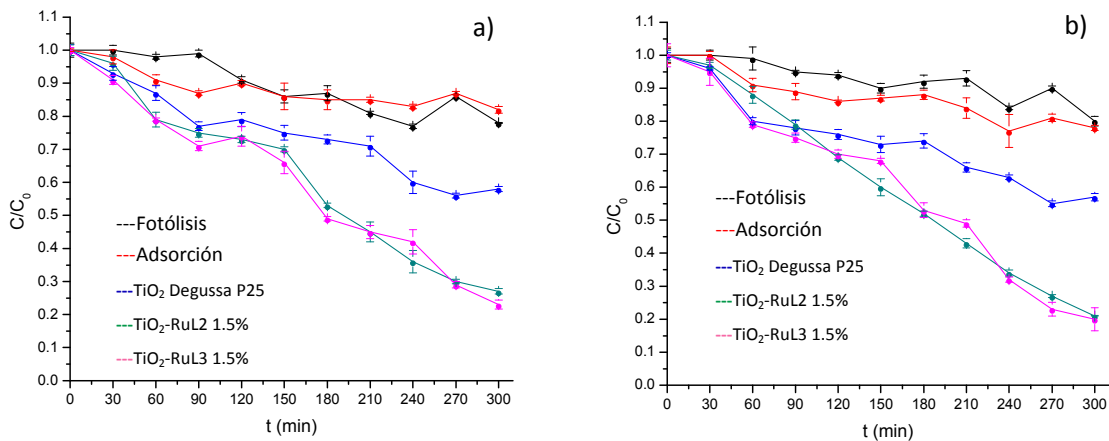


Figura 3.19. Actividad fotocatalítica de TiO_2 y materiales modificados en la degradación de ibuprofeno con la luz visible, en a) pH 6 y b) pH 8

La cinética de degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos se describe comúnmente en términos del modelo Langmuir-Hinshelwood. Se ha demostrado en muchos reportes⁵¹⁻⁵³ que las reacciones fotocatalíticas se pueden ajustar a este modelo de pseudo primer orden en una disolución de baja concentración bajo irradiación directa de la luz. Por lo tanto, la cinética de degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos a bajas concentraciones se define comúnmente mediante la ecuación 3:

$$\ln \frac{C_0}{C} = -k_{app} t \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde C es la concentración del reactivo, t es el tiempo de irradiación y k es la constante de velocidad de la reacción.

A partir de la pendiente de la gráfica de $\ln(C_0/C)$ vs. t se calcularon las constantes de velocidad de degradación del ibuprofeno (k), mientras que el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de la reacción se calculó mediante la ecuación 4:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}} \text{ (Ecuación 4)}$$

Los parámetros cinéticos para el proceso de degradación se muestran en la Tabla 3.5. Es evidente que el catalizador modificado con 1.5% del complejo RuL2 presenta mejor actividad fotocatalítica para la degradación del ibuprofeno a pH 8 bajo irradiación de luz visible, logrando la más alta constante de velocidad ($5.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) y el tiempo de vida media inferior (126 min) del proceso de oxidación, posiblemente debido a que este porcentaje de complejo en la superficie del catalizador es la óptima para el proceso de activación con luz visible. Aunque la diferencias en el porcentaje de degradación del fármaco con ambos catalizadores modificados no es significativa en el proceso de mineralización, sí se observó un comportamiento distinto entre estos materiales. Es importante destacar que el proceso de degradación se sigue por HPLC, técnica mediante la cual sólo se va cuantificando la concentración de la molécula original de ibuprofeno remanente durante el proceso fotocatalítico, mientras que la mineralización se sigue por la medición del carbono orgánico total y al disminuir éste significa que la molécula original se está destruyendo y transformando a moléculas más sencillas.

Tabla 3.5. Parámetros cinéticos para la degradación fotocatalítica del ibuprofeno.

Material	pH 6		pH 8	
	K_{app} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	K_{app} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
TiO₂-RuL2 1.5%	3.9×10^{-3}	177	5.5×10^{-3}	126
TiO₂-RuL3 1.5%	3.7×10^{-3}	187	3.8×10^{-3}	182

Los experimentos de degradación se llevaron a cabo probando los distintos porcentajes de complejo incorporado, partiendo de la proporción de 1.0% de complejo, posteriormente 1.5% y 2.0%. Los experimentos con 2.0% de complejo incorporado dieron resultados pobres en cuanto a degradación, por lo que se planteó disminuir el porcentaje de complejo, así fue como se emplearon materiales con 1.9%, 1.8%, 1.7% y 1.6% en porcentaje de complejo incorporado. La tabla 3.6 muestra los valores de decaimiento de TOC para los experimentos fotocatalíticos. Se observa que se obtiene mayor porcentaje de mineralización (64%) con el catalizador modificado con RuL2 al 1.5%, en contraste con el porcentaje de mineralización alcanzado con RuL3 1.5% (45%). Esta diferencia puede atribuirse a la estructura más flexible del complejo de RuL2 que le permite anclarse a la superficie de TiO₂ mejor y más fácilmente que RuL3, principalmente debido a la interacción entre los átomos de N del ligante y los átomos de O del TiO₂, logrando así sensibilizar mejor al TiO₂ lo cual se vio reflejado por el menor valor de E_g obtenido para este catalizador al lograr la activación luz visible (427 nm) a diferencia del TiO₂ sin modificar.

Tabla 3.6. Resultados del seguimiento de la caída de TOC para los distintos materiales empleados en la degradación de IBP.

MATERIAL	% Degradación	% Mineralización
TiO ₂ Degussa	46	39
TiO ₂ -RuL2 1.0%	74	48
TiO ₂ -RuL3 1.0%	79	46
TiO ₂ -RuL2 1.5%	83	64
TiO ₂ -RuL3 1.5%	80	45
TiO ₂ -RuL2 1.6%	92	48
TiO ₂ -RuL3 1.6%	88	55
TiO ₂ -RuL2 1.7%	95	100
TiO ₂ -RuL3 1.7%	82	85
TiO ₂ -RuL2 1.8%	85	---
TiO ₂ -RuL3 1.8%	80	---
TiO ₂ -RuL2 1.9%	71	---
TiO ₂ -RuL3 1.9%	68	---

Este porcentaje de mineralización superior al 60% obtenido con el catalizador RuL2 al 1.5% podría indicar que la descomposición de ibuprofeno produce moléculas orgánicas con masa molecular inferior tales como metabolitos hidroxilados y descarboxilados, así como ácidos orgánicos de baja toxicidad²⁰.

Posteriormente, se probó la degradación de IBP empleando TiO₂ modificado con RuL2 al 1.7% (Figura 3.20), dando como resultado la degradación completa del IBP a un tiempo de 2.5 h y su mineralización completa en 4.5 h, mostrando mejoría notable con respecto al material modificado al 1.5% de complejo, lo cual indicó que el complejo RuL2 provee las mejores condiciones para la incorporación y activación con el 1.7% de proporción sobre el TiO₂.

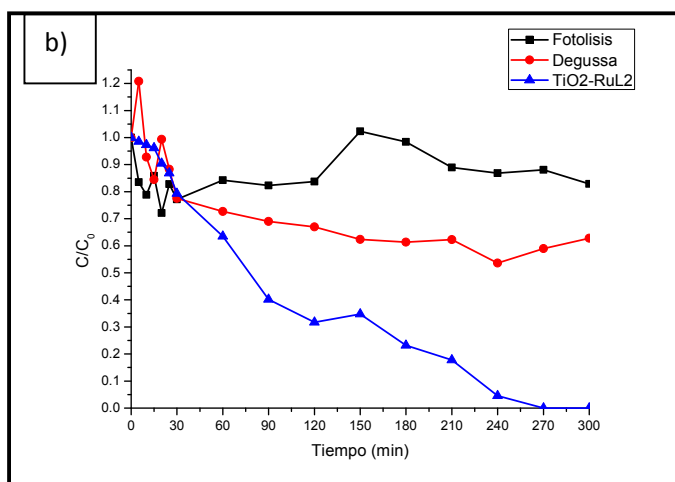
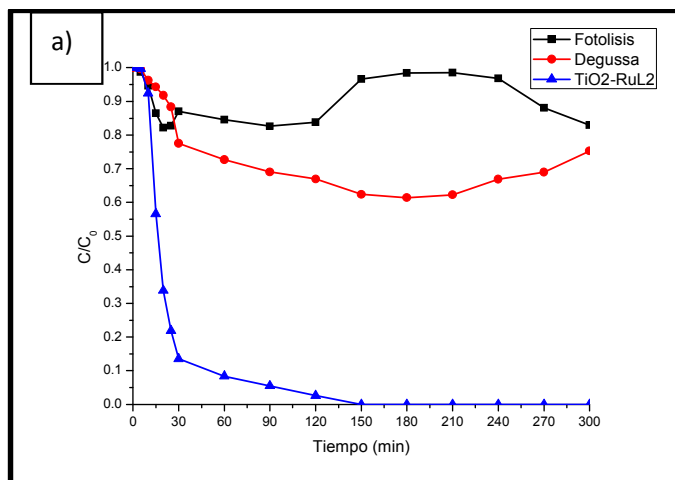


Figura 3.20. a) Disminución en la concentración de IBP y b) abatimiento del TOC durante la degradación con luz visible a pH 8 empleando TiO_2 modificado con RuL2 al 1.7%.

El material TiO_2 -RuL2 se recuperó para estudiar su habilidad para ser regenerado y reusado en la degradación de ibuprofeno a través de cuatro ciclos de degradación (fig. 3.21). Los resultados muestran que la capacidad de degradación no difiere en gran medida del primer ciclo, después del tercer y cuarto ciclo esta capacidad disminuye solo en un 20%, esta disminución es probable que se deba a la saturación por

subproductos formados durante la degradación en la superficie del catalizador al entrar en contacto dichos subproductos con los sitios activos del TiO_2 .

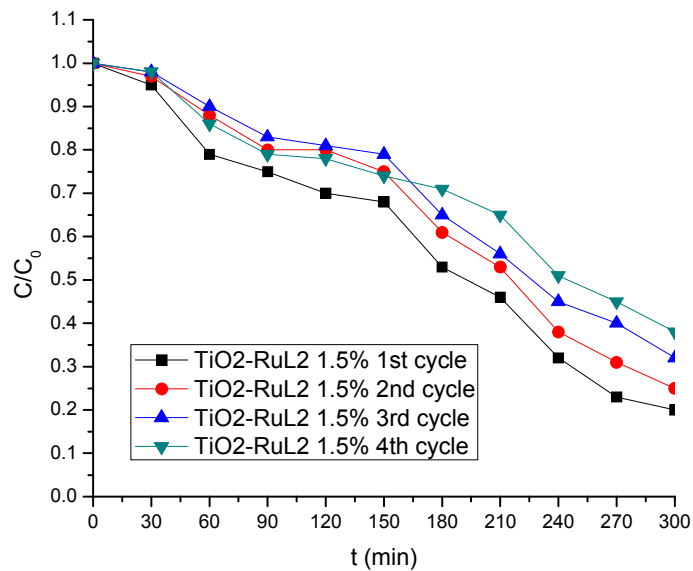


Figura 3.21. Actividad fotocatalítica de TiO_2 -RuL2 1.5% a pH 8 a través de 4 ciclos para la degradación de ibuprofeno.

En la figura 3.22 se muestran los resultados de la degradación del metabolito 2-hidroxiibuprofeno (OHIBP); también se obtuvieron resultados satisfactorios al aplicar el material modificado con el complejo RuL2 al 1.7%, alcanzándose una degradación completa a las 1.5 h de tratamiento y una mineralización completa en 2.5 h.

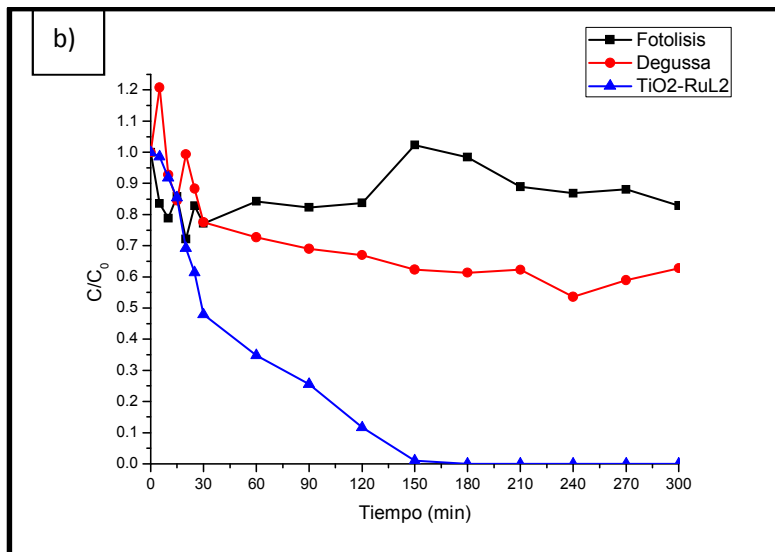
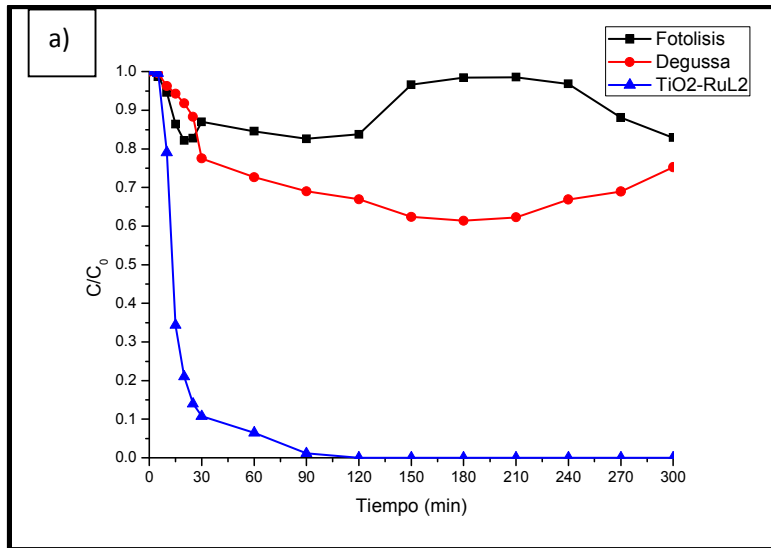


Figura 3.22. a) Disminución en la concentración de OHIBP y b) abatimiento del TOC durante la degradación con luz visible a pH 8 empleando TiO₂ modificado con RuL2 al 1.7%.

En el caso del metabolito, se observa una degradación más favorable que en el caso del ibuprofeno. Este mayor porcentaje de degradación y mineralización para un tiempo dado podría indicar que la ruta de la descomposición del ibuprofeno produce moléculas orgánicas de menor masa molecular y mejor solubilidad que el ibuprofeno, como los metabolitos hidroxilados, así como los ácidos orgánicos.

Para este comportamiento, seguramente las propiedades de este compuesto, como lo son la mayor solubilidad en agua y mayor afinidad hacia los radicales hidroxilo, contribuyen mayoritariamente para la mejor tasa de degradación en los experimentos de degradación del OHIBP.

Estos resultados indican que ambos contaminantes pueden ser degradados y mineralizados en una tasa de reacción muy parecida; más importante aún, en el caso de OHIBP, el aprovechamiento de los radicales hidroxilo en la degradación parece ser más adecuado, como lo reveló el mayor porcentaje de mineralización a un mismo tiempo dado.

En general, los sensibilizadores promueven la activación de TiO_2 bajo irradiación de la luz visible inyectando carga electrónica en la banda de conducción del semiconductor y evitando la recombinación de los electrones, con la consecuencia de un mejor resultado en la degradación de compuestos recalcitrantes comparada con la degradación empleando TiO_2 sin modificar, un comportamiento observado en este estudio para el ibuprofeno y su metabolito.

La Figura 3.23 muestra el espectro MS para los subproductos de la degradación para ambos contaminantes a los 30 min de reacción. En ambos casos, se observa la

formación de ácidos de baja masa molecular, principalmente por la apertura del anillo de fenilo en la estructura de IBP y OHIBP debido al ataque del radical hidroxilo.

Esto significa que la primera reacción que se produjo a los 30 min indujo la formación de muchos productos intermedios que se oxidaron posteriormente dando como resultado la formación de ácidos carboxílicos de cadena corta después de 150 min de tiempo de reacción. Además, la presencia de OHIBP como subproducto de la degradación de IBP confirma el ataque por radical hidroxilo como el curso más probable en el proceso de degradación.

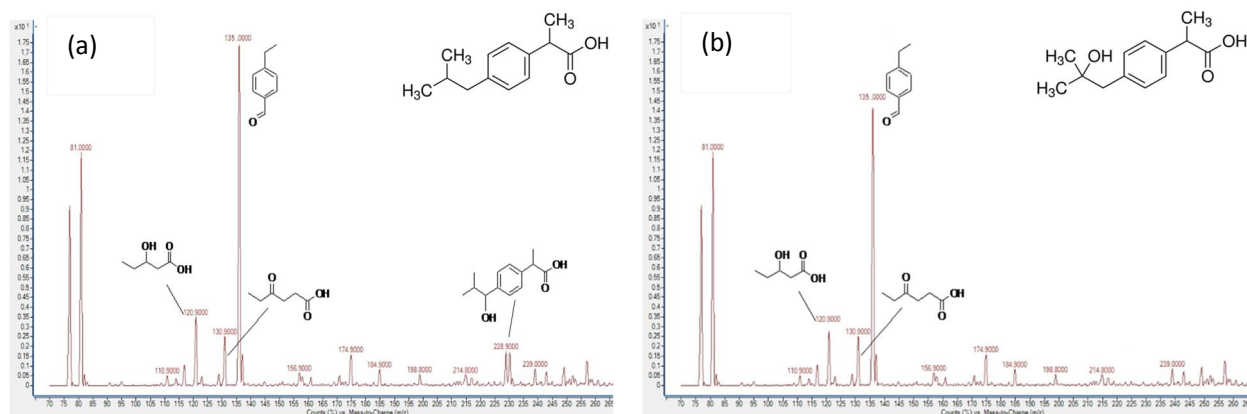


Figure 3.23. Espectro de masas para la degradación de a) IBP y b) OHIBP después de 30 minutos de reacción.

La notable capacidad del sistema $\text{TiO}_2\text{-RuL2}$ para generar radicales hidroxilo causó el rápido agotamiento de la mayoría de los productos intermediarios, impidiendo así su acumulación y detección. Para el caso de la degradación del metabolito, se obtuvieron un resultado y comportamiento similares. Estos hallazgos confirman los resultados de los análisis COT para ambos contaminantes.

Cabe señalar que la mayoría de los subproductos generados fueron detectados por el equipo de MS en la modalidad de ion negativo, esto debido a que en las condiciones empleadas de reacción, los compuestos resultantes en la degradación (ácidos de cadena mediana y corta) están presentes en el medio acuoso en la forma de base conjugada.

Para ambos contaminantes, en los tiempos de reacción mayores a 2 h, no se detectaron concentraciones significativas de los subproductos de la degradación. Esto debido principalmente a que la concentración de dichos subproductos baja rápidamente a partir de este tiempo y lo cual es consistente con lo que se observó en las gráficas de la degradación / mineralización. A partir de estos datos puede sugerirse que la degradación de ambos contaminantes sigue primeramente la formación de compuestos solubles en agua, resultado del ataque de radicales hidroxilo en la estructura original, y luego del rompimiento del anillo aromático, se llega a la formación de ácidos orgánicos, los cuales se degradan con mayor rapidez a partir de las 2 h de reacción aproximadamente.

4. CONCLUSIONES

Las técnicas de síntesis vía sonoquímica y microondas, comparadas con la tradicional, resultaron más adecuadas para la obtención de L2, L3, RuL2 y RuL3, esto de acuerdo a la mejora en los rendimientos y la disminución en el factor E. En el caso de sonoquímica la mejora del rendimiento fue del 23%, 5%, 44% y 20%, respectivamente, y la disminución en el Factor E del 29%, 23%, 57% y 25%, respectivamente. En el sistema de microondas cerrado, el aumento en el rendimiento resultó del 34%, 13%, 53% y 42%, respectivamente, y el Factor E disminuyó en 49%, 41%, 70% y 52%, respectivamente.

Los resultados de la caracterización de los complejos indican que su obtención fue exitosa para una relación M:L 1:1 con fórmula molecular $C_{27}H_{33}N_7Ru$ (RuL2) y $C_{16}H_{18}N_4Ru$ (RuL3). Asimismo, indican que ambos complejos pueden actuar como sensibilizadores en la superficie del TiO_2 debido a la mejora que presenta el material modificado en la degradación con luz visible. En el caso de TiO_2 -RuL2 se presentó el mejor comportamiento para la degradación, lo cual fue consecuencia del menor valor de E_g y activación con luz visible del semiconductor modificado con este complejo.

El material que dio mejores resultados en la degradación del IBP y su metabolito fue el TiO_2 modificado con una proporción del 1.7% de RuL2, en donde se alcanzó la degradación completa para IBP a las 2.5 h y para OHIBP a las 1.5 h, mientras que la mineralización completa se alcanzó a las 4.5 h para IBP y a las 2.5 h para OHIBP.

Los subproductos detectados durante la degradación fotocatalítica del ibuprofeno y su principal metabolito, indicaron que el principal curso de ataque para la oxidación de ambos contaminantes es mediante el radical hidroxilo.

5. REFERENCIAS

1. Rehman, M., Rashid, N., Ashfaq, M., Saif, A., Ahmadd, N., Han, J., Global risk of pharmaceutical contamination from highly populated developing countries. *Chemosphere* (2013).
2. Félix-Cañedo, T. E., Durán-Álvarez, J. C. & Jiménez-Cisneros, B. The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water sources. *Sci. Total Environ.* 454-455, 109–18 (2013).
3. Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G. & Ocampo-Pérez, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere* 93, 1268–87 (2013).
4. Ortiz de García, S., Pinto, G. P., García-Encina, P. a & Irusta Mata, R. I. Ranking of concern, based on environmental indexes, for pharmaceutical and personal care products: an application to the Spanish case. *J. Environ. Manage.* 129, 384–97 (2013).
5. Gao, P., Munir, M. & Xagorarakis, I. Correlation of tetracycline and sulfonamide antibiotics with corresponding resistance genes and resistant bacteria in a conventional municipal wastewater treatment plant. *Sci. Total Environ.* 421-422, 173–83 (2012).
6. Rizzo, L., Manaia, C., Merlin, C., Schwartz, T., Dagot, C., Ploy, M.C., Michael, I., Fatta-Kassinos, D., Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: a review. *Sci. Total Environ.* 447, 345–60 (2013).
7. Ribeiro, F., Bodilis, A., Alonso, J., Buquet, L., Feuilloley, S., Dupont, M., Pawlak, J-P., Occurrence of multi-antibiotic resistant *Pseudomonas* spp. in drinking water produced from karstic hydrosystems. *Sci. Total Environ.* 490, 370–8 (2014).
8. Makky, E., Ibrahim, M. M. & El-Gamal, M. S. Presence of Antibiotic Resistant Bacteria along the Pharmaceuticals Production Line. *Procedia Eng.* 53, 715–721 (2013).

9. Sidrach-Cardona, R., Hijosa-Valsero, M., Marti, E., Balcázar, J. L. & Becares, E. Prevalence of antibiotic-resistant fecal bacteria in a river impacted by both an antibiotic production plant and urban treated discharges. *Sci. Total Environ.* 488-489, 220–7 (2014).
10. Yang, C., Chang, Y., Chao, W., An investigation of total bacterial communities, culturable antibiotic-resistant bacterial communities and integrons in the river water environments of Taipei city. *J. Hazard. Mater.* 277, 159–68 (2014).
11. Vincenti, S., Quaranta, G., De Meo, C., Non-fermentative gram-negative bacteria in hospital tap water and water used for haemodialysis and bronchoscope flushing: Prevalence and distribution of antibiotic resistant strains. *Sci. Total Environ.* 499C, 47–54 (2014).
12. Kim, T., Chong, Y., Park, S., Risk factors for hospital-acquired pneumonia caused by carbapenem-resistant Gram-negative bacteria in critically ill patients: a multicenter study in Korea. *Diagn. Microbiol. Infect. Dis.* 78, 457–61 (2014).
13. Resende, J. A., Silva, V., De Oliveira, T., Prevalence and persistence of potentially pathogenic and antibiotic resistant bacteria during anaerobic digestion treatment of cattle manure. *Bioresour. Technol.* 153, 284–91 (2014).
14. Castillo Neyra, R., Vegosen, L., Davis, M. F., Price, L. & Silbergeld, E. K. Antimicrobial-resistant Bacteria: An Unrecognized Work-related Risk in Food Animal Production. *Saf. Health Work* 3, 85–91 (2012).
15. Mishra, S. K., Shrestha, R., Rijal, B. P. & Pokhrel, B. M. The bad, the ugly and the demon: a tale of extensively drug-resistant, extended-spectrum-beta-lactamase- and metallo-beta-lactamase-producing superbugs associated with nosocomial pneumonia. *Asian Pacific J. Trop. Dis.* 5, 71–76 (2015).
16. Sabourin, L., Duenk, P., Bonte-Gelok, S., Uptake of pharmaceuticals, hormones and parabens into vegetables grown in soil fertilized with municipal biosolids. *Sci. Total Environ.* 431, 233–6 (2012).
17. Dodgen, L. K., Li, J., Parker, D. & Gan, J. J. Uptake and accumulation of four PPCP/EDCs in two leafy vegetables. *Environ. Pollut.* 182, 150–6 (2013).

18. Wu, X., Xiang, L., Yan, Q., Distribution and risk assessment of quinolone antibiotics in the soils from organic vegetable farms of a subtropical city, Southern China. *Sci. Total Environ.* 487, 399–406 (2014).
19. Wu, X., Ernst, F., Conkle, J. L. & Gan, J. Comparative uptake and translocation of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) by common vegetables. *Environ. Int.* 60, 15–22 (2013).
20. Al-Rifai, J. H., Khabbaz, H. & Schäfer, A. I. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems. *Sep. Purif. Technol.* 77, 60–67 (2011).
21. Coelho, A., Sans, C., Agüera, A., Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: intermediates, biodegradability and toxicity assessment. *Sci. Total Environ.* 407, 3572–8 (2009).
22. Dai, Q., Wang, J., Yu, J., Chen, J. & Chen, J. Catalytic ozonation for the degradation of acetylsalicylic acid in aqueous solution by magnetic CeO₂ nanometer catalyst particles. *Appl. Catal. B Environ.* 144, 686–693 (2014).
23. Im, J., Heo, J., Boateng, L., Ultrasonic degradation of acetaminophen and naproxen in the presence of single-walled carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.* 254-255, 284–92 (2013).
24. Mowla, A., Mehrvar, M. & Dhib, R. Combination of sonophotolysis and aerobic activated sludge processes for treatment of synthetic pharmaceutical wastewater. *Chem. Eng. J.* 255, 411–423 (2014).
25. Hu, L., Flanders, P. M., Miller, P. L. & Strathmann, T. J. Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO₂ photocatalysis. 41, 2612–2626 (2007).
26. Giraldo, A., Peñuela, G., Torres-Palma, R., Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with TiO₂ in suspension. *Water Res.* 44, 5158–67 (2010).
27. Khataee, R., Fathinia, M., Joo, S. W. Simultaneous monitoring of photocatalysis of three pharmaceuticals by immobilized TiO₂ nanoparticles:

chemometric assessment, intermediates identification and ecotoxicological evaluation. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 112, 33–45 (2013).

28. De la Cruz, N., Dantas, R. F., Giménez, J. & Esplugas, S. Photolysis and TiO₂ photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: Solar and artificial light. *Appl. Catal. B Environ.* 130-131, 249–256 (2013).
29. Das, R., Sarkar, S. & Chakraborty, S. Remediation of Antiseptic Components in Wastewater by Photocatalysis Using TiO₂ Nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 3012–3020 (2014).
30. Pelaez, M., Nolan, N., Pillai, S., A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Appl. Catal. B Environ.* 125, 331–349 (2012).
31. Banerjee, S. & Pillai, S. New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis. *J. Phys. Chem. Lett.*, (2014).
32. Henderson, M. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surf. Sci. Rep.* 66, 185–297 (2011).
33. Hodak, J., Quinteros, C., Litter, M. & San Román, E. Sensitization of TiO₂ with phthalocyanines. *Faraday* 92, 5081–5088 (1996).
34. Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J. & Gernjak, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today* 147, 1–59 (2009).
35. Buser, H., Mu, M. D. & Wa, C.-. Occurrence and Environmental Behavior of the Chiral Pharmaceutical Drug Ibuprofen in Surface Waters and in Wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2529–2535 (1999).
36. Santos, J. L., Aparicio, I. & Alonso, E. Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). *Environ. Int.* 33, 596–601 (2007).
37. Méndez-Arriaga, F., Esplugas, S. & Giménez, J. Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. *Water Res.* 44,

589–95 (2010).

38. Reif, R., Suárez, S., Omil, F. & Lema, J. M. Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage. *Desalination* 221, 511–517 (2008).
39. Méndez-Arriaga, F. *et al.* Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen. *Water Res.* 42, 4243–4248 (2008).
40. Gao, W. & Shao, Y. Freeze concentration for removal of pharmaceutically active compounds in water. *Desalination* 249, 398–402 (2009).
41. Madhavan, J., Grieser, F. & Ashokkumar, M. Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments. *J. Hazard. Mater.* 178, 202–8 (2010).
42. Choina, J., Kosslick, H., Fischer, C., Photocatalytic decomposition of pharmaceutical ibuprofen pollutions in water over titania catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* 129, 589–598 (2013).
43. Méndez-Arriaga, F., Esplugas, S. & Giménez, J. Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation. *Water Res.* 42, 585–94 (2008).
44. Park, H., Park, Y., Kim, W. & Choi, W. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 15, 1–20 (2013).
45. Kar, P., Verma, S., Sen, A., Sensitization of nanocrystalline TiO₂ anchored with pendant catechol functionality using a new tetracyanato ruthenium(II) polypyridyl complex. *Inorg. Chem.* 49, 4167–74 (2010).
46. Jakubikova, E., Martin, R. L. & Batista, E. R. Systematic study of modifications to ruthenium(II) polypyridine dyads for electron injection enhancement. *Inorg. Chem.* 49, 2975–82 (2010).
47. Fan, S., Kim, C., Fang, B. & Liao, K. Improved efficiency of over 10% in dye-sensitized solar cells with a ruthenium complex and an organic dye heterogeneously positioning on a single TiO₂ electrode. *J. ...* 7747–7754

(2011).

48. Onozawa-Komatsuzaki, N., Yanagida, M., Funaki, T., Near-IR sensitization of nanocrystalline TiO₂ with a new ruthenium complex having a 2,6-bis(4-carboxyquinolin-2-yl)pyridine ligand. *Inorg. Chem. Commun.* 12, 1212–1215 (2009).
49. Lee, C.-H., Zhang, Y., Romayanantakit, A. & Galoppini, E. Modular synthesis of ruthenium tripod system with variable anchoring groups positions for semiconductor sensitization. *Tetrahedron* 66, 3897–3903 (2010).
50. Góngora, J., Elizondo, P., Pérez, N., Villanueva, M., Hinojosa, L., Hernández, A., Sensitization of TiO₂ with novel Cu(II) and Ni(II) polyaza complexes: Evaluation of its photocatalytic activity. *Ceram. Int.* 40, 14207–14214 (2014).
51. Huang, Jian-Feng, “Highly Efficient and Stable Cyclometalated ruthenium(II) Complexes as Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells.” *Electrochimica Acta* 174(li): 494–501 (2015).
52. Ma, Bin Bin, “Ruthenium Sensitizers with Various 2-thiophenimidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline Based Ancillary Ligands and Their Performance for Dye-Sensitized Solar Cells.” *Dyes and Pigments* 117: 100–107 (2015).
53. Mecchia Ortiz, Juan H., Claudia Longo, and Néstor E. Katz, “Polypyridyl Ruthenium Complexes Containing Anchoring Nitrile Groups as TiO₂ Sensitizers for Application in Solar Cells.” *Inorganic Chemistry Communications* 55: 69–72 (2015).
54. Boyer, Steven M, “The Role of Ruthenium Photosensitizers in the Degradation of Phenazopyridine with TiO₂ Electrospun Fibers.” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 329: 46–53 (2016).
55. Wu, G., “Thiocyanate-Free Asymmetric ruthenium(II) Dye Sensitizers Containing Azole Chromophores with near-IR Light-Harvesting Capacity.” *Journal of Power Sources* 331: 100–111 (2016).
56. Singh, Pallavi, Prem Jyoti Singh Rana, and Prasenjit Kar, “Wirelike Dinuclear ruthenium(II)polyterpyridine Complexes Based on D–P–A Architecture: Experimental and Theoretical Investigation.” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 340: 170–80 (2017).