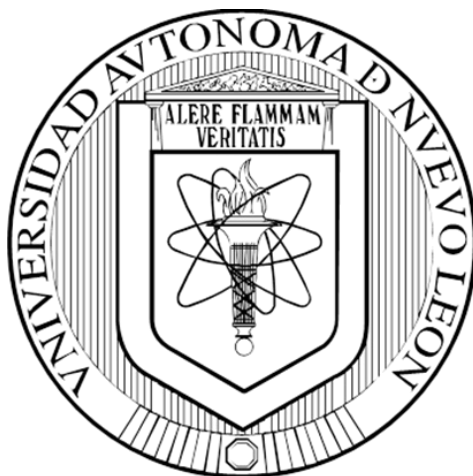


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**EFFECTO SINÉRGICO DE LOS PROCESOS DE FOTOCATÁLISIS Y
FOTO-FENTON HETEROGÉNEOS EN LA DEGRADACIÓN DE
CEFUROXIMA BAJO RADIACIÓN SOLAR SIMULADA CON EL
SISTEMA α -Fe₂O₃-TiO₂/H₂O₂**

POR

Q.F.B. EDGAR EMMANUEL HERNÁNDEZ CORONADO

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

DICIEMBRE, 2019

EFFECTO SINÉRGICO DE LOS PROCESOS DE FOTOCATÁLISIS Y FOTO-
FENTON HETEROGÉNEOS EN LA DEGRADACIÓN DE CEFUROXIMA BAJO
RADIACIÓN SOLAR SIMULADA CON EL SISTEMA α -Fe₂O₃-TiO₂/H₂O₂

Aprobación de la Tesis:

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez
Presidente

Dra. Leonor María Blanco Jerez
Secretaria

Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez
Vocal

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Sub-Directora de Posgrado

EFFECTO SINÉRGICO DE LOS PROCESOS DE FOTOCATÁLISIS Y FOTO-
FENTON HETEROGÉNEOS EN LA DEGRADACIÓN DE CEFUROXIMA BAJO
RADIACIÓN SOLAR SIMULADA CON EL SISTEMA α -Fe₂O₃-TiO₂/H₂O₂

Revisión de la Tesis:

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz
Co-Asesor

Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez
Comité Tutorial

Dra. Leonor María Blanco Jerez
Comité Tutorial

Dra. Perla Elizondo Martínez
Comité Tutorial

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Sub-Directora de Posgrado

RESUMEN

Q. F. B. Edgar Emmanuel Hernández Coronado Fecha de graduación: _____ de 2019

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: EFECTO SINÉRGICO DE LOS PROCESOS DE FOTOCATÁLISIS Y FOTO-FENTON HETEROGÉNEOS EN LA DEGRADACIÓN DE CEFUROXIMA BAJO RADIACIÓN SOLAR CON EL SISTEMA α -Fe₂O₃-TiO₂/H₂O₂

Número de páginas: 98

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con orientación en Química Analítica Ambiental.

Área de Estudio: Química Analítica Ambiental.

Propósito y Método del Estudio

El propósito de este trabajo fue evaluar el efecto sinérgico entre los procesos de fotocatalisis y foto-Fenton heterogéneos en la degradación del antibiótico cefuroxima bajo radiación solar simulada con α -Fe₂O₃-TiO₂/H₂O₂. Se llevó a cabo la síntesis de los catalizadores vía sol-gel de TiO₂ y TiO₂ modificado con tres porcentajes de α -Fe₂O₃ (0.5, 1.0 y 1.5% p/p). Una vez sintetizados los catalizadores modificados, se llevó a cabo la caracterización mediante difracción de rayos X, espectroscopia de UV-Vis con reflectancia difusa, microscopia electrónica de barrido con análisis de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, microscopia electrónica de transmisión, así como la determinación del área superficial mediante la fisisorción de N₂. Posteriormente, se evaluó la actividad fotocatalítica de los materiales realizando la degradación del fármaco cefuroxima bajo luz solar simulada.

Las condiciones del proceso foto-Fenton heterogéneo para la degradación del contaminante fueron optimizadas utilizando un diseño central compuesto y variando la concentración de H₂O₂ (5, 10 y 15 mmol L⁻¹), cantidad de Fe₂O₃ en el catalizador (0.5, 1.0 y 1.5 % m/m) y pH inicial de la solución (3, 5 y 7). Posteriormente, bajo las condiciones óptimas se llevaron a cabo pruebas control con los procesos oxidativos individuales tales como fotólisis, adsorción, Fenton, foto-Fenton, fotocatalisis heterogénea, etc., con el fin de determinar la contribución de cada uno y evaluar el efecto sinérgico entre fotocatalisis heterogénea y foto-Fenton. También, bajo las mejores condiciones se identificaron y cuantificaron los

subproductos de reacción utilizando cromatografía de intercambio iónico (C.I.I.), tales como los iones liberados y ácidos carboxílicos de bajo peso molecular; además, se evaluó la estabilidad del catalizador mediante su reutilización en 5 ciclos sucesivos de degradación y el grado de lixiviación de hierro a la solución.

Contribuciones y Conclusiones:

Se logró la síntesis por el método sol-gel de los catalizadores nanoparticulados con 0.38, 0.64 y 1.03 % de Fe_2O_3 incorporado, denominados TiFe 0.4, TiFe 0.7 y TiFe 1.0 respectivamente. Todos los sólidos sintetizados presentaron la fase cristalina anatasa del TiO_2 con tamaños de cristalito de 12 a 13 nm y áreas superficiales de 54 a 75.2 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Se obtuvieron las mejores condiciones de operación para la degradación en batch de cefuroxima (20 mgL^{-1}) utilizando 1 gL^{-1} de TiFe 1.0, a pH 3 de la disolución y 5.3 mmol L^{-1} de H_2O_2 , logrando la degradación total del fármaco y cerca del 73% de mineralización con 300 kJ m^{-2} de energía acumulada.

También, bajo estas condiciones de reacción se identificaron como productos de reacción los iones nitrato y sulfato, así como los ácidos acético, fórmico, propiónico, mucónico y oxálico. Por otro lado, se probó que TiFe 1.0 muestra una alta estabilidad frente a la corrosión, ya que demostró tener capacidad de reutilización de al menos por 5 ciclos de degradación con un mínimo porcentaje de lixiviación (5.7%).

En el grado de eliminación de cefuroxima se presentó la siguiente tendencia: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2 > \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2 > \text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis} > \text{TiO}_2 > \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis} > \text{Fotólisis} > \text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 > \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. A partir de los resultados de la cinética de degradación, se observó un efecto sinérgico entre la fotocatalisis heterogénea (TiO_2 , $k_{ap} 0.0096 \text{ min}^{-1}$) y foto-Fenton heterogéneo ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $k_{ap} 0.0214 \text{ min}^{-1}$), logrando mayor remoción con el proceso $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ($k_{ap} 0.1065 \text{ min}^{-1}$).

Estudiante:

QFB. Edgar Emmanuel Hernández Coronado

Directora:

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a la Dra. Minerva Villanueva Rodríguez directora de mi tesis, así como al Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz Co-director de la misma por su orientación y consejos a lo largo de la maestría y por su apoyo económico para poder realizar una estancia fuera de México. También agradezco a la Dra. Aracely Hernández Ramírez que me abrió las puertas de su laboratorio al igual que a la Dra. Leonor María Blanco Jerez y a la Dra. Perla Elizondo Martínez por formar parte del Comité de Tesis y por sus valiosas sugerencias, aportaciones en la revisión del presente trabajo. A todos los profesores y compañeros del Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental y del posgrado de Química Analítica Ambiental.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios, así como al programa de Becas Mixtas movilidad en el Extranjero.

A la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por todas las facilidades para la realización del proyecto de investigación, también extendo mi agradecimiento a la Universidad de Extremadura por permitirme realizar mi estancia en sus instalaciones y por su invaluable asesoría en el desarrollo de este estudio.

A mi familia por el apoyo incondicional en todo momento que siempre me han brindado durante estos 2 años, principalmente a mi padre Edgar Alberto Hernández Rodríguez a quien le dedicó esta tesis.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
CAPÍTULO I	1
INTRODUCCIÓN	1
MARCO TEÓRICO.....	3
1.1 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN.....	3
1.1.1. Procesos Fenton y foto-Fenton	4
1.1.2Fotocatálisis Heterogénea.....	5
1.1.3 Proceso foto-Fenton Heterogéneo	9
1.1.4 Método sol-gel.....	10
1.2 ANTECEDENTES.....	12
1.3 ANÁLISIS CRÍTICO DE LA LITERATURA.....	15
1.4 HIPÓTESIS	16
1.5 OBJETIVO GENERAL	16
1.6 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
CAPÍTULO II	18
MATERIALES Y MÉTODOS	18
2.1 REACTIVOS	18
2.1.1 Síntesis.....	18
2.1.2 Pruebas Fotocatalíticas	18
2.2 OBTENCIÓN DEL α -Fe ₂ O ₃	18
2.3 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES TiO ₂ Y α -Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	18
2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	20
2.4.1 Difracción de Rayos X (DRX)	20
2.4.2 Espectroscopía ultravioleta visible con reflectancia difusa (UV-Vis RDS).....	20
2.4.3 Espectroscopia Raman.....	21
2.4.4 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	21
2.4.5 Espectrometría de absorción atómica (EAA)	22
2.4.6 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)/ Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)	23
2.4.7 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)	23
2.4.8 Espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS).....	24

2.4.9	Análisis textural por fisisorción de nitrógeno (BET)	25
2.4.10	Punto de carga cero (PCC)	25
2.4.11	Fotocorriente	26
2.5.	PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS	26
2.6.	PRUEBAS CONTROL	28
2.7	IDENTIFICACIÓN DE INTERMEDIARIOS	29
2.8	EVALUACIÓN DE LA REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR	30
CAPÍTULO III		32
RESULTADOS Y DISCUSIÓN		32
3.1	CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	32
3.1.1	Espectrometría de Absorción Atómica	32
3.1.2	Difracción de Rayos X	33
3.1.3	Espectroscopía ultravioleta visible con reflectancia difusa	35
3.1.4	Espectroscopia Raman	37
3.1.5	Espectroscopia de Infrarrojo	38
3.1.6	Microscopia Electrónica de Barrido/EDS	40
3.1.7	Microscopia Electrónica de Transmisión	42
3.1.8	Espectroscopia de Electrones Fotoemitidos (XPS)	42
3.1.9	Análisis por fisisorción de nitrógeno	46
3.1.10	Punto de Carga Cero	47
3.1.11	Fotocorriente	48
3.2	ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS	50
3.3	EFFECTO DEL pH EN LA DEGRADACION DE CFX	56
3.4	PRUEBAS CONTROL	58
3.4.1.	Hidrólisis	58
3.4.2	Fotólisis y tratamiento UV-Vis/ H ₂ O ₂	60
3.4.3	Fotocatálisis heterogénea	62
3.4.4	Proceso Fenton y Fenton-like	65
3.4.5	Proceso foto-Fenton y foto-Fenton like	67
3.5	EFFECTO SINÉRGICO DEL PROCESO FFH	68
3.6	ESTABILIDAD Y REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR α -Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	71

3.7 FORMACIÓN DE SUBPRODUCTOS DURANTE LA DEGRADACIÓN DE CEFUROXIMA	74
3.8 ESPECIES OXIDANTES INVOLUCRADAS EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CFX	76
CONCLUSIONES	79
REFERENCIAS.....	81
APÉNDICE I	83
Espectroscopia Raman.....	84
APÉNDICE II.....	86
APÉNDICE III.....	91

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1. Estructura química de la cefuroxima.....	2
Figura 1.2. Mecanismo general de la fotocatalisis heterogénea.	6
Figura 1.3. Representación general del proceso foto-Fenton heterogéneo utilizando el catalizador Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ . Modificado de Macías y col.	9
Figura 3.1 Patrón de difracción de rayos X del α-Fe ₂ O ₃	33
Figura 3.2. Patrón de difracción de rayos X de los materiales sintetizados.	34
Figura 3.3. Representación gráfica de la ecuación de Kubelka Munk $(F(R)hv)^{1/2}$ vs Energía para el cálculo de E _g	36
Figura 3.4. Espectros Raman: TiFe 1.0, TiFe 0.7, TiFe 0.4 y TiO ₂	38
Figura 3.5. Espectros FTIR de los catalizadores TiFe 1.0, TiFe 0.7, TiFe 0.4, TiO ₂ y Fe ₂ O ₃	39
Figura 3.6. Micrografías MEB de a) TiO ₂ sin modificar, b) TiFe 0.4, c) TiFe 0.7 y d) TiFe 1.0.	40
Figura 3.7. Espectros de dispersión de energía de rayos X (MEB-EDS) de las muestras: a) TiO ₂ , b) TiFe 0.5, c) TiFe 0.7 y d) TiFe 1.0.	41
Figura 3.8. Imágenes de MET del material TiFe 1.0.	42
Figura 3.9. Espectro XPS del TiO ₂ sintetizado mediante sol-gel.	43
Figura 3.10. Espectro XPS del catalizador TiFe 0.7.....	43
Figura 3.11. Espectro de deconvolución de XPS de las señales de Ti en el material modificado y sin modificar.	44
Figura 3.12. Espectro deconvolución de O en el material modificado y sin modificar...	45
Figura 3.13. Espectro de deconvolución de las señales de Fe en el material TiFe 0.7....	46
Figura 3.14. Determinación del PCC de TiO ₂ y TiFe mediante el método de deriva de pH.....	47
Figura 3.15. Fotocorriente generada de los materiales TiO ₂ y TiFe 1.0.	48
Figura 3.16 . Diagramas de Pareto de efectos estandarizados en la degradación y mineralización de CFX.	53

Figura 3.17. Gráficas de función de deseabilidad para la optimización del porcentaje de degradación y de mineralización de CFX.....	55
Figura 3.18. Degradación y mineralización de CFX (20 mg L ⁻¹) bajo las mejores condiciones de degradación predichas (pH 3, [H ₂ O ₂] 5.3 mmol L ⁻¹ , TiFe 1.0).....	56
Figura 3.19. Degradación y mineralización de CFX en ausencia de H ₂ O ₂ (pH 3, 5 y 7, TiFe 1.0).....	57
Figura 3.20. Especies químicas en equilibrio predominantes de la CFX a pH 2.96.....	58
Figura 3.21. Hidrolisis de CFX en medio acuoso a distintos pH.....	59
Figura 3.22. Mecanismo de hidrólisis de la estructura general de una cefalosporina.	60
Figura 3.23. Degradación y mineralización por UV-Vis y UV-Vis/H ₂ O ₂ de CFX.	61
Figura 3.24. a) Degradación y b) Mineralización de CFX mediante Fotocatálisis heterogénea empleando TiO ₂ y TiFe 1.0 y con adición de H ₂ O ₂	63
Figura 3.25. Degradación y mineralización de CFX mediante Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ y Fe ₂ O ₃ /H ₂ O ₂ empleando FeSO ₄ •7H ₂ O y α-Fe ₂ O ₃	66
Figura 3.26. Degradación y mineralización mediante reacción foto-Fenton, y foto-Fenton-like, empleando FeSO ₄ •7H ₂ O y α-Fe ₂ O ₃ como catalizadores.....	67
Figura 3.27. Gráfico de degradación vs energía acumulada en la degradación de CFX (20 mg L ⁻¹) mediante los procesos FFH, FH y FF.	69
Figura 3.28. Gráfico de mineralización vs energía acumulada en la mineralización de CFX (20 mg L ⁻¹) mediante los procesos FFH, FH y FF.	70
Figura 3.29. Resultados de los experimentos de reutilización del catalizador TiFe 1.0 bajo radiación solar simulada (250mL de CFX [20 mg L ⁻¹], pH 3 de solución y 1g/L de catalizador).....	73
Figura 3.30. Evolución de subproductos durante el proceso FFH (250mL de CFX [20 mg L ⁻¹], pH 3 de solución, [H ₂ O ₂] = 5.3 mmol y 1g/L de catalizador).....	75
Figura 3.31. Evolución de subproductos durante el proceso FFH en ausencia de H ₂ O ₂ . (250mL de CFX [20 mg L ⁻¹], pH 3 de solución y 1 g/L de catalizador).....	76
Figura 3.32. Degradación de CFX (20 mg L ⁻¹) con diferentes dosis de secuestrantes de especies reactivas.	78

Figura A.1. Curva de Calibración de cefuroxima medido mediante cromatografía de líquidos en fase reversa (0.5 a 20 mg L ⁻¹).....	87
Figura A.2. Curva de Calibración de Fe total medido mediante EAA (0.5 a 10 mg L ⁻¹)	88
Figura A.3. Curvas de calibración de ácidos carboxílicos (0.1 a 10 mg L ⁻¹).	89
Figura A.4. Curvas de calibración de aniones (0.1 a 10 mg L ⁻¹).....	90
Figura A.5. Gráfica de degradación mineralización mediante fotocatalisis empleando TiFe-AcFe 0.5 y TiFe 1.0.....	99

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1.1. Procesos Avanzados de Oxidación	4
Tabla 2.1. Proporción de los reactivos empleadas para la síntesis de los diferentes catalizadores.....	19
Tabla 2.2. Diseño de experimentos central compuesto para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados.....	27
Tabla 2.3. Condiciones cromatográficas para el seguimiento de la cefuroxima.....	28
Tabla 2.4. Condiciones cromatográficas para el seguimiento de los iones.....	30
Tabla 2.5. Condiciones cromatográficas para el seguimiento de los iones.....	31
Tabla 3.1. Porcentajes reales de incorporación de Fe_2O_3 en los materiales sintetizados.	32
Tabla 3.2. Tamaño de cristalito de los fotocatalizadores sintetizados.	34
Tabla 3.3. Valores de E_g de los fotocatalizadores.	36
Tabla 3.4. Valores de área superficial específica de los fotocatalizadores sintetizados. ..	46
Tabla 3.5. Resultados del diseño experimental central compuesto para para evaluar las mejores condiciones de degradación.	50
Tabla 3.6. Condiciones óptimas para la degradación de cefuroxima obtenidos del diseño experimental.....	55
Tabla 3.7. Parámetros cinéticos de los procesos de FH, FF y FFH.	71
Tabla 3.8. Lixiviación de hierro del catalizador TiFe 1.0 en ausencia y en presencia de CFX.....	71
Tabla A.1. Parámetros analíticos de la curva de calibración de cefuroxima.	87
Tabla A.2. Parámetros analíticos de la curva de calibración de Fe.	88
Tabla A.3. Parámetros analíticos de las curvas de calibración de ácidos carboxílicos....	89
Tabla A.4. Parámetros analíticos de las curvas de calibración de aniones.	90
Tabla A.5. Valores de E_g , área superficial y tamaño de cristalito de los catalizadores..	100

NOMENCLATURA

B.C.	Banda de conducción
B.V.	Banda de valencia
BaSO ₄	Sulfato de bario
BET	Brunauer-Emmet-Teller
°C	Grado Celsius
C	Concentración a un tiempo determinado
CdS	Sulfuro de cadmio
Ce ₂ O ₃	Trióxido de cerio
CII	Cromatografía de intercambio iónico
CLX	Cefalexina
C _o	Concentración inicial
CO ₂	Dióxido de carbono
COT	Carbón orgánico total
DQO	Demanda química de oxígeno
DRX	Difracción de rayos X
e ⁻	Fotoelectrón
E°	Potencial de reducción
EAA	Espectrometría de absorción atómica
EDS	Energía dispersiva de Rayos X
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
E _g	Energía de banda prohibida
E _k	Energía cinética
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
EPA	Agencia de Protección del Medio Ambiente
eV	Electrón volt
Fe ²⁺	Ion hierro II
FFH	Proceso foto-Fenton Heterogéneo
Fe ₂ O ₃	Óxido de hierro (III)
Fe ³⁺	Ion hierro III
Fe ₃ O ₄	Magnetita
FTIR	Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier
g	Gramo
h	Horas
H ⁺	Ion hidrógeno
h ⁺	Fotohueco
H ₂ O	Agua
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
HCl	Ácido clorhídrico
HF	Ácido fluorhídrico
HNO ₃	Ácido nítrico

HO [•]	Radical hidroxilo
HO ₂ [•]	Radical hidroperoxilo
HPLC	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución
<i>hν</i>	Energía
k _{ap}	Constante de velocidad aparente
kJ	Kilojoule
L	Litro
M	Molar
m	Metro
M-OH	Alcóxido metálico
mA	Miliamperio
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MET	Microscopía electrónica de transmisión
mg	Miligramo
min	Minutos
mL	Mililitro
mmol	Milimol
N ₂	Nitrógeno
NaOH	Hidróxido de sodio
ng	Nanogramo
NiO	Óxido de níquel
NiS	Sulfuro de níquel
nm	Nanómetro
Θ	Teta
O ₃	Ozono
OH ⁻	Ion hidroxilo
PAO	Procesos avanzados de oxidación
RH	Molécula orgánica
t _{1/2}	Tiempo de vida media
TiFe	Fe ₂ O ₃ -TiO ₂
TiO ₂	Dióxido de titanio
UV	Ultravioleta
UVV	Ultravioleta de vacío
V	Volt
Vis	Visible
W	Watt
WO ₃	Trióxido de tungsteno
XPS	Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X
ZnO	Óxido de zinc
ZnS	Sulfuro de zinc
λ	Longitud de onda
μg	Microgramo

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, el rápido avance en ciencia y tecnología han traído grandes beneficios a la humanidad, pero también han ocasionado el uso excesivo y extracción de recursos naturales, además de la generación de grandes cantidades de residuos y liberación de contaminantes al ambiente. Esto ha llevado al desequilibrio ecológico y la afectación del medio ambiente.

Entre estos contaminantes se encuentran aquellos conocidos como “contaminantes emergentes” (CE) o recientemente denominados "contaminantes de preocupación emergente". Son todos aquellos compuestos naturales o sintéticos, que no se han monitorizado regularmente, pero que tienen el potencial de entrar en el ambiente y causar problemas ecológicos adversos o influir negativamente en la salud del ser humano. Existen CE que han sido liberados en el ambiente por varios años, pero que no habían sido detectados hasta hace algunos años y nuevos CE recientemente sintetizados¹.

Los CE se pueden clasificar en diversos grupos: retardantes de llama bromados, parafinas cloradas, pesticidas, compuestos perfluorados, fármacos, medios de contraste en rayos X, productos de higiene y cuidado personal y drogas ilícitas^{1,2}. Estos compuestos entran en el ambiente por diversas fuentes, tales como aguas residuales de tipo doméstico e industrial, efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residual (PTAR), efluentes hospitalarios, actividades agrícolas y ganaderas. Muchos CE tienen como destino principal los cuerpos de agua superficiales, debido a que las PTAR no están diseñadas para eliminarlos por completo³. Adicionalmente, los productos farmacéuticos son continuamente introducidos en el ambiente debido a su elevado consumo e inadecuada disposición, por lo que se han detectado en cuerpos de agua en concentraciones de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. Además del consumo humano, los productos farmacéuticos son ampliamente utilizados en veterinaria y ganadería, lo que contribuye a su inclusión en el ambiente^{2,5}. De la gran cantidad de fármacos que pueden entrar en el ambiente, los de mayor preocupación son: los antibióticos, antiinflamatorios no esteroideos, citostáticos y estrógenos^{2,5}.

Respecto a los antibióticos, aunque hay muy poca evidencia científica acerca de su efecto en el ambiente existe la preocupación por la propagación de bacterias resistentes a ellos⁶. En algunos casos, los antibióticos son excretados en la orina como metabolitos conjugados del compuesto madre, lo que puede provocar posteriormente su reversión al compuesto original en el medio ambiente.

La cefuroxima (CFX), cuya estructura química se presenta en la Figura 1.1, es un antibiótico beta-lactámico de la clase de las cefalosporinas de segunda generación, de uso frecuente y de amplio espectro frente a bacterias Gram positivas y Gram negativas que causan infecciones en vías respiratorias superiores, infecciones de oído, de la piel y del tracto urinario. Solo en el año 2015, en los Estados Unidos se registraron más de 628mil prescripciones de este antibiótico. Es un compuesto que presenta alta solubilidad en agua (200 mgmL^{-1}) y del 70-90% de la dosis administrada se excreta sin cambios en la orina después de 8 horas de la administración^{7, 8}. Cabe señalar que, hasta el momento no se han encontrado estudios de su degradación.

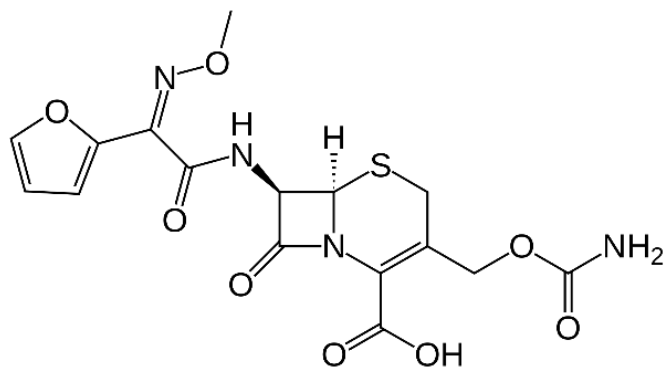


Figura 1.1. Estructura química de la cefuroxima.

La CFX se ha encontrado en aguas residuales y superficiales en todo el mundo; sin embargo, sus concentraciones más altas se detectaron en efluentes de hospitales y de industrias farmacéuticas. La concentración de CFX en aguas residuales urbanas generalmente no supera los $10 \mu\text{gL}^{-1}$, mientras que su concentración promedio en los influentes y efluentes de aguas residuales en industrias farmacéuticas se encuentra en el rango de 13-142 y $0.1\text{--}24 \mu\text{gL}^{-1}$, respectivamente.

Para problemáticas como ésta, es posible recurrir a los llamados procesos avanzados de oxidación (PAO) tales como: fotocátalisis heterogénea y foto-Fenton con diferentes resultados, según las condiciones de reacción⁹. Adicionalmente, es posible incrementar la eficiencia de estos tratamientos cuando se aplican de manera combinada.

Por lo anterior, en este proyecto se plantea estudiar el efecto sinérgico de los procesos foto-Fenton y fotocátalisis heterogéneos bajo radiación solar simulada para conseguir la degradación completa del antibiótico cefuroxima.

MARCO TEÓRICO

1.1 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

Los procesos avanzados de oxidación implican la generación de radicales hidroxilos (HO[•]) y otras especies oxidantes poderosas en cantidad suficiente para interaccionar con los compuestos orgánicos en el medio.^{10,11}

El radical hidroxilo es una de las especies más reactivas conocidas (2.80 V vs electrodo normal de hidrógeno, ENH), superada en poder oxidante sólo por el ion fluoruro (3.06 V vs ENH) y puede reaccionar con la mayoría de las sustancias orgánicas con poca o ninguna selectividad. Las principales formas de reacción del radical hidroxilo son por extracción de hidrógenos de carbonos alifáticos, adición a dobles enlaces y anillos aromáticos y por transferencia de electrones^{12,13}. Estas reacciones producen cambios en la estructura del contaminante, conduciendo finalmente a la mineralización completa.

Estos procesos difieren uno de otro en la manera en que en cada método se generan las especies oxidantes¹⁴. En la Tabla 1.1 se muestran los principales PAO y su clasificación¹⁵.

Los PAO tienen, entre otras ventajas, la degradación de los compuestos hasta subproductos inocuos, biodegradables o incluso logran la completa mineralización del compuesto hasta dióxido de carbono (CO₂) e iones inorgánicos¹⁶. Además, estos procesos pueden aplicarse solos o combinados con tratamientos tradicionales como el microbiológico. Entre los PAO más comúnmente aplicados en la remoción de CE,

podemos citar a los procesos basados en la reacción de Fenton y a la fotocatalísis heterogénea.

Tabla 1.1. Procesos Avanzados de Oxidación

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Homogéneos	
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización en medio alcalino (O₃/OH) • Ozonización con peróxido (O₃/H₂O₂) • Fenton (Fe²⁺ o Fe³⁺/ H₂O₂) • Oxidación electroquímica • Descarga electrohidráulica / Ultrasonido • Oxidación húmeda catalítica • Oxidación en agua supercrítica 	<ul style="list-style-type: none"> • Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) • UV/ H₂O₂ • UV/O₃ • UV/O₃/ H₂O₂ • Foto-Fenton (Fe²⁺ o Fe³⁺/H₂O₂/UV)
Heterogéneos	
<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación húmeda catalítica 	<ul style="list-style-type: none"> • Fotocatalísis heterogénea

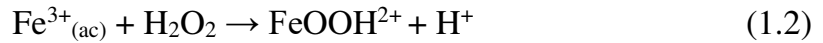
1.1.1. Procesos Fenton y foto-Fenton

El proceso Fenton hace uso de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) e iones ferrosos (Fe²⁺) para generar HO•, como se puede apreciar en la ecuación 1.1¹⁷. Esta reacción se lleva a cabo en medio ácido (pH 2.8-3.0)^{18,19} para alcanzar mayor eficiencia en el tratamiento debido a que a estos valores de pH el Fe²⁺ tiene mayor disponibilidad y menor tendencia a precipitar en forma de hidróxidos.

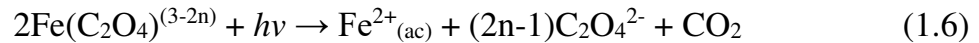
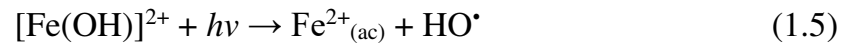
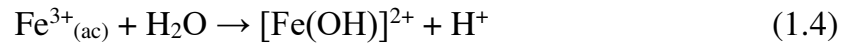


Después de la conversión inicial de Fe²⁺ a Fe³⁺, la velocidad de reacción se reduce y puede requerir la adición de cantidades relativamente grandes de Fe²⁺ para degradar el contaminante²⁰; requiriendo la dosificación del hierro por largos períodos.

Otra variante del proceso Fenton, es el llamado Fenton-like. En éste, es posible iniciar la reacción con iones Fe³⁺, en lugar de Fe²⁺. El Fe³⁺ también cataliza la descomposición del H₂O₂ (ecuación 1.2-1.3). Este mecanismo de la descomposición del H₂O₂ implica la formación de radicales hidroperoxilo (HO₂•) y HO•. Sin embargo, la eficiencia y la velocidad inicial de mineralización son mayores cuando se parte de Fe²⁺.



La eficiencia de formación de los $\text{HO}\cdot$ se puede incrementar aplicando radiación UV reduciendo el Fe^{3+} a Fe^{2+} incrementando la disponibilidad de los iones Fe^{2+} para reaccionar con el H_2O_2 y la fotólisis rápida de los complejos Fe^{3+} -carboxilato, complejos que pueden ser mineralizados de acuerdo con las ecuaciones 1.4-1.6^{21,22}, este proceso es conocido como proceso foto-Fenton (FF).



Por lo tanto, el proceso FF no solo regenera el Fe^{2+} , además genera $\text{HO}\cdot$ adicionales. Como consecuencia de estos dos efectos, el proceso foto-Fenton es más eficiente que el proceso Fenton convencional.

1.1.2 Fotocatálisis Heterogénea

El proceso de fotocatálisis heterogénea (FH), se basa en la activación de un semiconductor por la absorción de luz UV o visible, el cual al ser irradiado con luz igual o mayor que su energía de banda prohibida ($h\nu \geq E_g$) promueve la transferencia de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, ocasionando la formación de pares de electrón-hueco (e^-/h^+)²³, como se observa en la Figura 1.2.

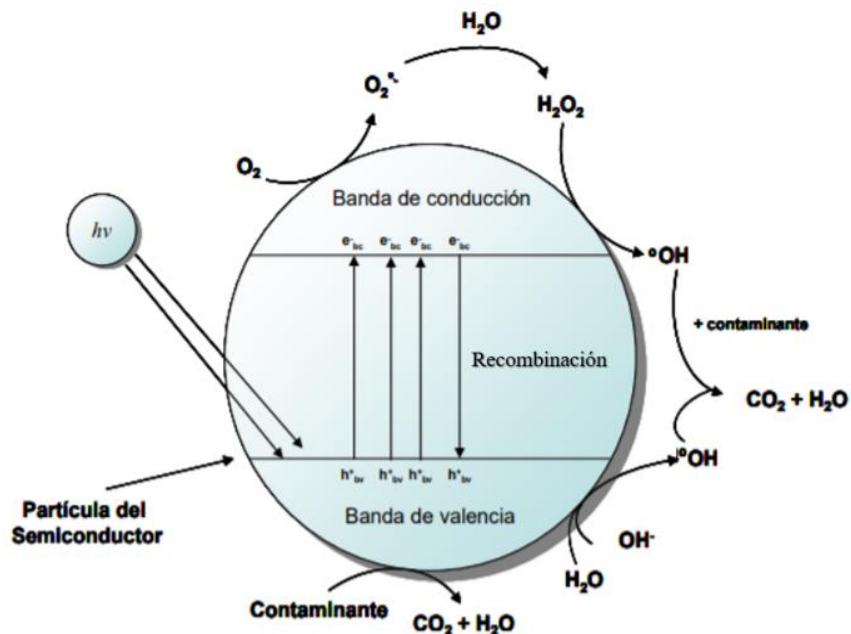
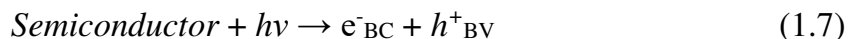


Figura 1.2. Mecanismo general de la fotocatalisis heterogenea.

Estas especies (e^-/h^+) migran a la superficie del fotocatalizador, siendo capaces de donar el electrón a un aceptor de electrones, generalmente oxígeno molecular (O_2). A su vez, los fotohuecos formados reaccionan con especies donadoras de electrones como el H_2O y generan los HO^\bullet . Estos procesos de transferencia de carga son dependientes del potencial de reducción de la banda de valencia y de conducción, además del potencial redox de las especies adsorbidas. Esta ruta de reacción produce una gran cantidad de especies oxidantes reactivas, lo que resulta en una degradación más eficiente de los contaminantes en el agua. El proceso de FH se describe de manera general con el siguiente mecanismo (Ecuaciones 1.7-1.12)²⁴.



La eficiencia del proceso fotocatalítico se ve reducida debido a que la mayoría de los huecos y electrones generados se pueden recombinar antes de reaccionar con las especies en el medio. Para evitar este fenómeno de recombinación, se han utilizado diversas estrategias, tales como la modificación del semiconductor o el uso de semiconductores acoplados.

Algunas de las ventajas que hacen de la FH un proceso ampliamente estudiado con respecto a otras técnicas convencionales son:

- a) La posibilidad de emplear una fuente de energía limpia como energía solar para activar el catalizador.
- b) Capacidad de degradar sustancias altamente tóxicas hasta subproductos inocuos como H_2O , CO_2 e iones inorgánicos.
- c) Su escasa o nula selectividad, de esta manera se logra degradar mezclas de sustancias en el medio en que se encuentren disueltas (medio acuoso o gaseoso.)
- d) Los catalizadores empleados son inocuos y tienen la capacidad de ser reutilizados.
- e) No es necesario el empleo de compuestos adicionales para llevar a cabo el proceso.

La remoción de los contaminantes por FH se ve condicionada por factores como el pH de la solución, el oxígeno disuelto, la temperatura, presencia de iones en el medio, longitud de onda e intensidad de la radiación, concentración del contaminante, naturaleza y masa del catalizador y diseño del reactor empleado. Por estas razones es importante encontrar las condiciones óptimas de trabajo para cada contaminante y sistema de degradación. Además, la factibilidad del proceso depende del fotocatalizador empleado y su forma de síntesis, esperándose una mayor actividad catalítica o la activación con radiación de menor energía.

1.1.2.1. Fotocatalizadores

Un fotocatalizador se define según Khan *et al.* como: “aquel material que tiene la capacidad de absorber luz, produciendo pares de electrones y huecos que permiten las transformaciones químicas de los participantes de la reacción y que regeneran su composición química después de cada ciclo de tales interacciones²⁵. En un sistema fotocatalítico ideal se busca un material con una banda de energía prohibida deseable (1.5 a 3.0 eV), elevada área superficial y estable para su reutilización en posteriores ciclos de degradación.

Existen diversos catalizadores reportados en la literatura para llevar a cabo el proceso de FH, tales como: TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS, ZnS, WO₃, entre otros. Estos compuestos han sido ampliamente estudiados en los últimos años, siendo el más utilizado el dióxido de titanio (TiO₂) debido a que presenta una alta estabilidad química, no es tóxico, es barato y una de las ventajas más importantes es que permite la reducción y oxidación del agua²⁶. Sin embargo, presenta las siguientes desventajas: i) requerir luz UV ($E_g = 3.2$ eV) para conseguir su activación y ii) presenta una alta recombinación del par e^-/h^+ .

Entre las estrategias que se han adoptado para mejorar la eficiencia fotocatalítica del TiO₂, se encuentran: modificaciones morfológicas, como el aumento de su área superficial y porosidad, o modificaciones químicas, como el dopaje con metales de transición o la síntesis de óxidos mixtos²⁷. Estas estrategias han sido implementadas con el fin de extender el rango de activación del TiO₂ a la región visible.

El método de síntesis empleado para controlar la morfología de los materiales e influye directamente en sus propiedades fisicoquímicas, que a su vez afectan el rendimiento del material como fotocatalizador. Esto puede facilitar la formación de polvos o películas delgadas con las características requeridas que mejoren el rendimiento del catalizador. Es por esta razón que se deben considerar los diferentes métodos de síntesis disponibles en el desarrollo de un material.

1.1.3 Proceso foto-Fenton Heterogéneo

El proceso foto-Fenton heterogéneo (FFH) emplea un sólido que se encargue de portar o contener el hierro^{28,29}, de este modo se evita el uso excesivo de hierro, ya que las especies de hierro se hallan inmovilizadas; ya sea dentro de la estructura, en los poros o entre los espacios de las capas del catalizador empleado, lo que favorecería la generación de HO[•] al reaccionar con el H₂O₂ presente en el medio de reacción, previniendo la precipitación del hierro en forma de hidróxidos de hierro; limitando la lixiviación del hierro y los catalizadores se pueden recuperar fácilmente para reutilizarse. Se han empleado catalizadores de hierro como: arcillas sintéticas como la laponita³⁰, materiales porosos como resinas y zeolitas^{31,32} y óxidos de hierro como la hematita³³ entre otros. De esta manera permite su activación con radiaciones de menor energía, como la luz visible o la luz solar.

Sin embargo, muchos de los semiconductores conocidos con hierro, como el Fe₂O₃, presentan una alta recombinación del par e^-/h^+ ³⁴. Para superar este inconveniente, se pueden emplear óxidos mixtos (Fe₂O₃-TiO₂) aprovechando las propiedades fotocatalíticas favorables de cada material como se muestra en la Figura 1.3, el cual además de formar el par e^-/h^+ en los óxidos, es posible llevar a cabo la reacción de Fenton con el H₂O₂ presente en el medio. Este tipo de procesos ofrece la posibilidad de emplear la luz solar como fuente de radiación, otorgándole un significativo valor ambiental.

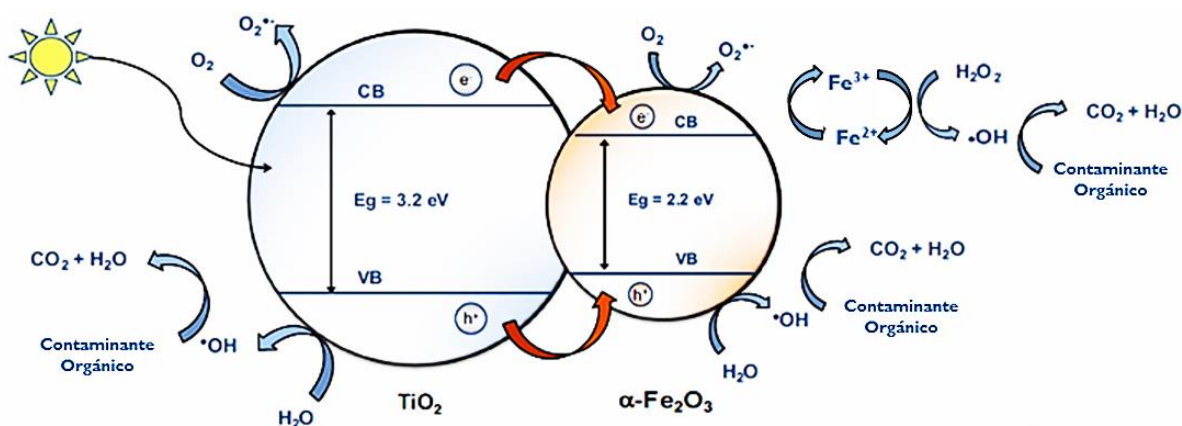


Figura 1.3. Representación general del proceso foto-Fenton heterogéneo utilizando el catalizador Fe₂O₃-TiO₂. Modificado de Macías y col³⁵.

1.1.4 Método sol-gel

Existen diversos métodos de síntesis de fotocatalizadores. El método sol-gel es ampliamente utilizado y versátil debido a que permite una manipulación de las diversas etapas en la reacción sol-gel, obteniendo materiales inorgánicos que incluyen películas delgadas, fibras, recubrimientos, aerogeles, partículas, entre otros. Este método de síntesis se basa en la formación de un sistema coloidal (gel) y su posterior gelificación, formando una fase líquida continua (gel) para ser sometido finalmente a un tratamiento térmico³⁶.

Este proceso se puede iniciar a partir de sales inorgánicas, suspensiones coloidales o precursores metal orgánicos en agua o solventes orgánicos, siendo los precursores metal orgánicos los más comúnmente utilizados. La mayoría de las reacciones involucradas ocurren a temperatura ambiente y en medio acuoso, vía hidrólisis y policondensación.

El método de sol-gel se distingue de otras vías de síntesis en solución, tales como la precipitación y la cristalización por dos características principales:

1. Se da la formación de una suspensión coloidal debido a la condensación de los precursores utilizados.
2. Estas partículas coloidales se unen durante la etapa de gelación formando una cadena polimérica.

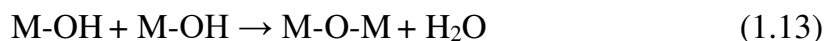
En la primera etapa se produce una reacción de hidrólisis debido al ataque nucleofílico del agua al átomo metaloide, permitiendo la sustitución de grupos alcóxidos (OR) con grupos hidroxilo (Ecuación 1.11)³⁷.



Sin embargo, debido a que la cinética de reacción de hidrólisis es lenta, es recomendable trabajar con un catalizador ácido o básico. En condiciones ácidas, la hidrólisis se produce a una velocidad mayor que la condensación y el gel resultante está débilmente ramificado. En condiciones básicas, ocurre lo contrario y el gel resultante es altamente ramificado y contiene agregados coloidales^{38,39}.

Los principales parámetros que afectan las reacciones en este proceso sol-gel son la relación de agua: alcóxido, el tipo y la cantidad de precursor empleado, el tipo de grupos orgánicos unidos en el átomo metálico y el disolvente empleado. Todas estas condiciones deben considerarse para crear una suspensión estable.

En la segunda etapa se produce una reacción de condensación entre moléculas adyacentes en las cuales se eliminan H₂O y ROH para dar paso a la formación de los enlaces metal-oxígeno (Ecuación 1.12-1.13)²⁷.



Después de un período de tiempo conocido como tiempo de gelación, las cadenas poliméricas en la solución coloidal experimentan una transición a un gel reticulado. El solvente y los productos de condensación permanecen en los poros del gel. Una vez formado el gel, el procesamiento avanza hasta la etapa de envejecimiento, el cual representa el tiempo entre la formación del gel y la eliminación del disolvente. Este paso incluye cuatro procesos: policondensación, sinéresis, engrosamiento y la transformación de fase. Entre las ventajas de la aplicación de este método de síntesis se encuentran⁴⁰:

1. Fuente de alta pureza de las materias primas.
2. Control composicional y microestructural del material y mezcla homogénea a nivel molecular de los componentes.
3. Síntesis de partículas de composición, tamaño y estructura determinada.
4. Ruta de síntesis reproducible y controlable.

1.2 ANTECEDENTES

Debido a que actualmente no se han encontrado estudios sobre la degradación de cefuroxima mediante PAOs, a continuación, se mencionan algunos estudios realizados para la degradación de otros antibióticos del grupo de las cefalosporinas en matrices acuosas mediante procesos basados en la fotocatalisis heterogénea.

En el caso de Bansal *et al.*⁴¹ degradaron el antibiótico cefalexina (CLX, 50 mgL⁻¹) con un catalizador de TiO₂ soportado en perlas de cemento bajo radiación UV de 365 nm. Se estudiaron parámetros como la concentración de catalizador, [H₂O₂], pH, tipo radiación UV y relación área/volumen del reactor empleado. Las condiciones óptimas en las cuales se llegó a la máxima degradación de CLX (93.47%), una reducción del DQO del 80% y la liberación de iones nitrito (88%), nitrato (80.9%) y sulfato (88.57%) se lograron en un tiempo de 5 h empleando 1 g L⁻¹ del catalizador y 0.15 mL de H₂O₂.

El empleo de catalizadores que contienen hierro para degradar cefalosporinas fue estudiado por Shooshtari *et al.*⁴², quienes investigaron la foto-degradación del trihidrato de cefixima en solución acuosa bajo irradiación UV-Vis empleando nanoláminas de ZnO/ α -Fe₂O₃. La degradación máxima que se alcanzó fue de 99.1% de degradación en 127 min utilizando 0.41 gL⁻¹ de catalizador, 10.11 mgL⁻¹ de cefixima y una intensidad de radiación de 8 Wm⁻², mientras que utilizando ZnO sin modificar bajo estas mismas condiciones solo se logró un 64% de degradación. Esto se atribuyó a la incorporación de Fe₂O₃ en la estructura del ZnO y por lo tanto, a un aumento en la actividad fotocatalítica.

Otro estudio en el cual se modificó un material con óxidos de hierro para su empleo como fotocatalizador es el descrito Toriki *et al.* en 2017⁴³, en este estudio se empleó NiS y NiS inmovilizado en un núcleo de polipirrol de magnetita (Fe₃O₄-PPY), evaluaron el rendimiento catalítico de la degradación de CLX bajo radiación UV y luz solar. Se evaluaron factores como la concentración del CLX (30-700 mgL⁻¹), dosis del catalizador (0.2-4 gL⁻¹), concentración de H₂O₂ (0-0.2M), pH (3-9), temperatura (30-60°C), tiempo (1-6 h) y fuente de irradiación (luz UV y solar). Las condiciones óptimas reportadas para degradar 50 mg L⁻¹ de CLX fueron de 0.2 g L⁻¹ de catalizador, 0.1 M de H₂O₂, pH 7 y 30 °C. El contaminante fue totalmente degradado en 370 min por Fe₃O₄-PPY-NiS bajo la

iluminación UV y 85% bajo luz solar a pH 7, mientras que con el catalizador de NiS sin modificar se logró un 69 y 57% de degradación bajo radiación UV y con luz solar, respectivamente.

En cuanto a la aplicación del proceso de Fenton para la degradación de antibióticos β -lactámicos, existen trabajos reportados como los que se describe Li *et al.*⁴⁴ en el 2012, donde llevaron a cabo la degradación de amoxicilina (AMX) a pH 7.0 mediante tres procesos de oxidación: $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV-Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{UV/Fe}^{3+}\text{-(EDTA)/H}_2\text{O}_2$. Los resultados mostraron el 100% de la degradación de la AMX y 81.9% de la reducción de la demanda química de oxígeno (DQO) con el sistema $\text{UV-Fe}^{3+}\text{-(EDTA)/H}_2\text{O}_2$ en 250 min. Mientras que con los procesos de $\text{UV-Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ y de $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ se logró 59.0% y 43.0% de eliminación de AMX; y 39.6% y 31.3% en la reducción de DQO, respectivamente. Concluyendo que el EDTA y la luz UV realizaron un efecto catalítico sinérgico en el proceso de $\text{UV/Fe}^{3+}\text{-(EDTA)/H}_2\text{O}_2$, involucrando mecanismos de los procesos Fenton, foto-Fenton y Fenton-like, mejorando la eficacia del tratamiento.

Giraldo *et al.*⁴⁵ en el año 2018, degradaron oxacilina (OXA, $203 \mu\text{mol L}^{-1}$) mediante el proceso FF. Los autores emplearon $[\text{Fe}^{2+}] = 90 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{mmol L}^{-1}$, una lámpara UV con intensidad de 30 W y un pH 6.0. Los resultados mostraron que la degradación de OXA se llevó a cabo por los siguientes sistemas: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 > \text{UV/H}_2\text{O}_2 > \text{H}_2\text{O}_2$. En la degradación de OXA empleando $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ y H_2O_2 solo se logró degradar 5% de la concentración inicial del contaminante. Bajo las mejores condiciones de trabajo mediante FF, tanto la actividad antimicrobiana como la degradación completa del contaminante se lograron después de 50 min del tratamiento, se obtuvo una mineralización solo del 5% después 8 h y el nivel de biodegradabilidad de las soluciones aumentó de 0.08 a 0.98

Con respecto a la aplicación del proceso foto-Fenton heterogéneo para la degradación de fármacos de distintas clases terapéuticas, los trabajos más significativos son los siguientes:

En 2014, Zhang *et al.*⁴⁶ degradaron el fármaco tetraciclina mediante el método de foto-Fenton heterogéneo utilizando un catalizador de hierro-cerio ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$) sobre un

soporte de bentonita. Se evaluaron condiciones de pH de 3 a 9, concentraciones variables de H_2O_2 de 0.17-0.85 mg L^{-1} , dosis de catalizador de 0.1-0.7 g L^{-1} , con lámpara UV de 254 nm de 8 W, 11W y 22W. Los resultados mostraron una remoción del 98.13% del antibiótico empleando 0.51 mg L^{-1} de H_2O_2 , 0.5 mg L^{-1} del catalizador, pH 3, lámpara de 11 W y 60 min de reacción. Sin embargo, concluyeron que el proceso debe mejorarse, ya que las lámparas UV son caras y consumen grandes cantidades de electricidad, por lo que es necesario mejorar el catalizador Fe-Ce/Bentonita para utilizar la luz solar o visible como fuente eficiente de radiación.

En otro trabajo, Perisic *et al.*⁴⁷ en 2015, evaluaron el desempeño de un catalizador de hierro (FeSO_4) soportado en zeolita para la remoción de diclofenaco (DCF) en una matriz acuosa. Se llevaron a cabo pruebas preliminares en un rango de pH de 3-7, una concentración de 0.034 a 1.700 mg L^{-1} de H_2O_2 ; la concentración teórica de Fe total incorporado fue de 0.01 a 0.10 mg L^{-1} y la radiación proveniente de una lámpara UV de 365 nm para la degradación de 0.02 mg L^{-1} de DCF. Se encontró que los parámetros óptimos para la degradación del fármaco fueron un pH 4, 1.70 mg L^{-1} de H_2O_2 y 0.11 mg L^{-1} de Fe incorporado, lo que logró a una degradación del 97.6% del fármaco y una mineralización del 22.5 % en los primeros 30 min de la reacción.

En 2017, Bansal *et al.*⁴⁸ estudiaron la aplicación de TiO_2 inmovilizado en perlas de arcilla compuesta, mezclada con arena de fundición (AF)/ceniza volante (CV) en la degradación de CLX. La liberación de hierro *in situ* del soporte indujo un proceso foto-Fenton sumado a la fotocatalisis heterogénea en el mismo tratamiento. Diversos parámetros como el número de perlas, su tamaño, la adición de oxidante, buffer, área/volumen de reactor fueron optimizados para la degradación del CLX. Se concluyó que el catalizador por AF/CV/ TiO_2 mostró mejores resultados (89% degradación), en comparación con el 79% obtenido con AF/ TiO_2 (79%) o el 81% del CV/ TiO_2 , bajo condiciones optimizadas (50 mg L^{-1} de CLX, H_2O_2 de 150 mg L^{-1} , pH = 3.5, 50 perlas con diámetro promedio de 15 mm).

Lima *et al.* (2017)⁴⁹ evaluaron un fotoreactor para el tratamiento de una mezcla de tres diferentes antibióticos (ciprofloxacino, sulfametoxazol y trimetoprima) en concentraciones de 10 mg L^{-1} cada uno a pH 2.8. En primera instancia, se probó el proceso

Foto-Fenton homogéneo y se comparó la eficiencia de Foto-Fenton heterogéneo, utilizando Fe_2O_3 , TiO_2 y 2% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ como catalizadores, empleando radiación solar simulada. Como resultado, se obtuvo una mayor degradación de los compuestos utilizando el proceso foto-Fenton heterogéneo usando $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ como catalizador, llegando a una mineralización de los antibióticos del 66% después de 240 min, con 2 mg L^{-1} de Fe^{2+} y 85 mg L^{-1} de H_2O_2 a pH 2.8 bajo radiación solar simulada. Los autores también reportaron una lixiviación de hierro del catalizador de hasta 0.38 mg L^{-1} y una reducción del grado de lixiviación en los siguientes ciclos de reuso.

Se ha reportado también el uso de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ como catalizador en el proceso foto-Fenton heterogéneo como se describe a continuación.

Hassan *et al.*⁵⁰ en 2016, trabajaron en la degradación del colorante naranja de metilo (2 mg L^{-1}) en presencia de luz visible y H_2O_2 a pH 5 para evaluar la actividad del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ en el proceso foto-Fenton heterogéneo. Para confirmar la actividad del catalizador se llevó a cabo la degradación empleando $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2+\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ y TiO_2 . Los resultados indicaron una actividad más alta del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ en presencia de H_2O_2 atribuible al Fe^{2+} generado por los electrones transferidos del TiO_2 al Fe_2O_3 que reacciona con el H_2O_2 y produce los $\text{OH}\cdot$ y oxida nuevamente el Fe^{2+} a Fe^{3+} . Este sistema circulatorio inhibe la recombinación del par e^-/h^+ , aumenta la tasa de generación $\text{OH}\cdot$ y mejora la actividad fotocatalítica del material. Se encontró que los porcentajes de mineralización después de 3 h fueron del 100, 48.55 y 19.81% para $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2+\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ y TiO_2 , respectivamente.

1.3 ANÁLISIS CRÍTICO DE LA LITERATURA

A partir de la revisión bibliográfica consultada acerca de los PAO y específicamente del proceso foto-Fenton heterogéneo se pueden destacar los siguientes aspectos:

Los PAO, como la fotocatalisis heterogénea (FH) y el proceso foto-Fenton (FF) han demostrado elevada eficiencia en la eliminación de productos farmacéuticos en medio acuoso. No obstante, la aplicación del proceso foto-Fenton requiere condiciones ácidas (pH 3) para alcanzar mayor eficiencia en el tratamiento; lo que implica un mayor costo de

tratamiento, ya que se requiere un ajuste en el pH. Otras desventajas son la liberación de hierro en el efluente y la necesidad de eliminarlo tras el tratamiento. Por esta razón es importante el desarrollo de materiales que contengan hierro, que sean estables y permitan su recuperación de una forma más sencilla y llevar a cabo la degradación en condiciones de $\text{pH} > 3$ en los sistemas de foto-Fenton heterogéneo.

Por otro lado, en la aplicación de la FH, el TiO_2 es el catalizador más ampliamente utilizado; sin embargo, requiere luz UV para su activación, por lo que se ha propuesto el acoplamiento con otros óxidos semiconductores como el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para reducir el proceso de recombinación e incrementar su actividad fotocatalítica bajo radiación visible.

A pesar de que se tienen reportes del uso de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, pocos estudios lo utilizan como catalizador en el proceso de Fenton heterogéneo a pH cercano al neutro y en algunos de estos casos se reportan una elevada lixiviación de hierro, por lo que es importante desarrollar fotocatalizadores heterogéneos estables que minimicen el grado de lixiviación. Adicionalmente, se ha demostrado que la aplicación del proceso FFH mejora considerablemente la degradación y mineralización de fármacos y de otros compuestos emergentes incluso en mezcla y que es posible el aprovechamiento de la luz solar como un área de oportunidad en estas tecnologías.

1.4 HIPÓTESIS

La degradación completa de cefuroxima se lleva a cabo debido al efecto sinérgico entre los procesos de fotocatálisis y foto-Fenton heterogéneos con el sistema $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ bajo radiación solar simulada.

1.5 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto sinérgico entre los procesos de fotocatálisis heterogénea y foto-Fenton heterogéneos en la degradación de cefuroxima bajo radiación solar simulada con $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.

1.6 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Sintetizar α -Fe₂O₃ a partir de FeC₂O₄·2H₂O y los catalizadores α -Fe₂O₃-TiO₂ con una proporción de α -Fe₂O₃ de 0.5, 1.0 y 1.5% m/m mediante el método sol-gel.
- 2) Caracterizar los materiales sintetizados mediante las siguientes técnicas: Difracción de rayos X (DRX), Microscopia electrónica de barrido acoplado a energía dispersiva de rayos X (MEB/EDS), Microscopia electrónica de transmisión (MET), espectroscopía ultravioleta visible con reflectancia difusa, espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS) y determinación de área superficial por fisisorción de N₂.
- 3) Realizar un diseño experimental para la degradación de cefuroxima con los catalizadores sintetizados en presencia de H₂O₂ evaluando el efecto de los siguientes factores: porcentaje de α -Fe₂O₃ incorporado en TiO₂, pH y concentración H₂O₂.
- 4) Evaluar la contribución de procesos individuales tales como: fotólisis, adsorción, fotocátalisis heterogénea, Fenton y foto-Fenton bajo las mejores condiciones de degradación.
- 5) Bajo las mejores condiciones de degradación, identificar los intermediarios formados durante la degradación de cefuroxima (CFX) como los ácidos carboxílicos e iones inorgánicos liberados.
- 6) Evaluar la reutilización del catalizador sintetizado en varios ciclos de uso bajo las mejores condiciones de degradación y determinar la estabilidad del catalizador a partir de la lixiviación de Fe que se analizará por espectrometría de absorción atómica.
- 7) Identificar las principales especies reactivas (HO•, h⁺, O₂^{•-}) que participan en la degradación del fármaco mediante la adición de reactivos inhibidores de estas especies.

CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 REACTIVOS

2.1.1 Síntesis

- Terbutoxido de Titanio, $\geq 97.0\%$ (Sigma Aldrich).
- n-Butanol, $\geq 99.4\%$ (J.T. Baker).
- Ácido acético glacial, $\geq 99.9\%$ (J.T. Baker).
- Oxalato de hierro (II) dihidratado, $\geq 99.0\%$ (Sigma Aldrich).

2.1.2 Pruebas Fotocatalíticas

- Cefuroxima sódica, $\geq 99.0\%$ (Sigma Aldrich).
- Peróxido de hidrógeno, 30% (Jalmek).
- Sulfato de hierro (II) pentahidratado, $\geq 99.0\%$ (Jalmek).
- Ácido clorhídrico, $\geq 36-38\%$ (CTR Scientific).
- Hidróxido de sodio, $\geq 98.4\%$ (CTR Scientific).
- Acetonitrilo, grado HPLC $\geq 99.9\%$ (TEDIA).
- Agua grado HPLC (TEDIA).

2.2 OBTENCIÓN DEL $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

El catalizador $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se obtuvo a partir de la calcinación de oxalato de hierro (II) dihidratado ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). El tratamiento térmico se llevó a cabo a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h a una velocidad de calentamiento de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ con flujo de aire, este proceso fue basado en el trabajo de Zhou *et al*⁵¹.

2.3 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES TiO_2 Y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Para la síntesis de 1 g de catalizador $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (anatasa) a los diferentes porcentajes de masa teórica (0.5, 1 y 1.5 %m/m), se empleó una relación 1:4 (terbutóxido de titanio: H_2O) y 1:20 (terbutóxido de titanio:butanol), de acuerdo con lo señalado en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Proporción de los reactivos empleadas para la síntesis de los diferentes catalizadores.

Reactivo	Catalizador			
	TiO ₂	α -Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ 0.5%	α -Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ 1%	α -Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ 1.5%
Terbutóxido de Titanio (mL)	4.27	4.25	4.23	4.21
Butanol (mL)	22.92	22.80	22.7	22.6
Agua (mL)	0.90	0.90	0.89	0.89
Oxido férrico (g)	---	0.005	0.010	0.015

En cada síntesis, se procedió a mezclar la mitad de la cantidad necesaria de butanol con terbutóxido de titanio y se mantuvo en agitación constante durante 1 h. Posteriormente, la mezcla se ajustó a pH 3 con ácido acético glacial midiendo con un potenciómetro Orion 420 A.

A un cuarto restante del volumen total de butanol se le adicionó el α -Fe₂O₃ y se mantuvo durante 15 min en ultrasonido. El α -Fe₂O₃ disperso en n-butanol se añadió gota a gota al matraz que contenía el terbutóxido y se mantuvo en agitación constante. Finalmente, a la suspensión se le adicionó la cantidad necesaria de agua y el butanol restante hasta la formación del gel. Para el caso del TiO₂ como catalizador de referencia, se sigue la misma metodología, pero sin la adición del α -Fe₂O₃.

El gel obtenido de este proceso se dejó envejecer por 48 h, transcurrido ese tiempo se eliminó el disolvente, se homogenizó y pulverizó. Posteriormente, se llevó a calcinación a 450 °C por 2 h en una mufla. Los catalizadores obtenidos se caracterizaron mediante las técnicas analíticas descritas a continuación.

2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

2.4.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Con el fin de identificar la fase cristalina de los catalizadores, se realizó un análisis de rayos X. En esta técnica, cuando un haz incidente de rayos X interactúa con la superficie de un material, se produce la dispersión del haz por los electrones de los átomos ordenados dentro de la red cristalina del material. Las direcciones de los rayos X difractados dependerán del tamaño y del arreglo de cada celda unitaria del material. En consecuencia, el patrón de difracción es la huella digital de los arreglos atómicos en un material dado⁵². El análisis de los materiales sintetizados se llevó a cabo en un difractómetro Siemens D500, utilizando una fuente de radiación de Cu $k\alpha$ ($\lambda = 1.5418$). La intensidad fue registrada en un rango 2θ de $20-90^\circ$, con un tamaño de paso de 0.03° . Adicionalmente, del patrón de difracción de rayos X es posible estimar el promedio de tamaño de cristalito utilizando la ecuación de Scherrer (Ecuación 2.1):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.1)$$

Donde D es el tamaño del cristalito, λ es la longitud de onda de los rayos X, β es el ancho de mitad de la altura del pico de difracción del material analizado y k es un coeficiente igual a 0.89 ^{53, 54}.

2.4.2 Espectroscopía ultravioleta visible con reflectancia difusa (UV-Vis RDS)

La energía de banda prohibida (E_g) de los materiales se estimó mediante la técnica UV-Vis RDS. En esta técnica se mide el cambio relativo en la cantidad de luz reflejada en la superficie de un material al ser sometido a radiación de la región ultravioleta-visible (200-800 nm). Si el material presenta transiciones entre niveles moleculares que se encuentren separados por energías del orden de la región UV o visible, entonces absorberá parte de la energía de la luz para promover los electrones de su banda de valencia a la banda de conducción. Esto provoca una disminución relativa en la cantidad de luz, en relación con

una fuente de referencia, generando de esta manera un espectro de reflectancia difusa que dependerá de la composición de la muestra analizada⁵⁵.

Los materiales se analizaron en un espectrofotómetro Siemens D500 con esfera de integración, los barridos se realizaron en un rango de 200 a 700 nm. Como blanco, se analizó una pastilla de BaSO₄ con 100% de reflectancia. El valor de E_g se calculó mediante la función de Kubelka-Munk, de acuerdo con la ecuación 2.2.

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{m/2} \quad (2.2)$$

donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón y $m=1$ para una transición directa entre las bandas de valencia y de conducción. A partir de los espectros de UV-Vis RDS, la E_g se calculó extrapolando una línea recta a partir de la curva de absorción hacia el eje de la abscisa. Cuando $\alpha = 0$, entonces E_g = $h\nu$. La longitud de onda en nanómetros correspondiente a se convierte en unidades de energía en electrón volts (eV).

2.4.3 Espectroscopia Raman

Para confirmar la fase cristalina de los materiales, se realizó un análisis por espectroscopía Raman, la cual proporciona información altamente específica sobre las muestras, basadas en los modos vibracionales fundamentales de las moléculas. Los espectros Raman proporcionan información que actúa como una huella digital molecular de la muestra; los espectros son altamente reproducibles y contienen características detalladas del material analizado⁵⁶.

Los espectros Raman de las muestras, se registraron en un espectrómetro LabRAM HR Micro-Raman acoplado a un micro Olympus B X41 HORIBA Jobin Yvon a temperatura ambiente utilizando un láser de 785 nm.

2.4.4 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

En los catalizadores, se realizó el análisis mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) con la finalidad de identificar los grupos funcionales

presentes en el material sin calcinar y calcinado. Para que una molécula absorba radiación IR, las vibraciones o rotaciones dentro de una molécula deben causar un cambio neto en el momento dipolar de la molécula. El campo eléctrico de la radiación interactúa con las fluctuaciones en el momento dipolar de la molécula. Si la frecuencia de la radiación coincide con la frecuencia de vibración de la molécula, la radiación será absorbida, lo que provocará un cambio en la amplitud de la vibración molecular. Esto genera frecuencias características de cada grupo funcional⁵⁷.

El equipo utilizado para analizar las muestras fue un espectrofotómetro Spectrum One con ATR, en la región del infrarrojo medio (entre 4000 y 650 cm^{-1}).

2.4.5 Espectrometría de absorción atómica (EAA)

La espectrometría de absorción atómica (EAA) es una técnica para determinar la concentración de un elemento metálico determinado en una muestra. Mediante esta técnica se produce una transición desde el estado fundamental hasta un estado excitado del átomo mediante la absorción de radiación a una determinada longitud de onda específica para cada elemento.

En este trabajo se empleó la EAA para cuantificar el hierro total incorporado en los fotocatalizadores de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ utilizando un espectrofotómetro Varian, modelo SpectrAA 220FS, con una lámpara de cátodo hueco de hierro PHOTRON operando a λ de 248.3 nm y una corriente de 5 mA. Previamente, una muestra representativa de 0.05 g de cada material se digirió de acuerdo con el método de la EPA 3052. La digestión se llevó a cabo en una mezcla de 3 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3), 1 mL de ácido fluorhídrico (HF) y 1 mL de ácido clorhídrico concentrado (HCl) usando calentamiento asistido por un microondas CEM Mars 6. Primero, se elevó la temperatura a 180 ± 5 °C en aproximadamente 5.5 minutos y permaneció a esa temperatura durante 9.5 minutos para completar el proceso de digestión. Después del enfriamiento, el contenido del recipiente se filtró, centrifugó y se diluyó a un volumen de 10 mL y se procedió a analizarse por EAA. Las concentraciones de Fe para llevar a cabo la calibración del instrumento comprendieron el intervalo de 0.5 a 10 mg L^{-1} de estándar de Fe.

2.4.6 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)/ Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)

La morfología de las nanopartículas sintetizadas se estudió mediante la microscopia electrónica de barrido (MEB). En esta técnica, un haz de electrones es enfocado sobre la superficie de un material para crear una imagen. Los electrones en el haz interactúan con la muestra, produciendo varias señales que pueden usarse para obtener información sobre la topografía de la superficie y la composición de la muestra.

En MEB, cuando el haz de electrones interacciona con la superficie de la muestra, se genera fluorescencia de rayos X de los átomos en su camino. Las energías de los fotones de rayos X son características del elemento que lo produjo. El detector de rayos X EDS mide el número de rayos X emitidos en función de su energía y es posible medir de manera semicuantitativa las cantidades de elementos presentes⁵⁸.

La morfología y composición elemental de los materiales fue caracterizada por SEM-EDS en un microscopio JEOL/JSM-6701F.

2.4.7 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

Se analizaron muestras de los materiales obtenidos en un microscopio electrónico de transmisión con el que se obtuvieron imágenes de los polvos de TiO_2 y $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. En la microscopía electrónica de transmisión un haz de electrones de alta energía (100 a 300 keV) se transmite a través de una muestra muy delgada, interactuando con la muestra a medida que el haz pasa a través de esta.

Las imágenes obtenidas mediante MET dependen de los electrones incidentes que son dispersados dependiendo de la densidad, composición y la orientación de las unidades cristalinas de la muestra. La intensidad de los electrones no dispersos da lugar a una "imagen sombra" de la muestra, con diferentes partes del material desplegadas en una variedad de tonalidades oscuras según la densidad. Al rotar una muestra y tomar múltiples imágenes en cada rotación, también es posible construir una representación 3D de la

muestra⁵⁹. Los análisis de TEM se llevaron a cabo en un equipo FEI TITAN G2 80-300, operado a 300 kV.

2.4.8 Espectroscopia de Electrones Fotoemitidos (XPS)

La composición química superficial de los materiales tratados térmicamente se analizó a través de la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Esta técnica de análisis de superficie es capaz de proporcionar información sobre el estado químico y elemental de una superficie sólida.

Cuando un haz de rayos X de energía conocida ($h\nu$), generalmente de Al ($K\alpha$) a 1486.7 eV o Mg ($K\alpha$) a 1253.6 eV, interactúa con un átomo, se puede emitir un fotoelectrón mediante el efecto fotoeléctrico. La energía cinética del electrón emitido (E_k) se puede medir y la energía de enlace del nivel del núcleo atómico (E_b) en relación con el nivel de Fermi (E_F) de la muestra se determina mediante la siguiente ecuación:

$$E_b = h\nu - E_k - e\phi \quad (2.3)$$

donde $e\phi$ es la función de trabajo del espectrofotómetro⁶⁰. De esta forma, si la energía del fotón incidente es conocida, la energía cinética con la que los electrones son expulsados se puede utilizar para medir la energía de enlace del orbital atómico del cual ha sido expulsado. Por lo tanto, con la energía cinética con la cual es eyectado el electrón es posible realizar un análisis elemental del material debido a que en la naturaleza no existen dos elementos que posean la misma energía de enlace. Sin embargo, solo aquellos fotoelectrones que se generaron en la superficie del material pueden escapar del mismo. En consecuencia, la mayoría de la información que brinda la técnica de XPS es sobre la capa superficial del material analizado⁶¹.

En este trabajo, los análisis se llevaron a cabo en un espectrómetro PHI5000Versa Probe II con una fuente monocromática de Al Ka (1486.6 eV) y una presión base en el analizador de 4.2×10^{-7} Pa.

2.4.9 Análisis textural por fisorción de nitrógeno (BET)

El área superficial de los fotocatalizadores fue determinada por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), a partir de las isothermas de adsorción de N₂.

En esta técnica, el volumen de un gas, generalmente nitrógeno, adsorbido en la superficie de un sólido se mide en el punto de ebullición del nitrógeno (196 °C). A esta temperatura, el gas nitrógeno está por debajo de la temperatura crítica y por lo tanto, se condensa en la superficie de las partículas. El gas condensado sobre la superficie forma una monocapa y debido a que se conoce el tamaño de la molécula del gas, la cantidad de gas adsorbido se correlaciona con el área superficial total de las partículas, incluidos los poros en la superficie.

El área superficial de los materiales se determinó en un equipo Horiba SA9600.

2.4.10 Punto de carga cero (PCC)

Mediante el método de la deriva de pH se determinó el punto de carga cero de los catalizadores sintetizados. El punto de carga cero de un material, se define como el valor del pH en el cual la carga neta de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual⁶². Este parámetro es importante para determinar la afinidad particular de un determinado material por un adsorbato específico.

En esta técnica se tomaron 50 mL de una solución de KCl 0.01 M, se ajustó el pH de cada solución a 2, 4, 6, 8 y 10, adicionando las cantidades adecuadas de HCl 0.1 M y NaOH 0.1 M. Posteriormente, a estas soluciones se añadieron 150 mg de catalizador y transcurridas 48 h bajo agitación constante y a temperatura ambiente se procedió a medir el valor del pH final. El PCC corresponde al punto donde la curva de pH final en función del pH inicial corta la diagonal donde el pH inicial es igual al pH final⁶³.

El pH de las soluciones se midió empleando un potenciómetro Orion 420 A.

2.4.11 Fotocorriente

Mediante la técnica de electrólisis a potencial controlado (EPC) se estudiaron las propiedades fotoelectroquímicas del TiO_2 y el material modificado TiFe 1.0 midiendo la corriente fotogenerada de cada material bajo radiación UV-Vis.

Los estudios fotoelectroquímicos se llevaron a cabo utilizando un potenciómetro BAS-Epsilon en una celda electroquímica de tres electrodos conteniendo un electrodo de Pt modificado con TiO_2 o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo de platino (Pt). La modificación del electrodo se llevó a cabo preparando una pasta empleando 5 mg de catalizador con 1 mL de Nafion®. Posteriormente se colocó sobre un electrodo de disco de platino de 1.6 mm de diámetro y se dejó secar a temperatura ambiente. Se formó un depósito estable sobre la superficie del electrodo.

Previo a los experimentos se dejó estabilizar el potencial de circuito abierto durante 40 min y posteriormente se aplicó este potencial para realizar las mediciones con la fuente de radiación encendida y apagada. Las determinaciones se realizaron usando 50 mL de una disolución de sulfato de sodio (Na_2SO_4) 5 mmol/L, a pH 3 y una fuente de radiación UV-Vis incidida directamente sobre la superficie del electrodo. Se aplicó un potencial inicial de 407 mV (vs Ag/AgCl) seleccionado a partir del potencial de circuito abierto durante un período de 900 s y se midió la corriente generada.

2.5. PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS

Se aplicó un diseño central compuesto (17 experimentos) con dos réplicas del punto central para determinar las mejores condiciones de degradación de cefuroxima con los catalizadores sintetizados.

Las pruebas de degradación del contaminante se desarrollaron en un reactor Batch, empleando un simulador solar Atlas Suntest XLS+ como fuente de radiación (390-800 nm).

Los experimentos conducidos en base al diseño de experimentos se enlistan en la Tabla 2.2. Estableciéndose como factores a evaluar el pH (3, 5 y 7), concentración de H_2O_2 (5, 10 y 15 mmol L^{-1}) y porcentaje de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ incorporado en TiO_2 (0.5, 1.0 y 1.5%). Como variables de respuesta el porcentaje de degradación y grado de mineralización de la cefuroxima.

Los experimentos realizados se llevaron a cabo a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). Se trató 250 mL de solución conteniendo 20 mg L^{-1} de CFX y ajustando el pH con HCl 0.1 M o NaOH 0.1 M. Se adicionó la cantidad de catalizador correspondiente y con agitación continua, la solución se mantuvo en oscuridad durante 30 min para permitir el proceso de adsorción/desorción del antibiótico en la superficie del catalizador. Transcurrido este tiempo, se tomó muestra correspondiente a $t = 0$. Posteriormente la solución fue irradiada con un simulador solar Atlas Suntest XLS+ a una intensidad de 30 W m^{-2} , que es el valor estándar para un día soleado y tomando muestra cada 50 kJ m^{-2} hasta 300 kJ m^{-2} de radiación acumulada.

Tabla 3.2. Diseño de experimentos central compuesto para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados.

Número de experimento	pH	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	% teórico de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ incorporado en TiO_2
1	3	5	0.5
2	7	5	0.5
3	3	15	0.5
4	7	15	0.5
5	3	5	1.5
6	7	5	1.5
7	3	15	1.5
8	7	15	1.5
9	3	10	1.0
10	7	10	1.0
11	5	5	1.0
12	5	15	1.0
13	5	10	0.5
14	5	10	1.5
15	5	10	1.0
16	5	10	1.0
17	5	10	1.0

La cuantificación de CFX se llevó a cabo mediante cromatografía de líquidos (HPLC) en fase reversa en un cromatógrafo Perkin Elmer Series 200 con detector UV-Vis. Las condiciones cromatográficas se muestran en la Tabla 2.3, Las muestras colectadas se filtraron con un filtro de nylon de 45 μm , antes de ser analizadas. Previo a la cuantificación, se realizó una curva de calibración con estándares de CFX en un rango de 0-20 mg L^{-1} . La curva de calibración y los parámetros de la curva de calibración son presentados en el Apéndice I.

Tabla 4.3. Condiciones cromatográficas para el seguimiento de la cefuroxima.

Fase móvil	Acetonitrilo:agua 25:75 0.2% (v/v) de ácido acético
Columna	Thermo C-18
Tipo de elución	Isocrática
Caudal	1 mL min^{-1}
Volumen de inyección	25 μL
Detector	UV-Vis
Longitud de onda seleccionada	274 nm
Tiempo de retención	5.5 min

El grado de mineralización se determinó mediante la reducción de carbono orgánico total (COT) en un analizador Shimadzu modelo TOC-V CSH con automuestreador modelo ASI-V. Para este análisis se colectaron muestras de 15 mL a $t = 0$ como muestra inicial y posteriormente cada 100 kJ m^{-2} de radiación acumulada.

2.6. PRUEBAS CONTROL

Se llevaron a cabo una serie de pruebas control para evaluar la contribución individual de cada proceso oxidativo involucrado en la degradación del fármaco, bajo las mejores condiciones de experimentación obtenidas ($\text{pH } 3$, 1.0% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, 5.3 mmol L^{-1} H_2O_2) y se realizaron las siguientes pruebas control:

- Fotólisis: luz solar simulada sin catalizador.

- Adsorción: catalizador sin radiación.
- Hidrólisis: Cuantificación de CFX sin catalizador en oscuridad a pH 3, 5 y 7.
- H₂O₂/UV-Vis: Solución del antibiótico con adición de H₂O₂, sin catalizador bajo radiación solar simulada.
- Fotocatálisis heterogénea: Utilizando tanto TiO₂ como 1.0% Fe₂O₃-TiO₂ como fotocatalizadores, con luz y ausencia de H₂O₂.
- Reacción Fenton y Fenton like: Uso de FeSO₄·7H₂O o α-Fe₂O₃ como catalizadores añadiendo H₂O₂ en oscuridad.
- Proceso foto-Fenton y foto-Fenton like: Uso de FeSO₄·7H₂O o α-Fe₂O₃ como catalizadores añadiendo H₂O₂ bajo radiación solar simulada.

Estas pruebas fueron de utilidad para determinar el efecto sinérgico de los procesos de fotocatálisis heterogénea y foto-Fenton heterogéneo al comparar las constantes de velocidad de la degradación de los procesos individuales con los resultados del sistema α-Fe₂O₃-TiO₂/H₂O₂.

Como prueba adicional para determinar el efecto del método de síntesis, se comparó la actividad fotocatalítica de 0.5% Fe₂O₃-TiO₂ sintetizado vía sol-gel utilizando acetilacetonato de hierro (III) como precursor de hierro de acuerdo con el método descrito por Macias *et al.*³⁴ en lugar de α-Fe₂O₃ como se realizó en el presente trabajo (Apéndice II).

2.7 IDENTIFICACIÓN DE INTERMEDIARIOS

El seguimiento de la evolución de los iones y ácidos carboxílicos, productos de la degradación de CFX se llevó a cabo mediante cromatografía de intercambio iónico (CII) en un cromatógrafo 881 Compact IC pro, con detector de conductividad. Las muestras fueron colectadas y filtradas con un filtro de nylon de 45 μm, antes de ser analizadas. Previo a la cuantificación, se realizó una curva de calibración con estándares de cada uno de los iones en un rango de 0-5 mg L⁻¹. Las condiciones cromatográficas se muestran en la Tabla 2.4.

Tabla 5.4. Condiciones cromatográficas para el seguimiento de los iones.

Fase móvil	Bicarbonato de sodio 45 mmol L ⁻¹
Columna	Metrostep A Supp 7 (4 x 150 mm)
Tipo de elución	Isocrática
Caudal	0.8 mL min ⁻¹
Volumen de inyección	1000 µL
Detector	Conductividad
Corriente	30 mA
Temperatura de la columna	45 °C
Temperatura de celda	35 °C

2.8 EVALUACIÓN DE LA REUTILIZACIÓN Y ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR

Bajo las mejores condiciones de degradación establecidas por el diseño experimental se llevó a cabo un primer ciclo de degradación del fármaco, se recuperó el catalizador sintetizado y se lavó con agua desionizada a 70 °C. Posteriormente, se le aplicó un tratamiento térmico a 80 °C por 12 h y finalmente se empleó en un segundo ciclo hasta completar 5 ciclos de degradación. Durante cada ciclo se evaluó el porcentaje de degradación y mineralización de CFX. Paralelamente se evaluó el grado de lixiviación de Fe por espectrofotometría de absorción atómica en la solución remanente de cada prueba.

2.9 DISPOSICIÓN DE RESIDUOS

Los residuos generados durante la realización del presente proyecto se dispusieron de acuerdo con el reglamento establecido por el Departamento de Control y Manejo de Residuos de Laboratorio de la Facultad de Ciencias Químicas (Tabla 2.5).

Tabla 6.5. Condiciones cromatográficas para el seguimiento de los iones.

Colector	Residuo
A	Ácido acético HCl (neutralizado con NaOH) NaOH (neutralizado con HCl) FeSO ₄
B	TiO ₂ Fe ₂ O ₃ -TiO ₂
C	Acetonitrilo Butanol Tert-butanol Isopropanol
E inorgánico	Fe
E orgánico	Cefuroxima

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Mediante la síntesis sol-gel se obtuvo una serie de polvos, los cuales mostraron una coloración rojiza conforme se incrementa el contenido de α -Fe₂O₃ incorporado. Estos materiales fueron caracterizados por diferentes técnicas y posteriormente evaluados para la degradación de cefuroxima. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

3.1.1 Espectrometría de Absorción Atómica

Para determinar el porcentaje real de incorporación del α -Fe₂O₃ en el TiO₂, se cuantificó el Fe mediante la técnica de EAA después de su digestión asistida por microondas. Se llevó a cabo la calibración del equipo con una serie de estándares cuya concentración fue del intervalo de 0 a 10 mg L⁻¹ de estándar de Fe, estimando un límite de detección de 0.0126 mg L⁻¹ y límite de cuantificación de 0.4444 mg L⁻¹ (Apéndice I).

Tabla 3.1. Porcentajes reales de incorporación de Fe₂O₃ en los materiales sintetizados.

Material	% α -Fe ₂ O ₃ incorporado (%m/m)	Nomenclatura
0.5% α -Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	0.38 ± 0.02	TiFe 0.4
1.0% α -Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	0.64 ± 0.04	TiFe 0.7
1.5% α -Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	1.03 ± 0.02	TiFe 1.0

Los resultados obtenidos del porcentaje de incorporación real de α -Fe₂O₃ en los materiales, así como su nomenclatura para futuras referencias se muestran en la Tabla 3.1, donde se demuestra que el grado de incorporación de α -Fe₂O₃ en TiO₂ fue mayor del 63% por el método de síntesis propuesto, lo que se atribuye a una baja dispersión del Fe₂O₃ durante el proceso de síntesis. En comparación con los resultados obtenidos por autores como Abbas *et al.*⁶⁴, los cuales reportan de acuerdo con el análisis EDS una incorporación de alrededor del 96.8-102% empleando cloruro de hierro (III) como precursor de Fe. Otros autores como Nasirian *et al.*⁶⁵ obtienen alrededor del 87% de incorporación, atribuyendo

estos resultados a una falta de homogenización del precursor (nitrato de hierro III) en la solución durante la síntesis del material.

3.1.2 Difracción de Rayos X

El análisis de DRX del Fe_2O_3 obtenido a partir de $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y que fue usado durante la síntesis del óxido mixto $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ se muestra en la Figura 3.1. El patrón de difracción corresponde a la fase cristalina hematita del Fe_2O_3 (JCPDS 00-013-0534)⁶⁶.

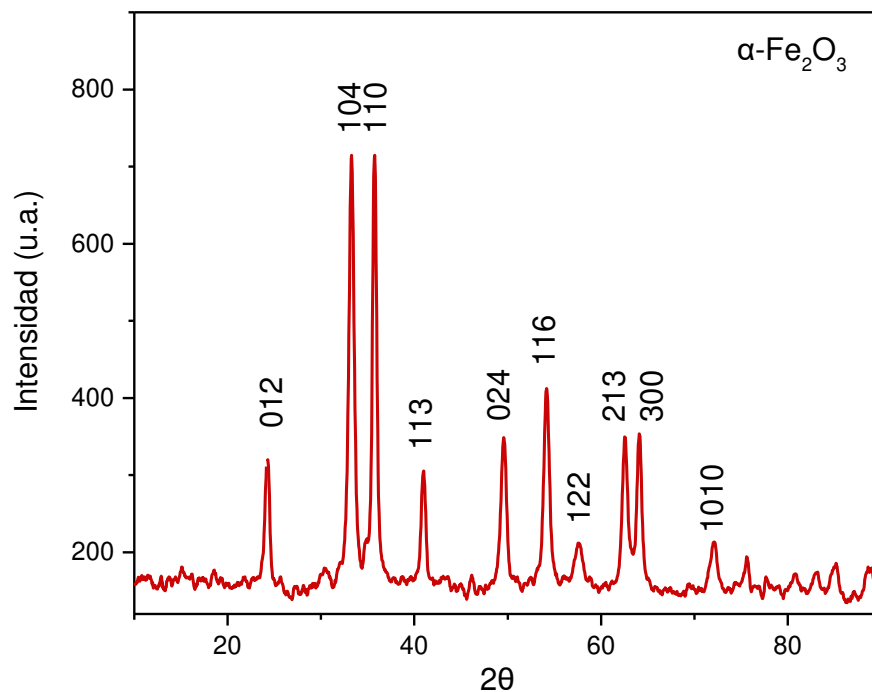


Figura 3.1 Patrón de difracción de rayos X del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Los difractogramas obtenidos del análisis de los materiales sintetizados $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y TiO_2 (Figura 3.2), mostraron las reflexiones correspondientes únicamente a la fase cristalina anatasa del TiO_2 (JCPDS 00-004-0477), que se observaron en 25.35° , 38.10° , 48.05° , 54.55° y 62.60° , asignados a los planos de difracción (101), (004), (200), (105) y (204), lo cual indica que la incorporación de Fe_2O_3 no modifica la formación de la fase cristalina anatasa del TiO_2 ⁶⁷.

Cabe mencionar que las reflexiones del α -Fe₂O₃ en los materiales sintetizados no se logran observar debido a que mediante esta técnica no se detectan concentraciones menores al 5% m/m.

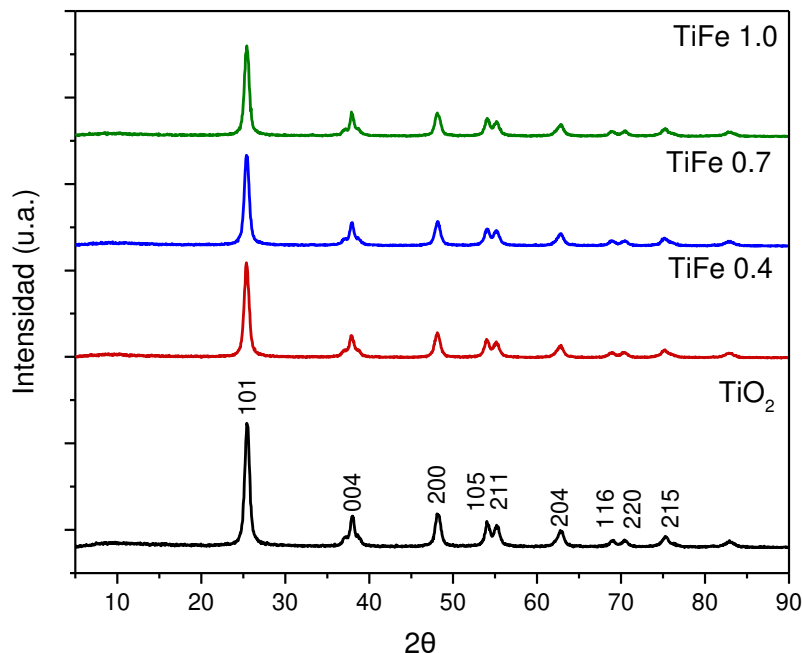


Figura 3.2. Patrón de difracción de rayos X de los materiales sintetizados.

A partir de estos difractogramas, se realizó el cálculo del tamaño de cristalito con la ecuación de Scherrer basados en el ancho del pico de la reflexión a 25.35° 2θ del plano (101). En la tabla 3.2 se observa que el tamaño de cristalito de los materiales está por debajo de los 14 nm, ya que en el caso de la síntesis de materiales por el método sol-gel se caracteriza por la formación de partículas de tamaño nanométrico⁶⁸. Sin embargo, en el caso del α -Fe₂O₃ el tamaño es de 30.83 nm debido al método de síntesis seleccionado.

Tabla 3.2. Tamaño de cristalito de los fotocatalizadores sintetizados.

Material	Tamaño de cristalito (nm)
α -Fe ₂ O ₃	30.83
TiO ₂	12.53
TiFe 0.4	12.69
TiFe 0.7	12.84
TiFe 1.0	13.16

Adicionalmente, se observa que un incremento en el porcentaje de α -Fe₂O₃ en TiO₂ conlleva a un ligero incremento en el tamaño de cristalito, posiblemente debido a que α -Fe₂O₃ se encuentra de manera superficial. El incremento del tamaño de cristalito por la adición de Fe₂O₃ a TiO₂ también ha sido reportado en el trabajo realizado por Lee *et al.*⁶², quienes prepararon el catalizador Fe₂O₃/TiO₂ por los métodos de impregnación y fotodeposición. Los autores reportaron un incremento en el tamaño de cristalito del TiO₂ de 14.3 nm a 15.8 nm con el método de impregnación (500 °C) de α -Fe₂O₃ a distintos porcentajes (desde 0.1, 0 a 1% m/m). Mientras que con el método de fotodeposición (síntesis suave bajo luz UV a temperatura ambiente) se mantenía tanto la cristalinidad como el tamaño de cristalito del TiO₂. Esta diferencia es atribuida a las diferentes condiciones de preparación.

3.1.3 Espectroscopía ultravioleta visible con reflectancia difusa

En la Figura 3.3 se muestra la representación gráfica de la ecuación de Kubelka Munk, en ella se observa que los catalizadores modificados con α -Fe₂O₃, presentan un desplazamiento del borde de absorción hacia regiones de menor energía con respecto a los valores del TiO₂ en su fase cristalina anatasa. Este desplazamiento se atribuye a la incorporación de α -Fe₂O₃ que disminuye el ancho de banda de TiO₂. En esta misma figura se observa también un segundo borde de absorción en TiFe 0.4, 0.7 y 1.0 cercano a 2.0 eV, el cual es atribuido a la presencia de nanopartículas de α -Fe₂O₃ (E_g = 2.2 eV) en TiO₂, esto también ha sido reportado por Tański *et al.*⁶⁹ y Palanisamy *et al.*⁷⁶.

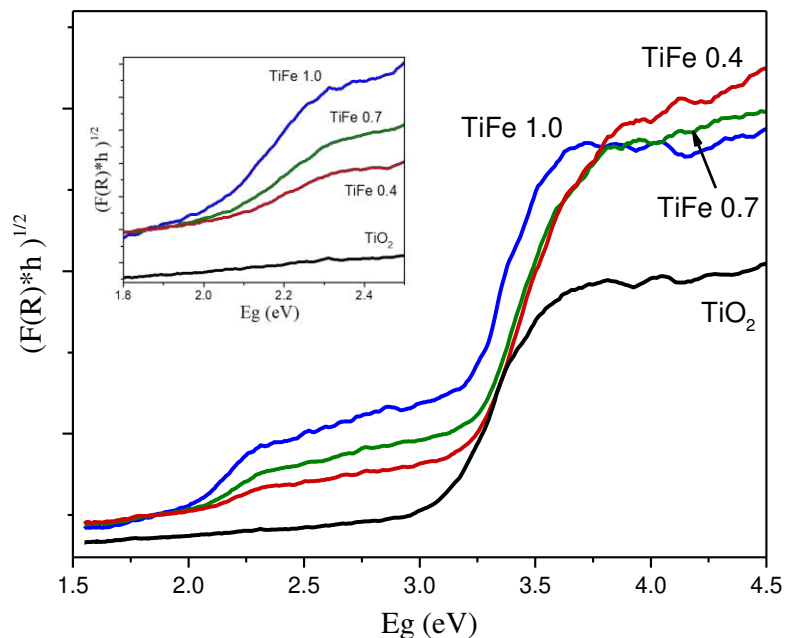


Figura 3.3. Representación gráfica de la ecuación de Kubelka Munk $(F(R)hv)^{1/2}$ vs Energía para el cálculo de E_g .

A partir de los resultados de este análisis se calcularon los valores de E_g de los materiales sintetizados que se muestran en la Tabla 3.3, donde se observa que la energía de banda prohibida de los catalizadores modificados con Fe_2O_3 se encuentra por debajo de los 3.2 eV, la cual corresponde al proceso de transferencia de carga de la banda de valencia a la banda de conducción del fotocatalizador y es posible su activación con luz de menor energía como la radiación visible (>400 nm).

Tabla 3.3. Valores de E_g de los fotocatalizadores.

Material	E_g (eV)	λ de activación (nm)
TiO ₂	3.25	381.5
TiFe 0.4	2.92	424.6
TiFe 0.7	2.89	429.1
TiFe 1.0	2.81	441.3

El catalizador que se activa con menor energía ($\lambda=441$ nm), fue el modificado con 1% de $\alpha-Fe_2O_3$ y presenta un valor de $E_g= 2.81$ eV. Esto se debe a que al aumentar la cantidad

de α -Fe₂O₃ en el catalizador, se extiende la respuesta hacia el espectro visible. Además, se ha reportado que este desplazamiento del borde de absorción depende del método de síntesis del semiconductor, la naturaleza de los precursores y la temperatura de calcinación⁷⁰.

Por otro lado, la disminución del valor de E_g del TiO₂ modificado con Fe₂O₃ en el presente trabajo se considera superior a las obtenidas por otros autores. Por ejemplo, en el trabajo de Lee *et al.*⁶³ se reportó que el TiO₂ sintetizado por el método de impregnación presentaba un valor de E_g de 3.29 eV y después de la incorporación del Fe₂O₃ se redujo a 3.25 eV. En otro estudio realizado por Bharti *et al.*⁷¹ quienes sintetizaron el óxido mixto mediante el tratamiento con plasma, obtuvieron un valor de E_g de 3.22 eV para el TiO₂ sin dopar y 3.00 eV en el catalizador modificado.

Macias *et al.*³⁴ sintetizaron el catalizador 0.5% Fe₂O₃-TiO₂ por el método sol-gel empleando acetilacetonato de hierro III como precursor de hierro. Ellos reportaron para TiO₂ un tamaño del cristalito de 19 nm y E_g 3.17 eV y para Fe₂O₃-TiO₂ reportaron 20 nm E_g 3.09 eV. Estos resultados contrastan con los materiales obtenidos en este trabajo, los cuales fueron también preparados por el método sol-gel; sin embargo, mostraron un valor de E_g aún más reducido con la incorporación directa del 1.0% α -Fe₂O₃. Incluso, cabe señalar que a diferencia del material blanco obtenido por Macias *et al.*³⁴, los óxidos mixtos obtenidos en este trabajo presentaron una coloración rojiza, lo cual se debe al precursor de hierro utilizado (Fe₂O₃).

3.1.4 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de los catalizadores, TiO₂, TiFe 0.4, TiFe 0.7 y TiFe 1.0 se muestran en la Figura 3.4. Las bandas vibracionales de los catalizadores coinciden con la fase cristalina anatasa del TiO₂, corroborando lo observado mediante el análisis de DRX. Se observan señales intensas en 142.6, 396.2, 515.8 y 637.3 cm⁻¹ que se pueden asignar como los modos vibracionales E_g, B_{1g}, A_{1g} o B_{1g}, y E_g, respectivamente de la fase anatasa. No se observan señales correspondientes a α -Fe₂O₃ debido a la baja cantidad incorporada; sin embargo, tampoco existen desplazamientos en las señales, lo que también indica que

la incorporación del α -Fe₂O₃ no afecta a la estructura de TiO₂, sugiriendo una incorporación superficial.

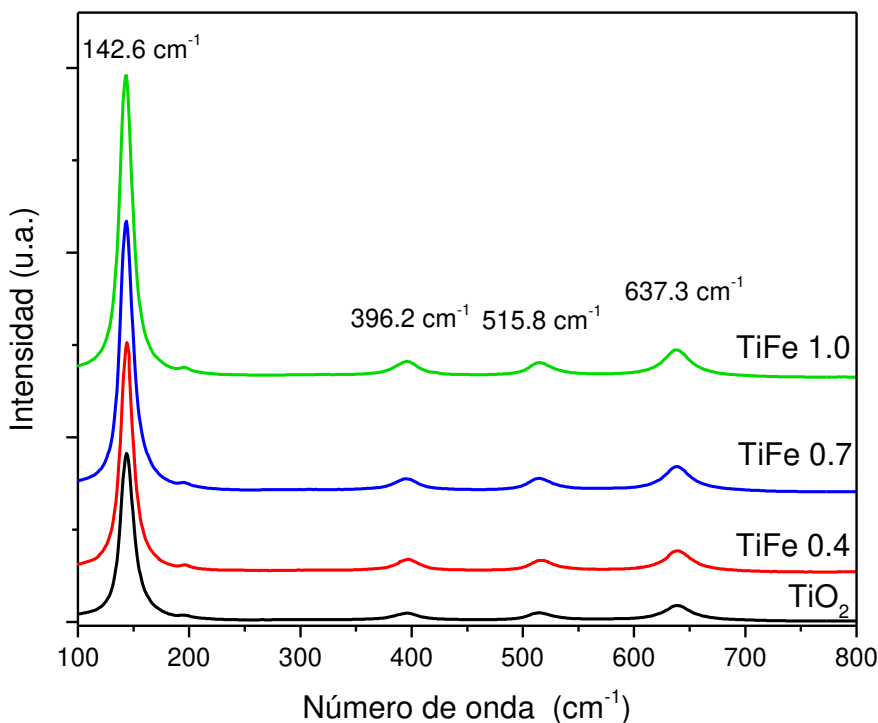


Figura 3.4. Espectros Raman: TiFe 1.0, TiFe 0.7, TiFe 0.4 y TiO₂.

3.1.5 Espectroscopia de Infrarrojo

La Figura 3.5 muestra los espectros FTIR de los sólidos calcinados de TiO₂ y α -Fe₂O₃-TiO₂, en los cuales se aprecia la banda característica de vibraciones de alargamiento de los grupos -OH(s) a 3350 cm⁻¹ y flexión de los grupos -OH(f) a 1640 cm⁻¹ siendo el α -Fe₂O₃ el que presenta mayor intensidad. Se observa que la banda del grupo hidroxilo se encuentra a regiones de mayor energía (3400 cm⁻¹) en todos los materiales, lo que indica que estos grupos se encuentran enlazados químicamente en la red del sólido⁷². Como ya se ha mencionado, en la síntesis por el método sol gel en condiciones ácidas se favorecen las reacciones de hidrólisis y una policondensación más lenta dando por resultado un gel más hidroxilado. Estos grupos -OH juegan un papel importante en la reacción fotocatalítica, debido a que pueden capturar los fotohuecos y dar lugar a generación de radicales HO•⁷³.

En el caso del Fe_2O_3 , se observan bandas a 1315 cm^{-1} y 1510 cm^{-1} que corresponden a enlaces C-C(s) y C-O(s), las cuales son bandas características de los grupos funcionales presentes en el FeC_2O_4 remanente de la obtención del óxido⁷⁴. Así mismo, se pueden apreciar bandas en 810 y 650 cm^{-1} correspondientes a los enlaces metal-oxígeno de Ti-O y Fe-O, respectivamente. En el caso de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, no es posible observar la banda de Fe-O debido al bajo porcentaje de Fe_2O_3 (0.4-1.0 %m/m) presente en comparación con TiO_2 . Se observa, además, la ausencia de las bandas correspondientes a C-H en la región comprendida entre los $2700\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ confirmando de esta manera la eliminación de residuos orgánicos durante la calcinación. Por otro lado, en todos los espectros se observa una banda alrededor de los 2320 cm^{-1} correspondiente a los movimientos vibracionales del CO_2 en el medio durante el análisis.

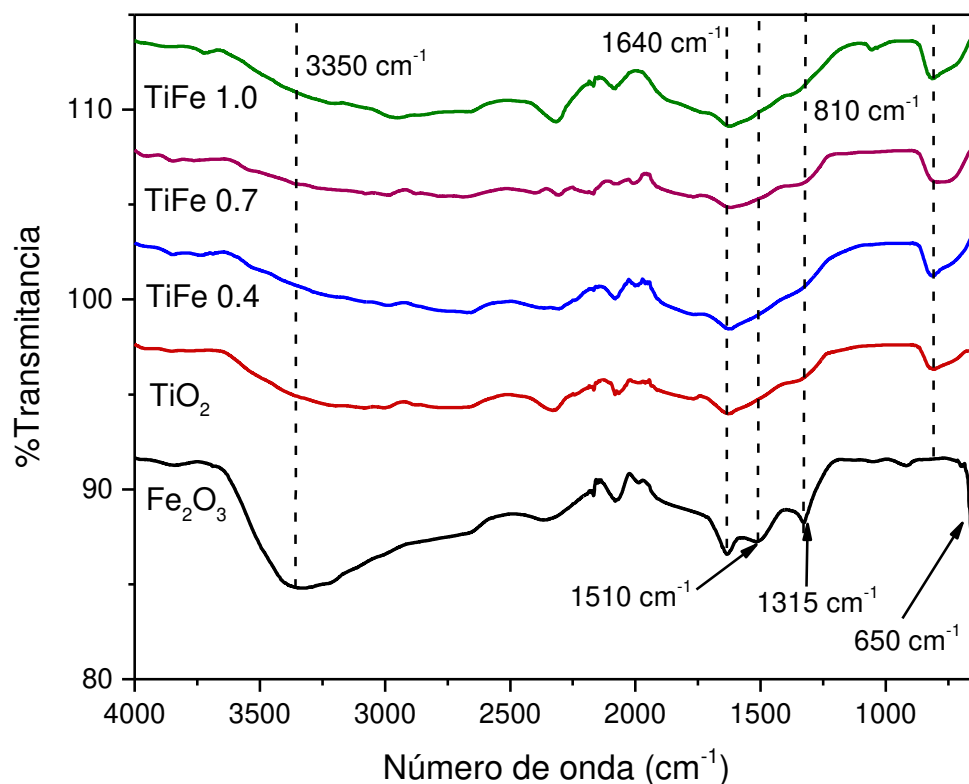


Figura 3.5. Espectros FTIR de los catalizadores TiFe 1.0, TiFe 0.7, TiFe 0.4, TiO_2 y Fe_2O_3 .

3.1.6 Microscopia Electrónica de Barrido/EDS

En la Figura 3.6 se muestran las micrografías Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de los materiales sintetizados, a 50,000 aumentos; donde se pueden apreciar agregados de partículas esféricas de tamaño nanométrico. Para el TiO_2 , estos son de un diámetro aproximado de 60 nm. Por otro lado, la incorporación de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ al TiO_2 favorece la aglomeración de las partículas, produciendo un tamaño de partícula promedio entre 70-100 nm. Estas dimensiones, son una característica común en los materiales que se sintetizan por el método sol-gel, favoreciendo una mayor área de contacto entre el contaminante y la superficie del catalizador durante la degradación fotocatalítica⁷⁵.

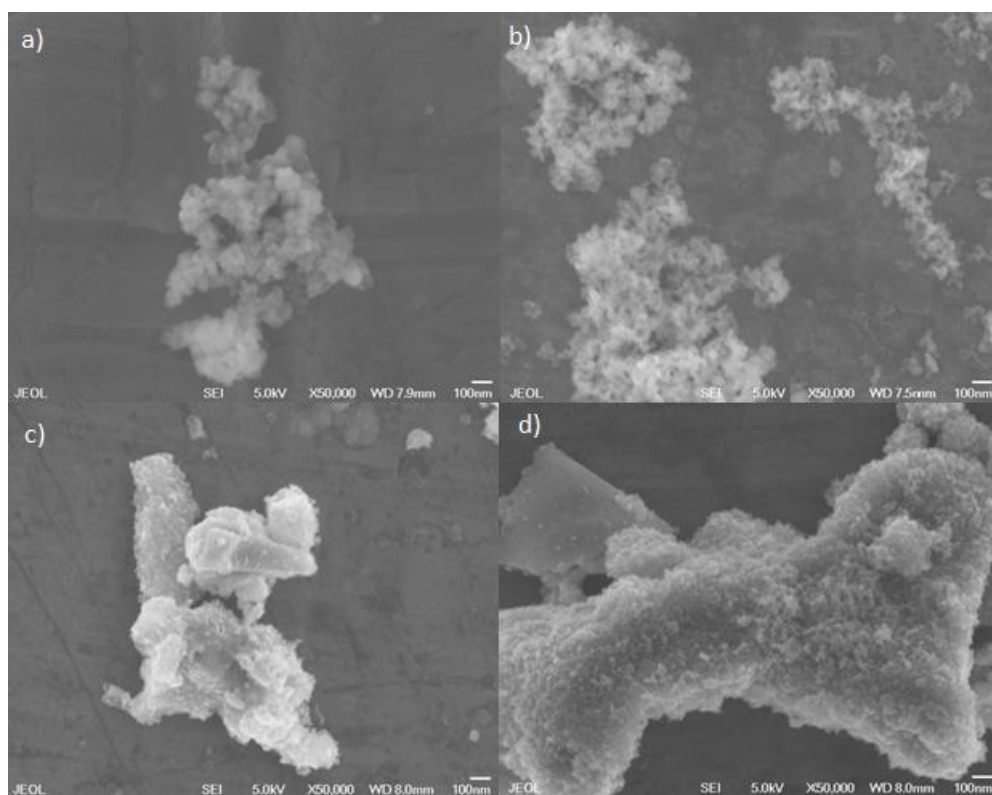


Figura 3.6. Micrografías MEB de a) TiO_2 sin modificar, b) TiFe 0.4, c) TiFe 0.7 y d) TiFe 1.0.

En la Figura 3.7 se muestran los resultados del análisis de espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS) de las muestras de TiO_2 , TiFe 0.4, TiFe 0.7 y TiFe 1.0. Se puede apreciar en los gráficos que conforme, se aumenta en el porcentaje de hierro incorporado en los materiales, se observa un incremento en la intensidad de las señales asignadas a hierro.

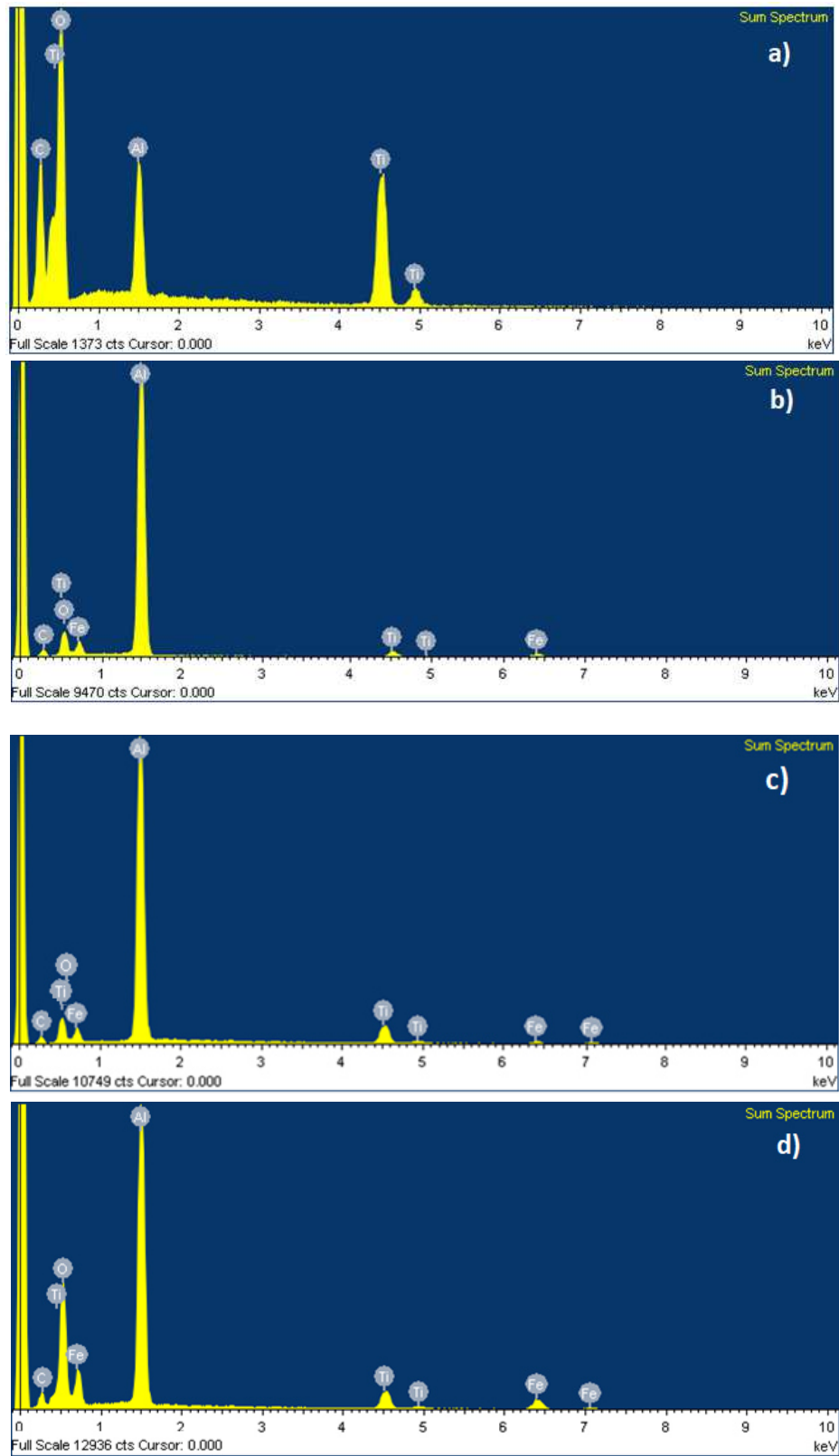


Figura 3.7. Espectros de dispersión de energía de rayos X (MEB-EDS) de las muestras: a) TiO₂, b) TiFe 0.5, c) TiFe 0.7 y d) TiFe 1.0.

3.1.7 Microscopia Electrónica de Transmisión

En la Figuras 3.8 se muestran las imágenes de Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) del catalizador TiFe 1.0 a diferentes escalas. En ambos casos se observó que las nanopartículas presentan alta cristalinidad y geometrías esféricas definidas. Mediante la información obtenida de las imágenes de MET, el óxido mixto TiFe 1.0 presentó un tamaño de partícula menor a los 20 nm de acuerdo con la Figura 3.8b. Estos resultados corroboran la morfología esférica y el tamaño nanométrico del material como fue discutida en el análisis mediante MEB de la sección anterior.

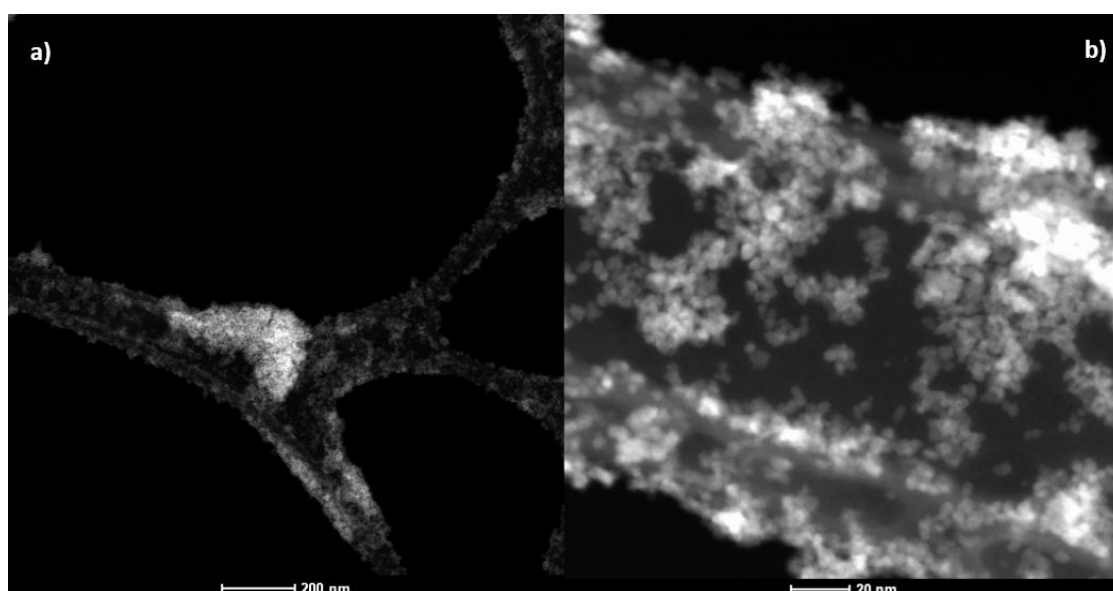


Figura 3.8. Imágenes de MET del material TiFe 1.0.

3.1.8 Espectroscopia de Electrones Fotoemitidos (XPS)

Se realizó el análisis por espectroscopia de electrones fotoemitidos para elucidar el ambiente químico de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la superficie del TiO_2 , así como para verificar los diferentes estados de oxidación de los elementos en los catalizadores de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

En la Figura 3.9 se muestra el espectro de barrido de XPS del TiO_2 donde se pueden apreciar las señales de $\text{Ti}2p_{3/2}$ (energía de enlace 458.6 eV) y $\text{Ti}2p_{1/2}$ (464.4 eV) del Ti^{4+}

del TiO_2 y las señales a 529.8 eV y 531.9 eV, correspondientes al O. Mientras que en la Figura 3.10, se observan además las señales Fe en el material $\text{TiFe}_{0.7}$.

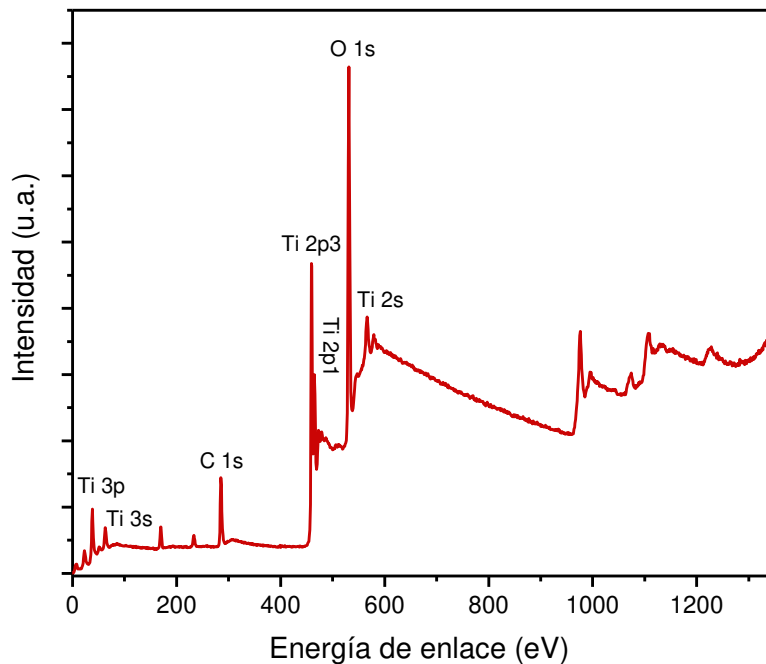


Figura 3.9. Espectro XPS del TiO_2 sintetizado mediante sol-gel.

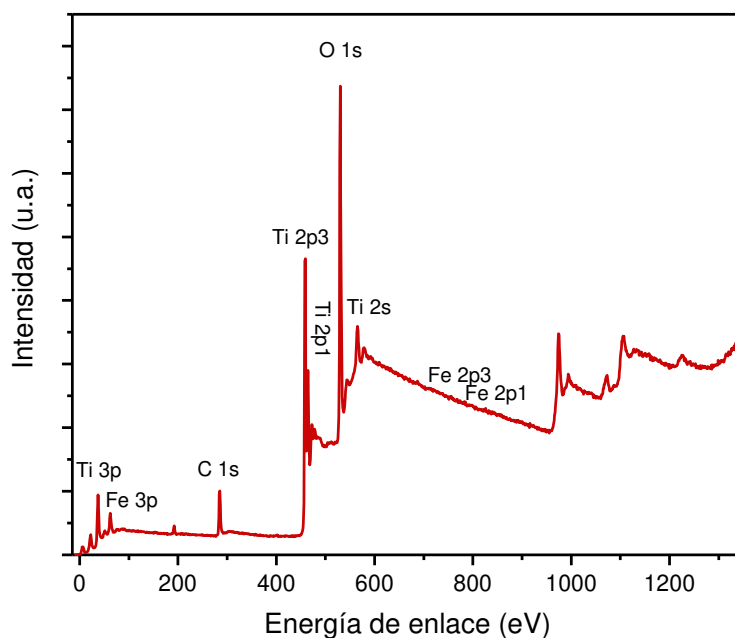


Figura 3.10. Espectro XPS del catalizador $\text{TiFe}_{0.7}$.

Comparando ambos materiales, en la Figura 3.11, a partir de la deconvolución de la señal de titanio, se puede apreciar el doblete a energías de enlace de 458.6 y 464.4 eV correspondientes a $Ti2p_{3/2}$ y $Ti2p_{1/2}$ respectivamente y son consistentes con Ti^{4+} en la red cristalina del TiO_2 ⁷¹.

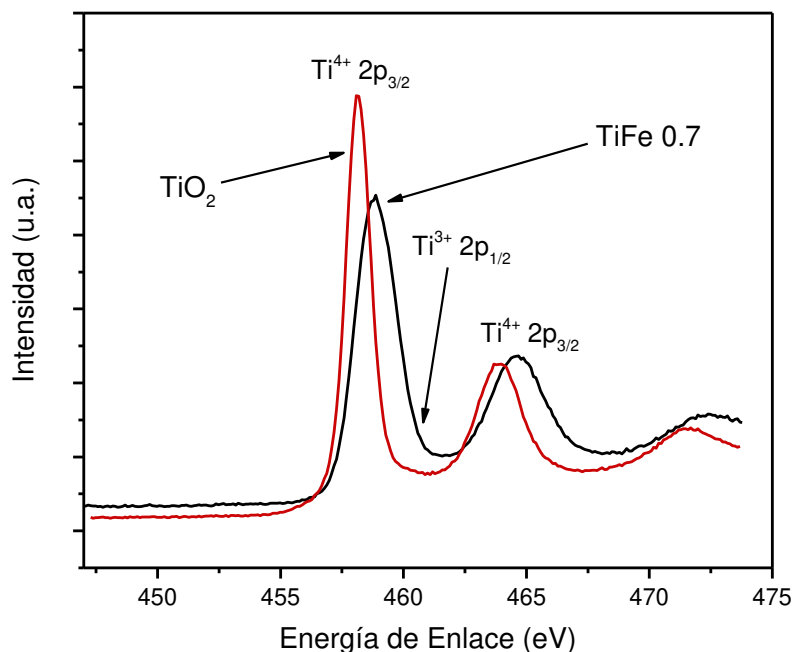


Figura 3.11. Espectro de deconvolución de XPS de las señales de Ti en el material modificado y sin modificar.

La disminución en el área de la señal del Ti^{4+} en el material modificado indica una reducción de titanio en la muestra y posible formación de enlaces Ti-O-Fe en la red de TiO_2 a través de la sustitución de iones de Ti por Fe^{66} .

En cuanto a la deconvolución del O1s, en la Figura 3.12 se observan dos señales en 529.8 eV y 531.9 eV en el material modificado que se atribuyen al oxígeno en la red cristalina (Ti-O y Fe-O) y a los grupos -OH adsorbidos en la superficie de los materiales^{66,76} a diferencia del material sin modificar donde únicamente se aprecia el pico a 530 eV.

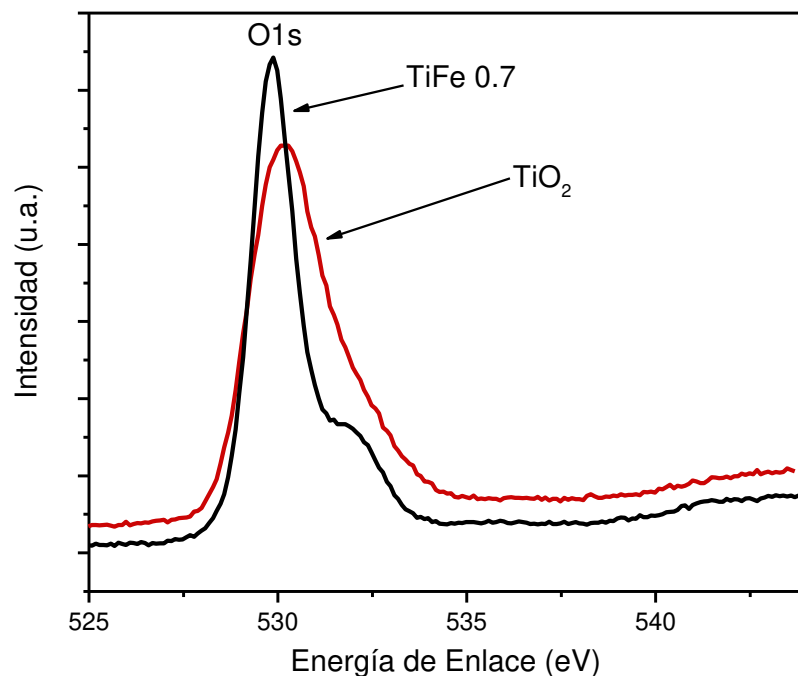


Figura 3.12. Espectro deconvolución de O en el material modificado y sin modificar.

En la Figura 3.13 se observa la deconvolución de Fe, el cual contiene dos señales principales a 710.1 y 724.2 eV correspondientes a $\text{Fe}2p_{3/2}$ y $\text{Fe}2p_{1/2}$, respectivamente. La formación de estos picos confirma la presencia de Fe^{3+} ^{66,71}. Además, la presencia de satélites a 714.6 eV y 729.9 eV indican que el Fe^{3+} se encuentra presente en su forma de óxido. Estos satélites son el resultado de procesos de transferencia de carga entre el orbital 3d del Fe y su ligando (O) de acuerdo con lo reportado por Grosvenor *et al.* ⁷⁷.

Es sabido que los espectros XPS de los óxidos de hierro exhiben las llamadas señales satélite. Estas señales son muy sensibles a la estructura electrónica de los compuestos y son usadas con frecuencia para identificar la fase de óxido de hierro correspondiente.

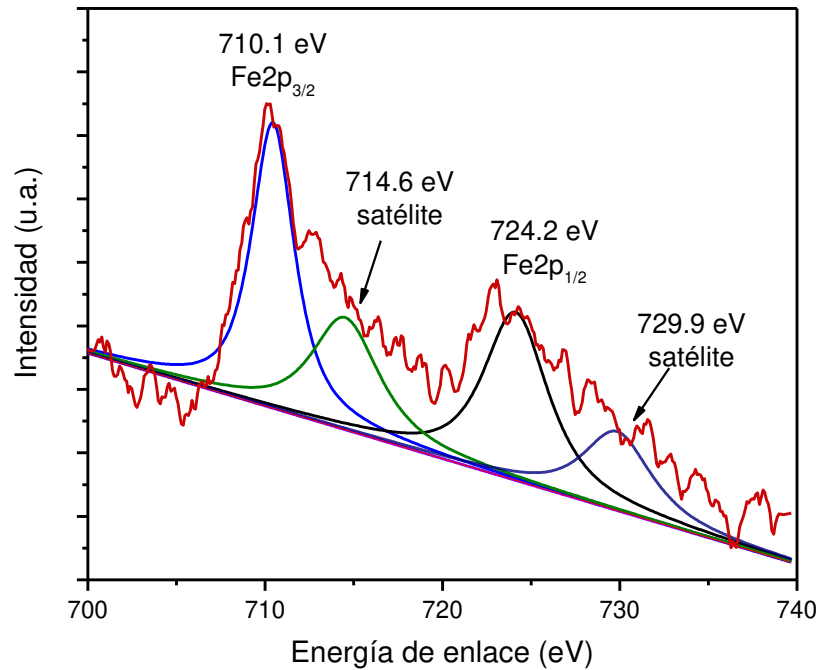


Figura 3.13. Espectro de deconvolución de las señales de Fe en el material TiFe 0.7.

3.1.9 Análisis por fisisorción de nitrógeno

A partir del análisis por fisisorción de N_2 , se obtuvo el área superficial específica de los catalizadores sintetizados mediante el método Brunauer–Emmett–Teller (BET). En la Tabla 3.4 se presentan los valores del área superficial específica de los sólidos y su comparación con el TiO_2 sintetizado por el método sol-gel.

Tabla 3.4. Valores de área superficial específica de los fotocatalizadores sintetizados.

Material	Área superficial (m^2g^{-1}) (BET)
TiO_2	54.00
TiFe 0.4	73.51
TiFe 0.7	75.02
TiFe 1.0	58.89

Los resultados mostraron un aumento del área superficial con la incorporación del $\alpha-Fe_2O_3$, lo cual puede permitir mayor interacción del sólido con el contaminante favoreciendo su degradación y mineralización.

En cuanto al material TiFe 1.0, el cual presenta una disminución en el área superficial en contraste con los materiales con menor incorporación de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, puede explicarse debido a que existe una mayor aglomeración de partículas como se mostró en las imágenes MEB (Figura 3.6), lo cual produce un mayor tamaño de partícula que conlleva una reducción en el área superficial.

3.1.10 Punto de Carga Cero

En la Figura 3.14 se muestra la determinación del punto de carga cero (PCC) mediante el método de la deriva de pH, el cual corresponde al punto donde la curva de pH final en función del pH inicial corta la diagonal donde el pH inicial es igual al pH final⁷⁸. El análisis se realizó evaluando un intervalo de pH entre 0 y 10. El PCC para el TiO_2 y TiFe 1.0, los cuales corresponden al punto donde la curva de pH final en función del pH inicial corta la diagonal (pH inicial = pH final).

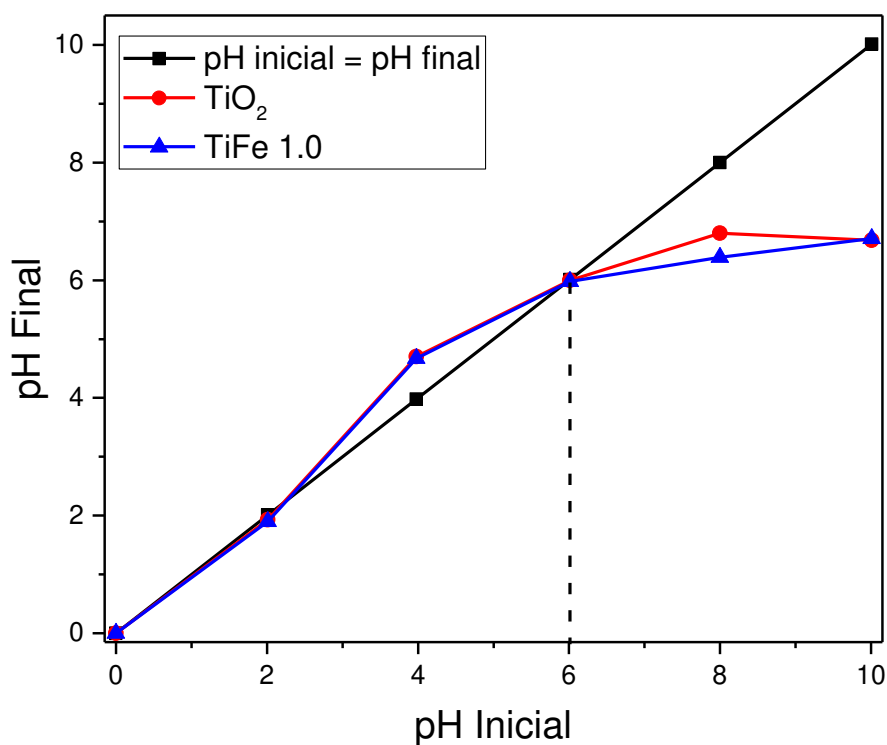


Figura 3.14. Determinación del PCC de TiO_2 y TiFe mediante el método de deriva de pH.

El valor del PCC del TiO_2 y TiFe 1.0 presentan valores similares alrededor de 6.1, esto concuerda con lo reportado por autores como Madrakian *et al.*⁷⁹ y Tyrpekl *et al.*⁸⁰, quienes reportan un valor de PCC entre 6.0 y 6.2 para el catalizador $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

Dado que el PCC corresponde a un punto de equilibrio de cargas sobre el material absorbente, valores de pH mayores que PCC generan una superficie cargada negativamente, en tanto que un pH menor que PCC una superficie cargada positivamente. Es por esta razón que la determinación de este parámetro sea de gran importancia para establecer las condiciones óptimas para establecer al valor de pH de trabajo que permita alcanzar una remoción eficiente de un determinado contaminante.

3.1.11 Fotocorriente

Como se muestra en la Figura 3.15, bajo radiación UV-Vis a un potencial aplicado de 407 mV (vs Ag/AgCl) establecido a partir del potencial de circuito abierto, se da la generación inmediata de fotocorriente en el electrodo modificado con TiO_2 y TiFe 1.0 .

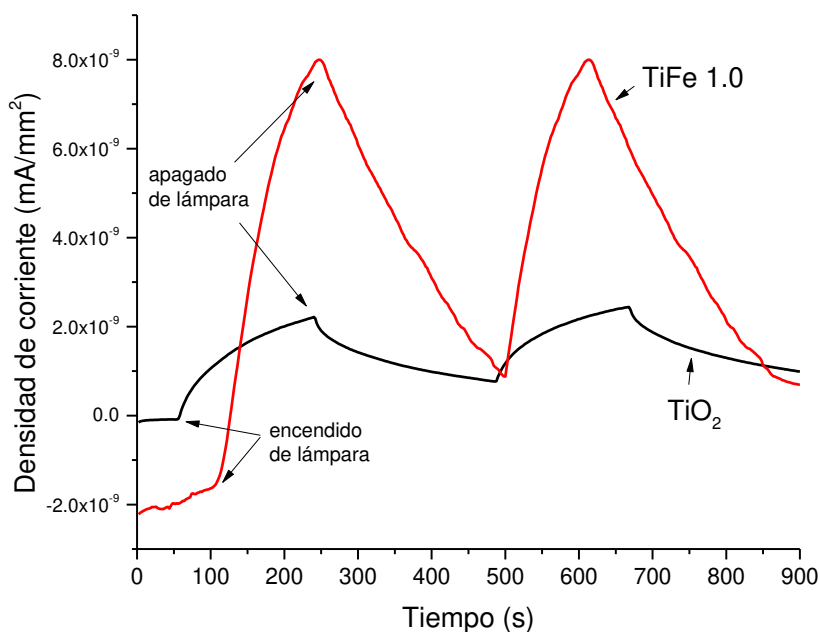


Figura 3.15. Fotocorriente generada de los materiales TiO_2 y TiFe 1.0 .

La respuesta de fotocorriente se considera como la acumulación de electrones en la superficie del fotocatalizador. Al inicio, en los primeros segundos cuando la fuente de radiación no está encendida, el incremento en la corriente es prácticamente nula en ambos materiales. Después de 60 s cuando se enciende la lámpara, se observa un incremento de la corriente en ambos materiales, por lo que esta corriente se atribuye directamente a la excitación del catalizador por la fuente de radiación. Sin embargo, se logra una respuesta de la corriente 2 o 3 veces mayor en el electrodo modificado con el catalizador TiFe 1.0 en comparación con el preparado con TiO₂, lo cual indica que hay mayor cantidad de fotoelectrones acumulados en la superficie del electrodo modificado con TiFe.

Bajo iluminación UV-Vis, los electrones del TiO₂ pueden ser excitados de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) cuando se absorbe un fotón con mayor o igual energía que su E_g, creando una vacante de carga en el BV. En ausencia del Fe₂O₃, la mayoría de estas cargas se recombinan rápidamente. En cambio, cuando las nanopartículas de Fe₂O₃ se encuentran presentes en la superficie del TiO₂, la posición relativa de la banda de conducción del Fe₂O₃ permite la transferencia de electrones desde la superficie de TiO₂, permitiendo una mejor separación de cargas, estabilización e inhibición de la recombinación. Al mismo tiempo, el Fe₂O₃ también puede absorber fotones de menor energía y excitar el fotoelectrón de la BV a la BC, lo que conlleva a una mejora en el rendimiento fotoelectroquímico del TiFe 1.0.

Esto es comparable con los resultados obtenidos de trabajos de autores como Kuang *et al.*⁸¹, los cuales estudiaron las propiedades fotoelectroquímicas de nanotubos de TiO₂ modificados con Fe₂O₃ y nanotubos TiO₂ sin modificar en la generación de fotocorriente y fotopotencial. Concluyendo que se presenta una mejora en el material modificado con Fe₂O₃ debido a una mayor separación de cargas y un aumento en el rango de la fotorespuesta del TiO₂ del UV al visible, lo cual puede favorecer su actividad fotocatalítica en comparación con el catalizador sin modificar.

3.2 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Como ya se describió en el apartado 2.5, se llevó a cabo la degradación de 20 mg L⁻¹ de CFX utilizando los catalizadores sintetizados bajo radiación solar simulada. Teniendo como factores a evaluar el pH (3, 5 y 7), concentración de H₂O₂ (5, 10 y 15 mmol L⁻¹) y porcentaje de α-Fe₂O₃ incorporado en TiO₂ (0.4, 0.7 y 1.0%). Se procedió a realizar un diseño de experimentos central compuesto para conocer el comportamiento del proceso FFH con el sistema Fe₂O₃-TiO₂/UV-Vis/H₂O₂ bajo estas condiciones y posteriormente trabajar bajo las mejores condiciones de reacción encontradas en el diseño experimental.

En la Tabla 3.5 se muestran los resultados del diseño experimental realizado junto con las variables de respuesta, es decir, el % de degradación y el % de mineralización después de 150 kJ m⁻², donde se aprecian mejor las diferencias entre las distintas condiciones de reacción.

Tabla 3.5. Resultados del diseño experimental central compuesto para identificar las mejores condiciones de degradación.

Orden Corrida	pH	[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	% α-Fe ₂ O ₃ incorporado en TiO ₂	% Degradación (150 kJ m ⁻²)	% Mineralización (150 kJ m ⁻²)
1	3	5	0.4	99.11	52.66
2	7	5	0.4	73.20	32.95
3	3	15	0.4	99.13	36.65
4	7	15	0.4	84.79	34.45
5	3	5	1.0	97.84	62.40
6	7	5	1.0	76.47	31.14
7	3	15	1.0	98.78	41.49
8	7	15	1.0	81.02	7.18
9	3	10	0.7	97.39	49.84
10	7	10	0.7	72.50	19.28
11	5	5	0.7	76.59	49.84
12	5	15	0.7	80.63	24.28
13	5	10	0.4	97.11	61.41
14	5	10	1.0	88.85	52.38
15	5	10	0.7	84.15	27.68
16	5	10	0.7	84.86	27.28
17	5	10	0.7	83.42	27.93

De acuerdo con los resultados de la Tabla 3.5, en las condiciones de los experimentos 5 y 13 se obtuvieron las mejores respuestas. Cabe destacar que en el experimento 13, el pH de trabajo es cercano a la neutralidad, lo que lo hace un tratamiento atractivo y se reduce el problema de acidificar a pH 3 como sucede comúnmente en procesos que involucran la reacción de Fenton. Sin embargo, es necesario adicionar una mayor cantidad de H_2O_2 incrementando el costo de tratamiento. En cambio, en el experimento 5, a pH 3 se logra un porcentaje muy similar tanto de degradación como de mineralización; sin embargo, en este caso lo que se debe considerar es un gasto adicional para neutralizar el efluente tratado. Debido a las ventajas y desventajas de estas dos condiciones (experimento 5 y 13) y para seleccionar las condiciones de reacción más adecuadas que serán utilizadas para las siguientes pruebas, se llevó a cabo el análisis estadístico como se describe a continuación.

En la Figura 3.16 se muestra el diagrama de Pareto obtenido a partir de los resultados del diseño de experimentos. Este diagrama revela la influencia que tiene cada factor (pH, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ y % Fe_2O_3 incorporado en TiO_2) en las respuestas de degradación y mineralización de cefuroxima. En este gráfico se puede apreciar la importancia de cada factor en orden descendente en la gráfica. Las barras que cruzan la línea de referencia se consideran estadísticamente significativas. En este caso, se observa que, tanto para degradación como mineralización, el pH es el factor más significativo seguido de la concentración de H_2O_2 .

De acuerdo con el análisis estadístico, el porcentaje de incorporación de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no presentó un efecto significativo en la degradación ni mineralización de CFX; sin embargo, esto no significa que la modificación de TiO_2 con Fe_2O_3 no tenga un efecto positivo en la eliminación de CFX, esto se discute con más detalle en la Sección 3.4.3. Por otra parte, en los tratamientos basados en la reacción Fenton es importante establecer la concentración de hierro adecuada, ya que se sabe también que un exceso de hierro puede inhibir la reacción Fenton como se muestra en la ecuación 3.1¹⁷. También, es sabido de que un exceso de dopante metálico puede inactivar el fotocatalizador y otros autores lo atribuyen también a un mayor contenido de Fe_2O_3 libre en lugar de la incorporación del metal en la red cristalina de TiO_2 ⁷⁰. Estos fenómenos podrían explicar la reducción en la

eficiencia del proceso cuando se incrementa el contenido de Fe_2O_3 de 0.4 a 0.7 y 1.0 % (experimento 13 al 15 de Tabla 3.5).



No obstante, el término cuadrático del % Fe_2O_3 incorporado es significativo para un modelo cuadrático, lo cual permite modelar la curvatura en la respuesta, entender o mapear una región de una superficie de respuesta, hallar los niveles de las variables que optimizan una respuesta y seleccionar las condiciones de trabajo para cumplir con los resultados buscados.

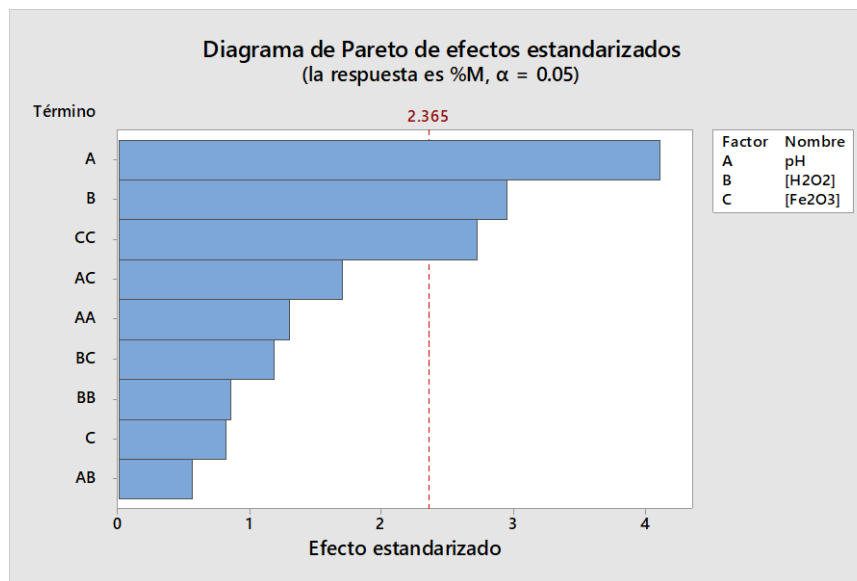
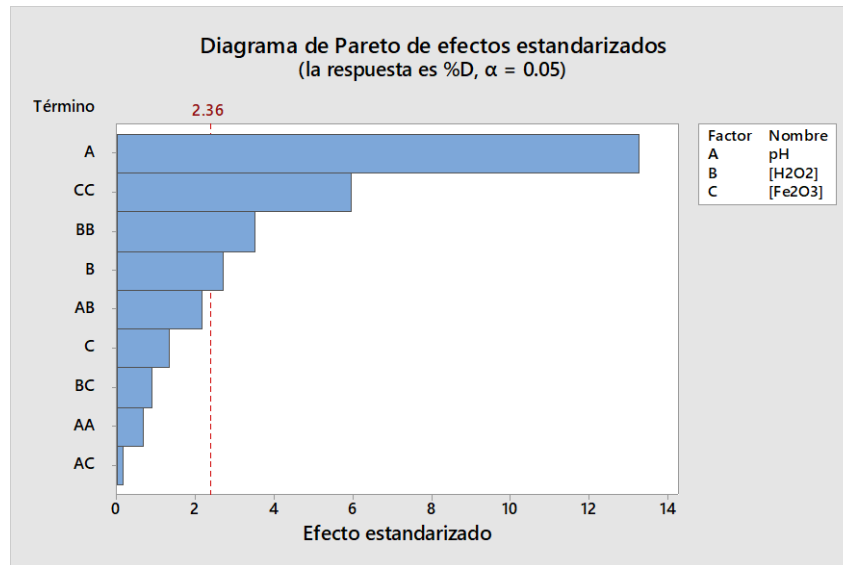


Figura 3.16 .Diagramas de Pareto de efectos estandarizados en la degradación y mineralización de CFX.

A partir de estos resultados, se evaluaron las funciones de deseabilidad para determinar las condiciones óptimas de degradación y mineralización de CFX y se presenta la gráfica de optimización obtenida mediante el programa estadístico Minitab®.

La gráfica de optimización (Figura 3.17) muestra el efecto de cada factor (columnas) en las respuestas o en la deseabilidad compuesta (filas). Las líneas verticales en la gráfica representan la configuración óptima de los factores. Los números que aparecen en la parte

superior de una columna muestran la configuración actual de los niveles de los factores. Las líneas punteadas horizontales y los números representan las respuestas para el nivel actual del factor.

Se puede observar en la Figura 3.17 que para el caso de la variable pH se tuvo una deseabilidad mayor trabajando con un valor de 3, lo cual es una tendencia común en sistemas donde se involucra la reacción de Fenton que presenta mejores resultados a valores de pH 2.8 y que coincide con lo observado en la Tabla 3.5. Un análisis más completo del efecto del pH se presenta en la sección 3.3.

En el caso de la concentración de H_2O_2 , se demostró que trabajando con el nivel bajo de H_2O_2 se obtiene un nivel de deseabilidad mayor, lo que equivaldría a una relación molar $[\text{Fe}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:10 para el catalizador TiFe 1.0. Además, es sabido que un excedente de H_2O_2 en el medio puede actuar como un secuestrante de los radicales HO^\bullet inhibiendo la degradación del contaminante y en consecuencia su mineralización.

La cantidad de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ incorporado no mostró un efecto significativo en la respuesta en su nivel intermedio (0.7) y el comportamiento que presenta podría atribuirse a una falta de homogeneidad del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en el material TiFe 0.7 durante la síntesis. Mientras que el incremento en la cantidad de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en el catalizador TiFe 1.0 favorece las características morfológicas y texturales del material. De acuerdo con los resultados mostrados en la caracterización, la incorporación del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en TiO_2 incrementa el área superficial del material y disminuye su valor de E_g permitiendo su activación con luz de menor energía. En este caso, TiFe 1.0 (E_g 2.81 eV) puede aprovechar mejor la luz visible a diferencia de TiFe 0.4 (E_g 2.92 eV).

Por lo tanto, a pesar de obtener resultados similares en los experimentos 5 y 13, se decidió trabajar con el catalizador TiFe 1.0, debido a lo discutido y de acuerdo a lo predicho por el diseño experimental.

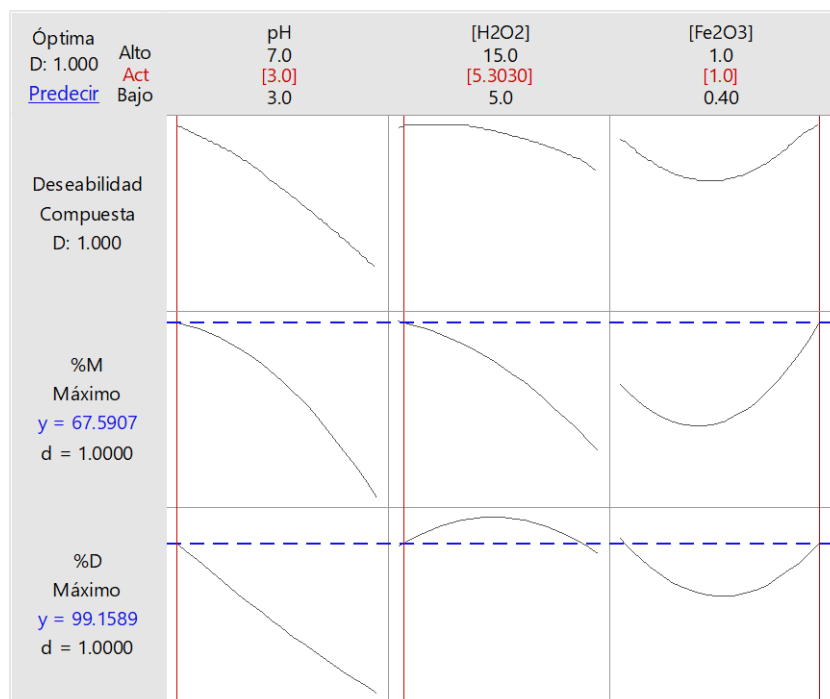


Figura 3.17. Gráficas de función de deseabilidad para la optimización del porcentaje de degradación y de mineralización de CFX.

De acuerdo con la Figura 3.17, las condiciones más adecuadas para llevar a cabo el tratamiento de CFX son las descritas en la Tabla 3.6 con las cuales sería posible alcanzar 99 % de degradación y 68% de mineralización con una energía acumulada de 150 kJ m⁻².

Tabla 3.6. Condiciones óptimas predichas para la degradación de cefuroxima de acuerdo al diseño experimental.

pH	3
[H ₂ O ₂]	5.3 mmol L ⁻¹
% α-Fe ₂ O ₃ incorporado en TiO ₂	1.0%

Con el fin de corroborar lo predicho por el análisis del diseño experimental, se llevó a cabo la degradación de CFX bajo estas condiciones (TiFe 1.0, pH 3, 5.3 mmol L⁻¹ H₂O₂). En la Figura 3.18 se muestran los resultados de degradación y mineralización con estas condiciones logrando una degradación completa de CFX y una mineralización del 71.9% con 150 kJ m⁻² de energía acumulada. Estos resultados son comparables con lo predicho

a partir del análisis del diseño experimental, con un porcentaje de error de 0.86% para la degradación y 6.4% para la mineralización.

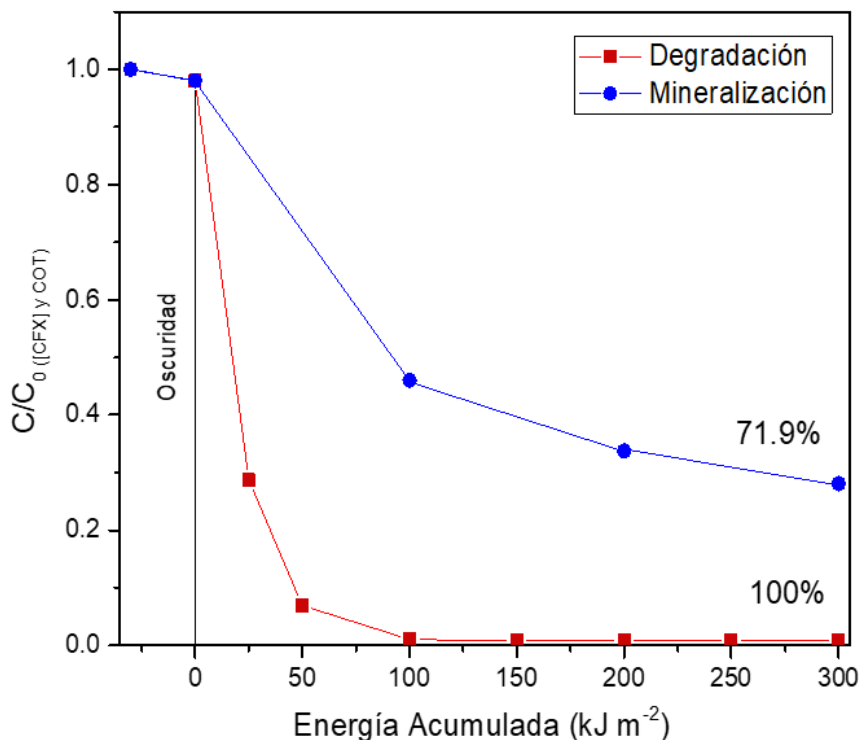


Figura 3.18. Degradación y mineralización de CFX (20 mg L⁻¹) bajo las mejores condiciones de degradación predichas (pH 3, [H₂O₂] 5.3 mmol L⁻¹, TiFe 1.0).

3.3 EFECTO DEL pH EN LA DEGRADACION DE CFX

Con el fin de determinar la interacción entre el catalizador y el contaminante, se realizaron una serie de pruebas a diferentes valores de pH (3,5 y 7), además de evaluar el material TiFe 1.0 sin adición de H₂O₂, es decir, mediante fotocatalisis heterogénea. De acuerdo con la Figura 3.19 se observa que, trabajando a valores de pH bajos, se favorece tanto la degradación como la mineralización del fármaco. Además, como era de esperarse, se obtiene un menor porcentaje de degradación en comparación con las pruebas realizadas con H₂O₂ (foto-Fenton heterogéneo) donde se alcanza la degradación completa con 150 kJ m⁻² de energía acumulada.

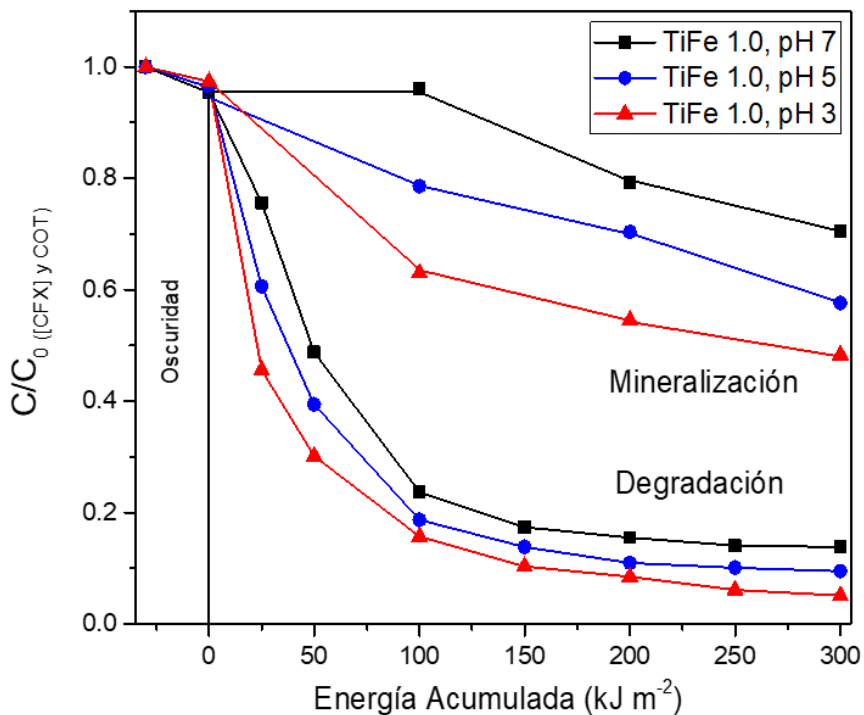


Figura 3.19. Degradación fotocatalítica y mineralización de CFX en ausencia de H₂O₂ (pH 3, 5 y 7, TiFe 1.0).

Este comportamiento se atribuye a una mejor interacción entre el catalizador y el contaminante debido a atracciones electrostáticas. En el caso del material seleccionado (TiFe 1.0), se obtuvo un PCC cercano a 6.1 (Sección 3.1.10), como lo reportado por Madrakian *et al.*⁷⁹ para γ -Fe₂O₃-TiO₂, por lo que a pH 3 la superficie del catalizador se encontraría con carga positiva, mientras que la CFX al tener un valor de pKa= 2.96⁸², se encuentra cerca del equilibrio entre la forma neutra y aniónica a pH 3.

A pH 5, se esperaría que la cefuroxima se encuentre en su forma negativa y el catalizador ligeramente positivo, lo que mejoraría la interacción entre ambos; esto podría explicar mejor el resultado del experimento 13 de la Tabla 3.5 (97.11 % de degradación en 150 kJ m⁻²), donde con las condiciones adecuadas (10 mmol L⁻¹ H₂O₂ y 0.4 % Fe₂O₃-TiO₂) es posible alcanzar un porcentaje de degradación y mineralización similar a las condiciones predichas en el diseño experimental (Tabla 3.6, 97.11 % de degradación en 150 kJ m⁻²). Por otro lado, conforme se incrementa el pH hasta 7, predominaría la forma aniónica de CFX presentando una carga negativa en el carboxilato del anillo β -lactámico (Figura 3.20)

y el catalizador también presentaría una carga negativa y por lo tanto una menor interacción entre ellos. De esta manera, a pH 7 habría una mayor repulsión electrostática entre el catalizador y CFX, mientras que a pH ácido se favorece la interacción entre el contaminante y el semiconductor, esto se refleja mejor en el grado de mineralización. Por lo tanto, el efecto del pH en los resultados del diseño experimental puede atribuirse tanto a la interacción TiFe-CFX, como el efecto positivo que comúnmente presenta el proceso Fenton a pH cercano a 3.

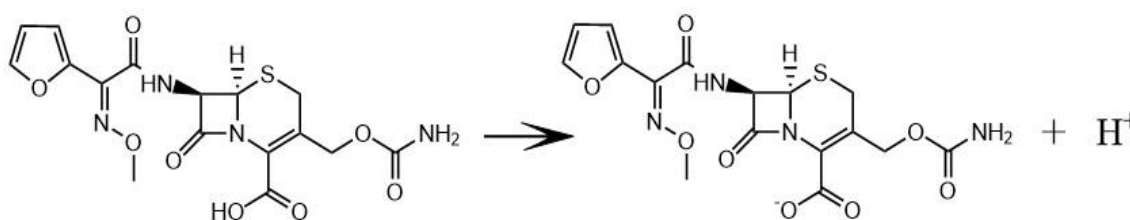


Figura 3.20. Especies químicas en equilibrio predominantes de la CFX a pH 2.96⁸².

3.4 PRUEBAS CONTROL

Para evaluar la contribución de cada proceso oxidativo involucrado en la degradación del fármaco, se realizaron una serie de pruebas control bajo las mejores condiciones de experimentación (pH 3, [H₂O₂] 5.3 mmol L⁻¹, TiFe 1.0). Estas pruebas fueron de utilidad para determinar el efecto sinérgico de los procesos de fotocatalisis heterogénea y foto-Fenton heterogéneo.

3.4.1. Hidrólisis

Se ha reportado que algunas cefalosporinas son inestables en medio acuoso⁸³, por lo cual, se monitorizó la concentración de CFX a pH 3 en obscuridad para evaluar su estabilidad química en medio acuoso. En la Figura 3.21 se aprecia que se hidroliza 10% de la concentración inicial (20 mg L⁻¹) del fármaco después de 2.5 h. Para fines comparativos, se realizó también la prueba a pH 5 y 7 donde la hidrólisis es menos marcada alcanzado

valores de 8% y 3%, respectivamente. Esta misma tendencia se puede relacionar con los resultados de la Figura 3.17 donde se logra una mayor degradación a pH 3.

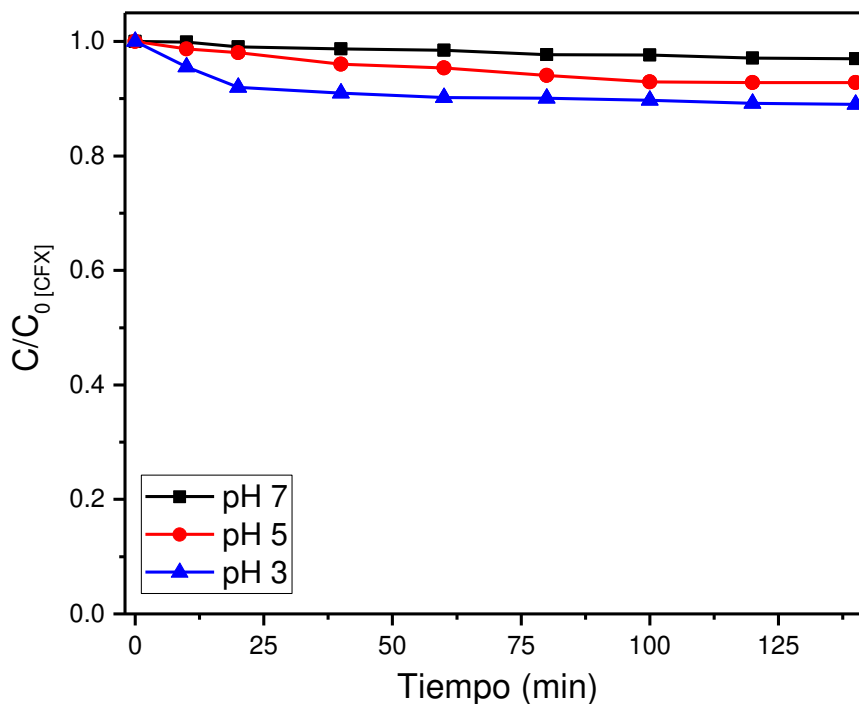


Figura 3.21. Hidrólisis de CFX en medio acuoso a distintos pH.

Cuando se produce la hidrólisis de las cefalosporinas en medio ácido, el anillo beta-lactámico sufre un ataque nucleofílico, seguido de la protonación del átomo de N y la escisión del enlace carbono-nitrógeno (Figura 3.22). Los sustituyentes R1 y R2 también pueden ser los primeros en someterse a hidrólisis; sin embargo, esta transformación no cambia la parte bioactiva de la estructura beta-lactámica⁸³, por lo que la probabilidad de ocasionar el desarrollo de resistencia al antibiótico en bacterias patógenas sigue presente y por esta razón es necesario la aplicación de un tratamiento que permita su rápida y efectiva degradación y mineralización.

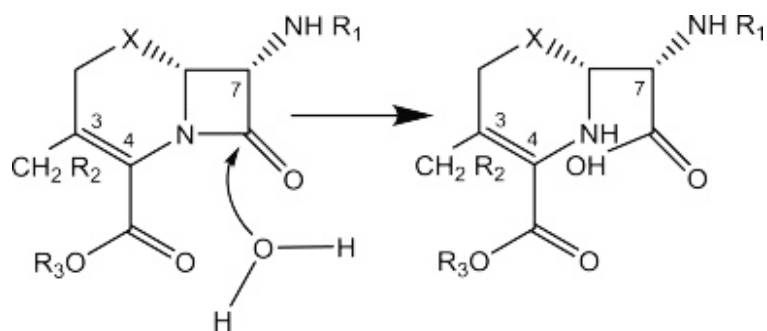


Figura 3.22. Mecanismo de hidrólisis de la estructura general de una cefalosporina⁸³.

3.4.2 Fotólisis y tratamiento UV-Vis/ H₂O₂.

La prueba de fotólisis se llevó a cabo para evaluar la estabilidad del contaminante bajo radiación solar simulada a pH 3 en ausencia del catalizador y con la adición de 5.3 mmol L⁻¹ H₂O₂. De acuerdo con la Figura 3.23 se puede observar que, bajo estas condiciones, la CFX es susceptible a la fotólisis, presentándose 60% de degradación del fármaco después de 300 kJ m⁻² de energía acumulada. Sin embargo, cabe destacar que solo se mineraliza aproximadamente 10%, por lo que este tratamiento no es suficiente para su eliminación.

Se ha reportado que las cefalosporinas tienen un tiempo de vida medio de 1 a 10 días a pH > 8 o < 4 a altas temperaturas (35–60 ° C) debido a que se pueden fotolizar fácilmente en aguas superficiales. Aunque llegan a ser relativamente estables en condiciones normales (pH ≈ 7, T ≈ 20 ° C), con tasas de degradación lentas (t_{1/2} = 10–18 días)⁸⁴. No obstante, de acuerdo con el estudio realizado por Wang *et al.*⁷², se encontró que la fotólisis directa de cuatro tipos de cefalosporinas (cefazolin, cefapirina, cefalexina y cefadrina) resultaba únicamente en la foto-transformación de los compuestos originales sin mineralización después de 42 h de irradiación con luz solar simulada. Además, los intermediarios fueron incluso menos fotolábiles que los compuestos parentales y exhibieron un aumento de la toxicidad en *Vibrio fischeri*. De acuerdo con Wang *et al.*, la fotólisis directa llevó a la degradación casi completa después de 42 h de irradiación. Esta degradación consistió en la descarboxilación de los compuestos madres, rompimiento del enlace N-O del amino y conservación de la estructura del anillo beta-lactámico, por lo que sus subproductos fueron bastante estables y aún se detectaban.

Por otro lado, la degradación de CFX con el sistema UV-Vis/H₂O₂ se llevó a cabo empleando una solución de CFX 20 mg L⁻¹ sin catalizador, bajo radiación solar simulada y con la adición de [H₂O₂] de 5.3 mmol L⁻¹. De acuerdo con los resultados presentados en la Figura 3.23, la degradación de CFX se incrementó hasta una 63% en comparación con la fotólisis, mientras que se mineralizó 17.2% después de 300 kJ m⁻² de energía acumulada.

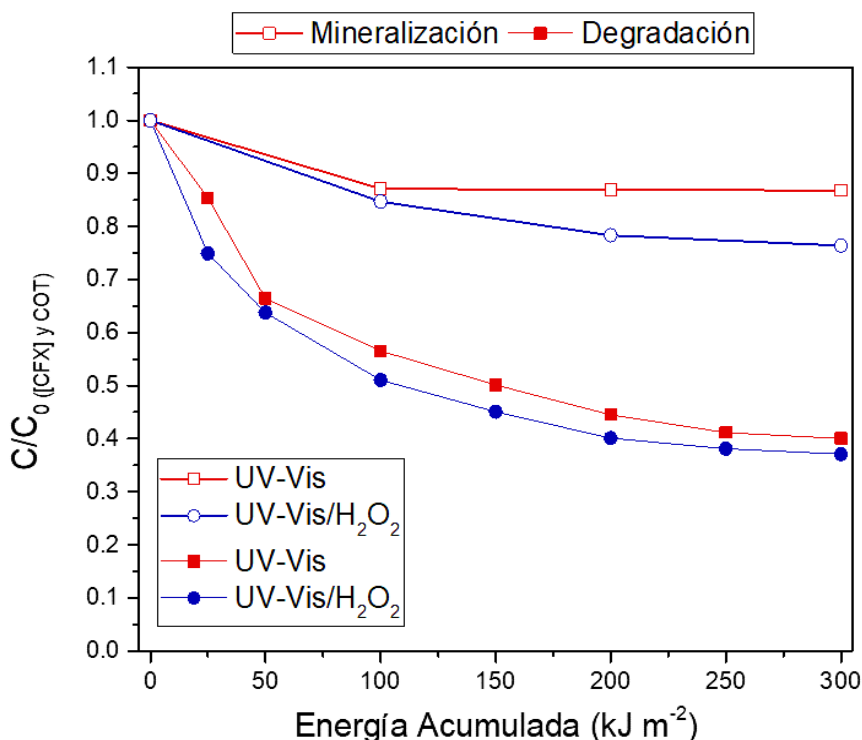
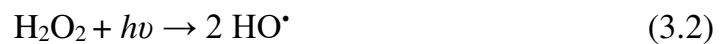


Figura 3.23. Degradación y mineralización por UV-Vis y UV-Vis/H₂O₂ de CFX.

Este ligero incremento en la degradación y mineralización es debido a la adición del H₂O₂, ya que este compuesto genera dos radicales libres por cada molécula de H₂O₂ fotolizada (Reacción 3.2), acelerando la oxidación de la CFX. Sin embargo, para incrementar la degradación del fármaco con este tratamiento sería necesario emplear concentraciones más altas de H₂O₂ puesto que esta reacción es más eficiente bajo radiación UV y la radiación solar aporta aproximadamente el 5% de radiación UV. A pesar de lograrse un elevado porcentaje de degradación, el grado de mineralización es relativamente bajo (cerca del 25 %). Por lo tanto, se considera que este tratamiento no es suficiente para degradar CFX y en sistemas como las PTAR donde existe una exposición

a la radiación solar es importante la aplicación de un tratamiento más eficiente para eliminar este tipo de contaminantes.



3.4.3 Fotocatálisis heterogénea

Esta prueba control se realizó empleando TiO_2 y TiFe 1.0 como fotocatalizadores, con luz solar simulada y se comparó su actividad en presencia y ausencia de H_2O_2 (Figura 3.24).

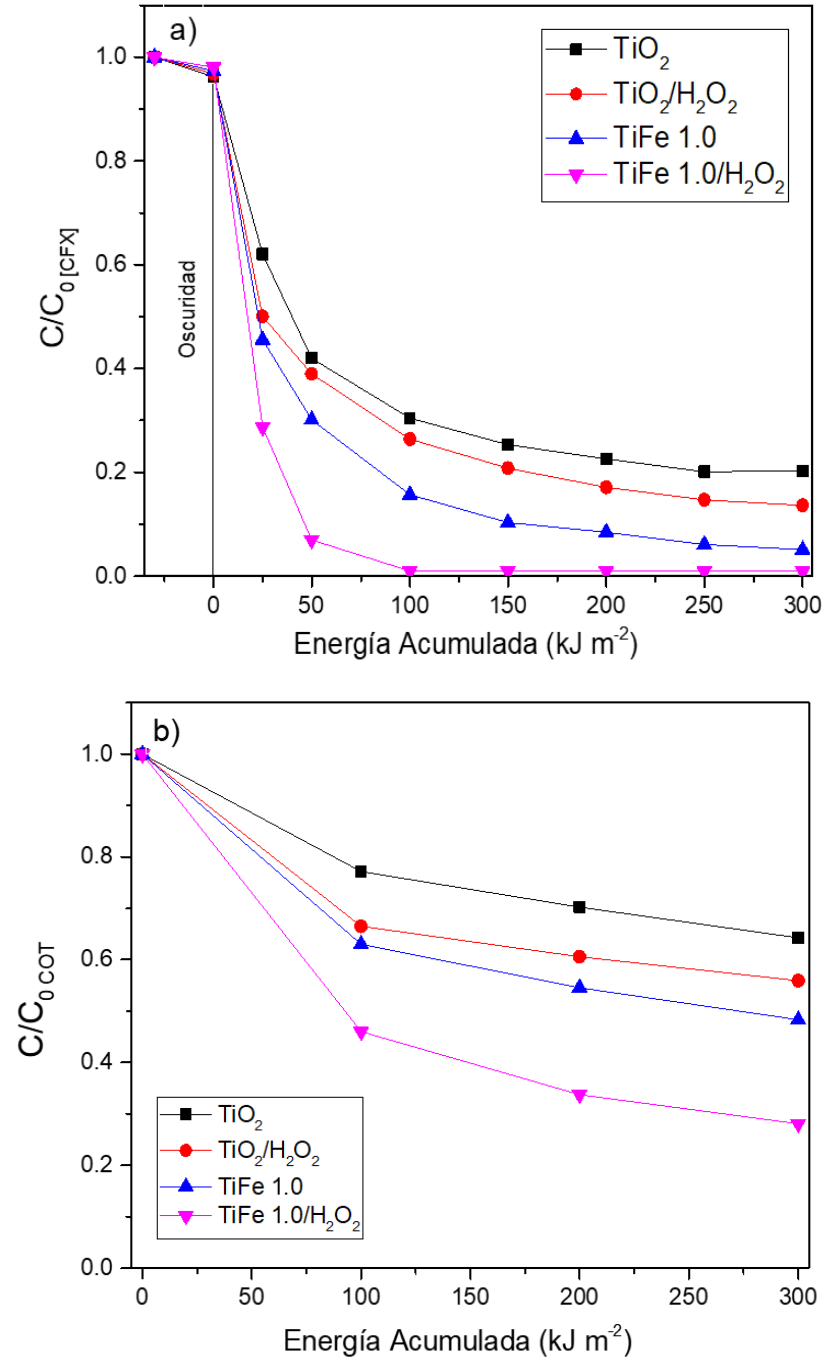


Figura 3.24. a) Degradación y b) Mineralización de CFX mediante Fotocatálisis heterogénea empleando TiO₂ y TiFe 1.0 y con adición de H₂O₂.

De estos resultados, se observan dos efectos principales:

1) Efecto de la incorporación del α -Fe₂O₃ en el TiO₂.

La incorporación del α -Fe₂O₃ en TiO₂ favoreció la degradación de CFX debido a varios factores como el incremento del área superficial del material TiFe 1.0 (58.9 m² g⁻¹) en comparación con la del TiO₂ sin modificar (54.0 m² g⁻¹, Tabla 3.4), de esta manera se favorece la interacción entre el material y el contaminante. Además, la disminución de la E_g después de la incorporación del α -Fe₂O₃ permite la activación del catalizador con luz de menor energía (TiFe 1.0, 2.81 eV) a diferencia del TiO₂ el cual solo aprovecha la luz UV (3.2 eV). Por otro lado, se ha demostrado que el uso de óxidos mixtos reduce la recombinación y prolonga el tiempo de vida de los pares e^-/h^+ , como se observó en la prueba de fotocorriente (Figura 3.15) favoreciendo de este modo la actividad fotocatalítica^{85,86}.

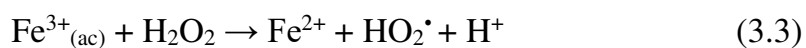
2) Efecto de la adición de H₂O₂.

Tanto TiO₂ como el catalizador TiFe 1.0 mejoran su desempeño cuando se añade H₂O₂ debido a que se produce una mayor cantidad de HO• por la fotólisis del H₂O₂ (Ecuación 3.2). No obstante, el efecto positivo de la adición de H₂O₂ fue más evidente usando el catalizador TiFe 1.0, lo cual es atribuido al proceso foto-Fenton heterogéneo donde se genera una mayor cantidad de HO• a partir de la reacción de Fenton.

Estos efectos se observaron también en el trabajo de Hassan *et al.*⁴⁹, donde se preparó α -Fe₂O₃-TiO₂ extendiendo el borde de absorción del TiO₂ hacia la región del visible (1.7 eV) e inhibiendo la recombinación del par e^-/h^+ . La adición del H₂O₂ aceleró la tasa de degradación del colorante naranja de metilo empleando α -Fe₂O₃-TiO₂ desde 80% de degradación en 3 h a 100% de degradación en 1 h con el sistema Fe₂O₃-TiO₂/H₂O₂. Del mismo modo, el abatimiento del COT fue mayor con Fe₂O₃-TiO₂/H₂O₂ que con los sistemas Fe₂O₃-TiO₂, TiO₂/H₂O₂, H₂O₂ y TiO₂, lo cual puede atribuirse al proceso FFH.

3.4.4 Procesos Fenton y Fenton-like

En estas pruebas se empleó el $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como catalizadores para los procesos Fenton y Fenton-like, respectivamente. Como se puede observar en la Figura 3.25, el proceso Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) presenta mejores resultados que el proceso Fenton-like ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) obteniendo 50.5% y 41.4% de degradación, respectivamente; sin embargo, el grado de mineralización con ambos procesos fue menor al 20 % después de 300 kJ m^{-2} de energía acumulada. La mayor eficiencia y velocidad de degradación en el sistema homogéneo se atribuye a una mayor disponibilidad del hierro y una mayor velocidad de reacción de Fe^{2+} con H_2O_2 (Ecuación 1.1). Por otro lado, a pH 3 el Fe_2O_3 puede solubilizarse parcialmente, de esta manera el ion Fe^{3+} puede reaccionar directamente con H_2O_2 (Ecuación 3.3); sin embargo, esta reacción es más lenta que la reacción clásica de Fenton para formar los radicales hidroxilo⁸⁷. Además, los catalizadores de hierro insolubles presentan la desventaja de poseer baja disponibilidad en el medio para reaccionar.



En la Figura 3.25, al inicio de la reacción, la degradación de la CFX es rápida, ya que se producen radicales hidroxilo rápidamente. En la etapa posterior, se encuentra en mayor proporción los iones Fe^{3+} , por lo que la velocidad de reacción tiende a reducirse, ya que los radicales HO_2^{\bullet} ($E^\circ=1.65 \text{ V vs ENH}$) son oxidantes más débiles que los HO^{\bullet} ($E^\circ=2.80 \text{ V vs ENH}$)⁸⁸.

Adicionalmente, a medida que avanza la reacción, el H_2O_2 presente en el medio se va consumiendo y se va reduciendo la velocidad de la degradación. Por lo tanto, el H_2O_2 puede actuar como reactivo limitante en la reacción cuando se añade en una sola dosis.

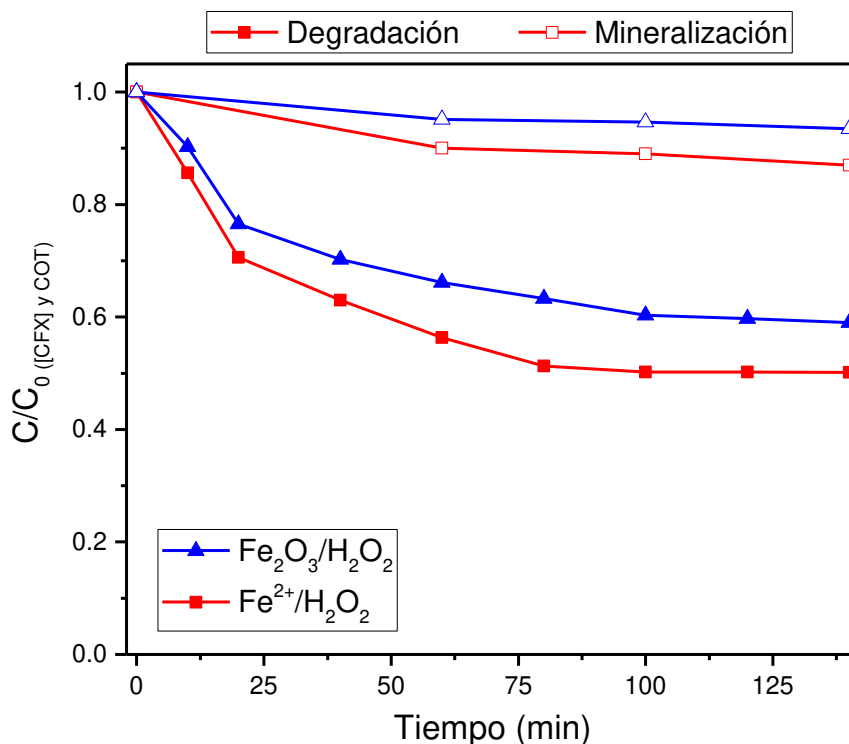


Figura 3.25. Degradación y mineralización de CFX mediante $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ empleando $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

A partir de estos resultados, es claro que el proceso $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ presenta mayores ventajas, como la simplicidad del tratamiento, funcionamiento y rapidez; sin embargo, tiene algunas limitantes, como lo son la generación de lodo debido al proceso posterior al tratamiento, rango de pH de trabajo limitado, pérdida de hierro y la necesidad de recuperarlo después de cada ciclo de reacción.

Estas desventajas del proceso Fenton convencional hacen de las reacciones de tipo Fenton heterogéneo una opción viable para su aplicación en la remoción de contaminantes emergentes. Aunque los procesos Fenton-like logran una menor eficiencia, es posible expandir el rango de pH de operación hacia pH neutro, es amigable con el medio ambiente y reduce los problemas asociados con la separación de altas dosis de hierro tras el tratamiento, el cual puede ser recuperado por filtración o sedimentación y puede ser usado en ciclos posteriores de degradación.

3.4.5 Procesos foto-Fenton y foto-Fenton like

Para este análisis, se empleó $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como catalizadores añadiendo H_2O_2 bajo radiación solar simulada. En esta prueba se observa que la presencia de una fuente de luz acelera la degradación del contaminante debido a mayor generación de HO^\bullet y la propia fotólisis del contaminante en comparación con lo observado en la Figura 3.25. De acuerdo con la Figura 3.26, con el proceso foto Fenton-like y foto-Fenton, es posible obtener hasta 71.6 y 81.6% de degradación, respectivamente y un incremento en la mineralización con ambos procesos.

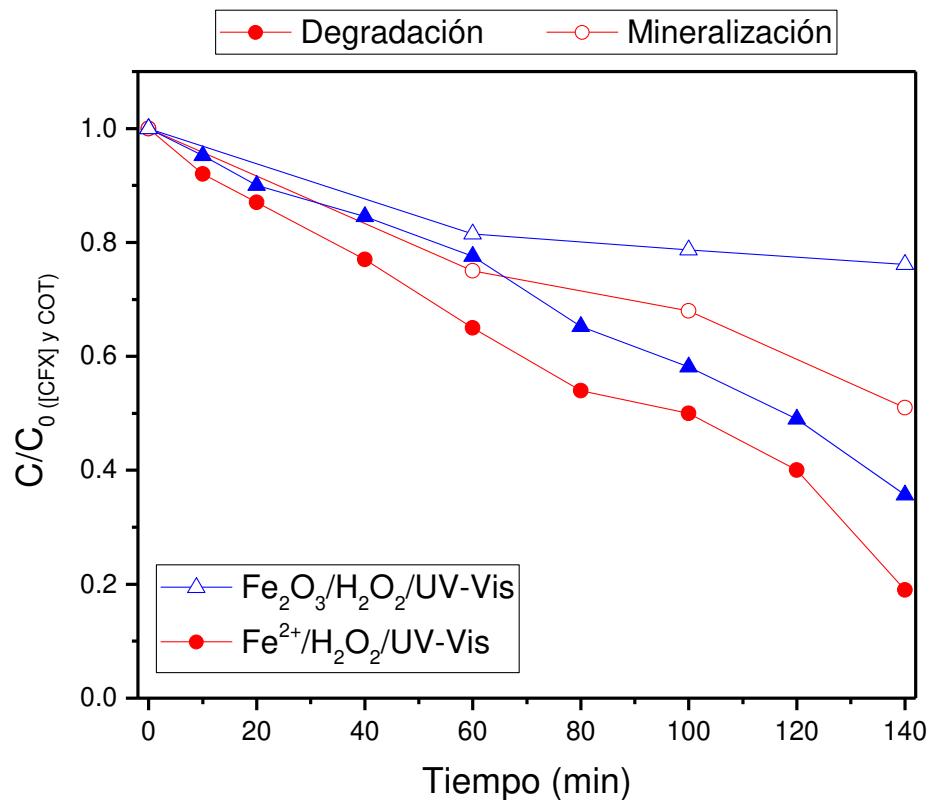


Figura 3.26. Degradación y mineralización mediante reacción foto-Fenton, y foto-Fenton-like, empleando $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como catalizadores.

Mientras que los procesos de foto-Fenton homogéneos dependen solo de las reacciones químicas entre los reactivos y los contaminantes, en los procesos heterogéneos de Fenton-like, además de las reacciones químicas, se toman en cuenta los procesos físicos en la superficie de los catalizadores como parte del resultado global del proceso, donde pueden ocurrir tres mecanismos posibles: la quimisorción del contaminante en la superficie del

catalizador, la transformación homogénea del H_2O_2 en HO^\bullet por lixiviación de Fe a la solución de reacción y la reacción del H_2O_2 con la especie de hierro en la superficie del catalizador y formación de HO^\bullet ⁸⁹. En el proceso foto-Fenton like, deben tenerse en cuenta además las características del catalizador, como el área de superficie, el volumen de poros, la densidad, la porosidad, el tamaño de los poros y la distribución. Por lo tanto, las limitaciones por transferencia de masa afectan la reacción resultante⁹⁰; sin embargo, es posible modificar la superficie del catalizador para lograr un mayor rendimiento catalítico.

Según diversos estudios, la presencia de una pequeña fracción de hierro en la superficie de los catalizadores en los procesos Fenton heterogéneo da como resultado una cinética de reacción lenta en comparación con los procesos homogéneos de Fenton⁹¹. En este estudio, la cantidad de hierro usada en las pruebas químicas y fotoquímicas de Fenton y foto-Fenton son equivalentes a la cantidad de hierro presente en el catalizador TiFe 1.0, asumiendo que todo el hierro estuviera disponible y considerando la cantidad estimada de hierro en el catalizador (Tabla 3.1). A partir de las Figuras 3.24a y 3.24b, es claro que el sistema TiFe/ H_2O_2 /UV-Vis es un sistema atractivo tanto en la degradación como mineralización de CFX debido a la elevada eficiencia de degradación y mineralización alcanzada.

3.5 EFECTO SINÉRGICO DEL PROCESO FFH

A partir de los resultados de degradación y mineralización de los procesos de fotocatalisis heterogénea empleando TiO_2 , el proceso foto Fenton utilizando el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como catalizador y el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ /UV-Vis/ H_2O_2 , se procedió a calcular los parámetros cinéticos correspondientes de cada uno de estos tratamientos para determinar si ocurre un efecto sinérgico entre ellos. Las condiciones de la degradación fueron: 250 mL de CFX 20 mg L^{-1} a pH 3, 1 g L^{-1} de catalizador y 5.3 mmol L^{-1} H_2O_2 . Los resultados correspondientes a la degradación bajo estas condiciones se muestran en la Figura 3.27.

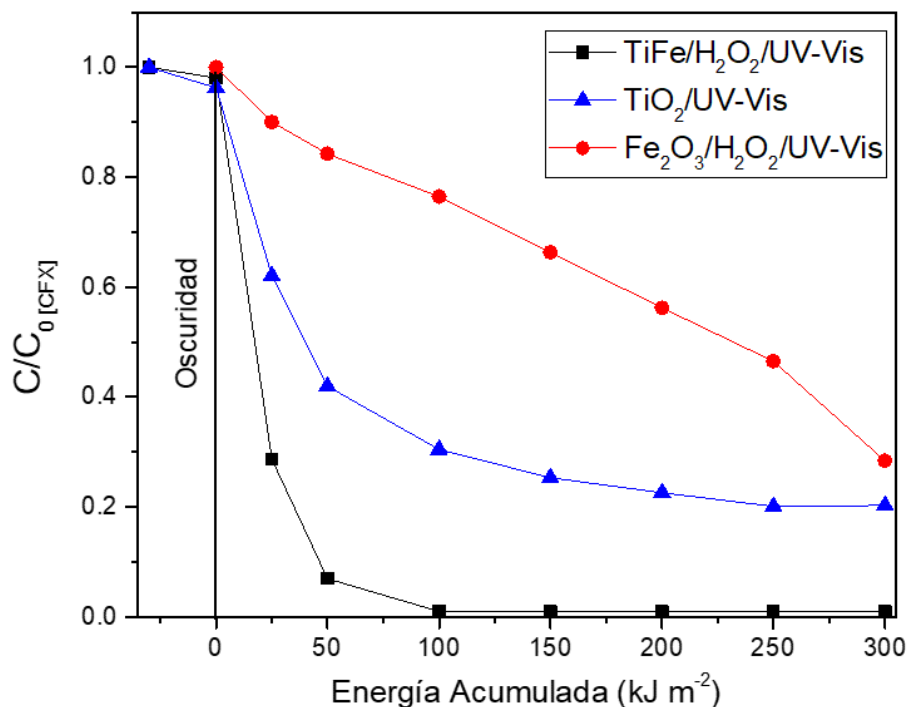


Figura 3.27. Gráfico de degradación vs energía acumulada en la degradación de CFX (20 mg L⁻¹) mediante los procesos FFH, FH y FF.

Cuando se agrega H₂O₂ a la reacción, la eficiencia de remoción del contaminante con TiFe/H₂O₂/UV-Vis alcanza la degradación completa después de 100 kJ m⁻² de radiación acumulada en comparación con el proceso en ausencia de H₂O₂. Esto se atribuye a una mayor producción del radical HO[•], producido por la incorporación del α-Fe₂O₃ en TiO₂ a través de reacciones de foto-Fenton. Para confirmar la actividad del catalizador; la mineralización del contaminante orgánico se monitorizó mediante mediciones de COT, como se muestra en la Fig. 3.28. Los resultados indican claramente mayor actividad del material TiFe/H₂O₂ en comparación con los otros procesos. Los porcentajes de mineralización de CFX después de 300 kJ m⁻² de energía acumulada fueron 72.0, 35.7 y 7.4% para los procesos FFH, FH y FF, respectivamente.

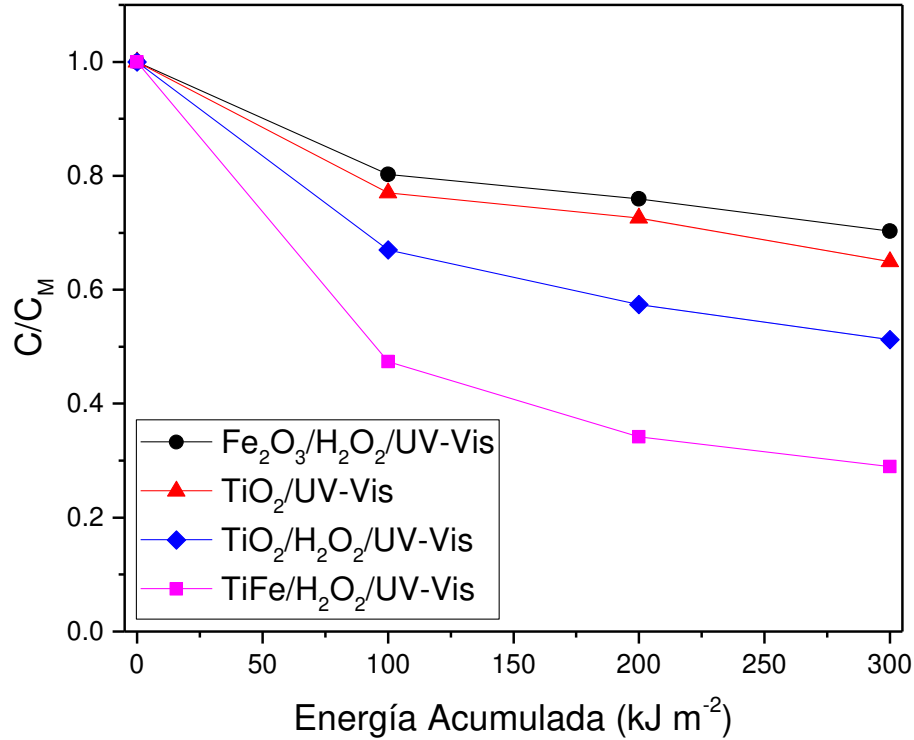


Figura 3.28. Gráfico de mineralización vs energía acumulada en la mineralización de CFX (20 mg L⁻¹) mediante los procesos FFH, FH y FF.

Para obtener los parámetros cinéticos de las reacciones de degradación de CFX, los resultados de las reacciones de degradación de los tres procesos fotocatalíticos se aplicaron a un modelo cinético de pseudo-primer orden y la velocidad de reacción fue calculada empleando la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{C_0}{C} = -k_{ap}t \quad (3.4)$$

Donde: C_0 es la concentración de CFX en equilibrio después de la adsorción, C es la concentración en el tiempo t (min) y k_{ap} es la constante de velocidad aparente (min⁻¹)⁹². El tiempo de vida media ($t_{1/2}$) es el tiempo requerido (min) para que la mitad de la concentración del compuesto se degrade y está dado por la siguiente ecuación:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{ap}} \quad (3.5)$$

En la Tabla 3.7 se presentan los resultados de la degradación y mineralización, así como de los parámetros cinéticos correspondientes para cada proceso, donde se muestra que los resultados se ajustan al modelo cinético ($R^2 \geq 0.9603$). De acuerdo con estos resultados, puede demostrarse que ocurre un efecto sinérgico entre los procesos de fotocatalisis heterogénea y el proceso foto-Fenton, debido a que la suma de K_{ap} de FH y FF es menor que la K_{ap} obtenida en FFH⁴⁸.

Tabla 3.7. Parámetros cinéticos de los procesos de FH, FF y FFH.

Proceso		% Degradación (100 kJ m ⁻²)	% Mineralización (100 kJ m ⁻²)	K_{ap} (min ⁻¹)	R ²	t _{1/2} (min)
FH	TiO ₂	76.7	35.8	0.0096	0.9856	72.2
FF-like	Fe ₂ O ₃ /H ₂ O ₂ /UV-Vis	82.6	28.8	0.0214	0.9756	42.4
FFH	Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV-Vis	100.0	72.0	0.1065	0.9603	6.5

3.6 ESTABILIDAD Y REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR α -Fe₂O₃/TiO₂.

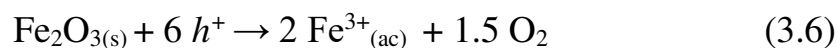
Entre las ventajas del sistema Fe₂O₃-TiO₂/UV-Vis/H₂O₂ con respecto a FH y FF, es la disponibilidad del hierro para reaccionar con H₂O₂ y poderse recuperar con facilidad para usos posteriores. Debido a esto, es importante evaluar su estabilidad durante el tratamiento del contaminante y su actividad después de varios ciclos de uso. Para este fin, se determinó el contenido de Fe liberado por lixiviación durante la degradación de CFX a pH 3 bajo radiación solar simulada. En la Tabla 3.8 se presentan los resultados del análisis por EAA de la lixiviación del Fe en presencia y en ausencia del contaminante en solución.

Tabla 3.8. Lixiviación de hierro del catalizador TiFe 1.0 en ausencia y en presencia de CFX.

Energía Acumulada (kJm ⁻²)	[Fe] en la solución en presencia de CFX (mg L ⁻¹)	[Fe] en la solución en ausencia de CFX (mg L ⁻¹)
0	ND	ND
100	ND	0.11 ± 0.015
200	ND	0.14 ± 0.019
300	ND	0.25 ± 0.013

ND. No detectado.

En la prueba realizada en presencia del contaminante no fue posible detectar el hierro, lo que puede explicarse por una posible formación de complejos entre el hierro y moléculas presentes en la solución como ácidos carboxílicos de cadena corta o intermediarios de reacción. En ausencia del contaminante se detectaron concentraciones de Fe por debajo del límite de cuantificación ($LOQ = 0.4444 \text{ mg L}^{-1}$) y por debajo del límite permitido de Fe en aguas para uso y consumo humano (0.30 mg L^{-1})⁹³. Por otra parte, esta cantidad liberada de hierro detectada en ausencia de CFX se explica debido a que el Fe_2O_3 incorporado en el material es susceptible a la fotocorrosión, especialmente en medio ácido (Ecuación 3.6)⁹⁴:



Para evaluar la estabilidad del óxido mixto, además, se midió la actividad fotocatalítica del TiFe 1.0 durante 5 ciclos consecutivos, con el fin de valorar su capacidad de reutilización. Durante cada uso, el catalizador fue recuperado mediante centrifugación, lavado y secado para ser utilizado en nuevo ciclo de degradación. Los experimentos se llevaron a cabo bajo condiciones de pH 3, utilizando 1 g L^{-1} de catalizador. Los resultados de degradación y mineralización se muestran en la Figura 3.29. Aunque se reduce ligeramente la velocidad de degradación en cada ciclo, se logró la degradación completa en todos los ciclos después de 100 kJ m^{-2} . El porcentaje de remoción de COT fue determinado después de 300 kJ m^{-2} de cada experimento y se encontró en un intervalo del 73-62%, lo que implica una baja reducción en la actividad fotocatalítica durante los cinco tratamientos consecutivos. Puede concluirse entonces que el catalizador TiFe 1.0 posee alta actividad fotocatalítica y estabilidad durante la descomposición de CFX.

También el hierro lixiviado al final de cada tratamiento fue medido mediante EAA. Todas las muestras mostraron cantidades de Fe por debajo del LOD (0.0126 mg L^{-1}), indicando la estabilidad del catalizador ante la fotocorrosión (Tabla 3.9). De acuerdo con los resultados, se liberó un total de 0.569 mg L^{-1} de Fe, lo cual representa el 5.7% del Fe incorporado en el catalizador.

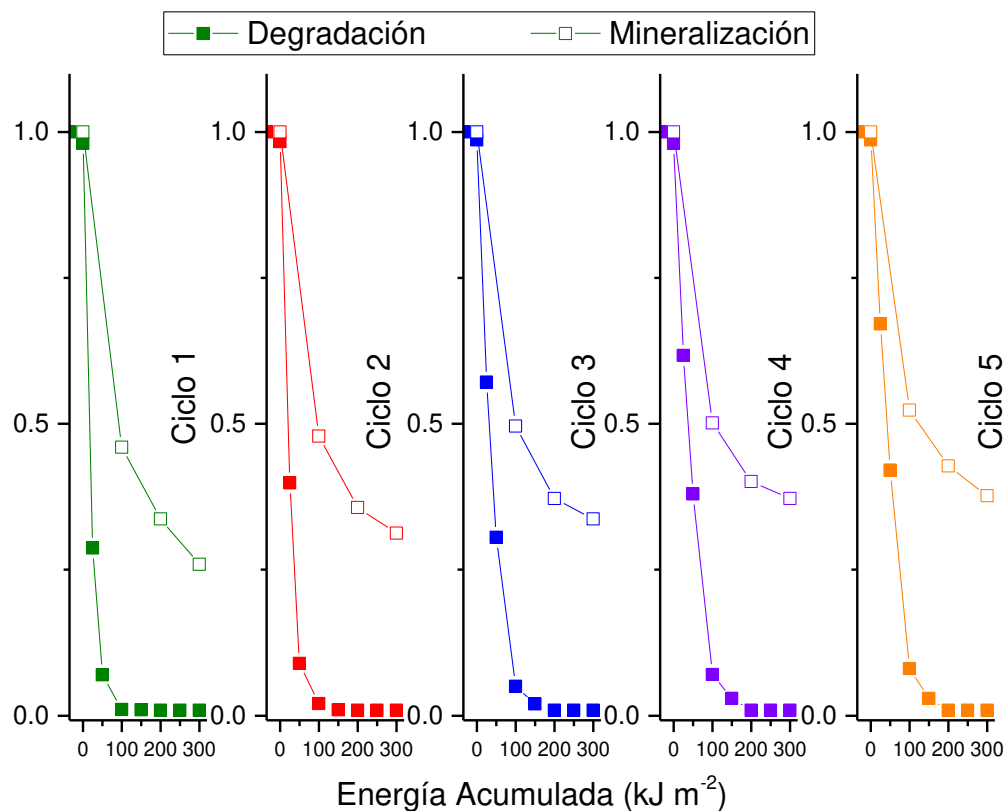


Figura 3.29. Resultados de los experimentos de reutilización del catalizador TiFe 1.0 bajo radiación solar simulada (250mL de CFX [20 mg L⁻¹], pH 3 de solución y 1g/L de catalizador).

Tabla 3.9. Lixiviación de hierro del catalizador TiFe 1.0 después de cinco ciclos de degradación.

Energía Acumulada	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
0 kJ/m²	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
100 kJ/m²	< LOD	< LOD	0.028 ± 0.02	0.075 ± 0.01	0.075 ± 0.02
200 kJ/m²	< LOD	0.027 ± 0.01	0.055 ± 0.02	0.145 ± 0.02	0.139 ± 0.02
300 kJ/m²	< LOD	0.054 ± 0.01	0.085 ± 0.02	0.175 ± 0.01	0.255 ± 0.01

3.7 FORMACIÓN DE SUBPRODUCTOS DURANTE LA DEGRADACIÓN DE CEFUROXIMA

Una vez determinado el grado de degradación y mineralización de CFX alcanzado por el proceso FFH, se identificaron y cuantificaron algunos intermediarios y subproductos de degradación mediante cromatografía de intercambio iónico. Para tal fin, se utilizaron una serie de estándares de ácidos orgánicos e iones inorgánicos, como los ácidos acético, propiónico, fórmico, pirúvico/malónico, succínico, oxálico, fumárico y mucónico; y los iones nitrito, nitrato, sulfato, nitrito y amonio, en concentraciones de 0.1-10 mgL⁻¹.

Para identificar las especies aniónicas se analizaron diferentes muestras durante el proceso de degradación, dichas muestras se tomaron a los 0, 25, 100, 200 y 300 kJ m⁻² de energía acumulada.

Se analizaron las muestras tratadas mediante el sistema Fe₂O₃-TiO₂/UV-Vis/H₂O₂, en éstas se observó la presencia de los aniones nitrato y sulfato, así como los ácidos acético, propiónico, fórmico y mucónico, por lo cual se realizó una curva de calibración para dichas especies (Apéndice II). Una vez obtenida la curva de calibración, se cuantificaron las concentraciones de los ácidos carboxílicos y aniones generados durante el proceso FFH en presencia de H₂O₂ en la degradación de CFX en disolución (Figura 3.30).

Durante el desarrollo de la reacción, la concentración del anión nitrato permanece constante después de 25 kJ m⁻² de energía acumulada. El contenido teórico equivalente al anión NO₃⁻ en la disolución es de 11.11 mg L⁻¹ para la disolución de 20 mg L⁻¹ de CFX. por lo tanto, el nitrato liberado fue equivalente a 31.9% del nitrógeno total. La diferencia entre las especies de nitrógeno cuantificadas y el nitrógeno total esperado se puede atribuir a la formación de especies volátiles de nitrógeno y a la formación de intermediarios no identificados mediante CII.

El contenido teórico del anión SO₄²⁻ en la disolución es de 4.3 mg L⁻¹. En esta prueba, la concentración del anión sulfato aumentó hasta los 200 kJ m⁻² de energía acumulada representando 35.9% del azufre total en la molécula de CFX. Se espera que la concentración restante de azufre se encuentre en forma de intermediarios de degradación de la molécula de CFX.

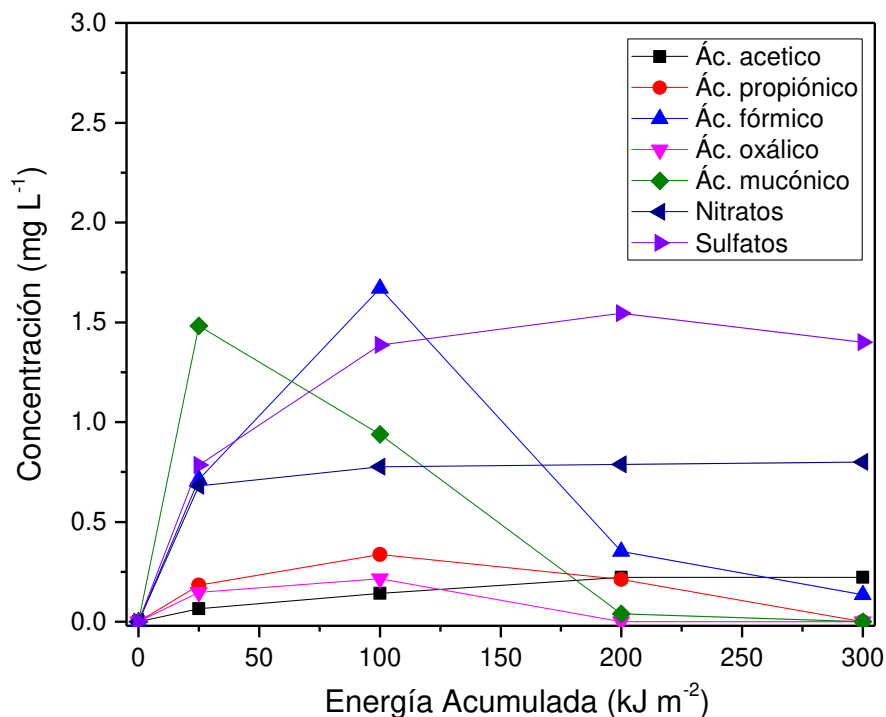


Figura 3.30. Evolución de subproductos durante el proceso FFH (250mL de CFX [20 mg L⁻¹], pH 3 de solución, [H₂O₂] = 5.3 mmol y 1g/L de catalizador).

En el caso de ácidos carboxílicos de cadena corta, al finalizar el proceso FFH se tienen remanentes de ácidos como el ácido fórmico y el acético en concentraciones finales de 0.135 y 0.222 mg L⁻¹, respectivamente. El balance del contenido de carbono de estos compuestos corresponde al 5.96% del COT remanente (2.32 mg L⁻¹ de COT), esto nos indica que el COT restante, corresponde a otros productos no identificados mediante cromatografía de intercambio iónico.

En el tratamiento en ausencia de H₂O₂ se cuantificaron hasta 0.43 mg L⁻¹ NO₃⁻ en la solución, mientras que en el proceso FFH se cuantifican hasta 0.80 mg L⁻¹, lo cual nos indica que el proceso FFH logra mayor degradación del contaminante después de los 300 kJ m⁻². En el caso del ion sulfato se observan concentraciones finales similares en ambos procesos; sin embargo, en ausencia del H₂O₂ esta concentración se alcanza de una manera más lenta hasta los 200 kJ m⁻² de energía acumulada (Figura 3.31).

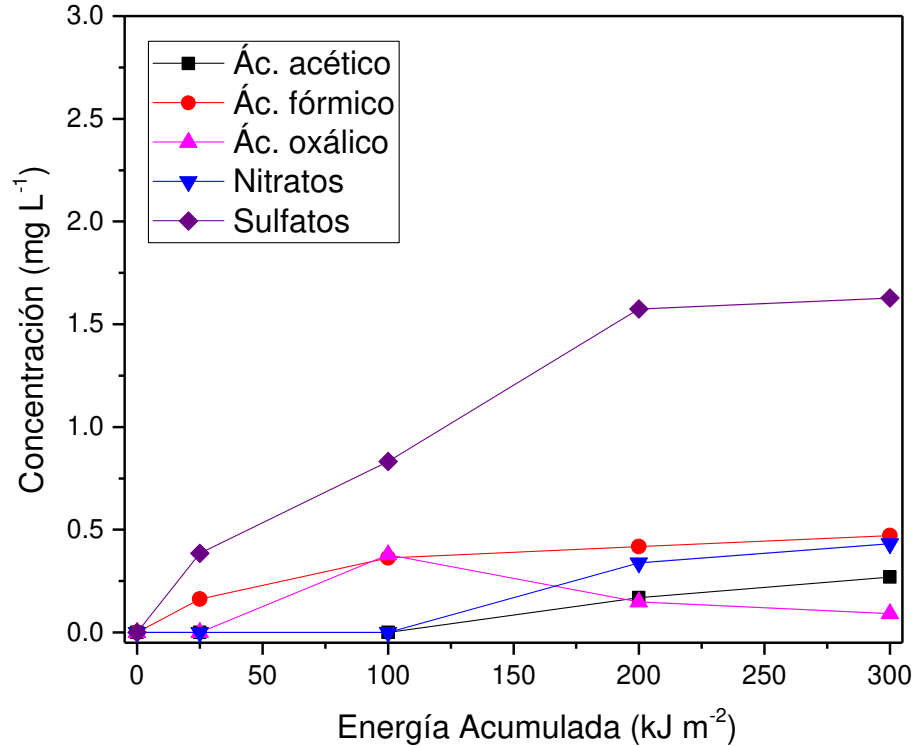


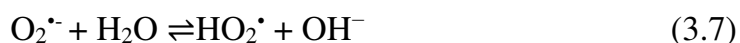
Figura 3.31. Evolución de subproductos durante el proceso FFH en ausencia de H₂O₂. (250mL de CFX [20 mg L⁻¹], pH 3 de solución y 1 g/L de catalizador).

Al finalizar la reacción se generaron los ácidos acético, oxálico y fórmico en mayores concentraciones en la solución remanente. Esto es debido a que la presencia del H₂O₂ favorece el efecto sinérgico en el proceso FFH obteniendo mayor grado de rompimiento de la molécula al final de la reacción debido a una mayor generación de HO[•] y por lo tanto, se produce una mayor formación de subproductos durante la degradación de CFX.

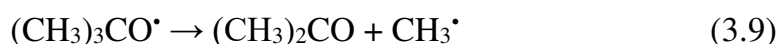
3.8 ESPECIES OXIDANTES INVOLUCRADAS EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CFX

Con el fin de determinar las principales especies oxidantes que participan en la degradación de la cefuroxima, se añadieron distintos secuestrantes de especies reactivas al medio, para detener los potenciales caminos de reacción de las especies generadas por los procesos de FH y FF con el contaminante.

Los experimentos se llevaron a cabo bajo las mejores condiciones de degradación, añadiendo 1 g L⁻¹ del catalizador TiFe 1.0 a la disolución de 20 mg L⁻¹ de CFX y una cantidad adecuada de secuestrante de distintas especies reactivas. Estos fueron: terbutanol (t-BuOH) para inhibir HO• y 2-propanol para inhibir tanto HO• como h⁺. En el caso del radical superóxido O₂^{-•}, no se consideró una prueba correspondiente puesto que no es posible encontrar esta especie en medio ácido (pH 3), debido a que puede formar HO₂[•] (pKa = 4.8) de acuerdo con la ecuación 3.7⁹⁵.



Para evaluar la contribución de los HO•, se realizaron una serie de reacciones bajo las mejores condiciones de degradación (pH 3, 1 g L⁻¹ TiFe 1.0 y 5.3 mmol L⁻¹ H₂O₂) en presencia de t-BuOH, evaluando cuatro concentraciones (0.1, 0.25, 0.5 y 1 M) para encontrar la relación molar óptima que inhiba HO•. Esto se debe que la CFX presenta una elevada constante de reacción con los HO• (k_{OH} = 1.5x10¹⁰ M⁻¹ s⁻¹)⁹⁶ en relación con la constante para el t-BuOH (k_{OH} = 6.2x10⁸ M⁻¹ s⁻¹)⁹⁷. En estos ensayos, el t-BuOH por la acción de los radicales hidroxilo es oxidado a formaldehído y acetona como lo describen las ecuaciones 3.8-3.10⁹⁸.



Como se observa en la Figura 3.32, la adición de t-BuOH 0.5 M redujo notablemente la eficiencia de la reacción de degradación de CFX, mientras que usando t-BuOH 1.0 M, ya no se observa diferencia en el efecto inhibitorio.

Por otra parte, la participación de los h⁺ en la degradación fotocatalítica de CFX se estudió en presencia de un donante de electrones como el 2-propanol (2-PrOH). En esta reacción el 2-PrOH es oxidado por acción de los huecos hasta formar acetona (ecuación 3.11)⁹⁹.



Como es el caso de t-BuOH, el 2-PrOH puede actuar también como secuestrante de HO^\bullet ($k_{\text{OH}} = 2 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$), pero debido a que es de menor tamaño que t-BuOH, es capaz de inhibir los fotohuecos en la superficie del catalizador. Por lo tanto, cuando se utiliza 2-PrOH como secuestrante, se deben tener en cuenta ambas especies reactivas (HO^\bullet y h^+). Como se observa en la Figura 3.32 se utilizaron una concentración de 2-PrOH (1 M), en contraste al t-BuOH, el efecto de 2-PrOH sobre la tasa de eliminación de CFX fue más elevada debido a los efectos ya mencionados, reduciendo la interacción entre CFX y los centros fotoactivos en el catalizador.

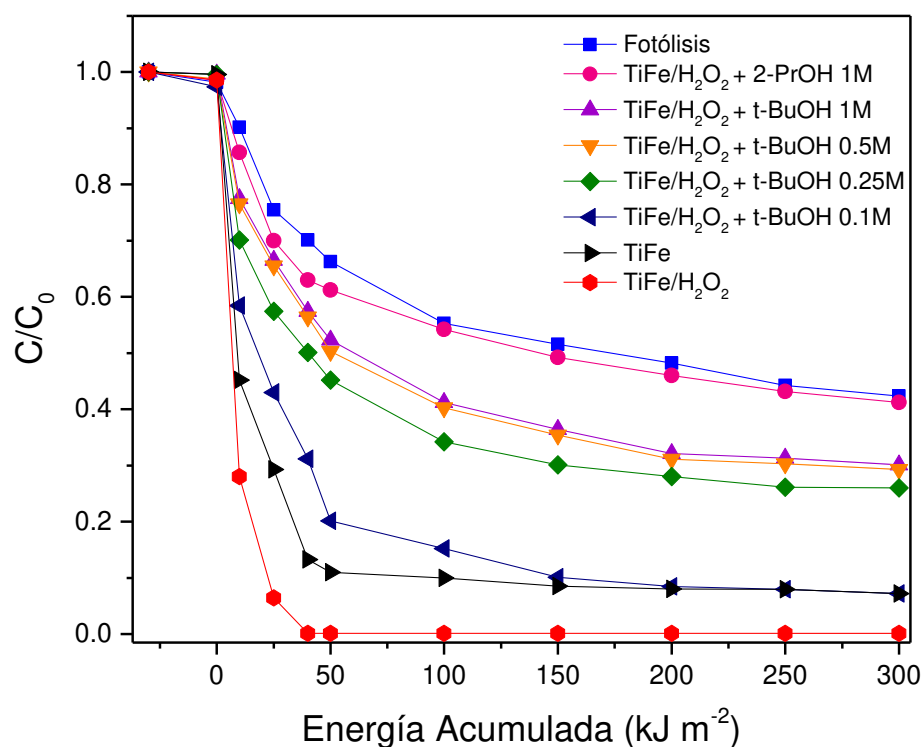


Figura 3.32. Degradación de CFX (20 mg L^{-1}) con diferentes dosis de secuestrantes de especies reactivas.

CONCLUSIONES

Mediante el método sol-gel, fue posible obtener catalizadores nanoparticulados de α -Fe₂O₃-TiO₂ con incorporación de 0.4, 0.7 y 1.0 % de α -Fe₂O₃ en TiO₂. Todos los materiales sólidos sintetizados presentaron la fase cristalina anatasa del TiO₂.

Los catalizadores α -Fe₂O₃-TiO₂ poseen mayor área superficial (hasta 75 m²g⁻¹), valores de E_g menores (2.81-2.92 eV) y tamaños de cristalito ligeramente mayores (12-13 nm) que el TiO₂ sin modificar (54 m²g⁻¹ de área superficial, E_g 3.25 eV, 12.53 nm). Sin embargo, el incremento de α -Fe₂O₃ en los materiales también ocasiona la aglomeración de partículas.

El análisis de XPS de los catalizadores permitió demostrar que el hierro presente en la superficie del TiO₂ se encuentra como Fe₂O₃ en los catalizadores modificados.

Se establecieron las mejores condiciones de operación para la degradación de CFX utilizando el material TiFe 1.0, pH 3 y 5.30 mmol L⁻¹ de H₂O₂. Los factores que presentan efectos significativos en la degradación y mineralización fueron el pH y [H₂O₂].

El catalizador TiFe 1.0 presentó elevada estabilidad frente a la corrosión, ya que se lixivia una mínima cantidad de Fe en solución y demostró tener capacidad de reutilización de al menos 5 ciclos de degradación.

Bajo las mejores condiciones de degradación se identificó mayor cantidad de ácidos de cadena corta, NO₃⁻ y SO₄²⁻ como subproductos finales en la degradación de CFX con Fe₂O₃-TiO₂/UV-Vis/H₂O₂ en comparación con el sistema en ausencia de H₂O₂, lo que denota mayor grado de descomposición de CFX con FFH que FH.

Mediante ensayos con secuestrantes de especies oxidantes añadiendo terbutanol, se demostró que el HO• es la principal especie activa responsable de la degradación de CFX en el sistema Fe₂O₃-TiO₂/UV-Vis/H₂O₂.

La velocidad de degradación del CFX fue mayor empleando el sistema Fe₂O₃-TiO₂/UV-Vis/H₂O₂ que empleando los sistemas Fe₂O₃-TiO₂/UV-Vis, TiO₂/UV-Vis/H₂O₂,

TiO₂/UV-Vis, Fe₂O₃/H₂O₂ y Fe₂O₃. Esto es atribuido al efecto sinérgico que se presenta entre la fotocatalisis heterogénea y el proceso foto-Fenton.

REFERENCIAS

- ¹Sauvé, Sébastien, and Mélanie Desrosiers. "A review of what is an emerging contaminant." *Chemistry Central Journal* 8.1 (2014): 15.
- ²Patiño Menéndez, Yolanda, Eva Díaz Fernández, and Salvador Ordóñez García. "Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento." *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5 (2) (2014).
- ³Luo, Yunlong, *et al.* "A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment." *Science of the total environment* 473 (2014): 619-641.
- ⁴Ebele, Anekwe Jennifer, Mohamed Abou-Elwafa Abdallah, and Stuart Harrad. "Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment." *Emerging Contaminants* 3.1 (2017): 1-16.
- ⁵Tovar, Candelaria Tejada, Edgar Quiñones-Bolaños, and Margaret Peña. "Contaminantes emergentes en aguas: Metabolitos de fármacos. Una revisión." *Revista de la Facultad de Ciencias Básicas* 10.1 (2014): 5.
- ⁶Sanderson, Haley, *et al.* "Antibiotic resistance genes as an emerging environmental contaminant." *Environmental reviews* 24.2 (2016): 205-218.
- ⁷Petri, W. A. "Penicillins, cephalosporins, and other β -lactam antibiotics." *Goodman and Gilman's The Pharmacological Basis of Therapeutics*. 12th Ed. McGraw-Hill, New York. NY (2011): 1477-1504.
- ⁸R. Hill. Cefuroxime for Injection, *United States Pharmacopeia*, (2015): 1–22.
- ⁹Deng, Yang, and Renzun Zhao. "Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment." *Current Pollution Reports* 1.3 (2015): 167-176.
- ¹⁰Kommineni, Sunil, *et al.* "3.0 Advanced oxidation processes." center for groundwater restoration and protection national water research institute (2000).
- ¹¹Deng, Yang, and Renzun Zhao. "Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment." *Current Pollution Reports* 1.3 (2015): 167-176.
- ¹²Khare, Mallika. "Reactivity of hydroxyl radical: mechanistic insight into the reactivity with dissolved organic matter." (2016).
- ¹³Barceló, Damià, and Mira Petrovic, eds. *Emerging contaminants from industrial and municipal waste: removal technologies*. Vol. 5. Springer (2008).

-
- ¹⁴Biń, Andrzej K., and Sylwia Sobera-Madej. "Comparison of the advanced oxidation processes (UV, UV/H₂O₂ and O₃) for the removal of antibiotic substances during wastewater treatment." *Ozone: Science & Engineering* 34.2 (2012): 136-139.
- ¹⁵Domènech, Xavier, Wilson F. Jardim, and Marta I. Litter. "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes." *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea* (2001): 3-26.
- ¹⁶Litter, Marta I. "Tecnologías avanzadas de oxidación: Tecnologías solares." *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*. Provincia de Buenos Aires: Universidad Nacional de San Martín, Editorial Escuela de Posgrado UNSAM (2005): 67-70.
- ¹⁷Babuponnusami, Arjunan, and KaruppanMuthukumar. "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2.1 (2014): 557-572.
- ¹⁸Ebrahiem, Ebrahiem E., Mohammednoor N. Al-Maghrabi, and Ahmed R. Mobarki. "Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology." *Arabian journal of Chemistry* 10 (2017): S1674-S1679.
- ¹⁹Muruganandham, M., *et al.* "Recent developments in homogeneous advanced oxidation processes for water and wastewater treatment." *International Journal of Photoenergy* 2014 (2014).
- ²⁰Machulek Jr, Amilcar, *et al.* "Fundamental mechanistic studies of the photo-Fenton reaction for the degradation of organic pollutants." *Organic pollutants ten years after the stockholm convention-environmental and analytical update*. InTech, (2012).
- ²¹Gil, Antonio, Luis Alejandro Galeano, and Miguel Ángel Vicente, eds. *Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment*. Vol. 67. Springer, (2019).
- ²²Feng, H. E., and L. E. I. Le-Cheng. "Degradation kinetics and mechanisms of phenol in photo-Fenton process." *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A* 5.2 (2004): 198-205.
- ²³Ahmed, Syed Nabeel, and Waseem Haider. "Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review." *Nanotechnology* 29.34 (2018): 342001.
- ²⁴López, Damelis, *et al.* "Fotocatálisis de p-nitrofenol sobre películas de TiO₂ nanoestructurado." *Avances en Ciencias e Ingeniería* 2.4 (2011): 47-58.

-
- ²⁵Khan, Mohammad Mansoob, Syed Farooq Adil, and Abdullah Al-Mayouf. "Metal oxides as photocatalysts." (2015): 462-464.
- ²⁶Kochuveedu, Saji Thomas. "Photocatalytic and photoelectrochemical water splitting on TiO₂ via photosensitization." *Journal of Nanomaterials* (2016).
- ²⁷Yu, C., *et al.* "Some strategies in designing highly efficient photocatalysts for degradation of organic pollutants in water." *Green Technologies for the Environment* 8 (2014): 139-160.
- ²⁸Hassan, Mohamed Elfatih, *et al.* "Heterogeneous photo-Fenton degradation of methyl orange by Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles under visible light." *Journal of Water Process Engineering* 12 (2016): 52-57.
- ²⁹Lan, Huachun, *et al.* "Heterogeneous photo-Fenton degradation of acid red B over Fe₂O₃ supported on activated carbon fiber." *Journal of hazardous materials* 285 (2015): 167-172.
- ³⁰Joo, Jin Chul, *et al.* "Photocatalytic degradation of trichloroethylene in aqueous phase using nano-ZnO/Laponite composites." *Journal of hazardous materials* 263 (2013): 569-574.
- ³¹Wu, Qiangshun, Huijuan Wang, and Chengwu Yi. "Preparation of photo-Fenton heterogeneous catalyst (Fe-TS-1 zeolite) and its application in typical azo dye decoloration." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 356 (2018): 138-149.
- ³²Arimi, Milton M. "Modified natural zeolite as heterogeneous Fenton catalyst in treatment of recalcitrants in industrial effluent." *Progress in Natural Science: Materials International* 27.2 (2017): 275-282.
- ³³Guo, Sheng, Gaoke Zhang, and Jiquan Wang. "Photo-Fenton degradation of rhodamine B using Fe₂O₃-Kaolin as heterogeneous catalyst: Characterization, process optimization and mechanism." *Journal of colloid and interface science* 433 (2014): 1-8.
- ³⁴Yang, Xijia, *et al.* "High efficient photo-Fenton catalyst of α -Fe₂O₃/MoS₂ hierarchical nanoheterostructures: reutilization for supercapacitors." *Scientific reports* 6 (2016): 31591.
- ³⁵Macías-Tamez, R., *et al.* "Comparative study of the photocatalytic degradation of the herbicide 2,4-D using WO₃/TiO₂ and Fe₂O₃/TiO₂ as catalysts." *Water, Air, & Soil Pollution* 228.10 (2017): 379.
- ³⁶Lázaro Magdalena, V., *et al.* "Nanotecnología aplicada a la cerámica." Castellón: Observatorio Tecnológico Cerámico del Instituto de Tecnología Cerámica (2009).

-
- ³⁷Pakseresht, Amir Hossein, ed. Production, Properties, and Applications of High Temperature Coatings. IGI Global, 2018.
- ³⁸De Jong, Krijn P., ed. Synthesis of solid catalysts. John Wiley & Sons, 2009.
- ³⁹LePage, J. L., et al. "Handbook of Heterogeneous Catalysis, vol. 1, WileyA/CH, New York." (1997): 49.
- ⁴⁰Kandimalla, V. B., V. S. Tripathi, and H. Ju. "Biosensors based on immobilization of biomolecules in sol-gel matrices." *Electrochemical Sensors, Biosensors and their Biomedical Applications* (2008): 503-529.
- ⁴¹Bansal, Palak, *et al.* "Investigations on the degradation of an antibiotic Cephalexin using suspended and supported TiO₂: Mineralization and durability studies." *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 94.7 (2016): 1269-1276.
- ⁴²Shooshtari, Nawal Minab, and Mohsen Mehdipour Ghazi. "An investigation of the photocatalytic activity of nano α -Fe₂O₃/ZnO on the photodegradation of cefixime trihydrate." *Chemical Engineering Journal* 315 (2017): 527-536.
- ⁴³Torki, F., and H. Faghihian. "Sunlight-assisted decomposition of cephalexin by novel synthesized NiS-PPY-Fe₃O₄ nanophotocatalyst." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 338 (2017): 49-59.
- ⁴⁴Li, Xiaoming, *et al.* "Photodegradation of amoxicillin by catalyzed Fe³⁺/H₂O₂ process." *Journal of Environmental Sciences* 24.2 (2012): 269-275.
- ⁴⁵Giraldo-Aguirre, Ana L., *et al.* "Removal of β -lactam antibiotics from pharmaceutical wastewaters using photo-Fenton process at near-neutral pH." *Environmental Science and Pollution Research* 25.21 (2018): 20293-20303.
- ⁴⁶Zhang, Ya-ping, *et al.* "Heterogeneous photo-assisted Fenton catalytic removal of tetracycline using Fe-Ce pillared bentonite." *Journal of Central South University* 21.1 (2014): 310-316.
- ⁴⁷Perisic, Daria Juretic, *et al.* "Removal of diclofenac from water by zeolite-assisted advanced oxidation processes." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 321 (2016): 238-247.
- ⁴⁸Bansal, Palak, and Anoop Verma. "Synergistic effect of dual process (photocatalysis and photo-Fenton) for the degradation of Cephalexin using TiO₂ immobilized novel clay beads with waste fly ash/foundry sand." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 342 (2017): 131-142.

-
- ⁴⁹Lima, Maria J., *et al.* "Homogeneous and heterogeneous photo-Fenton degradation of antibiotics using an innovative static mixer photoreactor." *Chemical Engineering Journal* 310 (2017): 342-351.
- ⁵⁰Hassan, Mohamed Elfatih, *et al.* "Heterogeneous photo-Fenton degradation of methyl orange by Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles under visible light." *Journal of Water Process Engineering* 12 (2016): 52-57.
- ⁵¹Zhou, Weiwei, *et al.* "Room temperature synthesis of rod-like FeC₂O₄•2H₂O and its transition to maghemite, magnetite and hematite nanorods through controlled thermal decomposition." *Nanotechnology* 19.6 (2008): 065602.
- ⁵²Artioli, Gilberto. "X-Ray Diffraction, Studies of Inorganic Compounds and Minerals." (2017): 676-683.
- ⁵³Monshi, Ahmad, Mohammad Reza Foroughi, and Mohammad Reza Monshi. "Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD." *World journal of nano science and engineering* 2.3 (2012): 154-160.
- ⁵⁴T. Ida, A. Ceramics, U. Jan, dan S. Just, "Diffraction from small crystallites," in *Crystal Structure Analysis*, Nagoya: Nagoya Institute of Technology (2015).
- ⁵⁵Skoog DA, FK Holler, TA Nieman. (2001). *Principios de Análisis Instrumental*. 5ta Ed. Mc Graw Hill. España, 950.
- ⁵⁶Bumrah, Gurdinder Singh, and Rakesh Mohan Sharma. "Raman spectroscopy–Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse." *Egyptian Journal of Forensic Sciences* 6.3 (2016): 209-215.
- ⁵⁷Stewart, Bell. "Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications." (2004): 1-11.
- ⁵⁸Bergström, Jörgen. "Experimental Characterization Techniques." *Mechanics of Solid Polymers*, William Andrew Publishing, (2015): 19–114.
- ⁵⁹Luo, Zhiping. *A Practical Guide to Transmission Electron Microscopy: Fundamentals*. Momentum Press, (2015): 4-6.
- ⁶⁰Biesinger, Mark Carl. *Advanced Studies of Transition Metal X-ray Photoelectron Spectra*. Diss. University of South Australia (2012).
- ⁶¹Hofmann, Siegfried. *Auger-and X-ray photoelectron spectroscopy in materials science: a user-oriented guide*. Vol. 49. Springer Science & Business Media (2012).
- ⁶²Franks, George V., and Laurence Meagher. "The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 214.1-3 (2003): 99-110.

-
- ⁶³Amaringo Villa, Fredy Alberto, and Angelina HormazaAnaguano. "Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes." *Revista de investigación agraria y ambiental* (2013).
- ⁶⁴Abbas, Nadir, et al. "Sol-gel synthesis of TiO₂-Fe₂O₃ systems: Effects of Fe₂O₃ content and their photocatalytic properties." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 39 (2016): 112-120.
- ⁶⁵Nasirian, Mohsen, Ciro Fernando Bustillo-Lecompte, and Mehrab Mehrvar. "Photocatalytic efficiency of Fe₂O₃/TiO₂ for the degradation of typical dyes in textile industries: effects of calcination temperature and UV-assisted thermal synthesis." *Journal of environmental management* 196 (2017): 487-498.
- ⁶⁶Lassoued, Abdelmajid, *et al.* "Control of the shape and size of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method." *Results in Physics* 7 (2017): 3007-3015.
- ⁶⁷Ijadpanah-Saravy, H., et al. "Synthesis of titanium dioxide nanoparticles for photocatalytic degradation of cyanide in wastewater." *Analytical Letters* 47.10 (2014): 1772-1782.
- ⁶⁸Rao, Bolla G., Deboshree Mukherjee, and Benjaram M. Reddy. "Novel approaches for preparation of nanoparticles." *Nanostructures for novel therapy*. Elsevier, 2017. 1-36.
- ⁶⁹Tański, T., W. Matysiak, and P. Witek. "UV-vis analysis of composite polyacrylonitrile/iron oxide nanoparticles thin fibrous mats." *Appl Eng Lett* 2 (2017): 54-59.
- ⁷⁰Lee, Shu Chin, Hendrik O. Lintang, and Leny Yuliaty. "High photocatalytic activity of Fe₂O₃/TiO₂ nanocomposites prepared by photodeposition for degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid." *Beilstein journal of nanotechnology* 8.1 (2017): 915-926.
- ⁷¹Bharti, Bandna, *et al.* "Formation of oxygen vacancies and Ti³⁺ state in TiO₂ thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment." *Scientific reports* 6 (2016): 32355.
- ⁷²Hernandez, Aracely, Leticia M. Torres-Martinez, and Tessy Lopez. "Synthesis of Ba₃Li₂Ti₈O₂₀ sol-gel at basic conditions." *Materials Letters* 54.1 (2002): 62-69.
- ⁷³Minero, Claudio. "Surface-modified photocatalysts." *Environmental Photochemistry Part III*. Springer, Berlin, Heidelberg (2013): 23-44.
- ⁷⁴D'Antonio, Maria C., et al. "Spectroscopic investigations of iron (II) and iron (III) oxalates." *Journal of the Brazilian Chemical Society* 20.3 (2009): 445-450.

-
- ⁷⁵Martins, Alessandro C., *et al.* "Sol-gel synthesis of new TiO₂/activated carbon photocatalyst and its application for degradation of tetracycline." *Ceramics International* 43.5 (2017): 4411-4418.
- ⁷⁶Palanisamy, B., *et al.* "Sol-gel synthesis of mesoporous mixed Fe₂O₃/TiO₂ photocatalyst: application for degradation of 4-chlorophenol." *Journal of hazardous materials* 252 (2013): 233-242.
- ⁷⁷Grosvenor, A. P., *et al.* "Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds." *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films* 36.12 (2004): 1564-1574.
- ⁷⁸Amaringo Villa, Fredy Alberto, and Angelina Hormaza Anaguano. "Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes." *Revista de investigación agraria y ambiental* (2013).
- ⁷⁹Madrakian, Tayyebbeh, *et al.* "Synthesis of γ -Fe₂O₃/TiO₂ nanocomposite and its application in removal of dyes from water samples by adsorption and degradation processes." *Rsc Advances* 4.85 (2014): 44841-44847.
- ⁸⁰Tyrpekl, V., *et al.* "Magnetically separable photocatalytic composite γ -Fe₂O₃-TiO₂ synthesized by heterogeneous precipitation." *Applied Surface Science* 257.11 (2011): 4844-4848.
- ⁸¹ Kuang, Shuyun, *et al.* "Fabrication, characterization and photoelectrochemical properties of Fe₂O₃ modified TiO₂ nanotube arrays." *Applied Surface Science* 255.16 (2009): 7385-7388.
- ⁸²Especies químicas en equilibrio predominantes de la cefuroxima sódica, consultado el día 20 octubre de 2018, <https://chemicalize.com/>, desarrollado por ChemAxon.
- ⁸³Ribeiro, Alyson R., Bernd Sures, and Torsten C. Schmidt. "Cephalosporin antibiotics in the aquatic environment: A critical review of occurrence, fate, ecotoxicity and removal technologies." *Environmental pollution* 241 (2018): 1153-1166.
- ⁸⁴Wang, Xiao-Huan, and Angela Yu-Chen Lin. "Phototransformation of cephalosporin antibiotics in an aqueous environment results in higher toxicity." *Environmental science & technology* 46.22 (2012): 12417-12426.
- ⁸⁵Daghrir, Rimeh, Patrick Drogui, and Didier Robert. "Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: a review." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52.10 (2013): 3581-3599.
- ⁸⁶Choi, Wonyong, Andreas Termin, and Michael R. Hoffmann. "The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier

-
- recombination dynamics." *The Journal of Physical Chemistry* 98.51 (1994): 13669-13679.
- ⁸⁷Pelayo Torices, Deva. "Procesos de oxidación avanzada: avances recientes y tendencias futuras." (2018).
- ⁸⁸Mirzaei, Amir, *et al.* "Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes—A review." *Chemosphere* 174 (2017): 665-688.
- ⁸⁹Pouran, Shima Rahim, AR Abdul Aziz, and Wan Mohd Ashri Wan Daud. "Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21 (2015): 53-69.
- ⁹⁰Kuan, Chung-Chi, Sin-Yuen Chang, and Sven LM Schroeder. "Fenton-like oxidation of 4-chlorophenol: homogeneous or heterogeneous." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54.33 (2015): 8122-8129.
- ⁹¹Bae, Sungjun, Dongwook Kim, and Woojin Lee. "Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation." *Applied Catalysis B: Environmental* 134 (2013): 93-102.
- ⁹²Granda-Ramírez, Carlos F., Gina M. Hincapié-Mejía, and Stephanía Lopera-Urbe. "Treatment of laboratory wastes by heterogeneous photocatalysis with TiO₂." *TecnoLógicas* 21.42 (2018): 187-197.
- ⁹³NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano—límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización".
- ⁹⁴Candal, R., Sara A. Bilmes, and Miguel A. Blesa. "Semiconductores con actividad fotocatalítica." *Red CYTED VIII-G* (2001).
- ⁹⁵Bielski, Benon HJ, *et al.* "Reactivity of HO₂/O²⁻ radicals in aqueous solution." *Journal of physical and chemical reference data* 14.4 (1985): 1041-1100.
- ⁹⁶Mandal, Suyash. "Reaction Rate Constants of Hydroxyl Radicals with Micropollutants and Their Significance in Advanced Oxidation Processes." *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 21.1 (2018): 20170075.
- ⁹⁷Rodríguez, Eva M., *et al.* "Determination of main species involved in the first steps of TiO₂ photocatalytic degradation of organics with the use of scavengers: the case of ofloxacin." *Applied Catalysis B: Environmental* 178 (2015): 44-53.
- ⁹⁸Valero, Pilar L. *et al.* "Determinación de las especies reactivas del oxígeno (ROS) en procesos Fenton y Foto-Fenton" *Escuela de Ingeniería y Arquitectura Universidad de Zaragoza* (2011).

⁹⁹Kohtani, Shigeru, Akira Kawashima, and Hideto Miyabe. "Reactivity of trapped and accumulated electrons in titanium dioxide photocatalysis." *Catalysts* 7.10 (2017): 303.

⁹⁹Zhou, Weilie, *et al.* "Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM)." *Scanning microscopy for nanotechnology*. Springer, New York, NY (2006): 1-40.

APÉNDICE I

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Espectroscopia Raman

En la espectroscopía Raman una luz monocromática de un láser se centra en una muestra, con la mayor parte de ella pasando sin cambios. Dependiendo de la longitud de onda utilizada para el análisis y el tipo de muestra, parte de la luz puede ser absorbida. Una pequeña porción de la luz se dispersa elásticamente a la misma frecuencia que la luz incidente; este fenómeno se conoce como dispersión de Rayleigh. Otra porción de la luz incidente se dispersa inelásticamente, que se conoce como dispersión de Raman. Al interactuar el haz de luz y las partículas de la muestra, las moléculas ganan energía y la luz dispersa pierde energía, lo que resulta en que el fotón tenga una longitud de onda más larga que el fotón incidente para producir una banda de Stokes. Si el fotón disperso gana energía, resultando en una longitud de onda más corta, se observa una banda anti-Stokes. Estos desplazamientos de longitud de onda y los cambios energéticos asociados están directamente relacionados con los modos vibratorios de la muestra, y se compilan en un espectro único utilizado para identificar las muestras¹⁰⁰.

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)/ Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)

Cuando un haz de electrones alcanza la superficie de la muestra analizada, interactúa con los átomos en esa muestra. Como resultado, algunos electrones son expulsados de la muestra (electrones retrodispersados), otros golpean a los átomos y desplazan a los electrones que, a su vez, salen de la muestra (electrones secundarios); alternativamente, los rayos X y la luz o el calor (en la muestra) pueden ser el resultado de estas interacciones.

Los electrones retrodispersados son el resultado de colisiones elásticas de electrones con átomos, lo que resulta en un cambio en la trayectoria de los electrones. Los átomos más grandes son dispersores de electrones mucho más fuertes y por lo tanto producen una señal mayor. El número de electrones retrodispersados que llegan al detector es proporcional al número atómico de cada elemento. Esta dependencia de la cantidad de electrones retrodispersados con en el número atómico nos ayuda a diferenciar entre diferentes fases,

proporcionando imágenes que proporcionan información sobre la composición de la muestra. En contraste, los electrones secundarios se originan en la superficie o en las regiones cercanas a la superficie de la muestra son el resultado de interacciones inelásticas entre el haz de electrones primario y la muestra y tienen menor energía que los electrones retrodispersados. Los electrones secundarios son muy útiles para la inspección de la topografía de la superficie de la muestra¹⁰¹.

APÉNDICE II

CURVAS DE CALIBRACIÓN

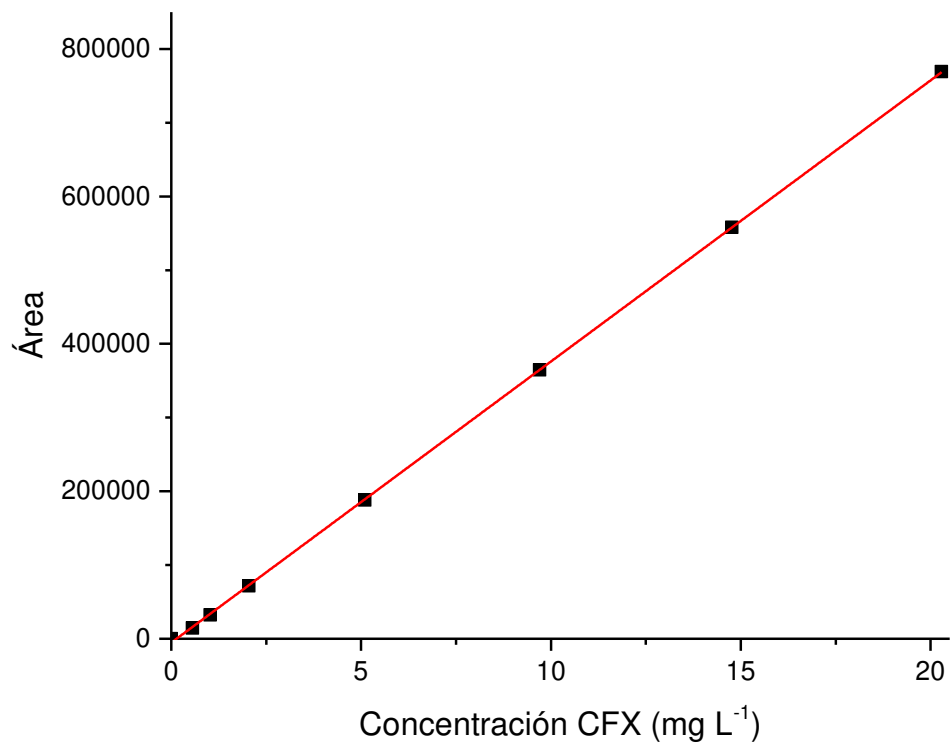


Figura A.1. Curva de Calibración de cefuroxima medido mediante cromatografía de líquidos en fase reversa (0.5 a 20 mg L⁻¹).

Tabla A.1. Parámetros analíticos de la curva de calibración de cefuroxima.

PARÁMETROS ANALÍTICOS	
Ecuación de la recta	$y = 38140.62x - 5277.68$
R	0.9997
r ²	0.9994
LOD	0.0430 mg/L
LOQ	0.129mg/L

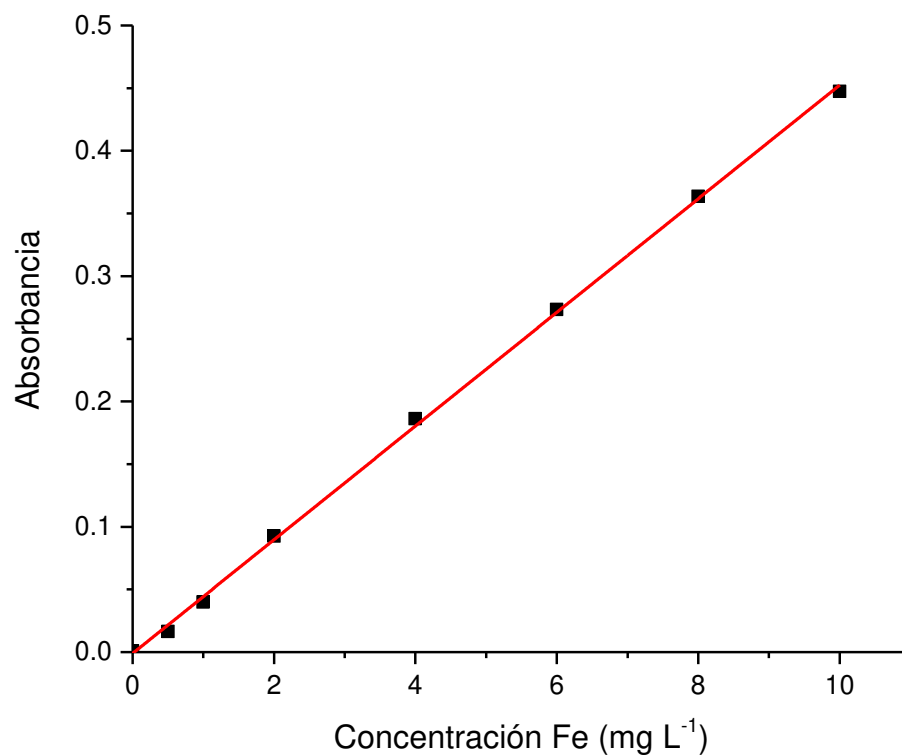


Figura A.2. Curva de calibración de Fe total medido mediante EAA (0.5 a 10 mg L⁻¹)

Tabla A.2. Parámetros analíticos de la curva de calibración de Fe.

PARÁMETROS ANALÍTICOS	
Ecuación de la recta	$y = 0.04535x - 0.00101$
r	0.9996
r ²	0.9993
LOD	0.012 mg/L
LOQ	0.44 mg/L

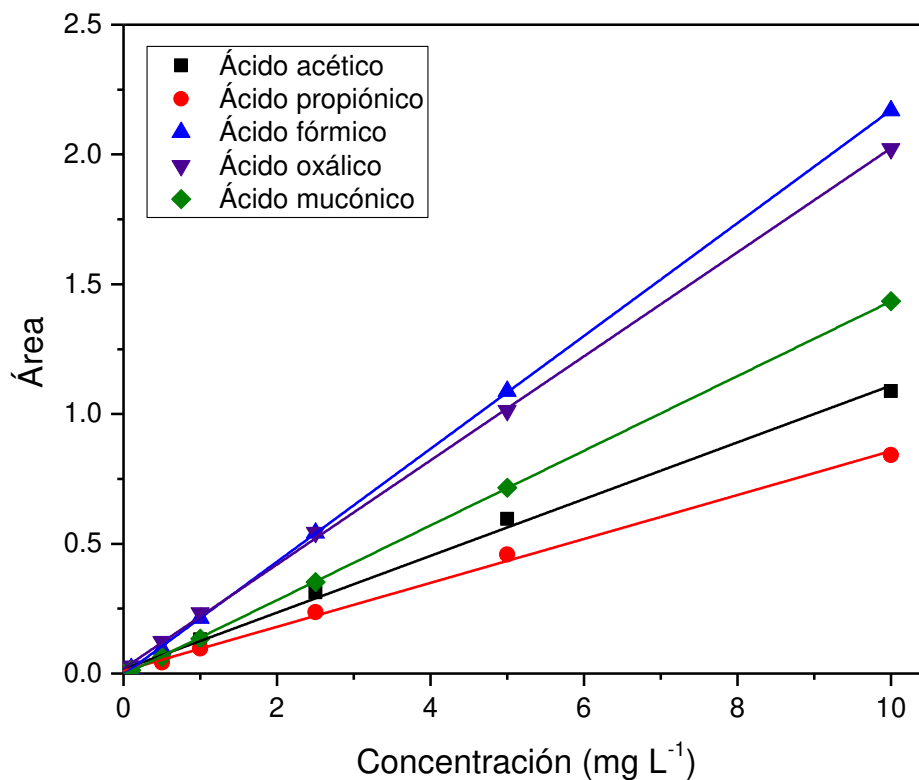


Figura A.3. Curvas de calibración de ácidos carboxílicos analizado mediante CII (0.1 a 10 mg L⁻¹).

Tabla A.3. Parámetros analíticos de las curvas de calibración de ácidos carboxílicos.

PARÁMETROS ANALÍTICOS					
	Ácido acético	Ácido propiónico	Ácido fórmico	Ácido oxálico	Ácido mucónico
Ecuación de la recta	$y = 0.1093x + 0.0162$	$y = 0.0846x + 0.0109$	$y = 0.2175x - 0.0039$	$y = 0.2006x + 0.0192$	$y = 0.1439x - 0.005$
r	0.9996	0.9998	0.9999	0.9998	0.9999
r ²	0.9993	0.9997	0.9998	0.9996	0.9998
LOD	0.0264 mg L ⁻¹	0.0347 mg L ⁻¹	0.0296 mg L ⁻¹	0.0425 mg L ⁻¹	0.0378 mg L ⁻¹
LOQ	0.0894 mg L ⁻¹	0.0867 mg L ⁻¹	0.074 mg L ⁻¹	0.0908 mg L ⁻¹	0.0912 mg L ⁻¹

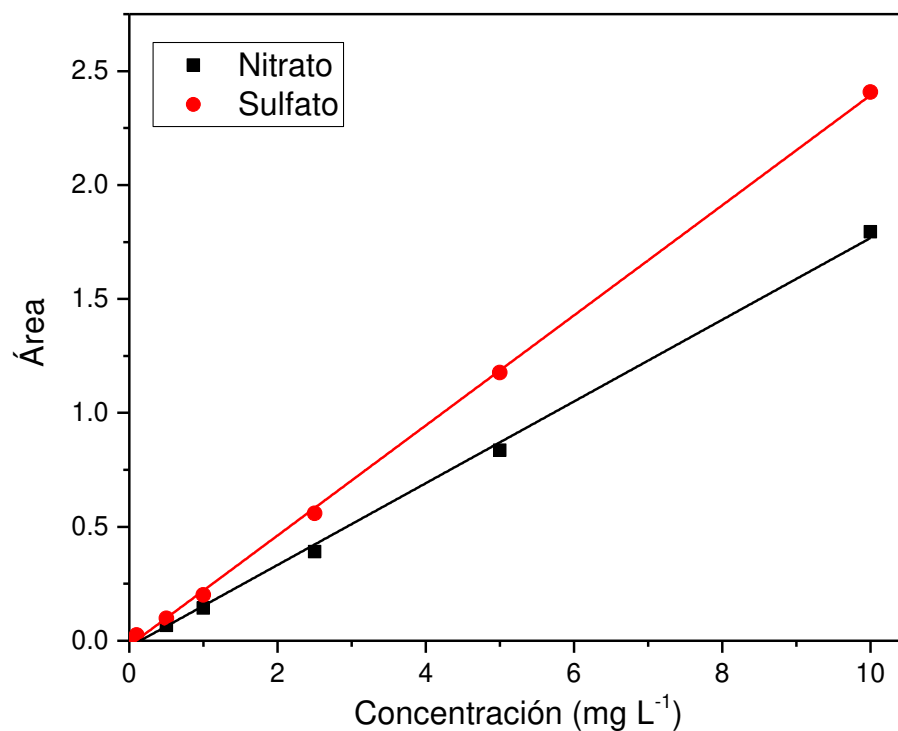


Figura A.4. Curvas de calibración de aniones analizado mediante CII (0.1 a 10 mg L⁻¹)

Tabla A.4. Parámetros analíticos de las curvas de calibración de aniones.

PARÁMETROS ANALÍTICOS		
	Nitrato	Sulfato
Ecuación de la recta	$y = 0.1794x - 0.0261$	$y = 0.2416x - 0.0212$
r	0.9994	0.9997
r ²	0.9990	0.9995
LOD	0.045 mgL ⁻¹	0.0352 mgL ⁻¹
LOQ	0.082 mgL ⁻¹	0.0768 mgL ⁻¹

APÉNDICE III

EFFECTO DEL MÉTODO DE SÍNTESIS DE α -Fe₂O₃/TiO₂

Para determinar el efecto de los precursores durante la síntesis, se comparó la actividad fotocatalítica de TiFe 1.0 preparado en este proyecto donde el precursor de hierro fue Fe_2O_3 con el catalizador sintetizado vía sol-gel utilizando acetilacetonato de hierro (III) (AcFe) como precursor de hierro (TiFe 0.5-AcFe) de acuerdo con el método establecido por Macías *et al.*³⁴. Esta prueba se llevó a cabo bajo las mejores condiciones de degradación (pH 3 y 5.3 mmol H_2O_2) para la degradación de 20 mg L^{-1} del contaminante. Como se puede observar en la Figura 3.22, la actividad fotocatalítica de ambos materiales fue comparable en la degradación del antibiótico. Sin embargo, la eliminación del COT fue notablemente mayor empleando el TiFe 1.0 (72.0 %) después de 300 kJ m^{-2} de energía acumulada en comparación con TiFe-AcFe 0.5 (31.7 %).

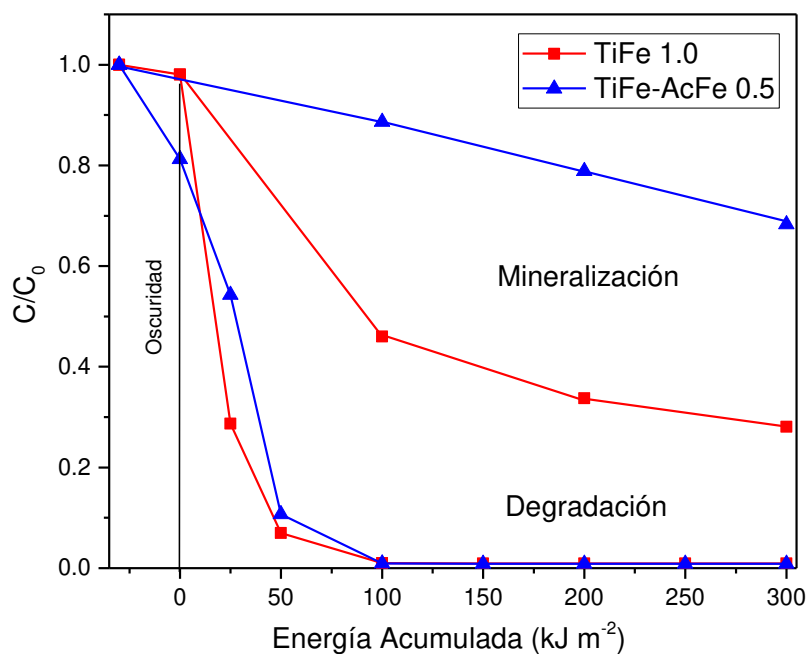


Figura A.5. Gráfica de degradación mineralización mediante fotocatalisis empleando TiFe-AcFe 0.5 y TiFe 1.0.

Macías *et al.*³⁴ reportan un mecanismo similar al proceso FFH en el cual la incorporación del Fe_2O_3 hace que los electrones excitados en la banda de conducción (BC) del TiO_2 sean inyectados a la BC del Fe_2O_3 por la diferencia en la energía de potencial, causando una reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} mientras que los fotohuecos del TiO_2

son promovidos también al Fe₂O₃, evitando así la recombinación. Dado que el Fe₂O₃ tiene una E_g más reducida (2.2 eV), puede ser excitado con luz visible, produciendo aún más electrones y fotohuecos. Los electrones participan en la reducción de oxígeno presente en el medio, mientras que los fotohuecos generan HO•, que se encargan de eliminar los contaminantes orgánicos. Sin embargo, en comparación con el proceso FFH propuesto en el presente trabajo, con la adición del peróxido en el medio se promueve que el Fe²⁺ pueda reaccionar fácilmente con H₂O₂ a través de un proceso Fenton para generar aún más cantidad de HO• y promover la regeneración del Fe³⁺.

Las diferencias observadas en la actividad de los catalizadores dependen de diferentes factores como los precursores de hierro utilizados en el método de síntesis, lo cual afecta la disponibilidad del hierro en el catalizador para reaccionar con H₂O₂. Otros aspectos que destacar son las características morfológicas y texturales de los catalizadores (Tabla 2.15). Mientras que en el material TiFe-AcFe 0.5 tiene una E_g de 3.09 eV, TiFe 1.0 presenta una E_g de 2.81 eV debido a una mayor incorporación de Fe, lo cual extiende en mayor medida su respuesta hacia la región del visible, lo que puede influir de manera positiva en la actividad fotocatalítica del catalizador.

Tabla A.5. Valores de E_g, área superficial y tamaño de cristalito de los catalizadores.

Material	TiFe-AcFe 0.5	TiFe 1.0
E _g (eV)	3.09	2.81
Área superficial (m ² g ⁻¹)	81.92	58.89
Tamaño de cristalito (nm)	19.0	13.2
Longitud de onda de activación (nm)	401	441