



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

Secretaría de Investigación y Posgrado

Centro Mexicano para la Producción más Limpia  
(CMP+L)

**Destrucción de Compuestos Orgánicos Recalcitrantes  
en Agua Tratada Mediante Foelectrocatalisis  
Acoplada a Ozonización**

Para obtener el grado de:

***MAESTRO EN INGENIERÍA EN PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA***

Presenta:

***Ing. Daniela Palomares Reyna***

Directores:

**Dra. Sandra Soledad Morales  
García**

**Dr. Jorge Gabriel Vázquez  
Arenas**

Jorge Vázquez A.





**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

SIP-14  
REP 2017

*ACTA DE REVISIÓN DE TESIS*

En la Ciudad de  siendo las  horas del día  del mes de  del  se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Posgrado de:  para examinar la tesis titulada:

de la alumna:

Apellido Paterno:	Palomares	Apellido Materno:	Reyna	Nombre (s):	Daniela
-------------------	-----------	-------------------	-------	-------------	---------

Número de registro:

Aspirante del Programa Académico de Posgrado:

Una vez que se realizó un análisis de similitud de texto, utilizando el software antiplagio, se encontró que el trabajo de tesis tiene 3 % de similitud. **Se adjunta reporte de software utilizado.**

Después que esta Comisión revisó exhaustivamente el contenido, estructura, intención y ubicación de los textos de la tesis identificados como coincidentes con otros documentos, concluyó que en el presente trabajo SI  NO  **SE CONSTITUYE UN POSIBLE PLAGIO.**

**JUSTIFICACIÓN DE LA CONCLUSIÓN:** *(Por ejemplo, el % de similitud se localiza en metodologías adecuadamente referidas a fuente original)*  
Se utilizó el software Turnitin para evaluar similitud, filtrando coincidencias menores a 14 palabras, bibliografía y citas textuales, así como conceptos comunes como nombres propios, de instituciones, métodos, etc. Algunos conceptos generales fueron referidos a la fuente bibliográfica original.

**\*\*Es responsabilidad del alumno como autor de la tesis la verificación antiplagio, y del Director o Directores de tesis el análisis del 3% de similitud para establecer el riesgo o la existencia de un posible plagio.**

Finalmente, y posterior a la lectura, revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron APROBAR  SUSPENDER  NO APROBAR  la tesis por UNANIMIDAD  o MAYORÍA  en virtud de los motivos siguientes:

La tesis evaluada cumple con los requisitos establecidos en los artículos 33 y 34 del Reglamento de Estudios de Posgrado del IPN; y representa una investigación original.

**COMISIÓN REVISORA DE TESIS**

\_\_\_\_\_  
Directora de Tesis  
Dra. Sandra Soledad Morales García

\_\_\_\_\_  
Dra. Violeta Yasmin Mena Cervantes

\_\_\_\_\_  
Dr. Arturo Manzo Robledo

\_\_\_\_\_  
Director de Tesis  
Dr. Jorge Gabriel Vázquez Arenas

\_\_\_\_\_  
Dr. Isaac Chairez Oria

\_\_\_\_\_  
Dra. Martha Cecilia Galaz Larios  
**PRESIDENTA DEL COLEGIO DE PROFESORES**





**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de **México** el día **03** del mes de **enero** del año 2022, el (la) que suscribe: **Daniela Palomares Reyna** alumno (a) del Programa de **Maestría en Ingeniería en Producción más Limpia** con número de registro **A200533**, adscrito al **Centro Mexicano para la Producción más Limpia**, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de los Dres. **Sandra Soledad Morales García y Jorge Gabriel Vázquez Arenas** y cede los derechos del trabajo intitulado **“Destrucción de Compuestos Orgánicos Recalcitrantes en Agua Tratada Mediante Foelectrocatalisis Acoplada a Ozonización”** al Instituto Politécnico Nacional para su difusión , con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección **dpalomaresr2000@alumno.ipn.mx y daniela.palomares.r@gmail.com**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Daniela Palomares Reyna

---

**Agradecimientos:**

A manera de alusión, quisiera compartirles a todas las personas que han estado conmigo desde antes de nacer y hasta ahora, algunas palabras de los héroes con los que crecí y que me han motivado desde un mundo imaginario lleno de ilusiones, espero que les de soporte tanto como me lo ha dado a mí.

“¿Qué significa eso de genio? Que yo no nací con un talento natural o un gran don como otros, pero me esfuerzo y jamás me rindo, ese es mi don ese es mi camino.”

“Es cierto que eres diferente a los demás, no tienes ningún don especial, pero asimismo tienes un don que otros no tienen, no tan llamativo, pero tal vez más importante. Lo único que digo es que tienes el don de la perseverancia y eso te hace un genio también.”

“-Solía creer que, si trabajaba más duro, dos o tres veces más duro, me volvería lo suficientemente fuerte, pero ahora no estoy seguro, no sé si alguna vez podré trabajar lo bastante duro como para tener un talento. Sigo creyendo que mi esfuerzo dará frutos, pero siempre es lo mismo, mis piernas tiemblan, no sé si pueda hacerlo y algunas veces parece que nada tiene sentido, creo que siempre seré un perdedor, no sé qué hacer... -Tienes razón todo el esfuerzo es inútil si no crees en ti mismo... Yo también creí que era un perdedor, pero logré ser alguien con un gran esfuerzo. Dijiste que quieres demostrarle al mundo que puedes ser alguien esplendido, aunque no tengas los dones que otros sí tienen, es tu mundo tu camino, bueno, creo que es un buen objetivo, el mejor que nunca he escuchado. No dejes que nada te desvíe del camino que te has fijado, se todo lo que quieras ser.”

“Es sencillo sentir esperanza en un día hermoso como este, pero también habrá días oscuros en el futuro, habrá días que se sientan solos y es cuando más esperanza necesitarán, no importa si creen que no existe o si se sienten perdidos, deben prometerme que van a aferrarse a la esperanza, manténganla viva, debemos superar el sufrimiento. Mi deseo para todos es que se vuelvan la esperanza, todos lo necesitan y aunque fracasemos que mejor forma hay para vivir, mientras vemos aquí a aquellos que nos ayudaron a llegar a lo que somos. Se que esto parece una despedida, pero llevaremos un fragmento de nosotros a cada cosa que hagamos después, para no olvidar quienes somos y quienes debemos ser.”

“Escúchame, no es pecado pelear por la justicia, al contrario, es una buena obra, recuerda que hay personas que jamás entenderán con las palabras. Protege a los seres vivos y a las plantas de este mundo que tanto amé, te lo encargo.”

“Papá, pase lo que pase quiero que sepas que tu hijo fue uno de ellos, uno de los mejores que hay. Crea tu propio futuro, crea tu propio pasado, es aquí justo ahora.”

“Quisiera decirles que tenía un discurso muy largo y, de alguna forma, un poco egocéntrico, pero me gustaría hacerlo de lado. Porque este honor no solo me pertenece. Yo no estaría aquí si no fuera por personas muy importantes en mi vida, comenzando con mi madre mi abue, mi novio, mi hermana, mis tíos y mi otra familia. Estoy muy feliz de que estén conmigo. Yo tenía el concepto equivocado de que todos mis logros eran solamente míos, nada más alejado de la verdad. Yo he sido alentada, apoyada, inspirada y tolerada no solo por mi novio y mi familia, sino por los mejores amigos y maestros que uno podría tener.

Amor mío, madre, abuelita, hermana, amigos y profesores, les pido disculpas no he sido la hija cariñosa y la alumna resiliente que merecen, pero quiero que sepan que a mi manera los quiero a todos...

...Y te amo a ti, recuerda que el mundo será tu caja de arena, Ernesto.”

## Resumen

En este trabajo se llevó a cabo la degradación de diferentes compuestos orgánicos recalcitrantes mediante un proceso fotoelectrocatalítico acoplado a ozonización (PECO), para lo cual se sintetizaron diferentes electrodos base  $\text{TiO}_2$  dopados con nitrógeno y carbono (CN-TiNRS) a 50, 70 y 90 V (50V-CN-TiNRS, 70V-CN-TiNRS y 90V-CN-TiNRS, respectivamente) y con Nitrógeno, Carbono y Fósforo (CNP-TiNST) a 70V, mediante anodizado electroquímico en etilenglicol, etilendiamina y ácido fosfórico como precursores de dichos elementos. La espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) y los gráficos de Tauc, confirman que los electrodos absorben energía en el rango de luz visible, principalmente el electrodo de CNP-TiNST, por lo que una lámpara de Xe de 360 nm fue utilizada para la degradación de los compuestos. Además, en el acople de PECO se alimentó ozono ( $\text{O}_3$ ) de forma pulsada en concentraciones bajas ( $13.7 \text{ mg min}^{-1}$  durante 105 segundos cada 10 minutos), con la finalidad de optimizar los consumos energéticos. Los contaminantes modelo elegidos para evaluar el desempeño del acople fueron fármacos debido a que poseen características recalcitrantes frente a los procesos de degradación fisicoquímicos y biológicos convencionales, por lo que se han encontrado en trazas en los efluentes de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR). Estos contaminantes fueron ciprofloxacina (CIP) y Cefadroxilo (CFX) disueltos en agua destilada de forma individual (degradados usando el electrodo de 70V-CN-TiNRS y ozono) y una muestra de agua residual sintética (SWW) conformada por una mezcla de CIP, CFX, Sulfametoxazol (SMX) y materia orgánica biodegradable como urea y peptona de carne (degradada utilizando el electrodo de CNP-TiNST y ozono), involucrando la evaluación de los siguientes métodos de oxidación: fotólisis (PH), fotocátalisis (PC), fotoelectrocátalisis (PEC), ozonización fotocatalítica (PCO) y ozonización fotoelectrocatalítica (PECO). La remoción de contaminantes fue monitoreada mediante espectroscopía UV-Vis (UV-Vis), Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) y Carbono Orgánico Total (TOC). Finalmente, se realizó una prueba de toxicidad para la muestra de SWW tras haber sido tratada por los procesos de PH, PEC,  $\text{O}_3$  y PECO, mediante la germinación de semillas de lechuga sativa. Todas las técnicas de cuantificación revelaron que la mayor eliminación de contaminantes ocurre con PECO, disminuyendo el TOC entre el 60 y 90% para los contaminantes individuales, después de 90 min de tratamiento y disminuyendo en casi 40% para la muestra de SWW. Para evaluar la presencia de radicales oxidantes producidos por el acople de PECO, se realizó una técnica de atrapamiento de radicales por adición de alcohol isopropílico, EDTA-2Na y ácido ascórbico durante los procesos de degradación de PEC, PO y PECO, destacando que los radicales superóxidos ( $\text{O}_2^{\bullet}$ ), huecos ( $\text{h}^+$ ) y radicales hidroxilos ( $\text{OH}^{\bullet}$ ) son los responsables del abatimiento de los contaminantes por medio de PECO. Estos hallazgos confirman que la sinergia que existe entre las técnicas de oxidación de PEC y  $\text{O}_3$ , podría ser una forma viable de resolver los problemas asociados con los compuestos recalcitrantes contenidos en las aguas residuales.

## Abstract

In this work, the degradation of different recalcitrant organic compounds was carried out by means of a photoelectrocatalytic process coupled to ozonation (PECO), for which different TiO<sub>2</sub> base electrodes doped with nitrogen and carbon (CN-TiNRS) at 50, 70 and 90 V (50V-CN-TiNRS, 70V-CN-TiNRS and 90V-CN-TiNRS, respectively) and with Nitrogen, Carbon and Phosphorus (CNP-TiNST) at 70V, by electrochemical anodization in ethylene glycol, ethylenediamine and phosphoric acid as precursors of these elements. Diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and Tauc plots confirm that the electrodes absorb energy in the visible light range, mainly the CNP-TiNST electrode, so a 360 nm Xe lamp was used for the degradation of the compounds. In addition, pulsed ozone (O<sub>3</sub>) was fed to the PECO coupling at low concentrations (13.7 mg min<sup>-1</sup> for 105 seconds every 10 minutes), in order to optimize energy consumption. The model pollutants chosen to evaluate the coupling performance were pharmaceuticals because they have recalcitrant characteristics against conventional physicochemical and biological degradation processes and have been found in traces in wastewater treatment plant (WWTP) effluents. These contaminants were ciprofloxacin (CIP) and Cefadroxil (CFX) dissolved in distilled water individually (degraded using the 70V-CN-TiNRS electrode and ozone) and a synthetic wastewater (SWW) sample consisting of a mixture of CIP, CFX, Sulfamethoxazole (SMX) and biodegradable organic matter such as urea and meat peptone (degraded using the CNP-TiNST electrode and ozone), involving the evaluation of the following oxidation methods: photocatalysis (PC), photoelectrocatalysis (PEC), photocatalytic ozonation (PCO) and photoelectrocatalytic ozonation (PECO). Contaminant removal was monitored by UV-Vis spectroscopy (UV-Vis), High Performance Liquid Chromatography (HPLC) and Total Organic Carbon (TOC). Finally, a toxicity test was performed for the SWW sample after being treated by PH, PEC, O<sub>3</sub> and PECO processes, by germination of lettuce sativa seeds. All quantification techniques revealed that the highest contaminant removal occurs with PECO, decreasing TOC between 60 and 90% for individual contaminants after 90 min of treatment and decreasing by almost 40% for the SWW sample. To evaluate the presence of oxidative radicals produced by PECO coupling, a radical trapping technique was performed by addition of isopropyl alcohol, EDTA-2Na and ascorbic acid during the degradation processes of PEC, PO and PECO, highlighting that superoxide radicals (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>), hollow (h<sup>+</sup>) and hydroxyl radicals (OH<sup>•</sup>) are responsible for the abatement of contaminants by PECO. These findings confirm that the synergy between PEC and O<sub>3</sub> oxidation techniques could be a viable way to solve the problems associated with recalcitrant compounds contained in wastewater.

---

## *Contenido*

1	Antecedentes y estado del arte .....	19
1.1	Planteamiento del Problema.....	20
1.2	Justificación.....	21
1.3	Hipótesis de Investigación .....	21
1.4	Objetivo General .....	21
1.4.1	Objetivos Específicos .....	21
1.5	Generalidades .....	23
1.6	Contaminantes Emergentes .....	23
1.7	Deterioro de la calidad del agua .....	24
1.7.1	Problemática del agua en México y el Mundo .....	25
1.8	El agua residual como recurso: Una alternativa para su aprovechamiento .....	26
1.9	Compuestos orgánicos Recalcitrantes .....	27
1.10	TRATAMIENTO DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS RECALCITRANTES EN LAS AGUAS RESIDUALES.....	29
1.10.1	Tratamientos Físicos: .....	29
1.10.2	Tratamientos Químicos: .....	30
1.10.3	Tratamientos biológicos: .....	30
1.11	Procesos de Oxidación y de Oxidación Avanzada (POA´s) .....	31
1.11.1	Tipos de Procesos de Oxidación Avanzada.....	33
1.11.2	Fotólisis .....	35
1.11.3	Fotocatálisis Homogénea y Heterogénea .....	35
1.11.4	Fotocatálisis Heterogénea .....	36
1.11.5	Procesos Fotoelectrocatalíticos de Oxidación Avanzada.....	38
1.11.6	Síntesis de Nanoestructuras Oxidadas de TiO <sub>2</sub> como Fotocatalizador.....	38
1.12	Caracterización Electroquímica de los Semiconductores sintetizados.....	40
1.12.1	Cronoamperometría (CA) .....	41
1.12.2	Voltamperometría de Barrido Lineal (VL) .....	41
1.12.3	Cálculo del Band-Gap a partir de la absorbancia del semiconductor.....	41
1.12.4	Reacciones con atrapadores de radicales.....	43
1.13	Ozonización como proceso químico de oxidación.....	43
1.13.1	Reacciones Directas .....	44

---

1.13.2	Reacciones Indirectas.....	44
1.14	POA's Acoplados al Ozono .....	46
1.14.1	Ozonización Fotocatalítica Heterogénea (PCO) .....	47
1.14.2	Fotoelectrocatalisis acoplada a ozonización.....	47
1.15	Normativa Asociada en México.....	52
2	Materiales y Métodos.....	55
2.1	Obtención de los electrodos de TiO <sub>2</sub> dopados con nitrógeno y Carbono (CN-TiNRS) y Carbono, Nitrógeno y Fósforo (CNP-TiNST) mediante anodizado .....	58
2.2	Síntesis de un electrodo de RuO <sub>2</sub> /IrO <sub>2</sub> /Ti como cátodo .....	60
2.3	Caracterización morfológica de los electrodos de CN-TiNRS y CNP-TiNST mediante SEM, DRS y DRX.....	61
2.4	Caracterización Electroquímica de los electrodos de CN-TiNRS y CNP-TiNST.....	62
2.5	Pruebas de Estabilidad en el Fotoánodo de 70V-CN-TiNRS.....	63
2.6	Reacción con y sin atrapadores de radicales y los sistemas de degradación.....	64
2.7	Degradación de los Contaminantes .....	65
2.7.1	Fabricación de las muestras de agua contaminada por contaminantes recalcitrantes individuales y en mezcla sintética.....	65
2.7.2	Fabricación de la Solución de contaminantes individuales: CIP y CFX.....	65
2.7.3	Fabricación de la Solución de Agua Residual Sintética (SWW).....	65
2.8	Montaje del reactor fotoelectrocatalítico acoplado a ozono.....	66
2.8.1	Prueba de toxicidad por germinación de Lechuga Sativa en la muestra de SWW.....	69
3	Análisis de Resultados .....	71
3.1	Caracterizaciones morfológicas, estructurales, atómicas y ópticas de los electrodos .....	72
3.1.1	Análisis de los electrodos sintetizados a 50 V (50V-CN-TiNRS), 70 V (70V-CN-TiNRS) y 90 V (90V-CN-TiNRS).....	72
3.1.1	Análisis del electrodo codopado con Carbono, Nitrógeno y Fósforo a 70 V (CNP-TiNST) .....	78
3.2	Caracterización Electroquímica de los electrodos de (50V, 70V y 90V) CN-TiNSR y CNP-TiNST .....	83
3.2.1	Evaluación de la Fotocorriente generada por los catalizadores (CA) .....	83
3.2.2	Voltamperometría de Barrido Lineal (VL) .....	86
3.3	Prueba de Estabilidad del Fotoánodo de 70V-CN-TiNRS .....	88
3.4	Reacción con y sin atrapadores de radicales y los diferentes sistemas de degradación .....	89
3.5	Estudio de los procesos oxidativos de PH, PC, PEC, PO, PCO, O <sub>3</sub> y PECO para las muestras de agua con fármacos individuales. ....	92
3.5.1	Remoción de CIP .....	92

3.5.2	Remoción en CFX.....	98
3.5.3	Matriz de agua residual sintética (MSW).....	103
3.6	Futuros Proyectos.....	111
3.7	Conclusiones: .....	112
4	Bibliografía .....	114
5	Apéndice A Publicaciones en Revistas Científicas.....	120

## Índice de Figuras

<i>Figura 1-1</i> Árbol de causas-efectos del problema .....	20
<i>Figura 1-2</i> Indicador de estrés de desarrollo de aguas subterráneas renovables a nivel de país, año 2015. (Martínez Austria et al., 2019).....	26
<i>Figura 1-3</i> Ejemplos de compuestos xenobióticos recalcitrantes. (a) DDT (1,1,1-tricloro-2,2-di (clorofenil) etano) un insecticida; b) PCB (policlorobifenilo) utilizado en transformadores eléctricos; (c) Tartrazina, un colorante azoico utilizado como colorante alimentario; (d) Alquilbencenosulfonato lineal, un tensioactivo (Knapp & Bromley-Challoner, 2003).....	28
<b>Figura 1-4</b> Esquema del proceso fotocatalítico en una partícula de semiconductor (Izquierdo, 2016).....	37
<i>Figura 1-5</i> Método de determinación de la energía de la banda prohibida (Makula et al., 2018).....	42
<i>Figura 1-6</i> POA´s híbridos usualmente utilizados en conjunto con el O <sub>3</sub> (Hernández-Medina et al., 2019).....	46
<i>Figura 1-7</i> Propuesta de una ruta de reacción en la ozonización catalítica con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Malik et al., 2020b).....	47
<i>Figura 2-1</i> Diagrama de Flujo experimental.....	58
<i>Figura 2-2</i> Celda electroquímica empleada para el anodizado de las placas de Ti. ....	59
<i>Figura 2-3</i> Diagrama de flujo de la síntesis de los electrodos de 50V-CN-TiNRS, 70V-CN-TiNRS y 90V-CN-TiNRS (Sistema 1) y 50V-CN-TiNRS (Sistema 1 modificado y sistema 2). ....	60
<i>Figura 2-4</i> Síntesis del cátodo de RuO <sub>2</sub> /IrO <sub>2</sub> /Ti por método modificado de Pechinni .....	61
<i>Figura 2-5</i> Celda para caracterización electroquímica de los electrodos sintetizados .....	63
<i>Figura 2-6</i> Esquema del reactor fotoelectrocatalítico empleado .....	67
<i>Figura 2-7</i> Reactor Fotoelectrocatalítico para degradación de contaminantes. ....	68
<i>Figura 2-8</i> Ozonizador (O <sub>3</sub> Sterilizer).....	69
<i>Figura 2-9</i> Estructura de la planta de Lechuga Sativa después de haber Germinado.....	70

<i>Figura 3-1 Coloración superficial de los electrodos de TiO<sub>2</sub> dopados con C y N al finalizar su síntesis por anodizado; de izquierda a derecha, anodizados a 50V, 70 V y 90V</i> .....	72
<i>Figura 3-2 Patrones de difracción de rayos X (en configuración de Bragg-Brentano) recolectados de los electrodos de CN-TiNRS formados a diferentes potenciales de anodización de 50, 70 y 90V. Las etiquetas Δ: Ti metálico, ◆: TiO<sub>2</sub> fase anatasa y □: TiO<sub>2</sub> fase rutilo:</i> .....	73
<i>Figura 3-3 Micrografías obtenidas de la Microscopía Electrónica de Barrido para las muestras de CN-TiNRS dopadas con Carbono y Nitrógeno formadas a diferentes potenciales de anodización: 50, 70 y 90V.</i> .....	74
<i>Figura 3-4 Ajuste de los espectros XPS para las muestras CN-TiNRS en la región Ti2p a (a) 50 V, c) 70 V y e) 90 V; y los espectros XPS para la región N1s a (b) 50V, d) 70V y f) 90V</i> .....	76
<i>Figura 3-5 a) DRS de los electrodos y b) gráfico de Tauc de las muestras de CN-TiNRS dopadas con carbono y nitrógeno sintetizadas a diferentes potenciales de anodización: 50 V, 70 V y 90 V.</i> .....	78
<i>Figura 3-6 Coloración superficial del electrodo de TiO<sub>2</sub> dopado con C, N y P (izquierda) y del electrodo de TiO<sub>2</sub> sin haber sido dopado (derecha) al finalizar su síntesis por anodizado</i> .....	79
<i>Figura 3-7 Patrones de difracción de rayos X (en configuración de Bragg-Brentano) recolectados del electrodo de CNP-TiNST formado a 70V. Las etiquetas Δ: Ti metálico, ◆: TiO<sub>2</sub> fase anatasa y □: TiO<sub>2</sub> fase rutilo:</i> .....	79
<i>Figura 3-8 Micrografías obtenidas de la Microscopía Electrónica de Barrido de la muestra de CNP-TiNST dopada con Carbono, Nitrógeno y Fósforo, formada a 70V.</i> .....	80
<i>Figura 3-9 a) Espectros XPS para la muestra CNP-TiNST en la región Ti2p. b) Espectros XPS para la región N1s.</i> .....	81
<i>Figura 3-10 a) DRS de los electrodos y b) gráfico de Tauc de las muestras de CNP-TiNST y TiO<sub>2</sub> sin dopar sintetizadas a 70 V</i> .....	83
<i>Figura 3-11 Análisis de la fotocorriente producida por las muestras de CN-TiNRS dopadas con C y N sintetizadas a: 50, 70 y 90 V obtenidos a 1 V frente a Ag/AgCl en una solución que contiene 0,05 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> .....	84

<i>Figura 3-12 Análisis de la fotocorriente producida por la muestra de CNP-TiNST dopada con Carbono, Nitrógeno y Fósforo sintetizada a 70 V obtenida a 1 V frente a Ag/AgCl en una solución de 0,05 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.</i> ....	86
<i>Figura 3-13 Voltamperometría de barrido lineal de los electrodos sintetizados a 50, 70 y 90V con y sin radiación en una solución de 0,05 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a una velocidad de barrido de 20 mV s<sup>-1</sup>.</i> ....	87
<i>Figura 3-14 Voltamperometría de barrido lineal del electrodo de CNP-TiNST con y sin radiación en una solución de 0,05 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a una velocidad de barrido de 20 mV s<sup>-1</sup>.</i> ....	88
<i>Figura 3-15 Evaluación de repetibilidad experimental para el electrodo de 70V-CN-TiNRS. El ciclo se lleva a cabo en la degradación con PECO de CIP en presencia.</i> ....	89
<i>Figura 3-16 Reacciones de los diferentes sistemas de degradación con y sin captadores de radicales superóxidos (ácido ascórbico), Huecos (EDTA) y radical hidroxilo (alcohol isopropílico) en presencia de Ciprofloxacino</i> ....	90
<i>Figura 3-17 Esquema general de todos los procesos de oxidación involucrados en la degradación de los contaminantes individuales y en mezcla</i> .....	92
<i>Figura 3-18 Seguimiento en la degradación de la concentración relativa de CIP (20 mg L<sup>-1</sup>) a pH = 6 mediante el acoplamiento de los diferentes sistemas entre el ozono y el fotocatalizador 70V-CN-TiNRS</i> .....	93
<i>Figura 3-19 Porcentaje de eliminación de TOC para la degradación de CIP (20mg L<sup>-1</sup>) en los diferentes acoples entre el O<sub>3</sub> y el fotoánodo de 70V-CN-TiNRS y presentación del pH final de cada sistema.</i> ....	94
<i>Figura 3-20 Cromatogramas de la degradación CIP con el proceso PECO a diferentes tiempos del tratamiento</i> .....	96
<i>Figura 3-21 Ruta de generación de radicales oxidantes y degradación de CIP en el tratamiento PECO.</i> .....	97
<i>Figura 3-22 Seguimiento en la degradación de la concentración relativa de CFX (20 mg L<sup>-1</sup>) a pH = 6 mediante el acoplamiento de los diferentes sistemas entre el ozono y el fotocatalizador 70V-CN-TiNRS</i> .....	99

*Figura 3-23 Porcentaje de eliminación de TOC para la degradación de CFX (20mg L<sup>-1</sup>) en los diferentes acoples entre el Ozono y el fotoánodo de 70V-CN-TiNRS y presentación del pH final de cada sistema. .... 100*

*Figura 3-24 Cromatogramas de la degradación CFX con el proceso PECO a diferentes tiempos del tratamiento ..... 102*

*Figura 3-25 Seguimiento en la degradación de la concentración relativa de SWW a pH = 8 mediante el acoplamiento de los diferentes sistemas entre el ozono y el fotocatalizador CNP-TiNST. .... 104*

*Figura 3-26 Porcentaje de eliminación de TOC de la muestra de SWW en los sistemas de PH, PEC, O<sub>3</sub> y PECO utilizando el fotoánodo de CNP-TiNST y presentación del pH final de cada sistema. .... 105*

*Figura 3-27 Cromatogramas de la degradación de SWW de los diferentes procesos descritos en la figura, al final de su tratamiento. .... 107*

*Figura 3-28 Sistemas de degradación con el nuevo acople entre el O<sub>3</sub> y PEC utilizando el nuevo electrodo modificado y utilizando a) Ozonización pulsada y b) Ozonización continua ..... 112*

## Índice de Tablas

<i>Tabla 1-1 Historia y desarrollo de los procesos de oxidación avanzada. ....</i>	<i>32</i>
<i>Tabla 1-2 POA más utilizados.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabla 1-3 Potenciales REDOX de algunos agentes oxidantes.....</i>	<i>34</i>
<i>Tabla 1-4 Constantes de velocidad (k en L/mol- s) del radical hidroxilo.....</i>	<i>34</i>
<i>Tabla 1-5 Diferentes procesos de ozonización y sus acoples.....</i>	<i>48</i>
<i>Tabla 1-6 Normas mexicanas relacionadas con el sector agua.....</i>	<i>53</i>
<i>Tabla 2-1 Características de los Reactivos Utilizados .....</i>	<i>57</i>
<i>Tabla 3-1 Porcentajes en peso determinados mediante análisis XPS para los fotoelectrodos sintetizados a diferentes voltajes de anodización.....</i>	<i>77</i>
<i>Tabla 3-2 Porcentajes en peso determinados mediante análisis XPS para el fotoelectrodo de CNP-TINST.....</i>	<i>82</i>
<i>Tabla 3-3 Tiempo transcurrido de formación de agentes oxidantes según la prueba de atrapamiento-oxidante para PEC, PO y PECO (Figura 3-16).....</i>	<i>91</i>
<i>Tabla 3-4 Características estructurales de los contaminantes presentes en SWW.....</i>	<i>108</i>
<i>Tabla 3-5 Biotoxicidad con Germinación de Lechuga Sativa en Agua Residual Tratada Sintética en Mezcla de Fármacos (MSW) .....</i>	<i>110</i>

## Introducción

Durante las últimas dos décadas, México ha experimentado un aumento significativo en el acceso al suministro de corriente de agua y un mejor saneamiento tanto en áreas urbanas como rurales. Sin embargo, persisten desafíos, incluidos la escasez de agua en algunas partes del país, la calidad inadecuada del agua potable y, sobre todo, el tratamiento de las aguas residuales (*Godinez Madrigal, Van Der Zaag, & Van Cauwenbergh, 2018*).

En la actualidad, la legislación sobre el tratamiento de los efluentes industriales líquidos es cada vez más estricta y exige que todas las aguas residuales sean tratadas antes de ser vertidas al medio ambiente (*Crini & Lichtfouse, 2019*). El problema que enfrentan las industrias para eliminar los contaminantes de sus descargas de agua se debe a que muchos de estos contaminantes pertenecen al grupo de Compuestos Orgánicos Recalcitrantes (COR), que son sustancias químicas que representan una amenaza para la salud humana y el medio ambiente porque permanecen por tiempo indefinido en los ecosistemas, son resistentes a la degradación, bioacumulables y tienen el potencial de ser transportados largas distancias (*Moyeda Velázquez, 2021*). Por lo tanto, son difíciles de eliminar mediante los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales normalmente instalados en industrias y plantas municipales.

Entre los COR se encuentran productos farmacéuticos, como los antibióticos, que destacan por su dificultad para ser degradados por procesos biológicos (*Rodríguez Peña et al.*). En México se han encontrado diferentes tipos de antibióticos dentro de las matrices de aguas residuales de diferentes Plantas de Tratamiento de Aguas (PTAR), por ejemplo, en 2015 se encontraron concentraciones de 87 y 136 ng L<sup>-1</sup> de Sulfametoxazol (SMX) en los efluentes de las PTAR de Yautepec y Cuautla, Morelos, respectivamente (*Robledo Zacarías et al., 2017*). Dos años después, se encontraron concentraciones de Cefadroxil (CFX) equivalentes a 53 ng L<sup>-1</sup> en los efluentes de la PTAR de Morelia Michoacán (*Avilés Flores, Sánchez Zarza, & Ramírez Salinas, 2015*). Por otro lado, recientemente también se han encontrado concentraciones de 74.4 a 2150 ng L<sup>-1</sup> de Ciprofloxacina (CIP) en el Valle del Mezquital (*Lesser et al., 2018*). Para lograr la remoción de los COR, se han comenzado a utilizar tecnologías más innovadoras con mejores resultados que los tratamientos biológicos convencionales, como el uso de oxidantes como el Ozono (O<sub>3</sub>), el cual es un gas incoloro con un aroma característico con un alto potencial oxidante (2.07 V) (*Umbarila-Ortega, Prado-Rodríguez, & Agudelo-Valencia, 2019*). Este gas es capaz de eliminar ciertos compuestos orgánicos, microorganismos patógenos y sabores u olores desagradables del agua (*López & Ojeda, 2014*). Sin embargo, este sistema tiene la desventaja de que no elimina todos los COR por sí solo, por lo que una alternativa viable es

combinarlo con otros procesos tales como los Procesos de Oxidación Avanzados (POA's), definidos como aquellos procesos que involucran la generación de radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ) en cantidades suficientes para purificar del agua a través de la mineralización de contaminantes, es decir, la producción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (Romána, Pedrozab, Soria, & Aguilarb).

Además, algunos estudios han informado que si los POAs se prolongan lo suficiente, son capaces de oxidar toda la materia orgánica presente en las aguas residuales (Deng & Zhao, 2015).

La fotocatalisis heterogénea (PC) es uno de los POA's más prometedores para la eliminación de los COR en aguas residuales, cuyo mecanismo describe la aceleración de una reacción química en presencia de un catalizador que es activado por la luz, cuyo proceso se basa en el hecho de que cuando un semiconductor se irradia con fotones con energía igual o superior a la energía de banda prohibida o band-gap del material, se produce un par de cargas denominadas electrón/hueco ( $e^-/h^+$ ) que oxidan o reducen los compuestos. Para superar la rápida recombinación de cargas, se aplica un campo eléctrico externo al material convertido en un fotoelectrodo para realizar un proceso combinado denominado Fotoelectrocatalisis (PEC), que reduce la recombinación de las cargas fotogeneradas. Una vez que se produce el  $h^+$ , este oxida el agua para generar radicales  $\text{OH}^\bullet$ , además de la producción de otras especies, como los radicales superóxidos ( $\text{O}_2^\bullet$ ), puede generarse a partir de la reducción de oxígeno cuando interactúa con la banda de conducción (CB) del electrodo (G. G. Bessegato, J. C. Cardoso, B. F. Da Silva, & M. V. B. J. A. C. B. E. Zanoni, 2016)

Uno de los fotocatalizadores más utilizados es el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), que es un semiconductor con una energía de banda prohibida de 3,2 eV para la fase anatasa; esto significa que para crear un par  $e^-/h^+$ , este material debe irradiarse con luz de longitud de onda inferior a 387 nm (Espectro UV) (Dong et al., 2015). Por lo tanto, se ha dedicado mucho esfuerzo a preparar un fotocatalizador de  $\text{TiO}_2$  que sea capaz de utilizar de manera eficiente la luz visible que constituye la parte principal del espectro solar (espectro visible), mediante estrategias como el dopaje (del Ángel Sánchez, 2014). Los elementos dopantes no metálicos más conocidos son C, N y P, que pueden ser los más adecuados para la extensión de la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  a la región visible, debido a que sus estados de impureza están cerca de su borde de la  $V_B$ , pero no actúan como portadores de carga, y su papel como centros de recombinación podría minimizarse en comparación con el dopaje con cationes metálicos (Alfaro, 2017). Sobre la información anterior, el dopaje con carbono (C), nitrógeno (N) y fósforo (P) debería resultar en un efecto sinérgico.

Una de las formas de conseguir la síntesis de  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno y carbono (CN-TiNRS) o nitrógeno, carbono y fósforo (CNP-TiNST) es mediante la anodización electroquímica, que se lleva a cabo aplicando un potencial en un electrolito que contiene flúor, al tiempo que se consigue mejorar la adherencia de las películas de óxido formadas. realizando la anodización en electrolitos libres de flúor (Yu *et al.*, 2014). Para mejorar la adherencia de estas nanoestructuras al sustrato, el uso de un segundo anodizado con un electrolito que contiene fósforo ayudaría a mejorar esta propiedad sin modificar la morfología de estas estructuras (Yu *et al.*, 2014).

Con base en lo anterior, existe la necesidad de explorar el acoplamiento PECO hacia la degradación de los COR contenidos en mayores volúmenes de agua contaminada, utilizando un menor consumo de ozono y energía (empleando un fotoanodo con fotorrespuesta en el rango de luz visible), dejando de usar insumos (además de ozono), como el peróxido de hidrógeno de forma continua, ya que el presente estudio tiene como objetivo reducir costos, que permitan su aplicación en EDAR en condiciones reales, en comparación con otros POA's que representan un mayor consumo de suministros y pérdida de reactivos (catalizadores) como lo es el caso de la electro-peroxona y la ozonización catalítica (Goyal, Singh, Agrawal, Samanta, & Sarkar, 2020). En consecuencia, el propósito de este trabajo fue investigar la eficiencia de PECO para llevar a cabo la remoción de CIP contenida en aguas residuales municipales sintéticas, mediante el uso de fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  dopados con C, N y P, capaces de absorber energía en el rango de luz visible. Este acoplamiento podría proporcionar rutas simultáneas para la producción de radicales  $\text{OH}^\bullet$ , mientras se permite la recuperación del fotoelectrocatalizador, generando varias rutas para la producción de diferentes radicales gracias a la interacción entre el ozono y el fotoelectrodo. Por lo tanto, este acople puede significar un gran paso en la eliminación de COR como CFX, SMX y CIP en una matriz sintética de aguas residuales (SWW), lo que puede ser un gran enfoque para la posible reutilización de aguas residuales en actividades primarias. Debido a esto, es necesario investigar si la Ozonización Fotoelectrocatalítica (PECO) puede incrementar la mineralización de compuestos farmacéuticos, con el fin de proyectar aplicaciones manejables utilizando fuentes de luz visible. En este trabajo, se sintetizaron nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  dopadas con C y N a diferentes voltajes (CN-TiNSR) y estructuras dopadas con C, N y P (CNP-TiNST) usando dos métodos simples de anodización en etilenglicol y ácido fosfórico, presentada en el apartado 3.1.1 del capítulo de resultados. Las caracterizaciones estructurales, químicas, de composición y ópticas por DRX (Difracción de Rayos X), XPS (Espectroscopía de Fotoelectrones de rayos X), SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) y DRS (Espectroscopía de reflectancia Difusa) se realizaron para la identificación de los materiales sintetizados (apartado 3.1.2 de la sección de resultados). También se realizan mediciones

electroquímicas como la Voltametría Lineal (VL) y la Cronoamperometría (CA) (apartado 3.1.3 de la sección de resultados). Se prepararon diferentes soluciones de fármacos (CIP y CFX) de manera individual y en mezcla o como SWW (CIP, CFX, SMX y otros contaminantes orgánicos), a las que se aplicaron los tratamientos de degradación mediante Fotólisis (PH), Ozonización (O3), PC, PEC, Ozonización Fotolítica (PO), Ozonización Fotocatalítica y PECO, utilizando un fotoelectrodo sintetizado a 70V y dopado con C y N (70V-CN-TiNRS) para la degradación de los contaminantes individuales y otro electrodo dopado con C, N y P a 70V (CNP-TiNST) para la degradación de la mezcla. La eliminación de contaminantes fue monitoreada mediante espectroscopía UV-Vis, Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento (HPLC) y Carbón Orgánico Total (TOC). Finalmente, se realizó un ensayo de toxicidad de las muestras antes y después de ser tratadas mediante PH, O<sub>3</sub>, PEC y PECO mediante germinación de semillas de lechuga sativa, estos hallazgos son descritos en toda la sección 3.5.

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar la destrucción de compuestos orgánicos recalcitrantes en agua tratada mediante fotoelectrocatalisis acoplada a ozonización; se procederá a continuación con los antecedentes y el estado del arte.

# 1 ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE

---

### 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La escasez del agua en el mundo es un problema ambiental grave que puede ser mitigado por el uso del agua tratada como una fuente alterna de agua potable. Se estima que a nivel mundial la sobre extracción hidrológica de las aguas subterráneas renovables actualmente se encuentra entre los 100 y 150 km<sup>3</sup>/año y México representa una de las zonas con mayor estrés hídrico a nivel mundial (Smith) además un gran porcentaje de este recurso se convierte en aguas residuales que no son aprovechadas para su reuso. Se sabe que México se descarga 229.73 m<sup>3</sup>/s de aguas residuales y la Ciudad de México se encuentra entre las entidades de mayor descarga de aguas municipales con 21.96 m<sup>3</sup>/s, lo que representa cerca del 10% del volumen nacional generado (*Sustentable & DE MÉXICO*). En los últimos años, se han propuesto algunas soluciones para el reuso y tratamiento del agua residual, pero no puede ser adoptado como una solución global para abastecer esta demanda, pues el contenido de contaminantes recalcitrantes representa el último peldaño que debe ser mitigado con el fin de poder lograr la reutilización del agua residual tratada, pues los procesos de tratamiento de aguas convencionales no han logrado su completa mineralización e incluso se pueden encontrar en trazas después del tratamiento terciario (*Polesel et al., 2015*). Una alternativa determinada por la política ambiental e hídrica en la CDMX es la depuración del agua usada que se envía al drenaje, o bien, el llamado tratamiento de aguas residuales; que es la aplicación de una serie de procesos fisicoquímicos con el propósito de reducir la concentración de contaminantes en el agua y permitir la reutilización de los efluentes tratados en actividades en donde se pueda sustituir el uso de agua potable (*Castro Sancán, 2015*).

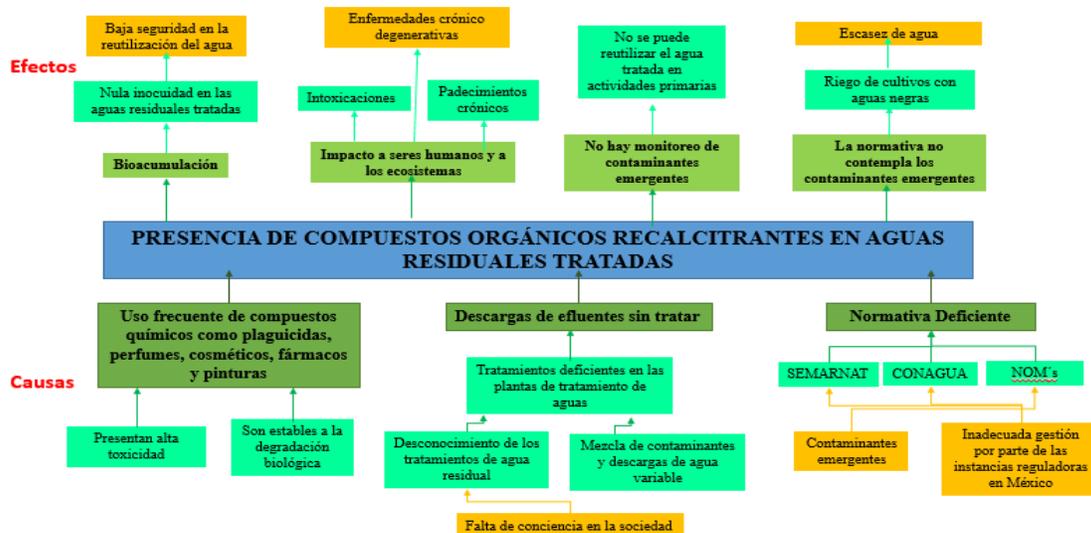


Figura 1-Árbol de causas-efectos del problema

## 1.2 JUSTIFICACIÓN

Para lograr la utilización del agua residual tratada en actividades primarias, es necesario llevar a cabo la destrucción y mineralización de los COR presentes en ella, los cuales, como ya se ha mencionado, no son eliminados a través de tratamientos convencionales en las PTAR debido sus características recalcitrantes, es decir, presentan una elevada estabilidad química y nula biodegradabilidad. Además, son muy difíciles de detectar, puesto que se encuentran en niveles de concentración que van desde los miligramos hasta los nanogramos por litro, lo que limita su monitoreo dentro de las PTAR que, en México, es casi nulo.

El presente trabajo de investigación tiene por objetivo dar una solución al problema planteado mediante la integración de un sistema de tratamiento combinado de oxidación avanzada (PECO) mediante el cual se logre su mineralización y con ello obtener un nivel de calidad superior a la que normalmente se logra, de esta manera se permitan sentar las bases para la actualización de la legislación mexicana en materia de tratamiento de aguas residuales. Y así dar una propuesta concreta que posibilite el uso del agua residual tratada en actividades primarias de consumo humano.

## 1.3 HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN

El desarrollo de un proceso fotoelectrocatalítico acoplado a ozonización (híbrido) a escala laboratorio, permitirá generar especies altamente oxidantes como el radical hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ) para destruir COR contenidos en agua residual, además de incrementar sus niveles de degradación en un 80% con respecto a los procesos biológicos individuales u otros procesos fisicoquímicos convencionales.

## 1.4 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un proceso de PECO a escala laboratorio que permita incrementar el porcentaje de remoción y mineralización de los COR contenidos en agua residual tratada.

### 1.4.1 Objetivos Específicos

1. Diseñar fotoelectrocatalizadores base  $\text{TiO}_2$  dopados con Nitrógeno, Carbono y Fósforo (CN-TiNRS y CNP-TiNST) a diferentes potenciales y estudiar su estructura a través de DRX, XPS, DRS y SEM.
2. Evaluar el desempeño electroquímico de los fotoelectrocatalizadores por medio de pruebas de VL, CA, y determinación del Band-gap.
3. Determinar la eficiencia del proceso fotoelectrocatalítico acoplado a ozono de sus etapas individuales (PH, PC,  $\text{O}_3$ ) y sus acoples (PO, PCO, PECO) a través del estudio cinético de

degradación de los contaminantes por medio de HPLC, espectroscopia UV-Vis, Carbono Orgánico Total y Biotoxicidad por germinación de Lechuga Sativa.

## 1.5 GENERALIDADES

De acuerdo a la Organización Mundial de la Salud (OMS), el agua potable y de fácil acceso, es importante para la salud pública, sea para beber, para uso doméstico, para producir alimentos o para fines recreativos (*Cuello-Rüttler & Gudiño*).

Actualmente uno de los desafíos más grandes a nivel mundial es garantizar la calidad de los recursos hídricos, dado que cotidianamente se vierten desechos industriales, urbanos y productos utilizados para el bienestar humano, a los ecosistemas acuáticos a través de las aguas residuales. En México, el 54 % de las aguas residuales no son tratadas (Robledo Zacarías et al., 2017) y en esas condiciones sin depurar, son utilizadas en el riego agrícola, e incluso, son vertidas directamente a los cuerpos de agua causando un severo problema de contaminación.

Asimismo, la generación constante de nuevos productos químicos y su uso intensivo en las actividades antropogénicas están conduciendo a una mayor degradación de los recursos hídricos en todo el planeta; debido a la adición de materia orgánica, sales solubles, metales pesados y diversas sustancias con efectos tóxicos a la biota.

En las últimas dos décadas se han identificado grupos de contaminantes que se caracterizan por una alta persistencia y baja degradación en el ambiente (*Robledo Zacarías et al., 2017*), de entre los que destacan los COR.

La característica de estos grupos de contaminantes es que no necesitan estar constantemente en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus altas tasas de transformación se pueden compensar por su introducción continua en el ambiente ocasionando diversos problemas a la salud de los seres humanos y los ecosistemas. A pesar de ello, en la actualidad son pocos los métodos empleados y realmente efectivos para su completa eliminación.

## 1.6 CONTAMINANTES EMERGENTES

El término de contaminantes emergentes (CE) generalmente se utiliza para referirse a compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente no se considera significativa en términos de distribución y/o concentración, por lo que pasan inadvertidos; no obstante, ahora están siendo ampliamente detectados, ya que tienen el potencial de generar impactos ecológicos graves, así como efectos adversos sobre la salud. Los CE comprenden una amplia gama de compuestos químicos, provenientes de productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, agentes tensoactivos, plastificantes y aditivos industriales (Figura 1-1), que no están incluidos en el

monitoreo actual de programas de tratamiento de aguas; también incluyen la síntesis de nuevos compuestos químicos o cambios en el uso y disposición de los productos químicos ya existentes (Gil, Soto, Usma, & Gutiérrez, 2012).

Los CE se presentan regularmente como trazas o en bajas concentraciones que van desde los nanogramos por litro ( $\text{ng L}^{-1}$ ) hasta los microgramos por litro ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), provenientes de fuentes puntuales que consisten en efluentes industriales, aguas residuales y PTAR's. Para la mayoría de CE, la incidencia, la contribución de riesgo y los datos ecotoxicológicos, no están disponibles en la bibliografía o normas ambientales (Agua, 2016). Se estima que a nivel mundial se vierten anualmente a las aguas superficiales cerca de 300 millones de toneladas de compuestos sintéticos, entre los que se encuentran productos farmacéuticos, industriales, entre otros (Robledo Zacarías et al., 2017).

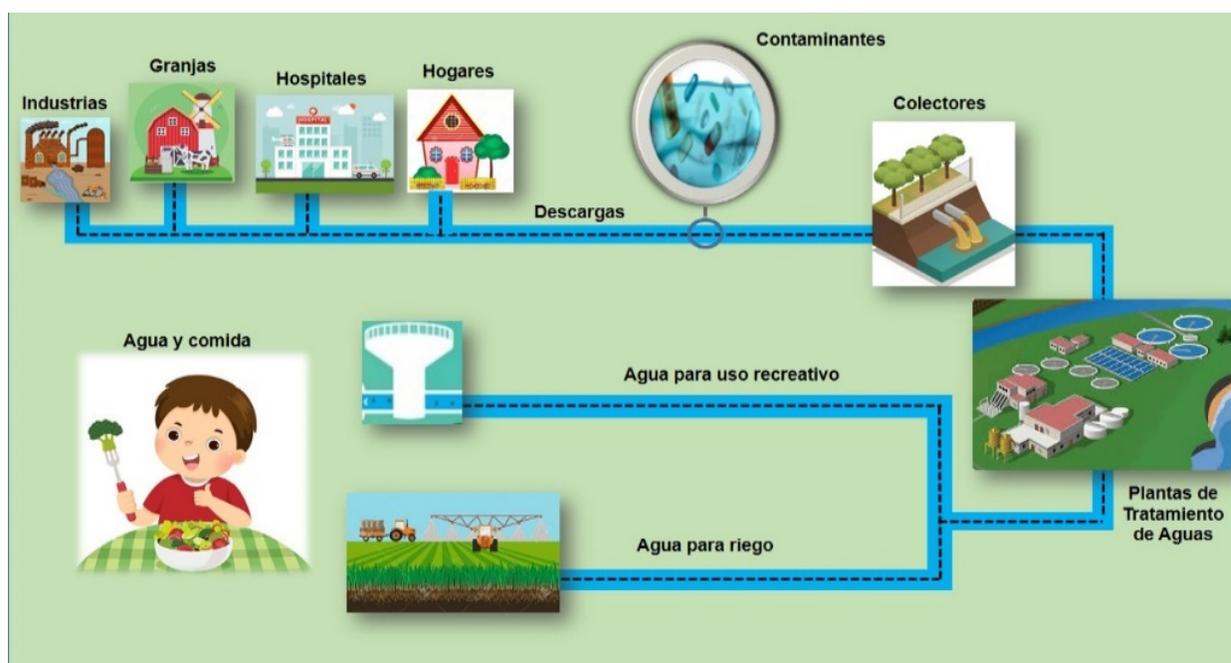


Figura 1-1 Origen y Trayectoria de los CE (Elaboración propia)

## 1.7 DETERIORO DE LA CALIDAD DEL AGUA

Los problemas de deterioro en la calidad del agua son variados. El agua se contamina debido a la introducción de una o varias sustancias ajenas a ella, las cuales se pueden ir acumulando hasta el punto de generar un desequilibrio en la vida de los seres vivos y el medio ambiente. La fuente más importante de contaminación en el agua es la mala gestión y tratamiento de los residuos humanos, industriales y agrícolas (Aldaya, Niemeyer, & Zarate, 2011).

Hasta el 2018, a nivel mundial más de mil millones de personas vivían en regiones con escasez de agua y para el año 2025, se plantea que hasta 3.5 mil millones podrían experimentar escasez de agua (*Torres, 2020*).

Por otro lado, la industria manufacturera tiene un papel muy importante en el cálculo de la huella hídrica de cada uno de los productos, servicios y procesos existentes para la elaboración de diferentes materias. Un ejemplo de ello es la huella hídrica que produce la elaboración de diferentes textiles, pues se ha encontrado que para producir una playera hecha de algodón se necesitan 2,700 litros de agua, suficientes para dar de beber a una persona durante 900 días (*Hernández Fuentes, 2021*).

Debido a esta problemática, las empresas deberían abordar la escasez de agua, además de utilizar diferentes fuentes de agua no convencionales o alternativas, es decir; agua desalinizada, reutilizada o de lluvia.

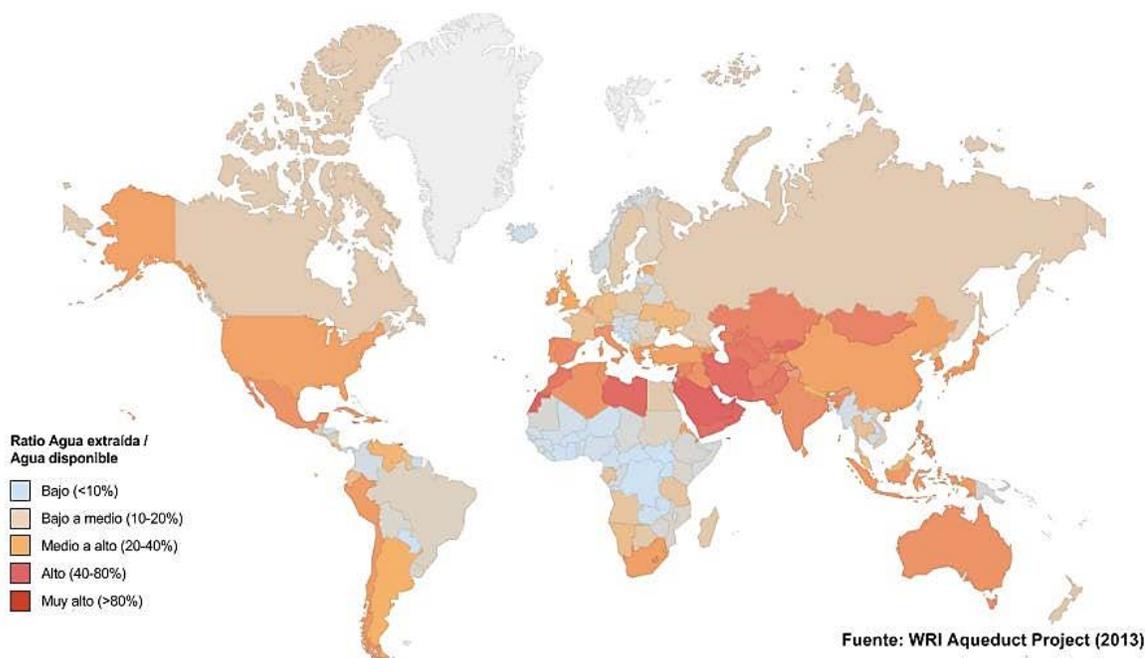
### **1.7.1 Problemática del agua en México y el Mundo**

La escasez del recurso hídrico y los costos cada vez más elevados de su aprovechamiento, debido al deterioro en su calidad, generan limitaciones para el desarrollo de la industria, la agricultura, los asentamientos humanos y el crecimiento económico. Una mejor ordenación de los recursos de agua para los distintos usos, incluida la eliminación de prácticas insostenibles de consumo de agua, puede representar una contribución sustancial a la mitigación de la pobreza, la mejora de la salud y a la calidad de vida de los habitantes de zonas rurales y urbanas (*Jaramillo Rojas, Molina, & Betancur, 2011*).

En México la población asciende a más de 125 millones de habitantes y según datos obtenidos en el censo económico realizado por el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) en 2014, 9.5 millones de habitantes no cuentan con disponibilidad de agua, además de que dos terceras partes de nuestro territorio está catalogado como zona semiárida o con estrés hídrico (Figura 1-2). El país cuenta anualmente con 447,260 millones de metros cúbicos de agua dulce renovable y en promedio, cada mexicano consume 360 litros de agua por día (*Navarro Ramírez, 2017*).

Si se consideran solamente los efectos demográficos, de acuerdo con el criterio de estrés hídrico de Falkenmark, para el año 2030 la mayor parte del territorio mexicano se encontrará en condiciones de estrés hídrico (1000 a 1700 m<sup>3</sup>-hab-año), escasez (500 a 1000 m<sup>3</sup>-hab-año) o escasez absoluta (<500 m<sup>3</sup>-hab-año), además, al menos el 50% de las instalaciones industriales auto abastecidas (que toman agua directamente de aguas superficiales o acuíferos) utilizan las aguas

subterráneas en sus procesos ( $2070 \text{ hm}^3 \text{ año}^{-1}$ ) (Martínez Austria, Díaz-Delgado, & Moeller-Chavez, 2019)



*Figura 1-2 Indicador de estrés de desarrollo de aguas subterráneas renovables a nivel de país, año 2015.*  
(Martínez Austria et al., 2019)

## 1.8 EL AGUA RESIDUAL COMO RECURSO: UNA ALTERNATIVA PARA SU APROVECHAMIENTO

La escasez del agua dulce debido al crecimiento demográfico, la urbanización y los cambios climáticos, ha dado lugar al uso creciente de aguas residuales para la agricultura, la acuicultura, la recarga de aguas subterráneas y otras áreas. En algunos casos, las aguas residuales son el único recurso hídrico de las comunidades pobres que subsisten por medio de la agricultura (Carrillo Landín, 2016).

Las aguas depuradas regeneradas deben considerarse como un recurso no convencional, cuya gestión debe incluirse en una planificación integral de los recursos hídricos, que deben tener en cuenta los aspectos económicos, sociales y ambientales de cada sociedad. La reutilización puede incrementar los usos del agua ya utilizada, aumentando la disponibilidad de recursos hídricos. El agua regenerada

puede sustituir usos que no requieran una calidad elevada, liberando volúmenes de mejor calidad para otros usos más exigentes (*Melgarejo & López-Ortiz, 2016*).

En México el 60% del agua destinada para los hogares se utiliza para usos domésticos como limpieza o riego y el 30% restante, es para el uso en inodoros y arrastres de otros residuos. Tan solo el 45% del uso doméstico necesitaría una calidad de agua “potable” pudiendo ser el resto susceptible aguas con menor calidad (*Giraldo Osorio, 2020*).

Los beneficios de la reutilización se manifiestan principalmente en el incremento de los recursos disponibles, teniendo en cuenta además que, frente a otros recursos alternativos, las aguas regeneradas presentan importantes ventajas; son un recurso estable al estar condicionadas por el abastecimiento y son más baratas que las obtenidas mediante trasvases o desalinización, ya que su producción consume menos energía que los anteriores métodos de incremento de la oferta (*Melgarejo & López-Ortiz, 2016*).

El problema que aún existe en el uso del agua residual para actividades de uso primario, recae en la presencia de diferentes tipos contaminantes de carácter recalcitrante, es decir, difíciles de ser eliminados; ya que a pesar de sus concentraciones relativamente bajas (micro y nano gramos), representan un riesgo a la salud en los seres humanos y la preservación de los ecosistemas, lo que aún sostiene una limitante en el reusó de este recurso hídrico.

## **1.9 COMPUESTOS ORGÁNICOS RECALCITRANTES**

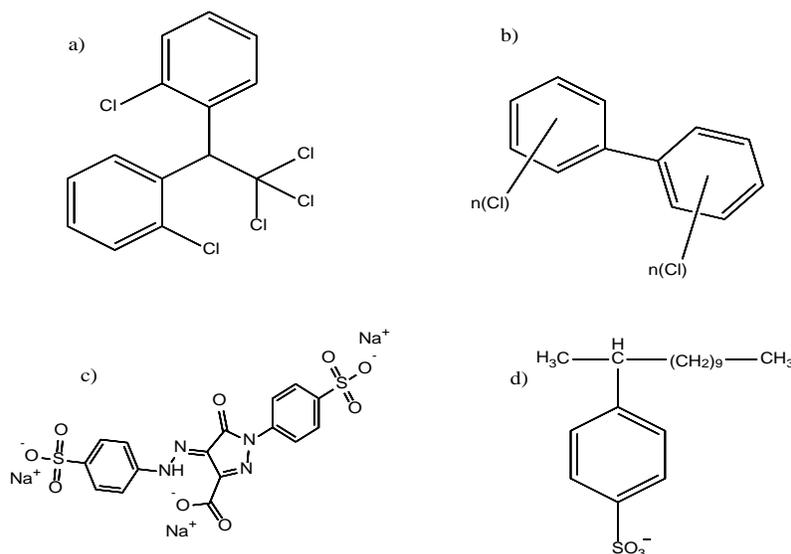
En 1962 se presenta por primera vez la idea de los compuestos orgánicos recalcitrantes en el libro “Silent Spring” donde se tocaban temas sobre sus potenciales riesgos causados por su acumulación en el medio ambiente (*Nunes, 2010*). Los compuestos orgánicos recalcitrantes son compuestos capaces de resistir la biodegradación por una amplia gama de razones tales como la compleja estructura molecular que presentan, solubilidad, sustituyentes químicos, factores medio ambientales y su toxicidad (*Fernández et al., 2012*). Se han propuesto tres categorías en las que se pueden clasificar a los compuestos orgánicos recalcitrantes:

- 1.\_ Compuestos que han sido recientemente introducidos en el medio ambiente, es decir, compuestos industriales que se han desarrollado recientemente.
- 2.\_ Compuestos que se han introducido en el medio ambiente durante un largo periodo de tiempo y, sin embargo, solo se han detectado recientemente.

3.\_ Compuestos conocidos y medidos para un cierto periodo de tiempo y se reconocen como potencialmente causantes de efectos adversos en el medio ambiente.

Algunos de estos compuestos pueden incluir organoclorados, organofosforados, carbamatos, compuestos heterocíclicos, alifáticos, alicíclicos y aromático, cuyas propiedades físicas incluyen alta estabilidad, muy lenta degradación físico química y biológica, no son volátiles, resisten la corrosión por ácidos y bases, difícilmente hidrolizables, hidrofóbicos, bioacumulables, resisten el calor y son estables hasta los 200°C (Bernatene, Endler, & Vitale, 2015).

Estos compuestos también son llamados xenobióticos debido a que comúnmente no se encuentran en la naturaleza pues contienen elementos estructurales ensamblados en una estructura que no es natural (Figura 1-3).



**Figura 1-3 Ejemplos de compuestos xenobióticos recalcitrantes. (a) DDT (1,1,1-tricloro-2,2-di (clorofenil) etano) un insecticida; b) PCB (policlorobifenilo) utilizado en transformadores eléctricos; (c) Tartrazina, un colorante azoico utilizado como colorante alimentario; (d) Alquilbencenosulfonato lineal, un tensioactivo (Knapp & Bromley-Challoner, 2003).**

La liberación de productos farmacéuticos activos o disruptores endócrinos, productos de cuidado personal, y otros contaminantes orgánicos recalcitrantes en el medio ambiente ha recibido mayor atención debido a sus efectos adversos en salud pública y biota, pues un creciente número de contaminantes acceden a las fuentes de agua tanto en países industrializados como en naciones en desarrollo (Moreno, 2019).

En México, el 54 % de las aguas residuales no reciben tratamiento y son desalojadas hacia los cuerpos de agua, suelos y canales de riego lo que genera un fuerte problema de contaminación y un alto riesgo para la salud humana y la biota acuática (Robledo Zacarías *et al.*, 2017), y en las últimas décadas se han detectado diversos COR en aguas superficiales con presencia de aguas residuales crudas y tratadas. Un ejemplo de ello es la PTAR de Morelia, en donde se identificaron contaminantes como tetraciclina, cefaclor, cefadroxilo, ampicilina, clonazepam, lormetazepam, secobarbital, maprotilina, levotiroxina, cis-androsterona, paracetamol, lidocaína, bromfeniramina, fexofenadina, amfetamina, morfina, benzoilecgonina, 11-nor-9-THC-9-COOH, dimetil-amfetamina, fenciclidina, metadona y polietilenglicol (Avilés Flores *et al.*, 2015).

Por otra parte, en el Valle del Mezquital cuyas aguas residuales se han utilizado para riego de cultivos, han contribuido a la salinización y acumulación de metales pesados, productos farmacéuticos, bacterias, PAH y otros contaminantes en suelos, en las cuales se han encontrado como principales contaminantes recalcitrantes en aguas subterráneas y en aguas residuales Carbamazepina, Ciprofloxacina, Sulfametoxazol, Trimetoprim y 1,7-dimetilxantina, por mencionar algunos (Lesser *et al.*, 2018).

El problema con los contaminantes emergentes es que no se controlan regularmente debido a la falta de legislaciones y altos costos analíticos.

## **1.10 TRATAMIENTO DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS RECALCITRANTES EN LAS AGUAS RESIDUALES**

A lo largo de la historia, los procedimientos para el tratamiento del agua residual se han clasificado en 3 tipos principales; procesos físicos, químicos y biológicos (Díaz-Cuenca, Alavarado-Granados, & Camacho-Calzada, 2012):

### **1.10.1 Tratamientos Físicos:**

- Ultrasonido: Onda mecánica, con una longitud de onda corta, y concentración de energía, cuya tecnología es simple, eficiente y no contaminante
- Incineración: Combustión de los sólidos orgánicos y biosólidos de las aguas residuales para formar dióxido de carbono y agua. La temperatura es típicamente de 1023K a 1143K.
- Extracción con solvente: Utiliza solvente orgánico como extractante.
- Tecnología de adsorción: Un adsorbente sólido une un componente disuelto en agua a su superficie eliminando el componente de la fase fluida.

- Adsorbentes poliméricos: Son polímeros orgánicos capaces de eliminar los orgánicos del agua que pasa a través de una columna que contiene el adsorbente.
- Zeolitas: Son un grupo de minerales de aluminosilicatos hidratados naturales o sintéticos que contienen metales alcalinos y alcalinotérreos.
- Carbón activado: El contaminante se elimina por acumulación en la interfaz entre el carbón activado y las aguas residuales. El carbón activado se puede fabricar a partir de material carbonoso, madera o cáscaras de coco.

#### **1.10.2 Tratamientos Químicos:**

- Oxidación por aire húmedo: Se basa en las propiedades oxidantes del oxígeno del aire a condiciones de entre 180 °C y 2 MPa a 315 °C y 15 MPa y de 15 a 120 minutos. La materia orgánica insoluble se convierte en compuestos orgánicos solubles más simples.
- Oxidación catalítica por aire húmedo: Se obtiene una mineralización completa de la corriente residual por oxidación simple por aire húmedo, ya que algunos compuestos oxigenados de bajo peso molecular son resistentes a la oxidación.
- Procesos de Oxidación Avanzada: Estos procesos se describirán con mayor detalle en el apartado 1.11.

#### **1.10.3 Tratamientos biológicos:**

La biodegradación es un proceso que utiliza microorganismos, hongos, plantas verdes y sus enzimas para eliminar los contaminantes del entorno natural o transformarlos en inocuos.

El material orgánico se puede degradar aeróbicamente con oxígeno, o anaeróbicamente, sin oxígeno.

- Biodegradación aerobia: Los organismos degradables necesitan oxígeno en su degradación en dos sitios metabólicos, en el ataque inicial del sustrato y al final de la cadena respiratoria.
- Biodegradación anaeróbica: La degradación anaeróbica es una serie de procesos en los que los microorganismos descomponen el material biodegradable en ausencia de oxígeno.

La biodegradación puede conducir a un cambio estructural de las moléculas que son metabolizadas por los microorganismos. Dependiendo del tipo de compuesto, sus metabolitos podrían ser mucho más dañinos para la biota que el compuesto original, pues las PTARs que operan en México fueron diseñadas para depurar sólidos, materia orgánica disuelta y nutrientes, por lo que muchos compuestos tóxicos pasan el proceso de tratamiento con poca o ninguna modificación en su concentración o modificaciones más tóxicas (*Robledo Zacarías et al., 2017*). Por lo tanto, parte de una molécula puede permanecer intacta después del proceso de degradación fisicoquímica o

biológica; este fragmento de la molécula puede ser tóxico y puede tener efectos ambientales nocivos, también puede ser mayormente recalcitrante a la degradación. En conclusión, la biodegradación puede lograr la completa destrucción de un contaminante o puede causar aún más problemas (Martínez, Olivares, Lozada, & Ramírez, 2014).

Se ha encontrado que muchos contaminantes presentes en las aguas residuales pueden persistir en diferentes niveles después del tratamiento convencional. Las aguas residuales tratadas recuperadas que se utilizan para riego son la principal fuente de estos compuestos, por lo que se han detectado en aguas superficiales, subterráneas, agua potable, así como en suelos agrícolas, en concentraciones que van desde microgramos a nanogramos por litro (Godoy Villca & Ruiz Ortiz, 2013)

Recientemente, Ebele, Abou-Elwafa Abdallah, & Harrad investigaron algunos contaminantes emergentes y mencionaron que algunos de estos contaminantes pueden persistir en el medio ambiente, ya que los tratamientos convencionales no los eliminan fácilmente, pues son tóxicos y bioacumulables.

### **1.11 PROCESOS DE OXIDACIÓN Y DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA'S)**

Las principales limitaciones de los métodos convencionales para el tratamiento de aguas, además de la baja tasa de mineralización que logran en los contaminantes presentes en el agua residual al final del tratamiento, son un alto tiempo de retención, áreas de trabajo muy grandes, incapacidad para tratar aguas residuales complejas e impredecibles, tiempos de residencia muy largos, generación de compuestos más tóxicos en comparación con los originales y la naturaleza de la carga orgánica (Ascencio, 2005).

Una alternativa para tratar los contaminantes emergentes son los procesos de oxidación y de oxidación avanzada; los primeros comprenden la oxidación de una sustancia, cuyo objetivo es romper su estructura para formar otra sustancia o sustancias, esta tecnología se utiliza para sustancias que son prácticamente imposibles de eliminar del agua sin oxidación (Synertech, 2020); los segundos se basan, principalmente, en el uso de agentes oxidantes, que permitan la generación de radicales hidroxilo ( $\text{OH}^{\bullet}$ ), entre otros, los cuales facilitan la degradación de materia orgánica. Estos radicales se pueden obtener por diferentes métodos químicos y electroquímicos, los cuales son capaces de oxidar la mayoría de compuestos orgánicos complejos presentes en aguas residuales (Linares-Hernández et al., 2011). Los POA's generalmente son aplicados en el tratamiento terciario debido a su capacidad de oxidar una gran variedad de contaminantes, pudiendo llegar a la mineralización si el proceso se prolonga lo suficiente, también pueden formar estados de oxidación intermedios que

permitan un acoplamiento con otros métodos de depuración como pueden ser los procesos biológicos (Silva, Monge, Bengoa, Torres-Pinto, & Ribeiro, 2018).

La generación de radicales se realiza a partir del empleo de oxígeno, agua oxigenada, incidencia de energía en forma de luz visible o luz ultravioleta y catalizadores soportados, por lo que los subproductos de reacción son únicamente agua y dióxido de carbono (Delgado Nina & Santander Pacoricona, 2017).

El libro de (Oppenländer, 2007) contiene una recopilación de hechos históricos relacionados con el desarrollo de los POA's. La Tabla 1-1 presenta algunos hitos importantes relacionados con los POA's.

*Tabla 1-1 Historia y desarrollo de los procesos de oxidación avanzada.*

<b>Fecha</b>	<b>Desarrollo</b>	<b>Referencia</b>
<b>1894</b>	Descripción de la descomposición del ácido tartárico por adición de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) a soluciones que contienen ion ferroso ( $Fe^{2+}$ ) a un pH de aproximadamente 3. Esto ahora se conoce como reacción Fenton	Fenton, 1894
<b>1900</b>	Se observa que $H_2O_2$ se descompone por la luz	Kistiakowsky 1900
<b>1929</b>	Propuso la fotólisis con UV de $H_2O_2$ para producir radicales $\cdot OH$ .	Urey et al., 1929
<b>1956</b>	Describió la fotólisis del ozono en solución, determinó el rendimiento cuántico, e identificó $O_2$ y $H_2O_2$ como los productos.	Taube, 1956
<b>1957</b>	Determinación de que el rendimiento cuántico de la fotólisis de $H_2O_2$ es 1.0	Baxendale & Wilson, 1957
<b>1968</b>	Descripción de los productos de la fotólisis UV al vacío (VUV) de agua.	Getoff & Schenck, 1968
<b>1975</b>	Propuesta de un mecanismo para la descomposición del ozono que involucró una vía para la generación de radicales $\cdot OH$	Hoigné & Bader, 1975
<b>1979</b>	Introducción del proceso $O_3 / H_2O_2$ .	Nakayama et al. 1979

<b>1982</b>	Descripción de la oxidación UV / O <sub>3</sub> del tricloroetileno	Peyton et al. 1982
<b>1987</b>	Primeras revisiones completas de procesos de oxidación avanzados que involucran ozono, peróxido de hidrógeno y luz ultravioleta. Introducción del término tecnologías de oxidación avanzadas.	Glaze et al. 1987
<b>1996</b>	Introducción de los conceptos de eficiencia energética de la electricidad, energía por orden y energía eléctrica por masa.	Bolton et al. 1996
<b>2001</b>		Bolton et al. 2001
<b>2012</b>	Introducción del enfoque de aumento de dosis de UV para procesos de oxidación avanzada con energía UV.	Bircher et al. 2012

Fuente: (Oppenländer, 2007)

Algunas de las ventajas de los POA's frente a los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales pueden ser la transformación química de los contaminantes hasta su mineralización y completa destrucción, el uso de reactivos oxidantes que generalmente se descomponen durante el proceso en productos inocuos, el aumento en la biodegradabilidad de los contaminantes presentes en el agua residual, tratamiento de bajas concentraciones de contaminantes, mejora en las características organolépticas de las aguas tratadas, reducción en los costos de mantenimiento de las instalaciones, uso de recursos renovables como la corriente eléctrica y radiación solar y que no transfieren el contaminante de una fase a otra. Sin embargo, presentan algunos inconvenientes como elevados costos de instalación, pueden formar subproductos de reacciones indeseables, costos de inversión, operación y mano de obra especializada (*Silva et al., 2018*).

### 1.11.1 Tipos de Procesos de Oxidación Avanzada

Existen diferentes tipos de procesos de oxidación avanzada dependiendo de los reactivos que se empleen para llevar a cabo el proceso. De forma general, se pueden dividir en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos (*Silva et al., 2018*), algunos de ellos se enlistan en la Tabla 1-2.

*Tabla 1-2 POA más utilizados*

<b>PROCESOS NO FOTOQUÍMICOS</b>	<b>PROCESOS FOTOQUÍMICOS</b>
---------------------------------	------------------------------

Ozonización	Ultravioleta de vacío
Ozonización con $O_3/H_2O_2$	UV/ $H_2O_2$
Procesos Fenton ( $Fe^{+2}/H_2O_2$ ) y relacionados	UV/ $O_3$
Oxidación electroquímica	UV/ $O_3/H_2O_2$
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	Fotocatálisis solar Homogénea: Foto-Fenton y relacionados Heterogénea: Fotocatálisis con $TiO_2$
Plasma no térmico	
Oxidación en agua subcrítica y supercrítica	
Irradiaciones gamma	
Aceleradores de electrones	

Fuente: (Silva et al., 2018)

Los POA's originan especies oxidantes muy reactivas, las cuales presentan potenciales de oxidación diversos que provocan la oxidación o mineralización de las especies que tienen contacto con ellos (Tabla 1-3), todo esto a diferentes velocidades de reacción dependiendo de las especies con las que tengan contacto (Tabla 1-4).

Tabla 1-3 Potenciales REDOX de algunos agentes oxidantes

Especie	$E_o$ (V, 25 °C)
$F_2/2F^-$	3.03
$H_2O/OH^\bullet$	2.8
$O_2/2O^\bullet$	2.42
$O_3/O_2$	2.07
$H_2O_2/2H_2O$	1.78
$MnO_2/Mn^{2+}$	1.68

Fuente: (Silva et al., 2018)

Tabla 1-4 Constantes de velocidad ( $k$  en L/mol·s) del radical hidroxilo

Compuesto	Radical $HO^\bullet$	Ozono ( $O_3$ )
Fenoles	$10^9 - 10^{10}$	$10^3$

Alquenos Clorados	$10^9 - 10^{11}$	$10^{-1} - 10^3$
Aromáticos	$10^8 - 10^{10}$	$1 - 10^2$
Cetonas	$10^9 - 10^{10}$	1
Alcoholes	$10^8 - 10^9$	$1 - 10^{-2}$
Alcanos	$10^6 - 10^9$	$10^{-2}$

Fuente: (Silva et al., 2018)

### 1.11.2 Fotólisis

Fotólisis, que se traduce del griego como "ruptura con la luz", es el mecanismo por el cual una molécula compuesta se descompone utilizando la energía de los fotones incidentes. La luz absorbida por una molécula eleva uno de sus electrones a un estado de energía excitado, haciendo que el electrón esté disponible para emparejarse con un electrón de un átomo o molécula vecinos en un enlace de un par de electrones formando nuevas moléculas (Paleocrassas, 1975), es decir la fotólisis es la degradación abiótica de sustancias químicas debido a la energía radiante de la luz, ya sea directamente (fotólisis directa) o debido a reacciones iniciadas por otros compuestos que absorben la luz (fotólisis indirecta) (Compagni et al., 2020).

Las principales ventajas de las tecnologías fotoquímicas son:

- Posibilidad de degradación directa (normalmente con UV), sin agregar un reactivo químico.
- Evita el uso de reactivos como agentes oxidantes, o reduce su proporción, con la consiguiente reducción de costos, riesgos para la salud y preocupaciones ambientales.
- Puede ser evitado el uso de tanques de grandes dimensiones, llevando a sistemas de tratamiento más compactos.
- Evita cambios de drásticos de pH en comparación con otros procesos de oxidación.
- Aumenta la flexibilidad del sistema ya que permite el uso de una amplia variedad de oxidantes y condiciones de operación.

Debido al amplio escenario de aplicación y a las múltiples ventajas que presentan los procesos fotoquímicos, se ha optado por elegir esta tecnología como parte de la presente investigación.

### 1.11.3 Fotocatálisis Homogénea y Heterogénea

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) ha definido un catalizador como "una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción sin modificar la energía de Gibbs estándar general o cambio en la reacción". El proceso químico de aumentar la velocidad de reacción se llama catálisis, y el catalizador es tanto un reactivo como un producto de la reacción, es decir, el catalizador se

restaura después cada acto catalítico. Además, el catalizador no influye en la composición de equilibrio termodinámico después del cese de la reacción (*Fechete, Wang, & Védrine, 2012*).

La catálisis homogénea emplea catalizadores que abarcan los siguientes tipos: ácidos y bases no metálicos solubles, sales metálicas, complejos organometálicos con monodentado o ligandos bidentados, líquidos iónicos no acuosos (NAIL), grupos de metales y enzimas. Estos son dispersados molecularmente en la misma fase (líquida) que los reactivos y tienen menos barreras interfaciales en comparación con catalizadores heterogéneos, sin embargo no son reciclables y son difícilmente separables (*Chaudhari, 2016*).

Para una reacción catalítica, el primer paso es la adsorción de los reactivos y la energía de reacción incluye las energías de la barrera de activación de los reactivos adsorbidos, de los intermedios adsorbidos, y de desorción de productos. La catálisis heterogénea (fase gaseosa o líquida y un catalizador sólido) procede a través de la adsorción de una o más moléculas de reactivo en la superficie sólida, potenciando la concentración de reactivo en la superficie y favoreciendo su activación (*Védrine, 2018*).

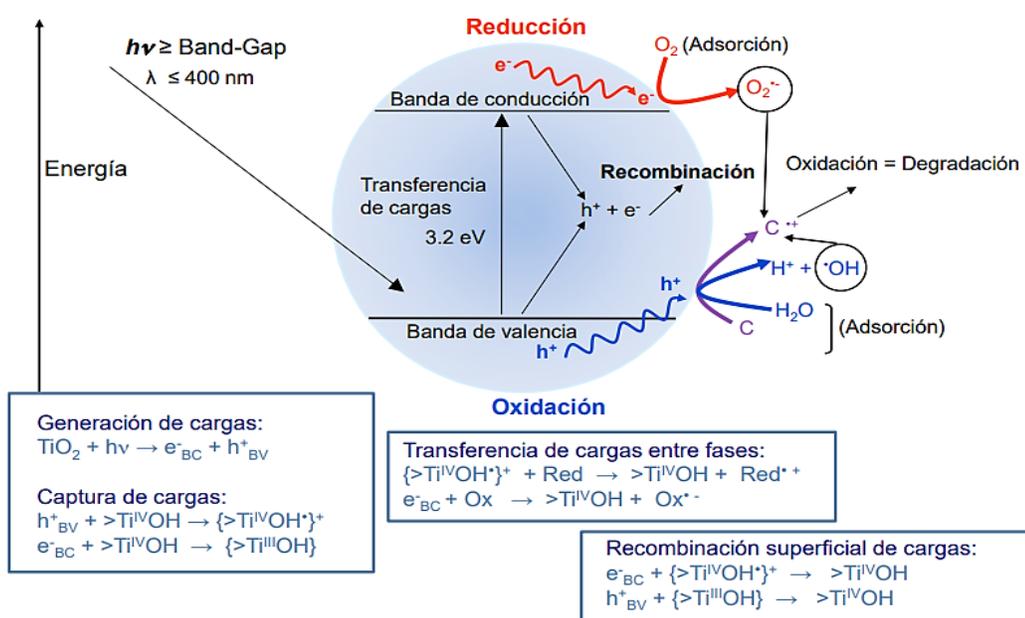
#### **1.11.4 Fotocatálisis Heterogénea**

Para mejorar esta técnica, se puede hacer uso de la fotocatálisis (PC), la cual se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido denominado semiconductor de banda ancha. En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos (*Alarcón & HERRERA, 2016*). En el caso de la fotocatálisis heterogénea, se emplean semiconductores los cuales son materiales que tienen una conductividad eléctrica inferior a la de un conductor metálico pero superior a la de un buen aislante. Varios tipos de semiconductores que se utilizan en la fotocatálisis son ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BiVO<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdS, CeO<sub>2</sub>, etc. Sin embargo, el más ampliamente usado en aplicaciones fotocatalíticas es el TiO<sub>2</sub>, que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosas y no es costoso, habiéndose evaluado diferentes estructuras del mismo (*Kumari, Mittal, Jindal, Yadav, & Kumar, 2019*).

En los semiconductores (generalmente óxidos o calcogenuros) sus átomos constituyen una red tridimensional infinita, con una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos y entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de

energía prohibida” o gap. A los fines de la PC y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el gap de interés son la banda de valencia ( $V_B$ ), de menor energía, y la banda de conducción ( $C_B$ ), de mayor energía (*Munir, Shah, Hussain, & Design, 2016*).

El proceso de PC heterogénea está basado en la excitación de un sólido (fotocatalizador), normalmente un semiconductor de banda ancha como el  $TiO_2$ , mediante la irradiación con luz de una energía igual o superior a su band-gap, produciendo la transición de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, formando pares electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ) (Fig. 1-4). Estos pares  $e^-/h^+$  fotogenerados pueden migrar a la superficie del catalizador y reaccionar con especies adsorbidas o próximas a la superficie, pero también pueden sufrir procesos de recombinación, que disminuyen la eficiencia de la reacción fotocatalítica. Los huecos ( $h^+$ ) formados en la banda de valencia del semiconductor, pueden reaccionar con especies donadoras de electrones, como son las moléculas de agua adsorbidas, generando radicales hidroxilo ( $OH^\bullet$ ) u otras especies oxidantes, muy reactivas, capaces de degradar la materia orgánica (*Izquierdo, 2016*).



**Figura 1-4 Esquema del proceso fotocatalítico en una partícula de semiconductor**  
*(Izquierdo, 2016).*

Existen varios parámetros que influyen cualitativa y cuantitativamente en el proceso de óxido-reducción fotocatalítico. A continuación, se presentan los más importantes:

- Longitud de onda e intensidad de la luz: El  $\text{TiO}_2$  absorbe longitudes de onda inferiores a 400 nm
- El catalizador: Cuanto mayor sea la dosis del catalizador, mayor será en principio la eficiencia obtenida
- Efecto del oxígeno: Los huecos generados en la fotocatalisis producen radicales  $\text{OH}^\bullet$  en la interfase del semiconductor con el agua.
- Temperatura y pH: La variación de la temperatura no afecta significativamente la velocidad de las reacciones fotocatalíticas.
- Concentración inicial del contaminante:
- Calidad del agua a tratar: La presencia de turbidez, sólidos en suspensión y materia orgánica e inorgánica en el agua a tratar pueden restar eficiencia a la oxidación fotocatalítica con  $\text{TiO}_2$ .

#### **1.11.5 Procesos Fotoelectrocatalíticos de Oxidación Avanzada**

Existen muchas reacciones en la tecnología electroquímica que son catalizadas por especies adsorbidas. En electrocatalisis lo que se pretende es conseguir aumentar la corriente de intercambio. Con la finalidad de mejorar esta técnica, se puede emplear una fuente de potencial para aumentar la eficiencia cuántica (definida como la relación entre la velocidad del proceso global o la etapa determinante del mismo y el flujo incidente de fotones) del fotocatalizador soportado (fotoelectrodo), de esta forma se minimiza la combinación de los pares  $e^-/h^+$  fotogenerados y se aumenta la velocidad de transferencia de a los aceptores correspondientes (*Raymond Lomas, 2016*). Mediante la aplicación de un campo eléctrico o voltaje externo, se consigue separar especialmente los portadores de carga de tal forma que los electrones sean conducidos por un circuito externo hasta otro electrodo, en donde ocurre la reacción de forma separada a la oxidación sobre un semiconductor. A este proceso se le denomina fotoelectrocatalisis (PEC) (*Raymond Lomas, 2016*).

La principal ventaja de la PEC sobre la PC convencional se debe a la aplicación de un potencial suficientemente efectivo con el que se puede disminuir la recombinación del par  $e^-/h^+$  (*Rodríguez, 2009*).

#### **1.11.6 Síntesis de Nanoestructuras Oxidadas de $\text{TiO}_2$ como Fotocatalizador**

Entre los diversos materiales nanoestructurados conformados por óxidos, se ha prestado especial atención al  $\text{TiO}_2$  debido a sus propiedades mejoradas, construcción rentable y mayor relación superficie-volumen. Hoy en día las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  (TiNST) se usan para eliminar los contaminantes ambientales. Hay numerosos métodos disponibles para el desarrollo de TiNST, que

incluyen la anodización electroquímica debido a su síntesis controlada, reproducibilidad de resultados, así como la viabilidad de ajustar el tamaño y forma de las matrices nanoestructuradas a las dimensiones deseadas, satisfaciendo las demandas de aplicaciones específicas mediante oxidación anódica controlada del  $\text{TiO}_2$ . Además, es un método rentable y las superficies generadas mediante este método tienen una buena fuerza de adherencia. Además, el espesor y la morfología del  $\text{TiO}_2$  Las películas se pueden controlar fácilmente mediante los parámetros de anodización (*Indira, Mudali, Nishimura, & Rajendran, 2015*).

La formación y características de las estructuras de  $\text{TiO}_2$  se logran a partir de emplear electrólisis en electrolitos que contienen etilenglicol y fluoruro de amonio. Para investigar los efectos en la formación de las TriNST, los parámetros de síntesis se pueden variar, estos pueden ser el voltaje aplicado, el contenido de fluoruro, el tiempo de anodización y los materiales del cátodo (*Sreekantan, Saharudin, & Wei, 2011*).

#### ***1.11.6.1 Dopaje del $\text{TiO}_2$ con no metales (Carbono, Nitrógeno y Fósforo) como método de mejora en la absorción de luz visible***

Uno de los problemas del uso del  $\text{TiO}_2$  como catalizador es su fotoactividad en el espectro ultravioleta, por lo que para extender la respuesta espectral del  $\text{TiO}_2$  a la región visible y para mejorar su actividad fotocatalítica, varias estrategias han sido empleadas, una de ellas ha sido el dopaje del  $\text{TiO}_2$  con aniones o cationes como una forma de sensibilizar al  $\text{TiO}_2$  hacia la luz visible. Esta ruta promueve el aprovechamiento de la mayor parte del espectro de luz solar (*Daghrir, Drogui, Robert, & Research, 2013*).

El dopaje del  $\text{TiO}_2$  se puede realizar con metales de transición (p. ej., Co, Fe, Au, Ce, Ag, Bi y Ni) o no metales (p. ej., N, P, C, S y F), por lo que su band gap (3,2 eV en el caso de anatasa) puede ser modificado reduciendo su energía de activación. Entre los diferentes tipos de catalizadores de  $\text{TiO}_2$  modificados, el dopaje con nitrógeno es uno de los fotocatalizadores sensibilizados hacia la luz visible más prometedores (*Huang et al., 2021*).

Hasta ahora, se ha centrado mucho esfuerzo en la investigación del  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno (N-TiNST), debido a que los átomos de Nitrógeno pueden reducir eficazmente la banda prohibida del  $\text{TiO}_2$ . Por ejemplo, Asahi, Morikawa, Ohwaki, Aoki, & Taga, 2001 propusieron que el dopaje de tipo sustitutivo con Nitrógeno fue efectivo para el estrechamiento del band gap del  $\text{TiO}_2$  debido a la mezcla de los estados de N 2p con O 2p en la  $V_B$ . Otro experimento confirmó que el dopaje de tipo intersticial por átomos de Nitrógeno estaba relacionado a la disminución de la energía

del umbral fotométrico, que indujo estados localizados N 2p dentro del band gap justo por encima de la parte superior de la  $V_B$ , facilitando la producción de vacancias de oxígeno.

En la investigación del dopaje del  $TiO_2$  con Carbono, similar al dopaje con Nitrógeno, también se debatió que el dopaje con carbono es sustitucional (*H. Wang & Lewis, 2005*) o intersticial (*Tachikawa et al., 2004*), que se contabilizó por la forma cristalina y el método de síntesis del  $TiO_2$ . Además, algunos informes (*Lettmann, Hildenbrand, Kisch, Macyk, & Maier, 2001*) sugirieron que un gran estrechamiento del band gap también podrían originarse por el contenido de Carbono proveniente del procedimiento de calcinación.

Más recientemente, el dopaje simultáneo con dos tipos de átomos sobre la matriz de  $TiO_2$  ha atraído un interés considerable, ya que puede resultar en una mayor actividad fotocatalítica y características peculiares en comparación con el dopaje de un solo elemento. Abdullah, Al-Thani, Tawbi, & Al-Kandari, 2016 sintetizaron nanosuperficies de  $TiO_2$  dopadas con carbono y nitrógeno (CN-TiNRS), con un tamaño de partícula de  $\sim 35-40$  nm, utilizando tetracloruro de carbono y polianilina como fuente de carbono y nitrógeno, respectivamente. Los resultados de la caracterización revelaron la presencia de nitrógeno en la red de  $TiO_2$  y el análisis XPS mostró concentraciones de Nitrógeno atómico de 0.4% para el CN-TiNRS y bajo condiciones de irradiación, las muestras resultantes mostraron que el porcentaje de degradación de fenol fue del 64%.

Con la intención de mejorar la adhesión y estructura de las especies de  $TiO_2$  soportadas en el sustrato de Ti, la realización de un dopaje con fósforo sobre la fase de anatasa del  $TiO_2$  (que puede ser por vía catiónica ( $P^{5+}$ ) o aniónica ( $P^{3-}$ ), mejora las propiedades fotocatalíticas, acompañada de una reducción en la resistividad de la fotocorriente generada por el  $TiO_2$  dopado con Fósforo, utilizando ácido fosfórico como agente dopante (*Madhusudanan et al., 2017*).

Todas estas estrategias permitirían sintetizar electrodos dopados que presenten una excelente eficiencia fotocatalítica que logre degradar los contaminantes orgánicos en una matriz de agua residual sintética, mediante la incidencia de luz visible en su superficie.

## **1.12 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS SEMICONDUCTORES SINTETIZADOS**

Existen diferentes técnicas electroquímicas que permiten conocer el desempeño de los electrodos estudiados, con la finalidad de reportar su desempeño y poder tomar una decisión al momento de

elegir un electrodo para acoplarlo en una celda electroquímica, tales como las que se presentan a continuación:

### **1.12.1 Cronoamperometría (CA)**

La CA es una técnica dependiente del tiempo en la que un potencial es aplicado al electrodo de trabajo. La corriente del electrodo, medida en función del tiempo, fluctúa según la difusión de un analito desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo. Por lo tanto, la CA se puede utilizar para medir la dependencia entre la corriente y el tiempo para cualquier proceso de difusión controlada que se produzca en un electrodo. Esto varía con la concentración del analito (*Guy & Walker, 2016*).

### **1.12.2 Voltamperometría de Barrido Lineal (VL)**

La VL es la técnica electroanalítica más común, simple, rápida y quizás la más sencilla para adquirir tanto información cualitativa como cuantitativa sobre cualquier especie electroactiva (es decir, una especie que puede oxidarse y/o reducirse). La VL aplica un barrido de potencial lineal a un electrodo de trabajo a una tasa de exploración constante, desde un potencial negativo hacia un potencial positivo. La corriente superficial resultante en el electrodo se mide durante cada potencial aplicado. La VL es, por tanto, una técnica amperométrica. Esta técnica se puede utilizar para obtener información sobre el potencial redox y velocidades de reacción electroquímica (por ejemplo, la constante de velocidad química) de las soluciones de analito. La velocidad de escaneo debe ser lo suficientemente larga para permitir reacciones a ocurrir en un grado significativo. El voltaje se mide entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo, mientras que la corriente se mide entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo (*Guy & Walker, 2016*).

### **1.12.3 Cálculo del Band-Gap a partir de la absorbancia del semiconductor**

La energía del band gap de un semiconductor describe la energía necesaria para excitar un electrón de la  $BV$  a la  $C_B$ . El cálculo de la energía es crucial para predecir las propiedades fotoquímicas de los semiconductores. En 1966 Tauc propuso un método para estimar la energía del band gap de diferentes semiconductores amorfos que utilizan espectros de absorción óptica. Su propuesta fue desarrollada por Davis y Mott (*Makula, Pacia, & Macyk, 2018*).

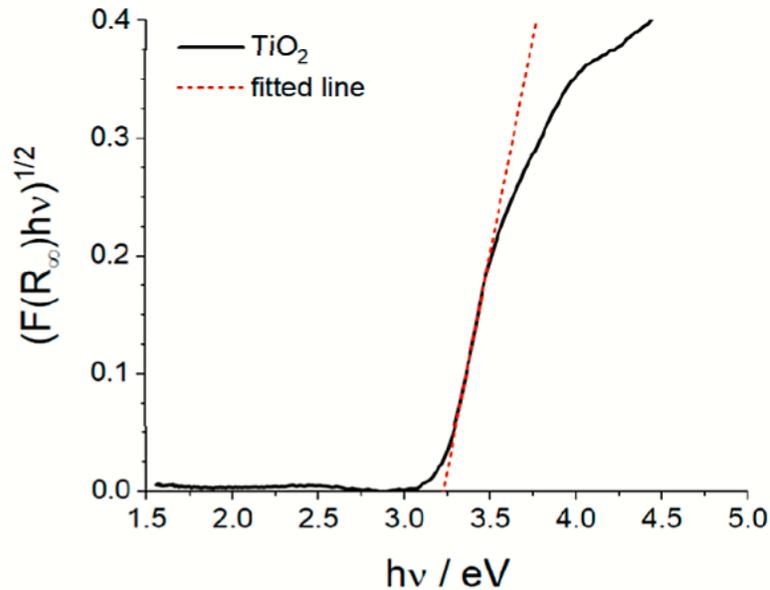
El método Tauc se basa en el supuesto de que el coeficiente de absorción dependiente de la energía  $\alpha$  y puede expresarse mediante la siguiente ecuación

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (1)$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia del fotón,  $E_g$  es la energía del band gap y  $B$  es una constante. El factor  $\gamma$  depende de la naturaleza de la transición de los electrones y es igual a  $1/2$  o  $2$  para las bandas de transición directa e indirecta, respectivamente. La energía del band gap generalmente se determina a partir de espectros de reflectancia difusa. Según la teoría de P. Kubelka y F. Munk que presentaron en 1931, los espectros de reflectancia se pueden transformar al correspondiente espectro de absorción aplicando la función de Kubelka-Munk ( $F(R_\infty)$ , ecuación 2).

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (2)$$

donde  $R_\infty = R/R_s$  de la muestra estándar que se refiere a la reflectancia en un electrolito infinitamente diluido, mientras que  $K$  y  $S$  son los coeficientes de absorción y dispersión, respectivamente.



*Figura 1-5 Método de determinación de la energía de la banda prohibida (Makula et al., 2018)*

La Figura 1-5 muestra el espectro de reflectancia del  $\text{TiO}_2$  graficada según la ecuación 1 contra la energía del band gap del fotón. El aumento lineal de la absorción de luz con el aumento de energía es característica de los materiales semiconductores. El punto de intersección del eje x del ajuste lineal de la gráfica de Tauc da una estimación de la energía del band gap.

#### 1.12.4 Reacciones con atrapadores de radicales

En toda reacción química o electroquímica, los pasos que llegan a la formación de las especies nuevas son llamados mecanismos de reacción, en donde los pasos intermedios a estos productos finales son llevados a cabo mediante radicales libres, cuyo tiempo de vida es muy corto. Un atrapador en química es una sustancia que se agrega a una mezcla para captar estos radicales y unirlos a una nueva molécula que los estabiliza, por ejemplo, se utiliza ácido ascórbico para captar el radical superóxido y así asegurarse de que no interactuará con otra molécula (*Corrales & Ariza, 2012*).

### 1.13 OZONIZACIÓN COMO PROCESO QUÍMICO DE OXIDACIÓN

El ozono ( $O_3$ ) es una molécula en forma alotrópica triatómica del oxígeno termodinámicamente inestable, descomponiéndose espontáneamente a oxígeno. El  $O_3$  es un oxidante muy fuerte que se produce de dos maneras: las reacciones directas (selectivas), que atacan enlaces dobles y algunos grupos funcionales; y las reacciones indirectas que son el resultado de hacer reaccionar a los radicales hidroxilos resultantes de la descomposición del  $O_3$  con el agua. El método más utilizado para la generación de  $O_3$  son las descargas de tipo corona, las cuales consisten en hacer pasar oxígeno en forma gaseosa por dos electrodos distanciados por un dieléctrico y un hueco de descarga. Se utiliza un alto voltaje en los electrodos, causando que los electrones fluyan a través del hueco de descarga. Esos electrones abastecen de energía para descomponer las moléculas de oxígeno, dando lugar a la formación de  $O_3$  (*Martínez Pineda & Cubides Aguilar, 2019*).

El  $O_3$  se utiliza en el tratamiento de aguas debido a que es un oxidante fuerte y sus reacciones se realizan mediante dos mecanismos:

- 1) Reacciones directas que atacan a los dobles enlaces y algunos grupos funcionales;
- 2) Reacciones indirectas debidas a la acción de los radicales  $OH^\bullet$  que se originan al descomponerse el ozono en el agua.

El  $O_3$  actúa de forma muy eficaz en la eliminación de numerosas sustancias que dan olor y sabor al agua. Entre estas sustancias se incluyen los compuestos orgánicos, principalmente alquenos, anillos aromáticos, aldehídos, aminas y esterres, que cuando reacciona con ellos forma estructuras más sencillas como alcoholes, cetonas, aldehídos y, principalmente, ácidos carboxílicos (*Guarnizo & Martínez, 2009*).

### 1.13.1 Reacciones Directas

La reacción directa del O<sub>3</sub> molecular con compuestos orgánicos es una reacción selectiva con constantes de velocidad de reacción lenta en el rango de 1.0x10<sup>6</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. El O<sub>3</sub> molecular reacciona con el enlace insaturado debido a su estructura dipolar y conduce a la ruptura del enlace. El O<sub>3</sub> reacciona más rápido con los contaminantes orgánicos del agua dependiendo de su grado de nucleofilia o densidad electrónica. La reacción general de O<sub>3</sub> indica que se requieren tres moléculas de O<sub>3</sub> para producir dos OH• como se muestra a continuación:



### 1.13.2 Reacciones Indirectas

El mecanismo de radicales de O<sub>3</sub> implica tres pasos diferentes, iniciación, propagación y terminación (*S. N. Malik, P. C. Ghosh, A. N. Vaidya, & S. N. J. J. o. W. P. E. Mudliar, 2020b*).

#### 1.13.2.1 Iniciación

El primer paso es la descomposición del O<sub>3</sub>, donde la reacción entre los iones de O<sub>3</sub> e hidróxido conducen a la formación de un superóxido.



#### 1.13.2.2 Paso de propagación

El anión superóxido O<sub>2</sub><sup>•-</sup> reacciona con el ozono para formar un anión ozonido (O<sub>3</sub><sup>•-</sup>) con constante de velocidad de 1.6 × 10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> (k1), que se descompone inmediatamente en radical OH• vía trióxido de hidrógeno (HO<sub>3</sub>•) (K3 = 1,1 × 10<sup>5</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>). El anión ozonido y el trióxido de hidrógeno están en equilibrio ácido-base (pKa = 6.2)



El radical  $\text{OH}^\bullet$  también puede reaccionar con las moléculas orgánicas R, que se encuentren en forma de contaminantes recalcitrantes y puedan actuar como promotores formando el radical orgánico  $\text{R}^\bullet$ .



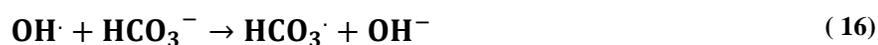
También se pueden formar radicales peroxi orgánicos ( $\text{ROO}^\bullet$ ) si hay oxígeno presente que pueda volver a iniciar la reacción en cadena.



### 1.13.2.3 Terminación

Algunas moléculas orgánicas e inorgánicas reaccionan con  $\text{OH}^\bullet$  para formar radicales secundarios que producen radicales superóxido  $\text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$ .

Estos secuestradores generalmente terminan la reacción en cadena e inhiben el decaimiento del ozono. El bicarbonato puede actuar como el captador de radicales hidroxilo con la constante de velocidad de  $k_4 = 1.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$



Los dos radicales también pueden reaccionar para terminar la reacción en cadena como sigue a continuación: ( $k_5 = 3.7 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ).



La eficiencia del  $\text{O}_3$  también depende del pH; a un pH ácido se espera que el ozono molecular ataque y degrade los compuestos orgánicos, mientras que a pH alcalino el proceso de ozonización sigue varios mecanismos de oxidación a través de la formación de radicales  $\text{OH}^\bullet$ . La reactividad del  $\text{O}_3$  también depende de la estructura química, las propiedades redox de los reactivos y la dosis de  $\text{O}_3$  (Beltrán, 2003). El tratamiento con ozono ha mostrado una mejora de la biodegradabilidad de las aguas residuales recalcitrantes y complejas a medida que la ozonización de las aguas residuales transforma o convierte los contaminantes presentes de las aguas residuales a otras moléculas de bajo peso molecular mayormente biodegradables. Es esencial monitorear los subproductos oxidativos

durante el proceso de  $O_3$ , ya que en ocasiones el uso de  $O_3$  como tratamiento de aguas contaminadas, podría dar como resultado la producción de intermedios más tóxicos y más estables como subproductos finales (Silva et al., 2018).

### 1.14 POA'S ACOPLADOS AL OZONO

Cada POA que se desarrolle de forma individual tiene sus limitaciones. Sin embargo, se ha demostrado que cuando se combinan los POA's para el de tratamiento de contaminantes, se alcanza un mayor potencial en cuanto a eficiencia de eliminación (Deng & Zhao, 2015).

La combinación del  $O_3$  con procesos PC y PEC ha demostrado un alto potencial no solo para la degradación de contaminantes, sino también para la mineralización total de la materia orgánica (Hernández-Medina, Bejarano-Ayala, Mena-Guerrero, & Machuca-Martínez, 2019).

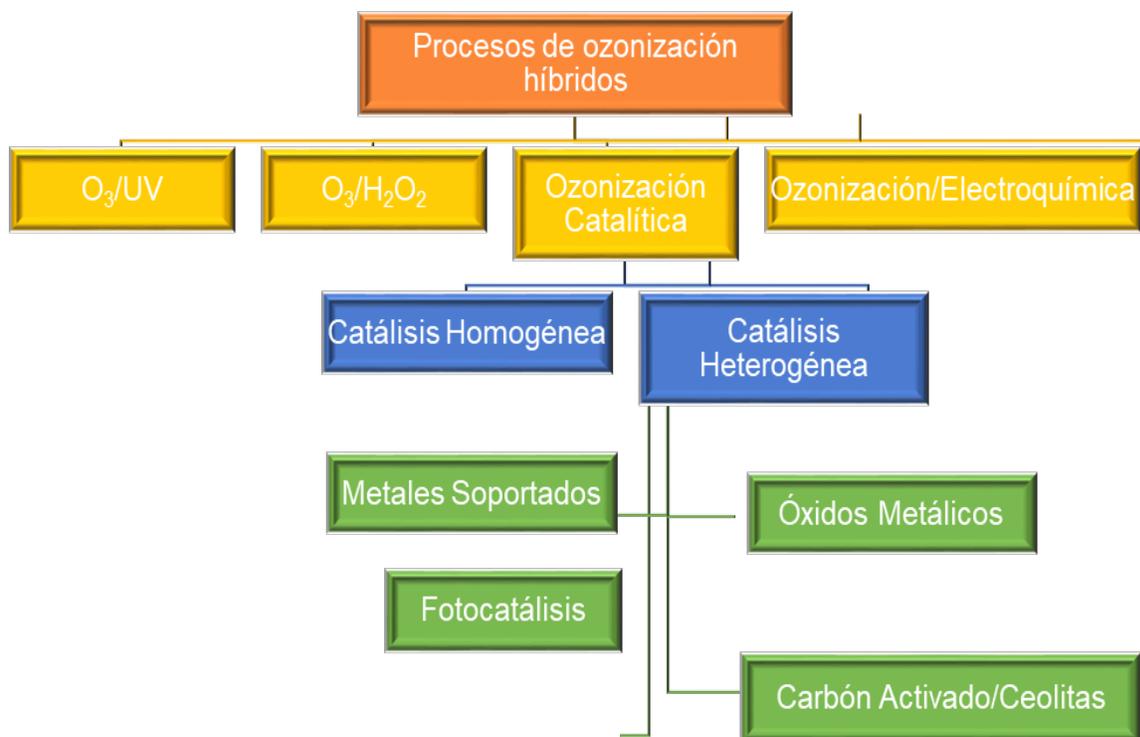


Figura 1-6 POA's híbridos usualmente utilizados en conjunto con el  $O_3$  (Hernández-Medina et al., 2019)

### 1.14.1 Ozonización Fotocatalítica Heterogénea (PCO)

Los óxidos metálicos como  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeOOH}$  y  $\text{CeO}_2$ , Metales (Cu, Ru, Pt, Co) que se encuentran soportados en diferentes sustratos tales como el  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ , carbón activado y las zeolitas modificadas con metales son los catalizadores más utilizados en el proceso heterogéneo de ozonización catalítica (PCO). Hay dos posibles mecanismos del proceso de PCO: la primera es por descomposición del  $\text{O}_3$  en los centros de lewis de los óxidos metálicos en su forma hidratada (Figura 1-7 A y B) y la segunda es por descomposición del  $\text{O}_3$  en su forma reducida u oxidada en la superficie del metal depositado en un soporte sólido (Figura 1-7 C y D) (Luévano Hipólito, 2015).

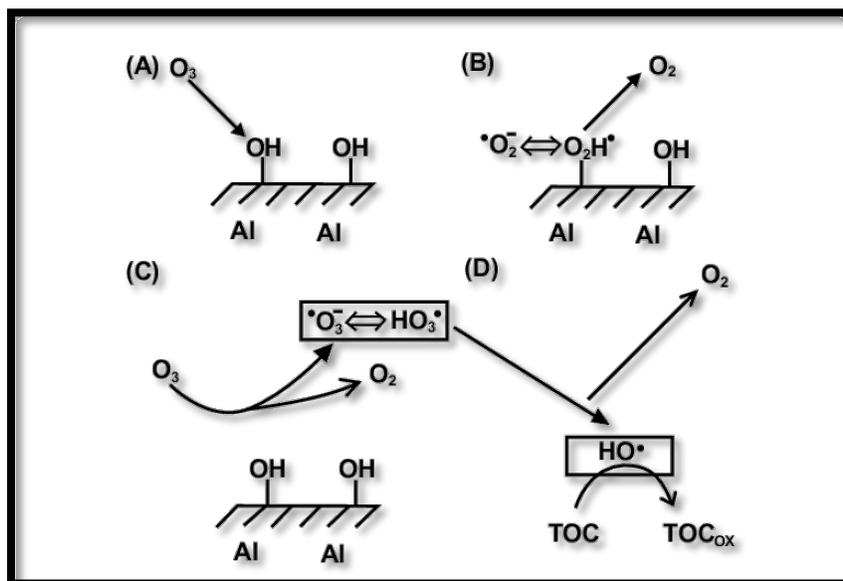


Figura 1-7 Propuesta de una ruta de reacción en la ozonización catalítica con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Malik et al., 2020b)

### 1.14.2 Foelectrocatalisis acoplada a ozonización

Los procesos que incluyen a la PCO han mostrado tener mejores eficiencias de remoción que los procesos de ozonización simple (Tabla 1-5), sin embargo, aún tienen varias limitantes para lograr una eficiencia de degradación completa de los compuestos orgánicos recalcitrantes, como la recuperación del catalizador o la baja eficiencia de mineralización (Li et al., 2017).

Tabla 1-5 Diferentes procesos de ozonización y sus acoples

Tipo de contaminante	Condiciones Experimentales	Eficiencia/Resultados	Referencia
<b>Ozonización Simple</b>			
Aguas residuales que contienen colorante directo (Sirius Blue SBRR)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Volumen de tinte = 2000 mL</li> <li>• Concentración = 400 mg / L</li> <li>• Tasa de flujo de ozono-aire = 120 L / h (4.21 mg / L a 24.03 mg / L)</li> <li>• Temperatura = 20 °C</li> <li>• Tiempo de reacción = 26 min</li> <li>• pH: 8.0</li> </ul>	Eliminación de color del 90,58%	Turhan, et al, 2011.
Colorante de antraquinona (C.I. Reactive Azul 19)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Volumen de muestra = 1 L</li> <li>• Concentración inicial de RB19 = 200 mg / L</li> <li>• Dosis de ozono = 25 mg / L</li> <li>• Temperatura = 25 °C</li> <li>• Tiempo de reacción = 18 min.</li> <li>• pH = neutro</li> </ul>	Eliminación de color al 100%	Tehrani-Bagha, et al, 2010.
<b>Ozonización fotolítica con luz UV</b>			
17 $\beta$ -estradiol (E2) y bisfenol A (BPA) en medio acuoso	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Volumen de muestra = 250 ml Concentraciones iniciales de E2 y BPA = 0,40 mM.</li> <li>• pH de E2 y BPA 6.25 <math>\pm</math> 0.05 y 5,25 <math>\pm</math> 0,03, respectivamente.</li> <li>• Radiación UV = 15 W</li> <li>• Lámpara UV de mercurio.</li> <li>• Temperatura = 20 °C</li> <li>• Tiempo de reacción = 80 min</li> </ul>	Conversión completa de E2 (0,1 mmol) a una dosis de ozono aplicada de 15,89 $\times$ 10 <sup>-3</sup> durante 45 min de reacción. La conversión completa de BPA fue alcanzada con una dosis de ozono de 18,67 $\times$ 10 <sup>-3</sup> mmol durante 75 min.	Irmak, et al, (2015).
Aguas residuales con ácido tereftálico	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Volumen de muestra = 2000 mL</li> </ul>	44% de eliminación de DQO	Pillai, et al, 2011.

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentración de ozono = 0.266 g/min y 0.089 g / L</li> <li>• Uso de seis lámparas UV de arco de mercurio de tubo de cuarzo de baja presión (L)</li> <li>• Longitud de onda de 253,7 nm, 40 W / lámpara</li> <li>• DQO = (35,0 ± 1,8) g / L</li> <li>• Tiempo de reacción = 120 min</li> <li>• Temperatura = 25 °C</li> <li>• pH = 8</li> </ul>		
<b>Ozonización catalítica Heterogénea</b>			
Aguas residuales de curtiduría	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Volumen de muestra = 1 L</li> <li>• DQO inicial = 5200–5500 mg/L</li> <li>• Dosis de ozono = 0,3 g/h</li> <li>• Ozonización catalítica heterogénea con Mn-Cu / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> <li>• Dosis de catalizador = 2 g/L de aguas residuales</li> <li>• Temperatura = 25 °C</li> <li>• Tiempo de reacción = 60 min.</li> <li>• pH = 6,8</li> </ul>	La eficiencia de eliminación de DQO y la concentración en efluentes fueron 88% y 17 mg/L, respectivamente.	Huang, et al, (2016)
Solución acuosa de bisfenol A (BPA)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Volumen de muestra = 500 mL BPA = 10.0 mg/L</li> <li>• Dosis de ozono = 6 L/h</li> <li>• 3.0% en peso de catalizador Ru/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 200 mg/L</li> <li>• Temperatura = 25 °C</li> </ul>	82% de remoción de TOC y 56% de mineralización	Peralta-Hernández, et al, 2014.

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tiempo de reacción = 240 min</li> <li>• pH = 5,9</li> </ul>		
--	--	--	--

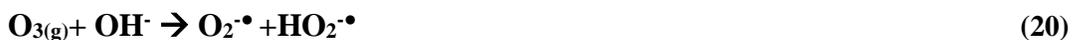
Recientemente, se ha demostrado que la combinación de PEC con O<sub>3</sub> (PECO) es una excelente alternativa para sortear estas limitaciones.

Las ecuaciones 18 a 28 (*G. G. Bessegato, J. C. Cardoso, B. F. Da Silva, & M. V. B. Zanoni, 2016; J. Y. U. Kim, G. G. Bessegato, B. C. de Souza, J. J. da Silva, & M. V. B. Zanoni, 2019; S. N. Malik, P. C. Ghosh, A. N. Vaidya, & S. N. Mudliar, 2020a*) resume las rutas de reacción propuestas para el mecanismo PECO donde algunas de ellas también se aplican a otros procesos.

Primero, la producción de radicales O<sub>2</sub><sup>•</sup> se puede generar a partir de dos rutas principales, la primera es la reducción de oxígeno cuando interactúa con la C<sub>B</sub> del TiO<sub>2</sub> (ec. 18):



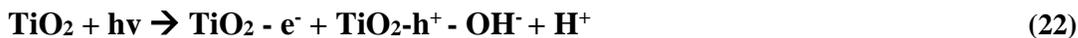
El segundo paso es la reducción del agua que surge en el lado del cátodo (2), para producir aniones hidroxilo que posteriormente reducen el O<sub>3</sub>, lo que conduce a la producción de radicales O<sub>2</sub><sup>•</sup> y HO<sub>2</sub><sup>•</sup> en reacción. (3):



El HO<sub>2</sub><sup>•</sup> puede a su vez descomponerse en más radicales O<sub>2</sub><sup>•</sup> y H<sup>+</sup>, acidificando el medio:



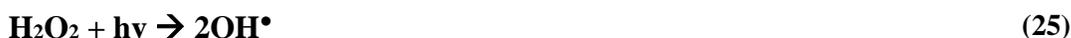
La formación de h<sup>+</sup> y producción de radicales OH<sup>•</sup> se debe a la fotoexcitación del TiO<sub>2</sub>. Una vez que se produce el h<sup>+</sup> (ec. 22), oxida el agua para generar radicales OH<sup>•</sup> y H<sup>+</sup> (ec. 22 y 23):





Los pasos de la ec. 18 a la ecuación 23 también son aplicables para procesos PC, PEC y PCO

Un paso importante es la generación de radicales  $\text{OH}^\bullet$  a través de la fotólisis del  $\text{O}_3$  (PO) (ec. 24), que ocurre a través de la interacción de la molécula con la energía UV disponible irradiada por la lámpara Xe. En este punto, los procesos involucrados en la formación del radical  $\text{OH}^\bullet$  son PCO, PECO y PO.



Otra forma posible de producir radicales  $\text{OH}^\bullet$  es reduciendo el  $\text{O}_3$  (aplicable solo en los procesos PCO y PECO), que surge cuando el fotoánodo se fotoexcita generando un electrón que reduce el  $\text{O}_3$  de la siguiente manera:



Posteriormente, el  $\text{O}_3^{\bullet-}$  reducido interactúa con  $\text{H}^+$  en el medio para producir el radical  $\text{HO}_3^\bullet$  (ec. 27), que puede ser oxigenado para dar como resultado más radicales  $\text{OH}^\bullet$  (ec. 28):



Se han encontrado estudios donde se ha realizado el proceso de PECO para la degradación de benzofenona-3 (BP-3), un compuesto protector solar, destinado al tratamiento del agua de piscina. El mecanismo de tratamiento demostró ser un sistema potente y capaz de promover una mayor degradación de los compuestos orgánicos debido a la generación de radicales  $\text{OH}^\bullet$ , lo que aumenta las tasas de degradación y conduce a una mineralización completa de estos compuestos orgánicos (*J. U. Kim, G. G. Bessegato, B. C. de Souza, J. J. da Silva, & M. V. B. J. C. E. J. Zanoni, 2019*).

En otra investigación sobre la degradación del fenol mediante el acople de  $\text{O}_3$ -electro-oxidación, se encontró que este proceso acoplado prácticamente mineraliza todo el fenol hasta en un 99.8%. Además se descubrió que el proceso acoplado es prácticamente dos veces más rápido que el proceso de oxidación con  $\text{O}_3$  simple (*Malik et al., 2020b*).

Debido a lo mencionado anteriormente, es deseable utilizar procesos de  $\text{O}_3$  híbridos en la degradación de COR o para la mejora de la biodegradabilidad de las aguas residuales con la finalidad

de que posteriormente puedan ser tratadas utilizando métodos biológicos y haciendo procesos de una forma económicamente más factible.

Sin embargo, a pesar de que existen nuevas formas de eliminar los COR, actualmente estos contaminantes no se controlan regularmente debido a la falta de legislaciones y altos costos analíticos. Los COR se presentan en trazas de baja concentración que van desde unos pocos  $\text{ng L}^{-1}$  hasta varios  $\mu\text{g L}^{-1}$ , con ubicaciones de fuentes puntuales como efluentes industriales, aguas residuales y PTAR. Las PTAR no fueron diseñadas para eliminarlos dando como resultado que los COR ingresen al sistemas de agua dulce y potable (*Júnior, da Costa Luchiari, & Gomes, 2019*). A pesar de que los fármacos pueden ser eliminados por métodos biológicos con lodos activados, esto ocurre de forma parcial, además, muchos de estos mecanismos sólo transfieren el contaminante de una fase (líquido) a otra (bioadsorbente), por lo que los COR no se destruyen y necesitan ser desorbidos, lo que aumenta el coste del tratamiento (*Johansson, Janmar, & Backhaus, 2014*). Por otro lado, la aplicación de Ozono por sí sólo en la degradación de los COR no es suficiente para su destrucción total, ya que otros estudios han reportado previamente que la degradación de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de CIP por medio de la ozonización en un reactor tubular semi-batch (con un volumen de 500 mL), y un flujo de  $450 \text{ mg h}^{-1}$  de  $\text{O}_3$ , a pH 9, sólo logró alrededor de un 12% de disminución del COT, a pesar de una disminución del 90% de la absorbancia (*Vasconcelos, Kümmerer, Henriques, & Martins, 2009*). La aplicación de la fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  a escala industrial se ve limitada por la necesidad de emplear la luz solar como fuente de irradiación. Del espectro de irradiación solar, sólo el 3-5 % constituye luz ultravioleta, y el resto es luz visible por lo que la intención del dopaje de los fotoánodos es precisamente utilizar esta proporción para llevar a cabo el proceso de fotoelectrocatalisis acoplado a otro oxidante fuerte como lo es el caso del ozono.

## **1.15 NORMATIVA ASOCIADA EN MÉXICO**

Debido a la transversalidad del sector hídrico, existen diversas normas aplicables al tema del agua.

De especial interés resulta la NOM-001-SEMARNAT-1996, puesto que estableció fechas de cumplimiento para sus requerimientos de límites máximos permisibles en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

La NOM-011-CONAGUA-2000 es otra norma a destacar, ya que en ella se fundamenta el cálculo de la disponibilidad de agua en cuencas y acuíferos, por tanto, hace posible el cumplimiento de una obligación legal de la Conagua.

Por su parte, la NOM-127-SSA1-1994 establece los lineamientos para garantizar el abastecimiento de agua para uso y consumo humano con calidad adecuada.

Algunas otras normas aplicables en materia de calidad del agua residual y potable se en listan en la tabla 1-6.

*Tabla 1-6 Normas mexicanas relacionadas con el sector agua*

No.	Grupo: SEMARNAT
1	NOM-001-SEMARNAT-1996- Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales
2	NOM-002-SEMARNAT-1996-Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal
3	NOM-003-Límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios la público.
No.	Grupo: CONAGUA
1	NOM-001-CONAGUA-2011- Sistema de agua potable, toma domiciliaria y alcantarillado sanitario-hermeticidad-especificaciones y métodos de prueba.
2	NOM-014-CONAGUA-2003- Requisitos para la descarga artificial de acuíferos con agua residual tratada
3	NOM-015-CONAGUA-2007- Características y especificaciones de obras y del agua para infiltración artificial a acuíferos.
No.	Grupo: Salud
1	NOM-117-SSA1-1994- Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, fierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica.
2	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
3	NOM-179-SSA1-1998- Vigilancia y evaluación del control de calidad del agua potable en redes.
4	NOM-230-SSA1-2002- Requisitos sanitarios para manejo del agua en las redes de agua potable.
No.	Grupo: Normas Mexicanas

<b>1</b>	NMX-AA-149/1-SCFI-2008- Metodología para evaluar la eficiencia de los prestadores de servicios de agua potable, drenaje y saneamiento. Directrices para la prestación y evaluación de los servicios de agua residual.
<b>2</b>	NMX-AA-149/2-SCFI-2008- Metodología para evaluar la eficiencia de los prestadores de servicios de agua potable, drenaje y saneamiento. Directrices para la prestación y evaluación de los servicios de agua potable.

Cabe mencionar que la legislación mexicana, aún prohíbe reusar el agua residual, por lo cual se requieren estudios científicos que logren evaluar la posibilidad de, a partir de su análisis y tratamiento, poder utilizarla para actividades primarias, logrando de esta forma tener elementos para actualizar la legislación ya que, como se puede observar en la tabla 1-6, el sistema jurídico mexicano ha mantenido la aplicación de distintas normas que fueron emitidas desde los años 90's, volviéndolas casi obsoletas.

# 2 MATERIALES Y MÉTODOS

---

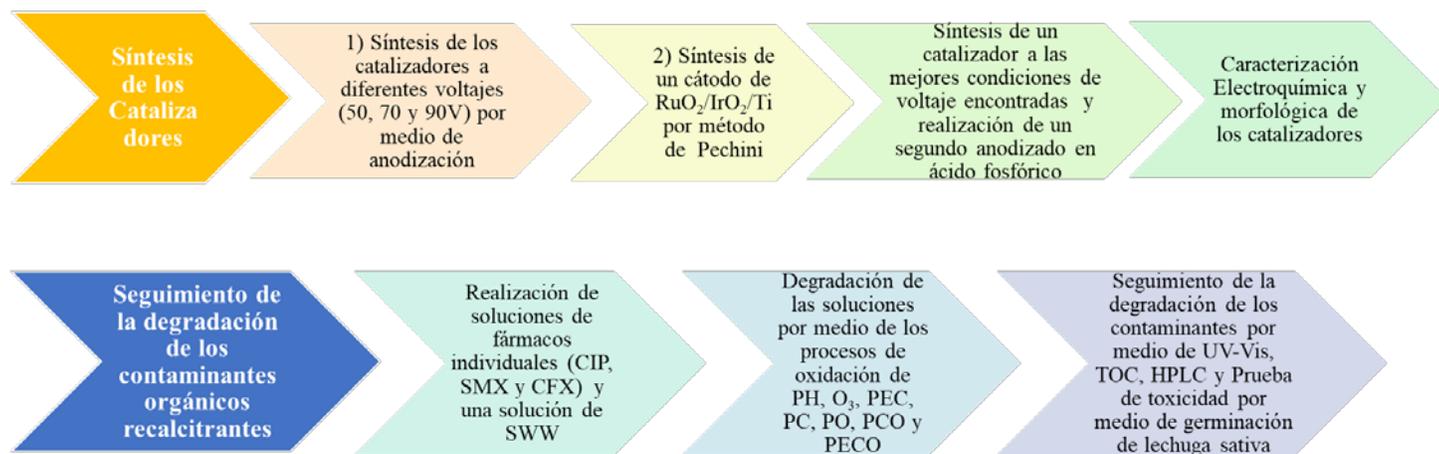
Este capítulo contiene la información correspondiente a los materiales, equipos y condiciones experimentales empleadas para llevar a cabo la síntesis de los electrodos de TiO<sub>2</sub> dopados con Carbono, Nitrógeno y Fósforo (CN-TiNRS y CNP-TiNST) provenientes de una fuente de etilenglicol, etilendiamina y ácido fosfórico respectivamente, aplicando diferentes potenciales de anodizado para los electrodos que únicamente se doparon con Carbono y Nitrógeno (50, 70 y 90V), los cuales se utilizaron como fotoánodos con la finalidad de evaluar, comparar y elegir al electrodo que presentara las mejores características de estabilidad y generación de fotocorriente, con el objetivo de generar un cuarto electrodo anodizado a las mejores condiciones de potencial encontradas en los anteriores electrodos y practicándole un segundo anodizado con ácido fosfórico para doparlo con Fósforo (CNP-TiNST) y mejorar la adhesión de sus nanoestructuras formadas al sustrato. Por otro lado, se sintetizó un electrodo de RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>/Ti utilizado como cátodo. Así mismo, se describen las caracterizaciones morfológicas de los ánodos sintetizados mediante estudios de DRS, DRX y SEM y las caracterizaciones electroquímicas empleadas para evaluar la estabilidad y la actividad fotoelectrocatalítica de los semiconductores sintetizados. Posteriormente se realizó un acople de estos electrodos en un sistema con alimentación de O<sub>3</sub> y una lámpara de xenón de 150W, en donde se desarrolló el proceso de PECO y sus diferentes subsistemas, que se aplicaron a los diferentes fármacos estudiados (CIP, SMX y CFX), así como a su mezcla, con el fin de simular una matriz de agua tratada y sintética (SWW). Dentro de los procesos estudiados se encuentran: los procesos de fotólisis (PH), fotocátalisis (PC), fotoelectrocátalisis (PEC), ozonización convencional (O<sub>3</sub>), ozonización fotocatalítica (PCO), ozonización fotolítica (PO), y el proceso global de PECO. Finalmente, se evaluó la eficacia de cada uno de los sistemas mediante las técnicas de espectroscopía UV-Vis, Carbono Orgánico Total (TOC), HPLC y ensayo de biotoxicidad por germinación de lechuga sativa.

La tabla 2-1 muestra las materias primas empleadas durante la realización de esta tesis y en la Figura 2-1 se muestra el diagrama de flujo de la metodología empleada para la síntesis de los fotocatalizadores y el seguimiento de la degradación de los compuestos orgánicos recalcitrantes de forma individual y en agua residual sintética por medio de los diferentes procesos de oxidación individual y sus acoples.

Tabla 2-1 Características de los Reactivos Utilizados

<i>Reactivo No.</i>	<i>Materia Prima</i>	<i>Peso Molecular (g/mol)</i>	<i>Número CAS</i>
<b><i>Limpieza de los electrodos</i></b>			
1	Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	46,07	64-17-5
2	Ácido oxálico (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	90,03	144-62-7
<b><i>Ozono y electrodos de TiO<sub>2</sub>-N, TiO<sub>2</sub>-N-P</i></b>			
3	<i>Dióxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>)</i>	<i>79.89</i>	<i>13463-67-7</i>
4	Etilenglicol (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )	62.07	107-21-1
5	<i>Etilendiamina (C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)</i>	<i>60.1</i>	<i>107-15-3</i>
6	Fluoruro de Amonio (NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> )	57.04	1341-49-7
7	<i>Papel Carbón (C)</i>	<i>14</i>	<i>7440-44-0</i>
8	Ozono (O <sub>3</sub> )	48	10028-15-6
9	<i>Sulfato de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</i>	<i>142</i>	<i>7757-82-6</i>
<b><i>Atrapadores de Radicales</i></b>			
10	Isopropanol (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O)	60	67-63-0
11	<i>Ácido Ascórbico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>)</i>	<i>176</i>	<i>50-81-7</i>
12	EDTA (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	292.24	6381-92-6
<b><i>Agua residual Sintética</i></b>			
13	Ciprofloxacina (C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )	331.346	85721-33-1
14	<i>Cefadroxil (C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S)</i>	<i>363.39</i>	<i>66592-87-8</i>
15	Sulfametoxazol (C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S)	253.28	723-46-6
16	<i>Peptona</i>	<i>Diversos aminoácidos</i>	<i>91079-40-2</i>
17	<i>Urea (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O)</i>	<i>60</i>	<i>57-13-6</i>
18	Fosfato ácido de potasio (K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	174.2	7758-11-4

19	<i>Sulfato de magnesio hepta hidratado (MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)</i>	120.36	7487-88-9
<b>Cátodo de RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub></b>			
20	<i>Cloruro de Rutenio (RuCl<sub>3</sub>)</i>	207,4	14898-67-0
21	<i>Hidrato de dihidrógeno hexacloroiridato (IV) (H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Ir·H<sub>2</sub>O)</i>	407	110802-84-1
22	<i>Ácido Oxálico (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)</i>	90.03	6153-56-6
23	<i>Ácido Cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>)</i>	192.124	77-92-9



*Figura 2-1 Diagrama de Flujo experimental*

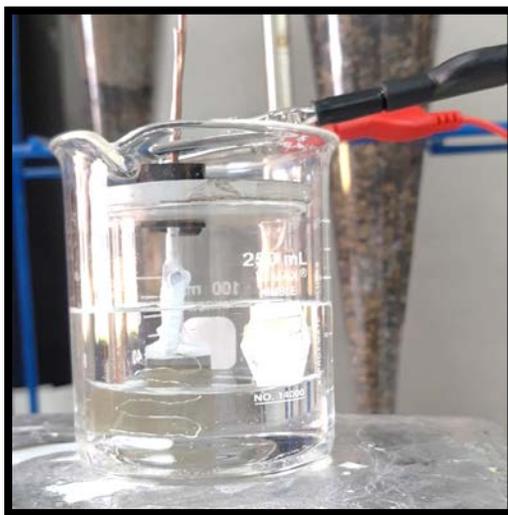
## 2.1 OBTENCIÓN DE LOS ELECTRODOS DE TiO<sub>2</sub> DOPADOS CON NITRÓGENO Y CARBONO (CN-TiNRS) Y CARBONO, NITRÓGENO Y FÓSFORO (CNP-TiNST) MEDIANTE ANODIZADO

Se fabricaron tres diferentes electrodos de CN-TiNRS con un área expuesta de 4,0 cm<sup>2</sup>, utilizando anodización potencioestática de láminas de Ti a tres voltajes diferentes: 50, 70 y 90 V, que se identificaron como 50V-CN-TiNRS, 70V-CN-TiNRS y 90V-CN-TiNRS, respectivamente. El proceso de anodización duró 2 horas en una celda de dos electrodos (Figura 2-2), empleando un electrodo de Pt (Alfa Aesar, 99,99%) como contraelectrodo y como ánodo para fabricar los fotoelectrodos se utilizó una lámina de Ti (Alfa Aesar, 0,25 mm de espesor, 99,5% de pureza)

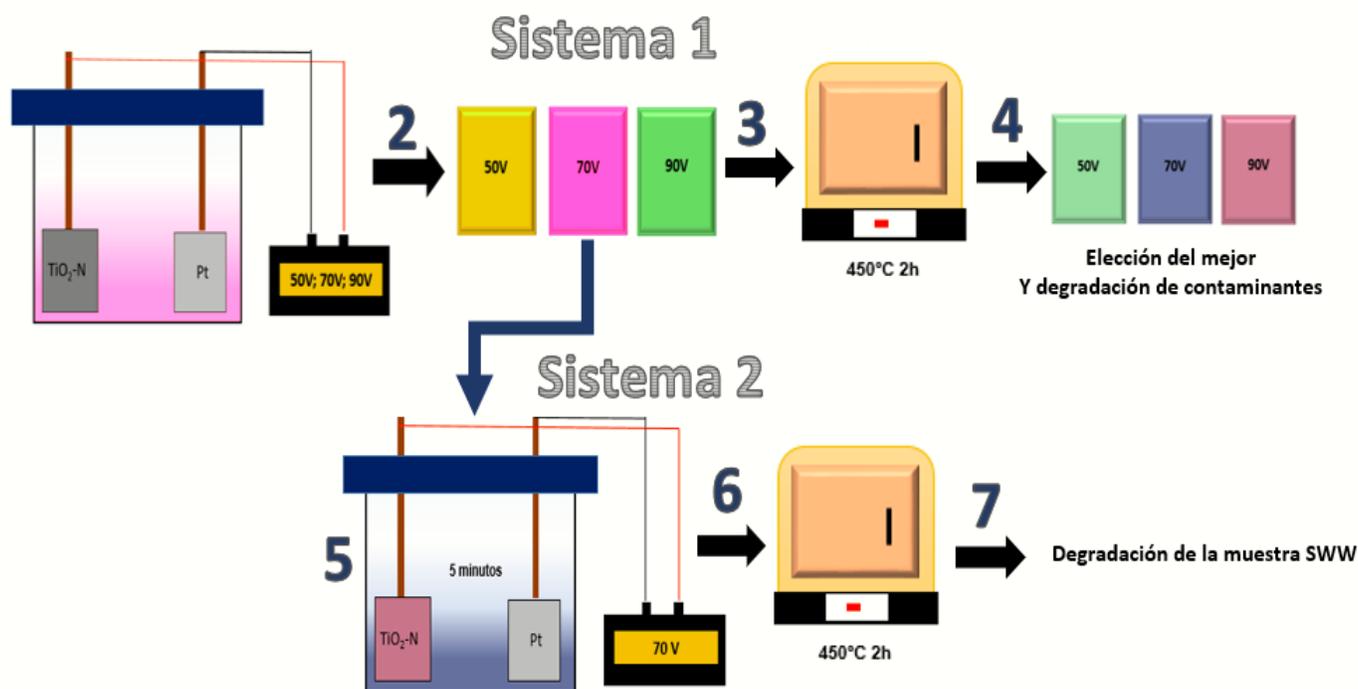
sumergidos en un electrolito conformado por una solución de etilenglicol que contenía  $\text{H}_2\text{O}$  (4% peso) y  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ), a este electrolito se le añadió 5 peso% de etilendiamina como fuente de Nitrógeno y agente dopante para los electrodos sintetizados. La idea medular es que este dopaje pueda conducir al aumento de la capacidad de absorción de luz visible de los materiales, que se han utilizado principalmente en la región UV.

Posteriormente se realizó un cuarto electrodo que fue sintetizado en un electrolito compuesto por etilenglicol que contenía  $\text{H}_2\text{O}$  (3% peso) y  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ), a este electrolito se le añadió un 0.8% peso de etilendiamina en la misma configuración de celda que los electrodos anteriormente descritos, eligiendo una aplicación de un potencial de 70V, al que después de este primer anodizado se le haría un segundo anodizado en un electrolito conformado por etilenglicol y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (5 % peso) durante 5 minutos. Todos los electrodos sintetizados se lavaron con agua ultra pura y etanol, y se secaron durante 30 minutos a temperatura ambiente; a continuación, se calcinaron a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 hora en aire utilizando una rampa de temperatura de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Por último, se dejaron enfriar a temperatura ambiente (Figura 2-2).

Un quinto electrodo se sintetizó a las mismas condiciones que el electrodo de CNP-TiNST, pero esta vez sin la presencia de etilendiamina en el electrolito del primer anodizado y tampoco se llevó a cabo el segundo anodizado en ácido fosfórico, esto con la finalidad de comparar y evaluar el comportamiento de un electrodo sin agentes dopantes o fuentes de Nitrógeno, Carbono y Fósforo con respecto del electrodo que si los contenía (electrodo de CNP-TiNST).



*Figura 2-2 Celda electroquímica empleada para el anodizado de las placas de Ti.*



*Figura 2-3 Diagrama de flujo de la síntesis de los electrodos de 50V-CN-TiNRS, 70V-CN-TiNRS y 90V-CN-TiNRS (Sistema 1) y 50V-CN-TiNRS (Sistema 1 modificado y sistema 2).*

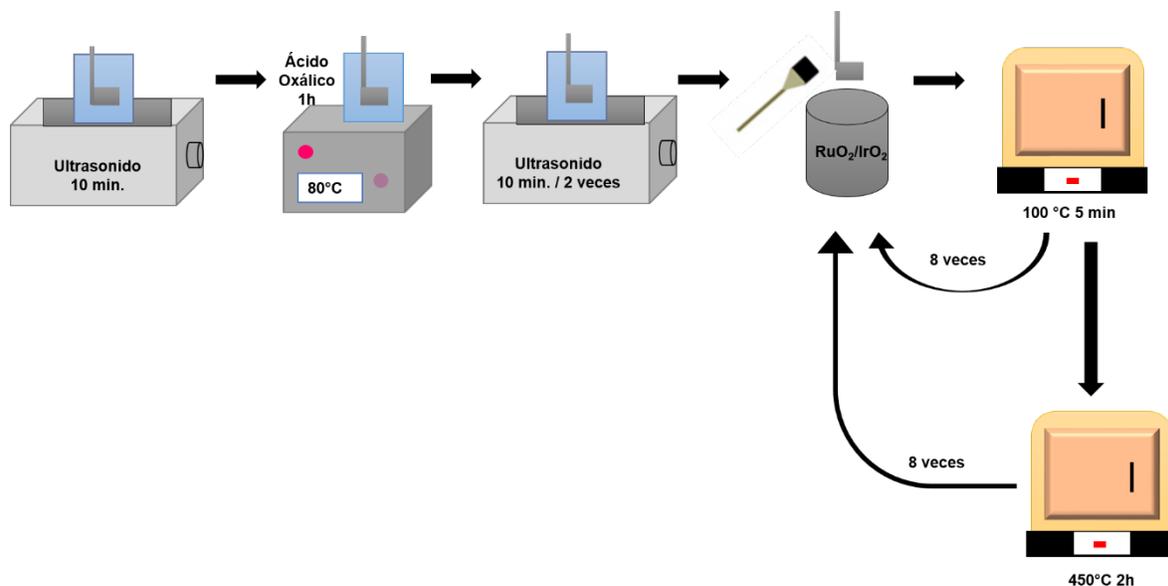
## 2.2 SÍNTESIS DE UN ELECTRODO DE $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2/\text{Ti}$ COMO CÁTODO

El electrodo de  $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2/\text{Ti}$  utilizado como cátodo en todos los procesos de degradación, fue preparado por medio del método adaptado de Pechini, cuyos pasos se muestran en la figura 2-4. En primera instancia se le dio un pretratamiento a la placa de Ti con área de  $12\text{ cm}^2$  que consistía en una sonicación durante 10 minutos en agua destilada, posteriormente se introdujo en una solución de ácido oxálico (10 % peso) en agua destilada a  $80^\circ\text{C}$  durante 1 hora y, finalmente, la lámina se limpió nuevamente por ultrasonido en agua destilada por 10 minutos dos veces con el fin de asegurar su total limpieza.

Los reactivos necesarios para preparar la mezcla polimérica que conforma el electrodo de metal mixto fueron: precursores metálicos con relaciones molares empleadas de 0,0296 para  $\text{RuCl}_3$ , 0.0296 para  $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Ir}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , 16 para etilenglicol y 0.12 para ácido cítrico. Las soluciones fueron preparadas con agua desionizada.

En la preparación de la mezcla, se calentó etilenglicol a 60 °C, luego se añadió ácido cítrico hasta obtener una mezcla homogénea (con agitación constante). La temperatura se aumentó a 75 °C y se añadió poco a poco  $\text{RuCl}_3$  de tal manera que tardó 20 minutos en completarse la adición de 0,0669 g de  $\text{RuCl}_3$ ; Una vez que se disolvió todo el  $\text{RuCl}_3$ , se agregó el  $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Ir}\cdot\text{H}_2\text{O}$  hasta obtener una solución homogénea, y finalmente se mantuvo a 75 °C en agitación constante durante 30 minutos. Por último, se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente.

Las placas de Ti se recubrieron con la mezcla polimérica, utilizando una brocha de pelo de camello y se calentó en una mufla Barnstead-Thermolyne durante 5 minutos; posteriormente las láminas se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Este ciclo (ciclo 1) se realizó 8 veces para luego activar los electrodos en la mufla a 550 °C durante 1 h y finalizar un ciclo completo con 8 capas de óxidos metálicos en la superficie de titanio. El ciclo completo descrito anteriormente se realizó 8 veces para finalmente terminar con 64 capas de óxidos metálicos en la superficie del Ti.



*Figura 2-4 Síntesis del cátodo de  $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2/\text{Ti}$  por método modificado de Pechinni*

### 2.3 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS ELECTRODOS DE CN-TINRS Y CNP-TINST MEDIANTE SEM, DRS Y DRX.

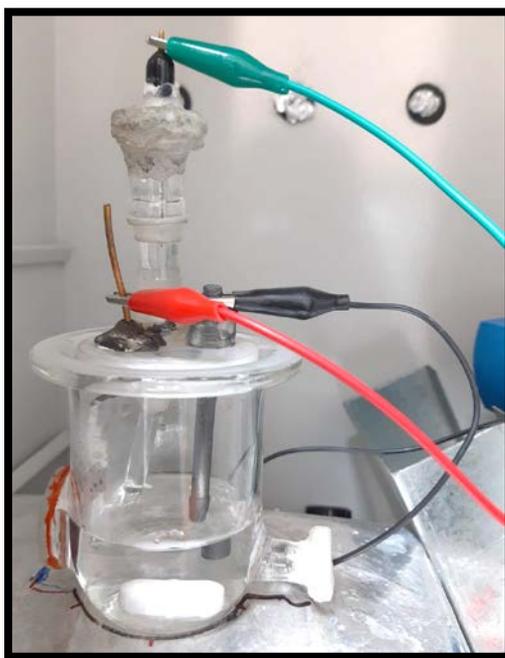
La estructura cristalina de las muestras se determinó utilizando un difractómetro de rayos X (Bruker D-8 Advance con radiación  $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) en la geometría Bragg-Brentano, fijando el ángulo del haz incidente en 10.0 °. El difractómetro se operó a 40 kV, 30 mA y el tamaño de paso utilizado fue de 0,02 °. Los datos de rayos X se analizaron con el software HighScore Plus V.3.0.5 (PANalytical

B.V., Almelo). La composición química detallada de las muestras se midió mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) realizada con un espectrómetro K-Alpha Thermo Scientific con una fuente de rayos X monocromática de Al K $\alpha$  (1487 eV), funcionando a una potencia de 150 W. Se realizaron escaneos de XPS utilizando un tamaño de punto de rayos X de 400  $\mu\text{m}^2$  a una energía de paso de 60 eV. Los espectros de XPS se analizaron con el software Advantage v5.9 de Thermo Scientific y se ajustaron utilizando una función de mezcla gaussiana-lorentziana y la sustracción de fondo tipo Shirley utilizada para descomponer los picos espectrales. Para convertir las áreas relativas de los picos en números relativos de átomos, se utilizaron conjuntos XPS de factor de sensibilidad atómica (ASF) sobre el volumen de muestra detectado para obtener un resultado cuantitativo. Para cada muestra, se realizaron tres mediciones en diferentes áreas de las muestras, para obtener espectros promedio que se utilizaron para cuantificar las composiciones elementales, porcentajes atómicos y en peso.

Las morfologías de los fotoelectrodos se analizaron a diferentes aumentos utilizando un microscopio de emisión de alto campo JMS-7600F con una tensión de aceleración de 5,0 kV, equipado con un sistema de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS). Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis (DRS) se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro UV-Vis (DRS, Cary 5000).

## **2.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTRODOS DE CN-TiNRS Y CNP-TiNST**

El rendimiento fotoelectroquímico a partir del estudio de los procesos de CA y VL de los fotoelectrodos, se caracterizó utilizando un potencióstato/galvanostato (VMP3 de Bio-Logic Science Instrument). Para realizar estos experimentos se utilizó una celda de tres electrodos (Figura 2-5) adaptada con una ventana de vidrio para permitir la iluminación. El área expuesta de los electrodos de trabajo fue de 4  $\text{cm}^2$  para todos los experimentos. Un electrodo de papel carbón de 4  $\text{cm}^2$  de área y un electrodo de Ag/AgCl (3 mol  $\text{L}^{-1}$  NaCl) fueron el cátodo y el electrodo de referencia, respectivamente. Además, se aplicó un potencial de 1V durante la caracterización. Se utilizó una solución acuosa que contenía 0,05 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito para realizar las caracterizaciones fotoelectroquímicas. Para evaluar el rendimiento de los fotoelectrocatalizadores en condiciones cercanas a la irradiación solar, se empleó como fuente de luz una lámpara Xe de 150 W, con luz compuesta por un 5 % de UV y el resto de visible, simulando la mayor cantidad de luz visible utilizable del espectro solar.



*Figura 2-5 Celda para caracterización electroquímica de los electrodos sintetizados*

## **2.5 PRUEBAS DE ESTABILIDAD EN EL FOTOÁNODO DE 70V-CN-TiNRS**

Con la finalidad de evaluar la fotoestabilidad del electrodo de 70-CN-TiNRS (el cual se utilizó como modelo de referencia del resto de los electrodos) se le realizó una prueba de PECO con 22 corridas cíclicas en una celda de vidrio de 3 electrodos con capacidad volumétrica de 500 mL, empleando un potencial de 1.2 V referido al electrodo Ag/AgCl/NaCl (3 mol L<sup>-1</sup> NaCl), mientras que se utilizó papel carbón con un área de 9 cm<sup>2</sup> como contraelectrodo. El área expuesta del electrodo de trabajo para la iluminación y la reacción fotoelectroquímica fue de 4 cm<sup>2</sup>. Se utilizó el potenciostato Bio-Logic de ± 20 A controlado por un VMP3 (Bio-Logic Science Instrument) potenciostato/galvanostato utilizando el software EC-Lab, en 120 mL de una solución en agua desionizada de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup> y el fármaco CIP a una concentración de 20 mg L<sup>-1</sup> utilizado como contaminante modelo para estudiar el cambio en su degradación durante cada ciclo. En el se utilizó una lámpara de Xenón de 150 W a 360 nm. Los experimentos de degradación se llevaron a cabo durante 90 minutos mientras se alimentaba un flujo de O<sub>3</sub> proveniente de un Ozonizador (O<sub>3</sub> Sterilizer) de 18 W a un flujo de 500 mg h<sup>-1</sup>; durante 1 minuto 45 segundos cada 10 minutos. Posteriormente se tomaron alícuotas cada 10 minutos y se le dio seguimiento al proceso con la intención de comparar la degradación de la CIP a través de cada uno de los ciclos del proceso de PECO para evaluar que la actividad fotoelectrocatalítica del electrodo empleado permaneciera constante, gracias a que los niveles de degradación del fármaco continuaran

siendo los mismos después de haber llevado a cabo los 22 ciclos. Estas alícuotas se analizaron en un Espectrofotometro UV-Vis-NIR (Cary 5000, Agilent) haciendo un barrido UV-Vis de 200 a 800 nm.

## **2.6 REACCIÓN CON Y SIN ATRAPADORES DE RADICALES Y LOS SISTEMAS DE DEGRADACIÓN**

Con la intención de conocer si en los sistemas de PECO, PO y PEC se han formado radicales  $O_2^{\bullet-}$ ,  $h^+$  y radicales  $OH^{\bullet}$ , se realizaron pruebas de atrapadores de estos radicales utilizando un sistema electrolítico conformado por una celda de vidrio de 3 electrodos con capacidad volumétrica de 500 mL, empleando un potencial de 1.2 V referido al electrodo Ag/AgCl/NaCl, utilizando papel carbón de 9 cm<sup>2</sup> de área como contraelectrodo. El área expuesta del electrodo de trabajo utilizado que fue el de 70V-CN-TiNRS, para la iluminación y la reacción fotoelectroquímica fue de 4 cm<sup>2</sup>. Se utilizó el potenciostato Bio-Logic de  $\pm 20A$  controlado por un VMP3 (Bio-Logic Science Instrument) potenciostato/galvanostato utilizando el software EC-Lab, en 120 mL de una solución en agua desionizada de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup> y el fármaco CIP a una concentración de 20 mg L<sup>-1</sup> utilizado como contaminante modelo, además se adicionaron a la solución los atrapadores de radicales conformados por ácido ascórbico, EDTA y alcohol isopropílico en una concentración de 1.2 % peso cada uno por separado, con la finalidad de ser utilizados como captadores de los radicales  $O_2^{\bullet-}$ ,  $h^+$  y  $OH^{\bullet}$  respectivamente.

Se utilizó una lámpara de Xenón de 150W a 360nm. Los experimentos de degradación se llevaron a cabo durante 1 hora y media, con la característica de que en los procesos de PECO y PO se alimentó un flujo de O<sub>3</sub> proveniente de un Ozonizador (O<sub>3</sub> Sterilizer) de 18 W a un flujo de 500 mg h<sup>-1</sup>; durante 1 min 45 segundos cada 10 minutos. Posteriormente se tomaron alícuotas cada 10 minutos para dar seguimiento al proceso de degradación del contaminante con la intención de comparar los niveles de concentración del mismo mientras se tenía el sistema en contacto con cada uno de los atrapadores de radicales, estas alícuotas se analizaron en un Espectrofotometro UV-Vis-NIR (Cary 5000, Agilent) haciendo un barrido UV-Vis de 200 a 800 nm.

## 2.7 DEGRADACIÓN DE LOS CONTAMINANTES

### 2.7.1 Fabricación de las muestras de agua contaminada por contaminantes recalcitrantes individuales y en mezcla sintética.

Con la finalidad de evaluar las características y la eficiencia de los diferentes acoples de oxidación propuestos para la degradación de contaminantes, se eligieron 3 diferentes compuestos orgánicos recalcitrantes que permitirán elegir el sistema que presente la mayor tasa de mineralización de estos contaminantes de forma individual (CIP y CFX) y en mezcla (CIP, SMX y CFX). Los compuestos elegidos fueron:

1.- Sulfametoxazol (SMX). Es uno de los antibióticos más ampliamente utilizados para aplicaciones humanas y veterinarias; la eliminación de este contaminante ha ganado relevancia desde que se detectó en aguas subterráneas y residuales (*CMGIFPG, 2017*).

2.- Cefadroxil (CFX). Es un antibiótico de la familia de las cefalosporinas, comercializado bajo el nombre comercial de Duracef, Cefadroxilo Clariana, Cefadroxilo Sabater. Su masa molecular es de 363,39 Da. Es un antibiótico de amplio espectro, activo frente a infecciones por bacterias gram negativas y gram positivas. (*Medilineplus, 2020*)

3.- Ciprofloxacina (CIP). Es uno de los antibióticos más comunes para el tratamiento de infecciones. Es probablemente el antibiótico más abundante detectado en biosólidos y aguas residuales municipales debido a su abundante uso y sus propiedades de sorción (*AEMPS, 2020*).

### 2.7.2 Fabricación de la Solución de contaminantes individuales: CIP y CFX

La ciprofloxacina ( $\geq 98\%$ ) y el Cefadroxil ( $\geq 98\%$ ) fueron adquiridos de Merck y se utilizaron tal como se recibieron; el sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) fue suministrado por Sigma Aldrich. Todos los productos químicos fueron grado analítico.

Cada solución contenía  $20\text{ mg L}^{-1}$  de cada contaminante ( $6 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$  de CIP y  $5.5 \times 10^{-5}$  de CFX) (pH 6), disolviendo  $0.05\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en agua desionizada para llevar a cabo los siete procesos de degradación (PH, PC; PEC,  $\text{O}_3$ , PO, PCO y PECO). El nivel de concentración de cada fármaco es alto en comparación con la concentración encontrada en condiciones reales debido a los límites de detección experimentados por las técnicas UV-Vis y HPLC.

### 2.7.3 Fabricación de la Solución de Agua Residual Sintética (SWW)

Se preparó una solución sintética de agua residual (SWW) según la norma ASTM (*Kevern, Schaefer, Wang, & Suleiman, 2008; Perea et al., 2019*) para realizar todos los procesos de degradación. Esta

solución contenía  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (28  $\text{mg L}^{-1}$ ), Urea (30  $\text{mg L}^{-1}$ ), Peptona de Carne (270  $\text{mg L}^{-1}$ ),  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (4  $\text{mg L}^{-1}$ ) y los tres fármacos disueltos (CFX, SMX y CIP) a una concentración de 20  $\text{mg L}^{-1}$  (pH 8). Para la elaboración de la muestra se utilizó la corriente de agua de la red de abastecimiento de agua del Área Metropolitana de la Ciudad de México. Esta calidad (por ejemplo, conductividad iónica, sólidos totales) es equivalente al agua producida en un circuito básico de una PTAR en esta región en términos de DBO y DQO. El nivel de concentración de contaminantes es alto en comparación con la concentración encontrada en condiciones reales debido a los límites de detección experimentados por las técnicas UV-Vis y HPLC.

Para el caso de las pruebas de detección de radicales, se añadió al reactor, que contenía 20  $\text{mg L}^{-1}$  de CIP y 0,05  $\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1g de ácido ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ), o 1g de alcohol isopropílico ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ), o 1g de EDTA disódico (EDTA-2Na) suministrados por Sigma Aldrich, para llevar a cabo las pruebas de detección de radicales superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), radicales hidroxilo ( $\text{OH}^{\bullet}$ ) y huecos ( $\text{h}^+$ ), respectivamente. Los experimentos de oxidación de PEC, PO y PECO se llevaron a cabo en presencia y ausencia de estos agentes atrapantes, que fueron seleccionados basándose en los métodos analíticos de detección típicos descritos en la literatura para la detección de especies reactivas de oxígeno en relación con las aplicaciones fotocatalíticas (Aguilera-Ruiz, Vazquez-Arenas, Peral, Aguilar-Martínez, & García-Pérez, 2021; Carrera-Crespo et al., 2021; Nosaka & Nosaka, 2017).

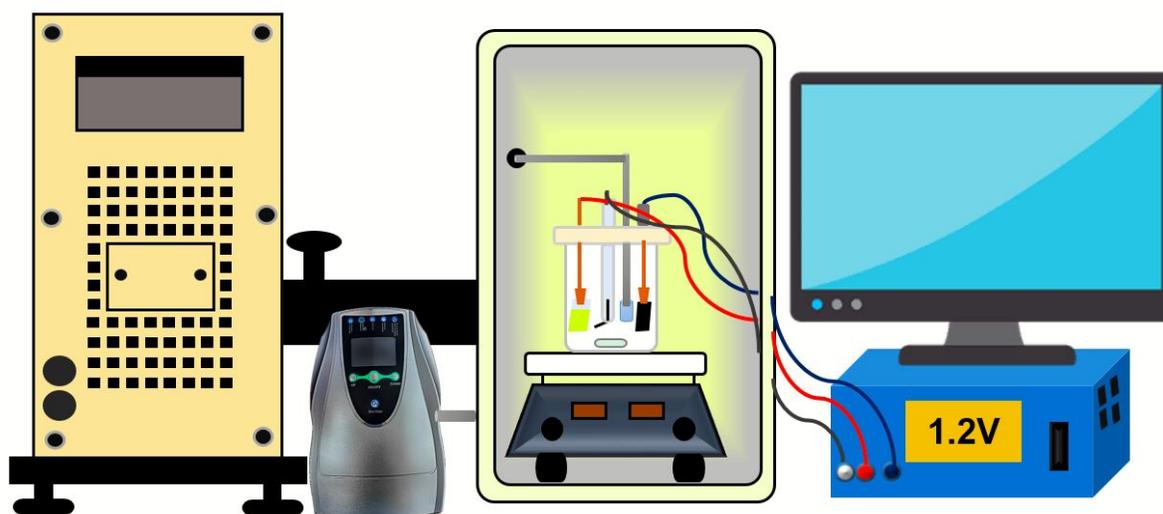
## **2.8 MONTAJE DEL REACTOR FOTOELECTROCATALÍTICO ACOPLADO A OZONO**

Para realizar los experimentos de degradación de contaminantes, se utilizó un recipiente de cristal de volumen de 500 mL como reactor con una tapa de plástico con aperturas para ingreso de un electrodo de referencia de Ag/AgCl ( $\text{NaCl}$  3  $\text{mol L}^{-1}$ ), un cátodo  $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2/\text{Ti}$  de 9  $\text{cm}^2$  de área, un difusor de  $\text{O}_3$ , una salida de  $\text{O}_3$  y una toma para muestreo, además del uso de un agitador magnético a 500 rpm para mantener homogenizado el sistema (figura 2-6). Los experimentos dentro del reactor se llevaron a cabo utilizando el electrodo de 70-CN-TiNRS para la degradación de los contaminantes individuales y el electrodo de CNP-TiNST para la degradación de la muestra de SWW con sus áreas expuestas para la iluminación de 4  $\text{cm}^2$  para ambos electrodos. Se utilizó el potencióstato Bio-Logic de  $\pm 20$  A controlado por un VMP3 (Bio-Logic Science Instrument) potencióstato/galvanostato utilizando el software EC-Lab, en 120 mL de las soluciones de los fármacos individuales CIP y CFX en agua desionizada (la composición de las soluciones fueron descritas en el apartado 2.7.2), así como de la

muestra de SWW que contenía los 3 fármacos anteriormente mencionados a la misma concentración, además de las sales y contaminantes orgánicos descritos en el apartado 2.7.3.

Posterior al dopaje de las estructuras de los fotoánodos de  $\text{TiO}_2$  dopados con Carbono y Nitrógeno para el caso de los electrodos de 50V-CN-TiNRS, 70V-CN-TiNRS y 90V-CN-TiNRS, y Carbono, Nitrógeno y Fósforo para el caso del electrodo de CNP-TiNST, se espera que sus band-gaps disminuyan, por lo que se utilizó una fuente de irradiación con una lámpara de xenón (150 W) de 360 nm ubicada a 16 cm del reactor conformada por 95% de luz visible y 5% de luz ultravioleta.

Los procesos que involucran ozonización ( $\text{O}_3$ , PO, PCO y PECO) se llevaron a cabo acoplando al reactor un generador de ozono de tipo descarga de corona marca  $\text{O}_3$  Sterilizer de 18 W a un flujo de  $500 \text{ mg h}^{-1}$  durante 1 min 45 segundos cada 10 minutos para el caso de la degradación de los contaminantes individuales y durante 4 minutos cada 20 minutos para la degradación de SWW.



*Figura 2-6 Esquema del reactor fotoelectrocatalítico empleado*

Los experimentos relacionados con PC, PEC, PCO y PECO se llevaron a cabo utilizando un reactor con tres electrodos (Figura 2-7), eligiendo el electrodo de CN-TiNRS con la mayor fotocorriente mostrada como electrodo de trabajo ( $4 \text{ cm}^2$ ) para la degradación de los contaminantes individuales y el electrodo de CNP-TiNST para la degradación de la muestra de SWW. Los procesos que implican el suministro de un voltaje se llevaron a cabo utilizando un potenciostato / galvanostato (VMP3 de Bio-Logic Science Instrument), aplicando 1,2 V vs Ag/AgCl en los experimentos PEC, PC, PCO y PECO para la degradación de los contaminantes individuales; y de 4.5 V para la degradación de la mezcla de SWW por medio del sistema de PEC y PECO.

Durante los experimentos de degradación, se tomaron muestras de alícuotas de las diferentes soluciones de los fármacos de forma individual y de la muestra de SWW previamente descritos y se analizaron con un espectrofotómetro UV-Visible (Cary 5000, Agilent), y se devolvieron al foto-reactor para evitar afectaciones en el sistema debido al cambio de volumen. Las soluciones con el contaminante se agitaron a 500 rpm para homogeneizar las especies durante todos los experimentos. El análisis de TOC se llevó a cabo en un equipo de la serie Shimadzu TOC-L al finalizar todos los procesos de oxidación. Las muestras de PECO obtenidas de la degradación de los contaminantes CIP y CFX individuales, así como las muestras finales de los procesos de PEC, PH, O<sub>3</sub> y PECO de la muestra de SWW, se analizaron adicionalmente en HPLC (Flexar-DAD, Perkin Elmer) usando una columna YMC Pack ODS-AQ (150x4,6 mm, 5 μm) con 85% de H<sub>2</sub>O (pH 2,5, ácido fórmico): 15% de ACN a 1 ml min<sup>-1</sup>, y los cromatogramas se obtuvieron a 270 nm para todos los experimentos, se extrajeron alícuotas de 5 mL de solución tratada y se sometieron a los diferentes análisis descritos anteriormente.

Para la degradación de las soluciones de agua contaminada con fármacos individuales, se llevaron a cabo los 7 procesos de oxidación, sin embargo, para el caso de la muestra de SWW únicamente se corroboraron los procesos de O<sub>3</sub>, PH, PEC y PECO, pues el resto ya habían sido corroborados por los resultados arrojados en los fármacos individuales.



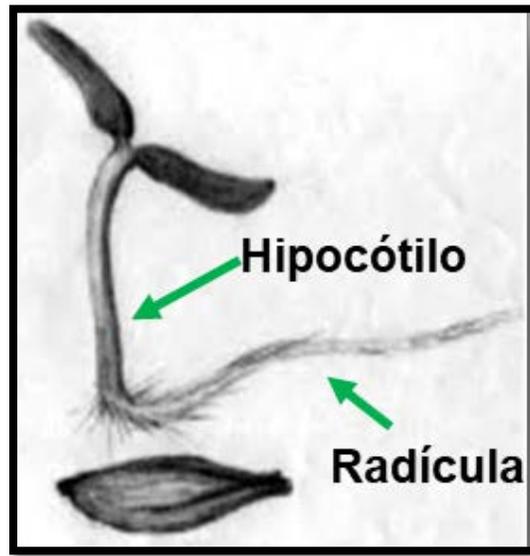
*Figura 2-7 Reactor Fotoelectrocatalítico para degradación de contaminantes.*



*Figura 2-8 Ozonizador (O3 Sterilizer)*

### **2.8.1 Prueba de toxicidad por germinación de Lechuga Sativa en la muestra de SWW**

La germinación de semillas de lechuga sativa se estableció en todas las muestras de agua tratadas después de 240 min de PH, PEC, O<sub>3</sub> y PECO, así como en una muestra de SWW sin pasar por ningún proceso de degradación, además de utilizar una muestra de agua destilada como blanco, siguiendo el método propuesto por (Sobrero & Ronco, 2004). Para realizar la cuantificación de la germinación de lechuga sativa, se utilizaron 20 semillas de la variedad "Buttercrunch" en placas Petri de 10 cm de diámetro sobre papel de filtro Whatman® No. 3 de 90 mm de diámetro y tamaño de poro de 6 µm. Se tomaron tres mL de cada una de las muestras y se colocaron sobre los papeles de filtro en las placas de Petri. Todos los bioensayos se realizaron por triplicado. Las cajas se sellaron con papel Parafilm® y se cubrieron con papel de aluminio para mantenerlas en total oscuridad, así como para evitar la pérdida de humedad, y se mantuvieron así durante 5 días a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tiempo de exposición, se contó el número de semillas germinadas, considerando aquellas con una longitud total mayor a 1 mm. También se midió el hipocótilo y la radícula de la planta con ayuda de una regla, teniendo en cuenta el largo que va desde donde termina la raíz hasta donde comienzan las hojas de la lechuga sativa (Figura 2-9).



*Figura 2-9 Estructura de la planta de Lechuga Sativa después de haber Germinado*

# 3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

---

### 3.1 CARACTERIZACIONES MORFOLÓGICAS, ESTRUCTURALES, ATÓMICAS Y ÓPTICAS DE LOS ELECTRODOS

#### 3.1.1 Análisis de los electrodos sintetizados a 50 V (50V-CN-TiNRS), 70 V (70V-CN-TiNRS) y 90 V (90V-CN-TiNRS)

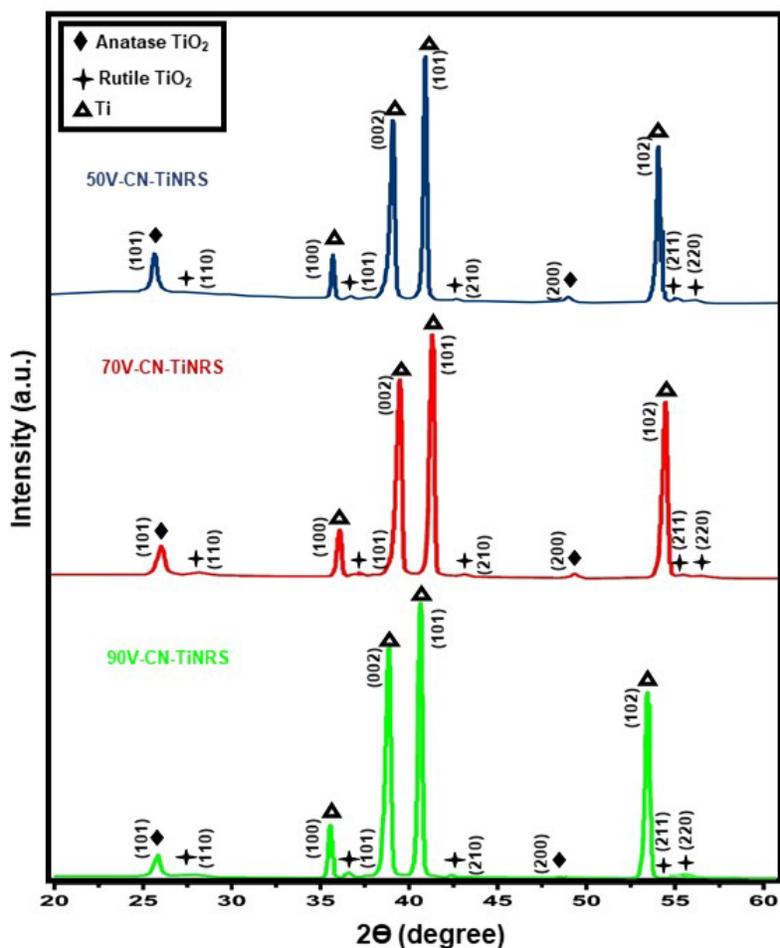
La Figura 3-1 muestra la apariencia que lograron tomar los electrodos y sus variaciones de color obtenidas al finalizar su síntesis por anodizado. En primer lugar, de izquierda a derecha, se encuentra el electrodo de 50V-CN-TiNRS el cual obtuvo una coloración amarilla, en segundo lugar, se presenta el electrodo de 70V-CN-TiNRS con una coloración púrpura y finalmente el electrodo de 90V-CN-TiNRS con una coloración verdosa. Como se puede apreciar, a diferentes potenciales de síntesis se obtienen diferentes coloraciones en los electrodos lo que quiere decir que en cada potencial las estructuras superficiales de los fotoánodos se forman acomodándose en posiciones distintas, lo que les permite emitir los colores anteriormente señalados y dependiendo del potencial aplicado, las estructuras formadas se acomodaran o crecerán de manera distinta.



*Figura 3-1 Coloración superficial de los electrodos de TiO<sub>2</sub> dopados con C y N al finalizar su síntesis por anodizado; de izquierda a derecha, anodizados a 50V, 70 V y 90V*

La Figura 3-2 muestra los patrones de difracción de rayos X recolectados de las superficies de los electrodos de CN-TiNRS, formados a diferentes potenciales de anodización de 50, 70 y 90 V. La presencia de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> fue verificada por la aparición de los planos principales (101) y (210) (JCPDS 01-083-2243), ubicados en los ángulos de difracción de 26.0 y 48.5 °, respectivamente. De igual manera se identificó la presencia de la fase rutilo en forma de trazas, mediante la aparición de los planos principales (110), (101), (210), (211) y (220) (Meagher & Lager, 1979; Tehare et al., 2017), localizados a 27.8°, 36.8°, 42.4°, 54.3° y 56.6°, respectivamente, pero con menor intensidad que los picos asociados a la fase anatasa. Estos planos se encontraron para todas las muestras, con una menor intensidad de picos que los asociados con el sustrato de Ti, lo que indica la formación de una fina capa de óxido sobre la superficie

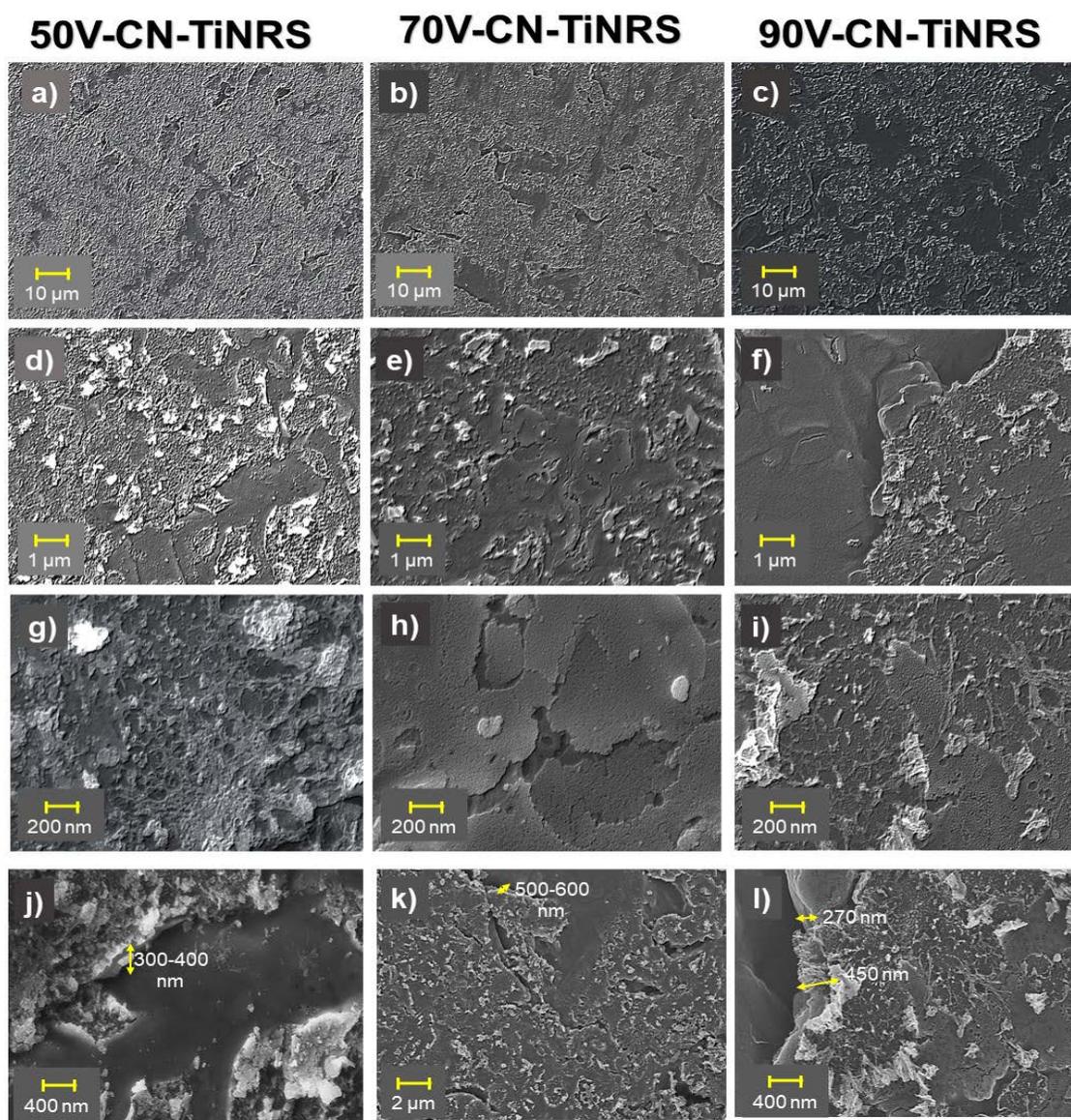
metálica. Asimismo, no se detectaron diferencias significativas en la intensidad de las señales en función del voltaje aplicado, sugiriendo que las posibles variaciones que pudieran presentar estos materiales, podrían estar relacionadas con la textura y la composición de Carbono o Nitrógeno logradas en cada muestra, las cuales serán analizadas en los apartados siguientes.



*Figura 3-2 Patrones de difracción de rayos X (en configuración de Bragg-Brentano) recolectados de los electrodos de CN-TiNRS formados a diferentes potenciales de anodización de 50, 70 y 90V. Las etiquetas  $\Delta$ : Ti metálico,  $\blacklozenge$ :  $\text{TiO}_2$  fase anatasa y  $\blacklozenge$ :  $\text{TiO}_2$  fase rutilo:*

La Figura 3-3 muestra la superficie de los electrodos basados en TiNRS sintetizados a diferentes voltajes de anodización. La formación de una mayor cantidad de estructuras en forma de racimos en la superficie de las muestras se ve crecida para todos los electrodos, especialmente el electrodo de 50V-CN-TiNRS; este tipo de estructura disminuye considerablemente cuando existe un mayor acercamiento, revelando diferentes superficies formadas para cada electrodo. Una superficie con nanorrugosidad de tipo esférico se presenta en el electrodo 70V-CN-TiNRS, con un diámetro de entre 5 y 20 nm y un largo de 500

a 600 nm (Figura 3-3k). Con una misma morfología, pero más definida en el electrodo 90V-CN-TiNRS, se observa la aparición de formas delgadas con diámetro de 5 nm aproximadamente y un largo de entre 270 y 450 nm con forma de nanofibras (Fig. 3-3l). Aunque la solución electrolítica empleada para la síntesis de los tres electrodos fue similar a la comúnmente utilizada en la síntesis de estructuras nanotubulares de  $\text{TiO}_2$ , la textura de los electrodos sintetizados se modificó con la adición de etilendiamina al 5% en peso y al haber variado el voltaje aplicado; obteniendo superficies nanorugosas con mayor estabilidad mecánica que los nanoarrays 1D o 2D (Ibadurrohman & Hellgardt, 2020).



**Figura 3-3** Micrografías obtenidas de la Microscopía Electrónica de Barrido para las muestras de CN-TiNRS dopadas con Carbono y Nitrógeno formadas a diferentes potenciales de anodización: 50, 70 y 90V.

Por otro lado, se llevó a cabo un análisis XPS para determinar la composición atómica elemental de la superficie de los fotoelectrodos (~ 10 nm de profundidad). Los resultados indican que la composición química de estos materiales no varía significativamente en función del voltaje de anodización detectándose, además de los elementos de Ti y O, a los elementos de Carbono y Nitrógeno en porcentajes en peso de alrededor de 14 y 0.9%, respectivamente (Tabla 3-1), indicando su presencia en la superficie de los electrodos incluso después del tratamiento térmico o calcinación. La concentración de Carbono en las muestras disminuye ligeramente conforme el potencial de anodizado aumentó, caso contrario al Nitrógeno, el cual aumenta respecto al potencial aplicado, por lo que en la muestra sintetizada a 50V se tiene la concentración más alta de Carbono y más baja de Nitrógeno. Considerando esta característica lo más recomendable es utilizar potenciales medios como lo fue para el caso de la muestra sintetizada a 70V, esto con la finalidad de conservar un equilibrio entre las concentraciones de Carbono y Nitrógeno.

Posteriormente, las muestras se caracterizaron mediante espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) para confirmar el dopaje de la nanorrugosidad del TiO<sub>2</sub> con Carbono y Nitrógeno, bajo la premisa de que estos elementos aumentan la capacidad de absorción hacia la región visible al introducir estados de energía adicionales en el band gap del TiO<sub>2</sub> (Zangeneh *et al.*, 2019).

Por otro lado, se realizó un análisis XPS para determinar la composición atómica elemental de la superficie de los fotoelectrodos (~10 nm de profundidad). La Figura 3-4 muestra los espectros XPS de la región de análisis, Ti 2p y N 1s de los electrodos CN-TiNRS a diferentes voltajes. Las figuras 3-4a (50V-CN-TiNRS), 3-4c (70V-CN-TiNRS) y 3-4e (90V-CN-TiNRS) muestran la presencia de componentes de Ti, O, C y H, para las especies asociadas a los enlaces de titanio centrados en 457,2 y 463 5 eV para el TiO, 458,5 y 464,9 eV para el Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 459,5 eV para el Ti 2p<sub>3</sub>, 460,6 y 467,0 eV para el TiO(OH)<sub>2</sub>, 462,0 y 468,6 eV para el Ti-C, 466,0 eV para el TiO<sub>2</sub>, y finalmente 474,3 eV para el Ti 2p, en todos los casos. Esto revela la existencia de carbono en la red estructural de los diferentes fotoánodos en forma de enlace químico Ti-C. Las figuras 3-4b (50V-CN-TiNRS), 3-4d (70V-CN-TiNRS) y 3-4f (90V-CN-TiNRS) muestran los espectros de alta resolución para el N 1s del electrodo.

En cuanto al espectro XPS del N 1s, se observan unos seis picos a 396,4, 398,5, 399,8 401,8, 404,6 y 407,5 eV correspondientes a N<sup>3-</sup>, C-NR<sub>2</sub>, C-NH, CNH<sub>2</sub> y NH<sup>4+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y finalmente NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, respectivamente. Con esta información se confirma que existen diferentes especies nitrogenadas dentro de la estructura del electrodo, que presentan enlaces C-Ti, N-Ti y C-N, confirmando las muestras de dopaje. Para conocer los aportes de cada uno de los elementos mencionados, la Tabla 3-1 muestra los resultados obtenidos sobre los porcentajes generales en peso de cada uno de los elementos encontrados. Curiosamente, la composición química de estos materiales no varía significativamente en función del potencial de anodización, detectándose

además de los elementos Ti y O, porcentajes en peso en torno al 14 y 0,9 % en peso de los elementos C y N, respectivamente, lo que indica su presencia en la superficie de los electrodos incluso después del tratamiento térmico en atmósfera de aire. A continuación, las muestras fueron caracterizadas mediante DRS para confirmar el dopaje de la estructura nanorrugosa del  $\text{TiO}_2$  con C y N, bajo la premisa de que estos elementos aumentan la capacidad de absorción hacia la región visible al introducir estados energéticos adicionales en el band gap de  $\text{TiO}_2$ .

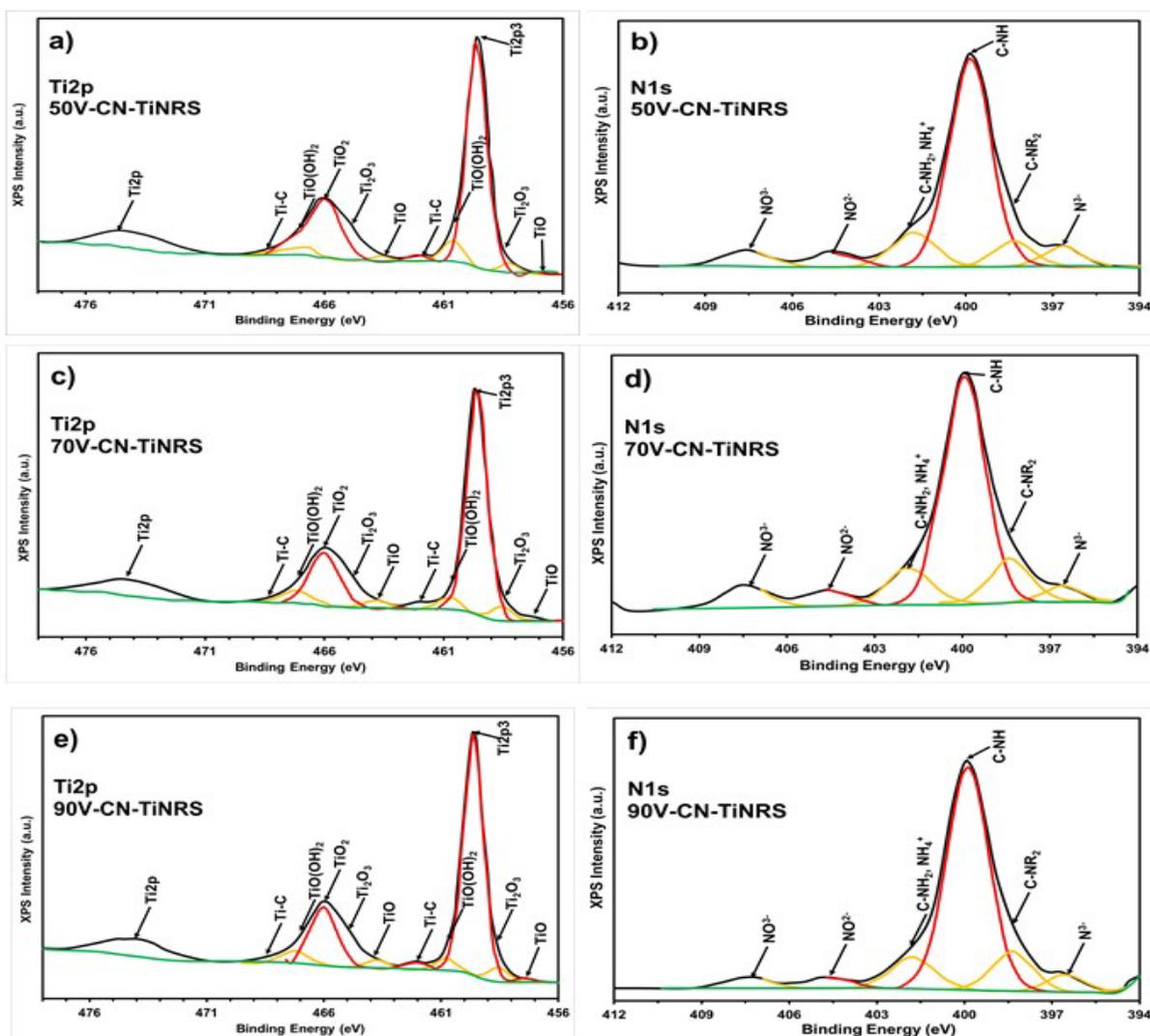


Figura 3-4 Ajuste de los espectros XPS para las muestras CN-TiNRS en la región Ti2p a (a) 50 V, c) 70 V y e) 90 V; y los espectros XPS para la región N1s a (b) 50V, d) 70V y f) 90V

**Tabla 3-1 Porcentajes en peso determinados mediante análisis XPS para los fotoelectrodos sintetizados a diferentes voltajes de anodización.**

Elemento	Porcentaje en peso (%)		
	50V-CN-TiNRS	70V-CN-TiNRS	90V-CN-TiNRS
Ti 2p	47.34	48.54	49.16
O 1s	35.95	36.06	35.96
C 1s	15.83	14.5	13.97
N 1s	0.88	0.9	0.91

El espectro de absorbancia del electrodo de 50V-CN-TiNRS muestra una amplia banda de absorción en la región visible, con la característica transición de banda a banda de la fase anatasa encontrada en la longitud de onda de 380 nm (Fig. 3-5a). Esta transición se desplaza hacia la región visible y muy cerca de los 400 nm para los electrodos de 70V-CN-TiNRS y 90V-CN-TiNRS, respectivamente. Además, se detecta la formación de transiciones banda a banda bien definidas en la región visible para estas dos últimas muestras. Los band gap de cada electrodo se calcularon a partir de los gráficos de Tauc (Fig. 3-5b), obteniendo valores de 3,1, muy cercanos a los reportados para la fase anatasa (3,2 eV (*Dette et al., 2014*)), y de 1,85 eV para el fotoánodo de 50V-CN-TiNRS, mientras que el electrodo de 70V-CN-TiNRS presentó dos valores a 2,78 y 1,86 eV en comparación con 90V-CN-TiNRS, que fue el único que mostró tres valores calculados a 2,83, 2,31 y 1,58 eV. La presencia de estos sub-band gaps y los hallazgos encontrados por el análisis XPS, indicaron que los electrodos quedaron dopados de Carbono y Nitrógeno con éxito utilizando el método de anodización simple, ya que estas muestras dopadas conjuntamente, exhiben la capacidad de absorción en el rango de 400 a 800 nm, a diferencia de los electrodos de TiO<sub>2</sub> no dopados, que absorben principalmente en la región UV (*M. Wang, Han, Hu, & Guo, 2017*). Por ende, la síntesis de electrodos de CN-TiNRS es un método útil para fabricar fotoánodos que absorben la irradiación de luz visible, proveniente de la lámpara Xe o la luz solar.

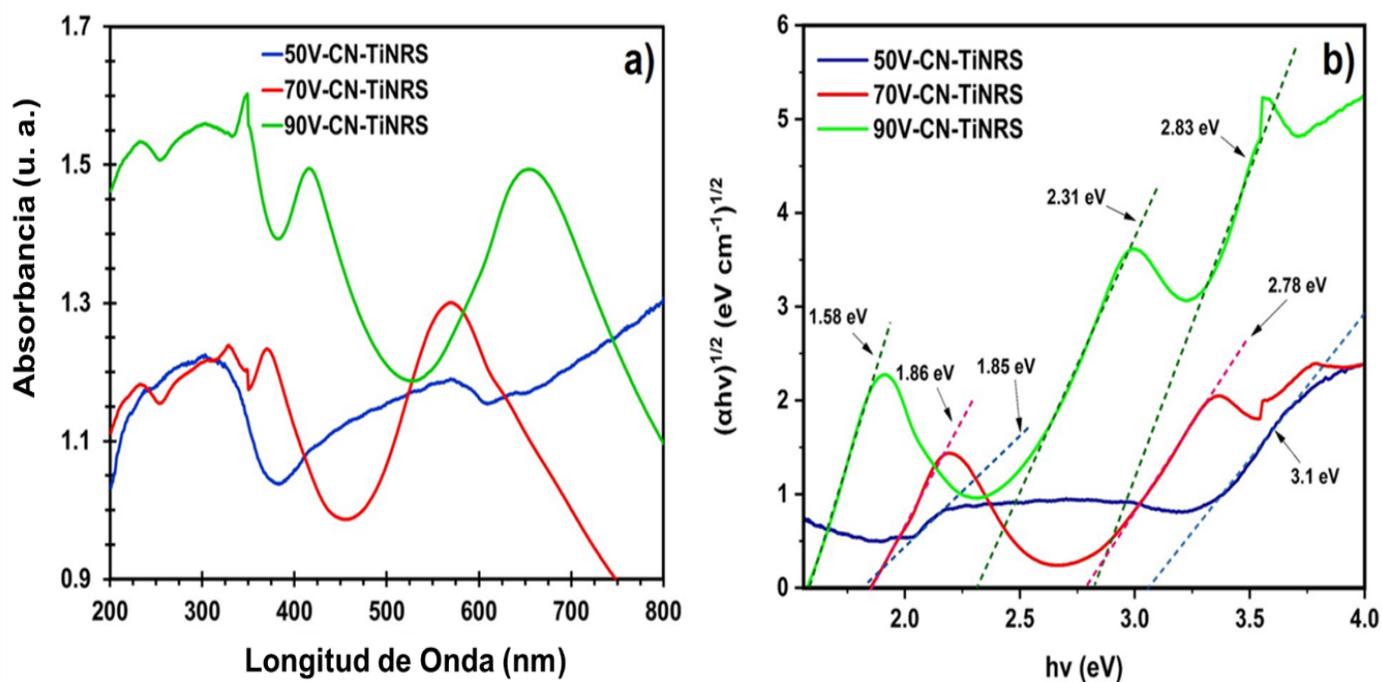
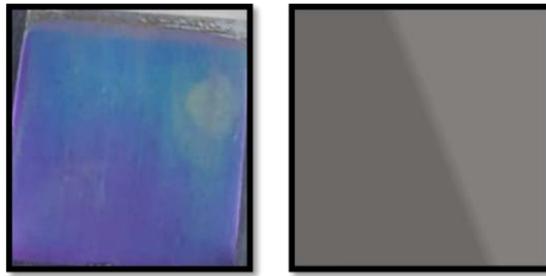


Figura 3-5 a) DRS de los electrodos y b) gráfico de Tauc de las muestras de CN-TiNRS dopadas con carbono y nitrógeno sintetizadas a diferentes potenciales de anodización: 50 V, 70 V y 90 V.

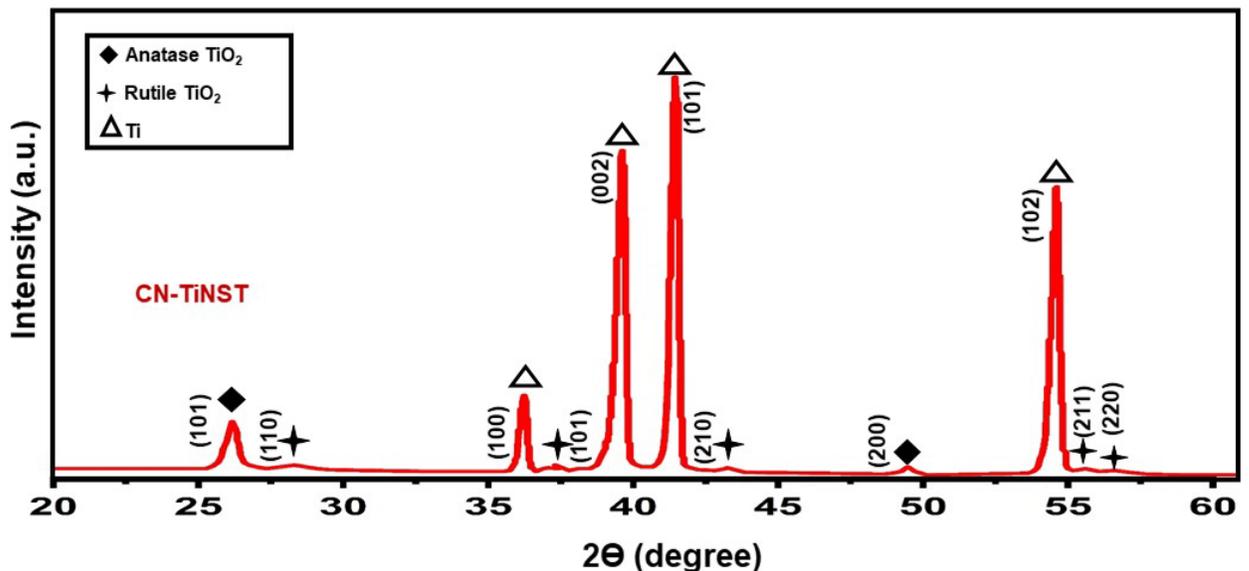
### 3.1.1 Análisis del electrodo codopado con Carbono, Nitrógeno y Fósforo a 70 V (CNP-TiNST)

La Figura 3-6 muestra la apariencia que lograron tomar los electrodos de CNP-TiNST (izquierda) y TiO<sub>2</sub> sin dopar (derecha), así como sus variaciones de color obtenidas al finalizar su síntesis por anodizado. En primer lugar, el electrodo de CNP-TiNST obtuvo una coloración entre púrpura y azul claro por lo que a pesar de haber sido sintetizado a 70V como el caso del electrodo de 70V-CN-TiNRS, el haber tenido un segundo anodizado con un electrolito en ácido fosfórico, logró reordenar las estructuras que se formaron en su superficie las cuales podían reflejar ambos colores. Por otro lado, el electrodo que fue sintetizado sin agentes dopantes y sin el segundo anodizado en ácido fosfórico, obtuvo una coloración grisácea por lo que no refleja ningún color del espectro visible debido al tipo de síntesis que se le practicó, por lo que se puede observar que los agentes dopantes le confieren distintas coloraciones a los electrodos.



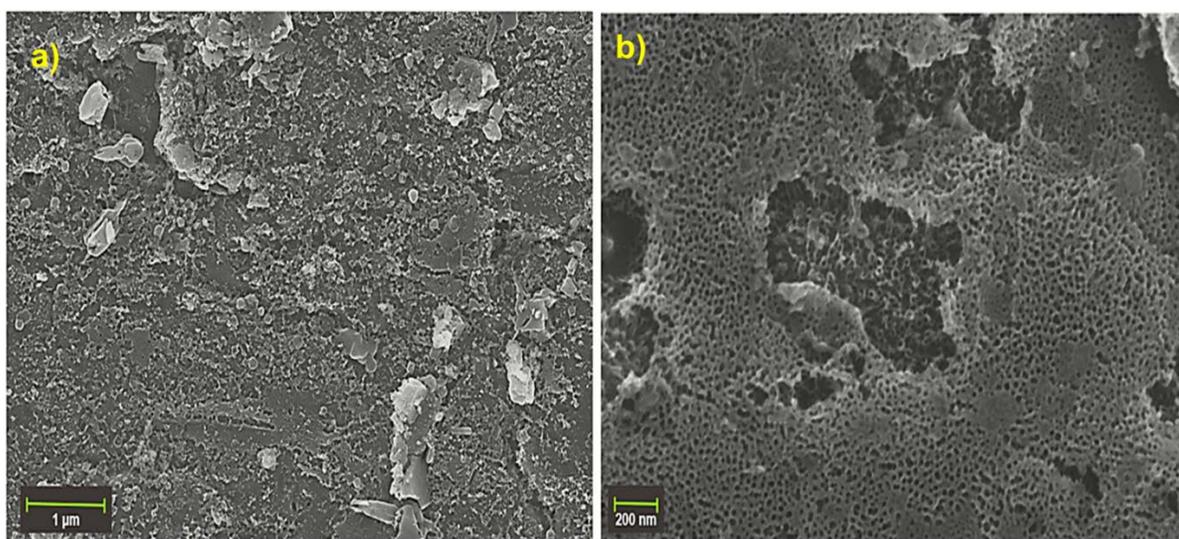
*Figura 3-6 Coloración superficial del electrodo de  $\text{TiO}_2$  dopado con C, N y P (izquierda) y del electrodo de  $\text{TiO}_2$  sin haber sido dopado (derecha) al finalizar su síntesis por anodizado*

La Figura 3-7 muestra los patrones de difracción de rayos X recolectados del electrodo de CNP-TiNST. La presencia de la fase anatasa de  $\text{TiO}_2$  fue verificada únicamente por el plano principal (101) (JCPDS 01-083-2243), ubicado en el ángulo de difracción de  $26.0^\circ$ . De igual manera se identificó la presencia de la fase rutilo en forma de trazas, mediante la aparición de los planos principales (110), (101), (210), (211) y (220) (Meagher & Lager, 1979; Tehare et al., 2017), localizados a  $27.8^\circ$ ,  $36.8^\circ$ ,  $42.4^\circ$ ,  $54.3^\circ$  y  $56.6^\circ$ , respectivamente, pero con menor intensidad que los picos asociados a la fase anatasa. Estos planos se encontraron (igual que para los electrodos anteriores) con una menor intensidad de picos que los asociados con el sustrato de Ti, lo que indica la formación de una fina capa de óxido en la parte superior de la superficie metálica.



*Figura 3-7 Patrones de difracción de rayos X (en configuración de Bragg-Brentano) recolectados del electrodo de CNP-TiNST formado a 70V. Las etiquetas  $\Delta$ : Ti metálico,  $\blacklozenge$ :  $\text{TiO}_2$  fase anatasa y  $\blackplus$ :  $\text{TiO}_2$  fase rutilo.:*

La Figura 3-8 muestra la superficie del electrodo de CNP-TiNST. A un menor acercamiento, se alcanzan a distinguir diferentes estructuras amorfas conformadas por cristales de distintos tamaños (Figura 3-8a), sin embargo, a mayor magnificación (Figura 3-8b) se revela una superficie con diminutas formaciones de nanotubos cortos mejor distribuidos y más definidos que en el caso de los anteriores electrodos (apartado 3.1.1), estas estructuras tienen un diámetro de entre 5 y 20 nm. El segundo anodizado con ácido fosfórico pudo haber logrado que las estructuras amorfas que se lograron a distintos voltajes, esta vez permanecieran mejor distribuidas y definidas, aunque más cortas y pequeñas que aquellos nanotubos que se logran a partir de la anodización de las placas de Ti en electrolitos que no contienen etilendiamina (*Ibadurrohman & Hellgardt, 2020*).



**Figura 3-8** Micrografías obtenidas de la Microscopía Electrónica de Barrido de la muestra de CNP-TiNST dopada con Carbono, Nitrógeno y Fósforo, formada a 70V.

Por otro lado, los resultados del análisis XPS para determinar la composición atómica elemental de la superficie del fotoelectrodo de CNP-TiNST (~ 10 nm de profundidad), de igual forma mostraron la existencia de los elementos de Ti y O, como se podría esperar debido al sustrato, sin embargo, esta vez también se identificaron a los elementos de Carbono, Nitrógeno y Fósforo en porcentajes en peso de 28.4, 1.4 y 0.4%, respectivamente (Tabla 3-2), indicando una mayor concentración en la superficie de del electrodo con respecto a las muestras de 50, 70 y 90V TiNRS. Esta nueva composición podría ser la responsable del mejor desempeño fotocatalítico y, además, el segundo anodizado con ácido fosfórico pudo haber sido la causa de la mejora en el reordenamiento y definición de las estructuras nanotubulares, pues las concentraciones de los no metales encontrados sobre la superficie del electrodo son de casi el doble de los previamente hallados en los primeros electrodos.

La figura 3-9 muestra los espectros XPS de la región de análisis, Ti 2p y N 1s del electrodo CNP-TiNST. Las energías de enlace en todos los espectros XPS obtenidos se calibraron utilizando el C 1s a 284,6 eV. Durante el análisis, no se observaron artefactos relacionados con la deformación de los picos principales en ninguno de los espectros de sonda adquiridos. Además, y para compensar los posibles desplazamientos de la energía de enlace inducidos por efectos de carga, se utilizó el pico de Ti 2p a 458,7 eV, asociado al  $\text{TiO}_2$ , como referencia interna para corregir dichas influencias.

La figura 3-9a muestra la presencia de componentes de Ti, O, C y H para las especies asociadas a los enlaces de titanio centrados en 458,9 y 464 eV para el  $\text{TiO}$ , 458,7 y 464,9 eV para el  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , 459,8 y 474 eV para el  $\text{Ti } 2p_3$ , 460,7 y 467 eV para el  $\text{TiO(OH)}_2$ , 462 y 468,3 eV para el Ti-C, y finalmente en 474,1 eV para el Ti 2p. Esto revela la existencia de carbono en la red estructural del fotoánodo en forma de enlace químico Ti-C. La figura 3-9b muestra los espectros de alta resolución para el N 1s del electrodo. En cuanto al espectro XPS del N 1s, se observan unos seis picos a 396,5, 398,6, 399,7, 401,6, 403,5 y 406,5 eV correspondientes a  $\text{N}^{3-}$ , C-NR<sub>2</sub>, C-NH, CNH<sub>2</sub> y NH<sup>4+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y finalmente NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, respectivamente. Con esta información se confirma que existen diferentes especies nitrogenadas dentro de la estructura del electrodo, que presentan enlaces C-Ti, N-Ti y C-N, confirmando su dopaje. Para conocer los aportes de cada uno de los elementos mencionados, la Tabla 3-2 muestra los resultados obtenidos sobre los porcentajes generales en peso de cada uno de los elementos encontrados, reportando un 14,43% para el Ti, 59,8% para el O, 23,5% para el C, 0,2% para el P y 1,29% para el N. Aunque el porcentaje de fósforo obtenido es muy bajo, la anodización en este electrolito ayuda a mejorar la distribución estructural de los pequeños nanotubos formados como se muestra en la Figura 3-8, además en el análisis atómico general se pudo detectar un pequeño porcentaje de P (como se muestra en la Tabla 3-2).

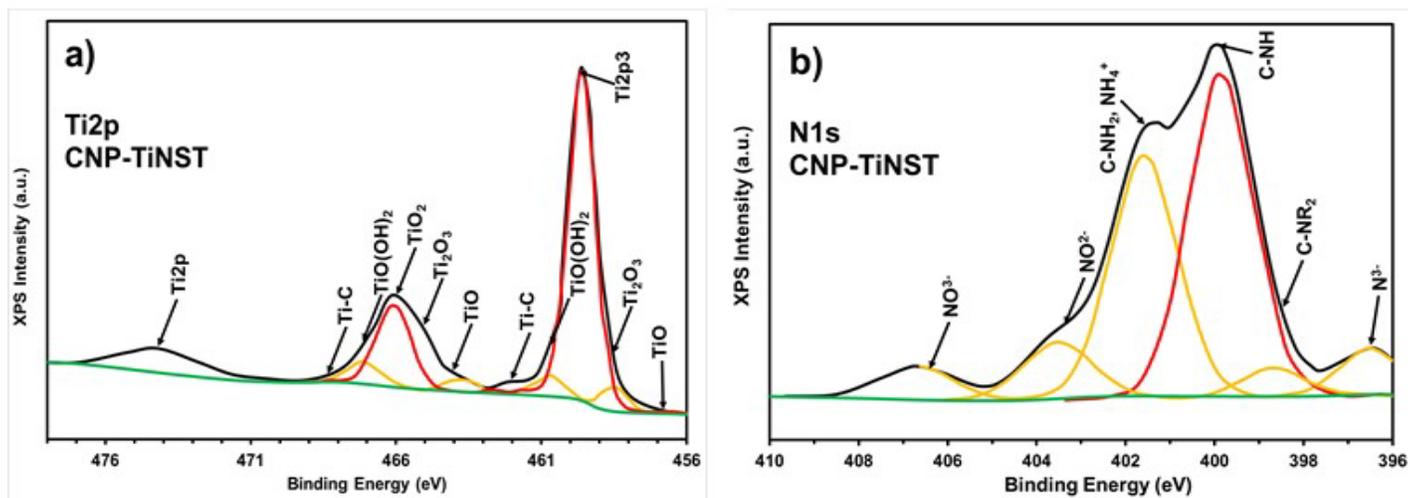


Figura 3-9 a) Espectros XPS para la muestra CNP-TiNST en la región Ti2p. b) Espectros XPS para la región N1s.

*Tabla 3-2 Porcentajes en peso determinados mediante análisis XPS para el fotoelectrodo de CNP-TiNST.*

Elemento	Porcentaje en peso (%)
	<b>CNP-TiNST</b>
Ti 2p	21.3
O 1s	48.4
C 1s	28.4
N 1s	1.4
P 2p	0.4

Por otro lado, la Figura 3-10a muestra el espectro de absorbancia del ánodo CNP-TiNST donde se puede observar una amplia banda de absorción en la región del espectro visible (500-750 nm) muy similar a la encontrada para el electrodo sintetizado a 70V (70V-CN-TiNRS). En contraste, para la muestra de TiO<sub>2</sub> sin dopar, su absorbancia es prominente en la región UV (200-350 nm). El electrodo CNP-TiNST tiene la característica transición banda a banda de la fase anatasa encontrada alrededor de 380 nm (Figura 3-10a). Sorprendentemente, esta transición se desplaza hacia la región visible, muy cerca de los 400 nm. Además, se detecta la formación de transiciones banda a banda bien definidas en la región visible. El band gap para las dos muestras se muestra en las gráficas Tauc (Fig. 3-10b); para la el electrodo de TiO<sub>2</sub> sin dopar se obtuvo un valor de 3.3 eV, muy cercano al reportado para la fase anatasa (3.2 eV (*Dette et al., 2014*)), al contrario del electrodo de CNP-TiNST, el cual presentó dos valores; el primer valor para un intervalo de banda de 2,8 y el segundo para un intervalo de banda secundario de 1,62 eV. La presencia de estas sub-bandas y los hallazgos encontrados por el análisis XPS, indican que este fotoánodo logró ser dopado con éxito con Carbono, Nitrógeno y Fósforo mediante una síntesis de doble anodización, ya que el electrodo de CNP-TiNST exhibe la capacidad de absorción en el rango de 400 a 800 nm, a diferencia de la muestra que no fue dopada, la cual absorbió principalmente en la región UV.

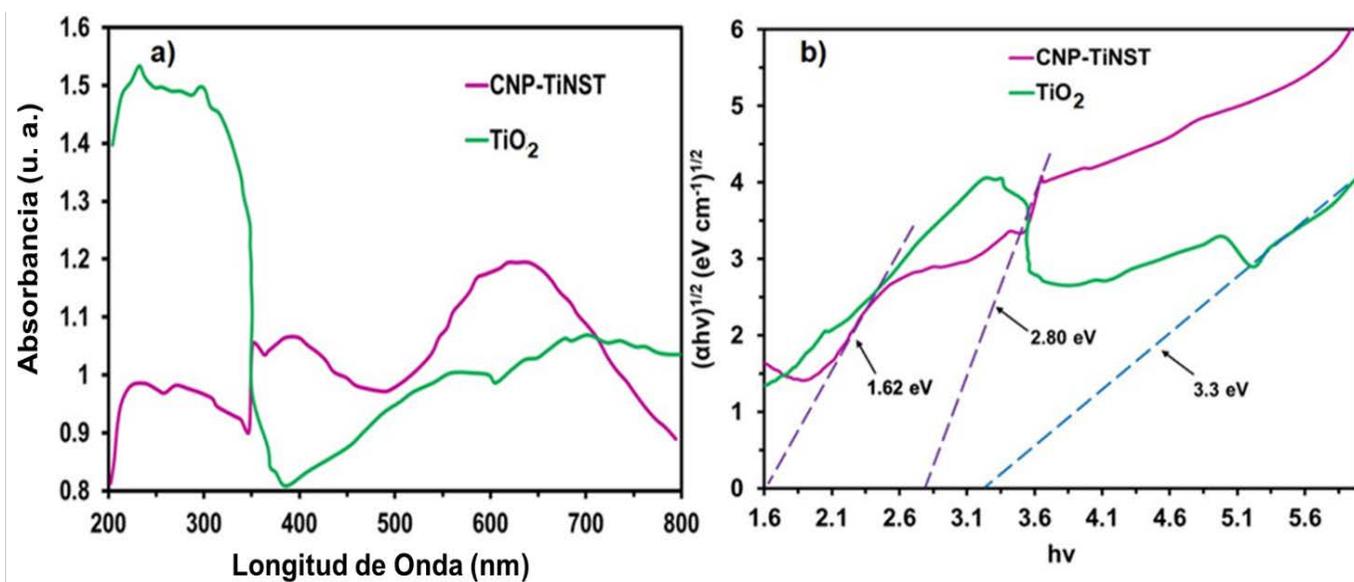


Figura 3-10 a) DRS de los electrodos y b) gráfico de Tauc de las muestras de CNP-TiNST y  $\text{TiO}_2$  sin dopar sintetizadas a 70 V

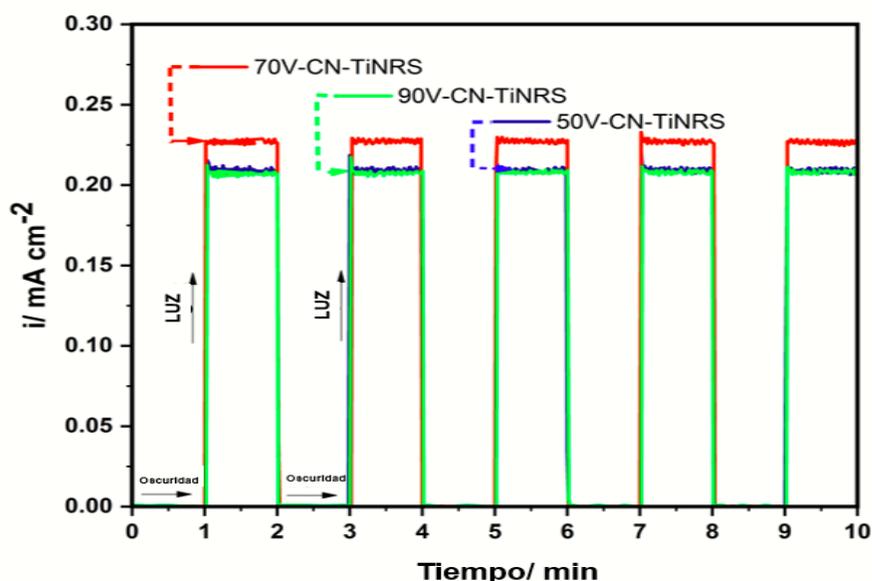
## 3.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTRODOS DE (50V, 70V Y 90V) CN-TiNRS Y CNP-TiNST

### 3.2.1 Evaluación de la Fotocorriente generada por los catalizadores (CA)

La figura 3-11 muestra la respuesta de corriente en condiciones de oscuridad y luz de los fotoelectrodos de CN-TiNRS (sintetizados a 50, 70 y 90 V), aplicando un potencial de 1 V frente a Ag/AgCl, en una solución de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Es evidente que en condiciones de oscuridad, la corriente es prácticamente nula debido a la característica alta resistencia de las películas de  $\text{TiO}_2$  en estas condiciones (Yahia, Hamadou, Kadri, Benbrahim, & Sutter, 2012). Posteriormente, la corriente aumenta cuando los fotoelectrodos se iluminan con la lámpara Xe de 150W, permaneciendo la corriente estable durante todo el proceso de iluminación que fue de 1 minuto y volviendo a las condiciones iniciales de densidad de corriente al regresar a la oscuridad, repitiendo este comportamiento cuando los CN-TiNRS estuvieron expuestos durante tres ciclos similares. Este desempeño se asocia con una recombinación de portadores de baja carga en las superficies nanorugosas de  $\text{TiO}_2$ , ya que otros fotoánodos de  $\text{TiO}_2$  han mostrado un decaimiento en la corriente durante la iluminación, y volviendo a valores de corriente más bajos cuando se iluminan nuevamente después de permanecer en la oscuridad (Hashimoto, Irie, & Fujishima, 2005), atribuyéndosele este comportamiento a los procesos de recombinación de los pares  $e^-/h^+$ . Por otro lado, la muestra de 70V-CN-TiNRS mostró la fotocorriente más alta, mientras que se alcanzó un valor similar entre las muestras de

50V-CN-TiNRS y 90V-CN-TiNRS. De acuerdo con las imágenes SEM (Figura 3-3) y los espectros de absorbancia (Figura 3-5), estas variaciones en el desempeño fotoelectroquímico de los electrodos podrían estar asociadas a las propiedades ópticas y superficiales dependiendo del tipo de nanoestructuras formadas, ya que el electrodo 70V-CN-TiNRS solo muestra Nanorrugosidad de tipo esférico en su superficie, a diferencia de las otras muestras donde se formaron estructuras delgadas como nanofibras.

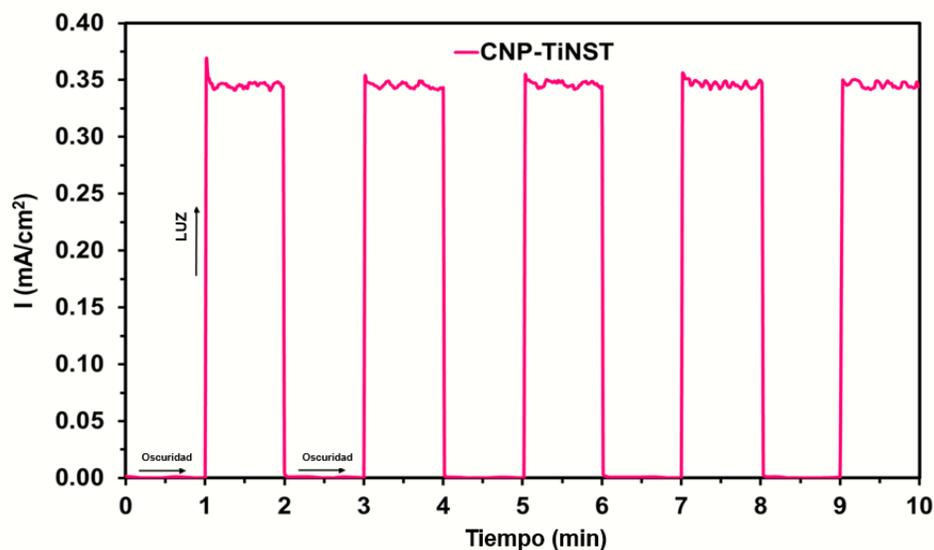
En cuanto a la capacidad de absorción en la región visible de los fotoelectrodos, aunque la muestra de 90V-CN-TiNRS presenta dos sub- band gaps en la región visible y una cercana a la zona ultravioleta, su fotocorriente es levemente menor que la obtenida por la muestra de 50V-CN-TiNRS, la cual mostró una amplia absorción en el rango de los 400 a 800 nm, así como la característica transición banda a banda de la fase anatasa cercana a 380 nm. Además, la muestra 70V-CN-TiNRS solo mostró un único sub-band gap pero logró una fotocorriente más alta que la muestra de 50V-CN-TiNRS. Por lo tanto, esto sugiere que la presencia de más de un sub-band gap podría ser perjudicial para el desempeño fotoelectroquímico de los electrodos, probablemente debido a que los estados energéticos relacionados con ellos que podrían estar actuando como sitios de trampa para los electrones fotogenerados. En consecuencia, una mayor fotocorriente se asocia con una mayor cantidad de huecos y electrones disponibles para realizar procesos de oxidación o reducción, en el fotoanodo y el contraelectrodo, respectivamente; En consecuencia, se seleccionó la muestra 70V-CN-TiNRS para realizar todas las pruebas de degradación de los fármacos de manera individual que se describen en los apartados posteriores.



**Figura 3-11** Análisis de la fotocorriente producida por las muestras de CN-TiNRS dopadas con C y N sintetizadas a: 50, 70 y 90 V obtenidos a 1 V frente a Ag/AgCl en una solución que contiene 0,05 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Para la muestra de CNP-TiNST, su evaluación de fotocorriente generada en condiciones de luz y oscuridad, también fue realizada en la solución con características iguales a las mencionadas para las muestras sintetizadas a diferentes potenciales, usando la misma fuente de irradiación que la mencionada anteriormente. De igual forma en condiciones de oscuridad su densidad de corriente es nula y, posteriormente, la corriente aumenta cuando se ilumina el fotoelectrodo, permaneciendo estable durante las condiciones de iluminación que tuvieron una duración de un minuto, logrando alcanzar  $0,35 \text{ mA cm}^{-2}$ , la cual fue la mayor densidad de corriente generada para todos los electrodos sintetizados y, nuevamente, volvió a la misma densidad de corriente nula al regresar a condiciones de oscuridad, repitiendo este comportamiento durante otros cuatro ciclos similares. Esta fotocorriente obtenida por el electrodo de CNP-TiNST muy probablemente es debida a la aplicación del segundo anodizado con ácido fosfórico, el cual, como se mencionó anteriormente, le permitió tener una formación estructural más definida. En este caso tampoco existió una disminución en la producción de corriente durante su iluminación, como le ha sucedido a otras muestras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas en diferentes condiciones, las cuales vuelven a valores corrientes más bajas con el tiempo. (*Hashimoto et al., 2005*), debido a los procesos de recombinación de pares  $e^-/h^+$ .

Según las imágenes SEM (Figura 3-8), los espectros de absorbancia (Figura 3-10), y los resultados de XPS (Tabla 3-2) donde se muestran las composiciones atómicas obtenidas para este catalizador, el desempeño fotoelectrocatalítico del electrodo de CNP-TiNST podría estar asociado con las propiedades estructurales y el dopaje obtenido sobre su estructura, al igual que en las muestras anteriores. En cuanto a la capacidad de absorción en la región visible de este fotoelectrodo, este presenta un band gap y un sub band gap que le permiten absorber en el espectro de luz visible, característica que hace posible que el electrodo genere fotocorriente, ya que el dos bandas presentadas en la región visible producen una mayor cantidad de electrones fotogenerados.



*Figura 3-12 Análisis de la fotocorriente producida por la muestra de CNP-TiNST dopada con Carbono, Nitrógeno y Fósforo sintetizada a 70 V obtenida a 1 V frente a Ag/AgCl en una solución de  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ .*

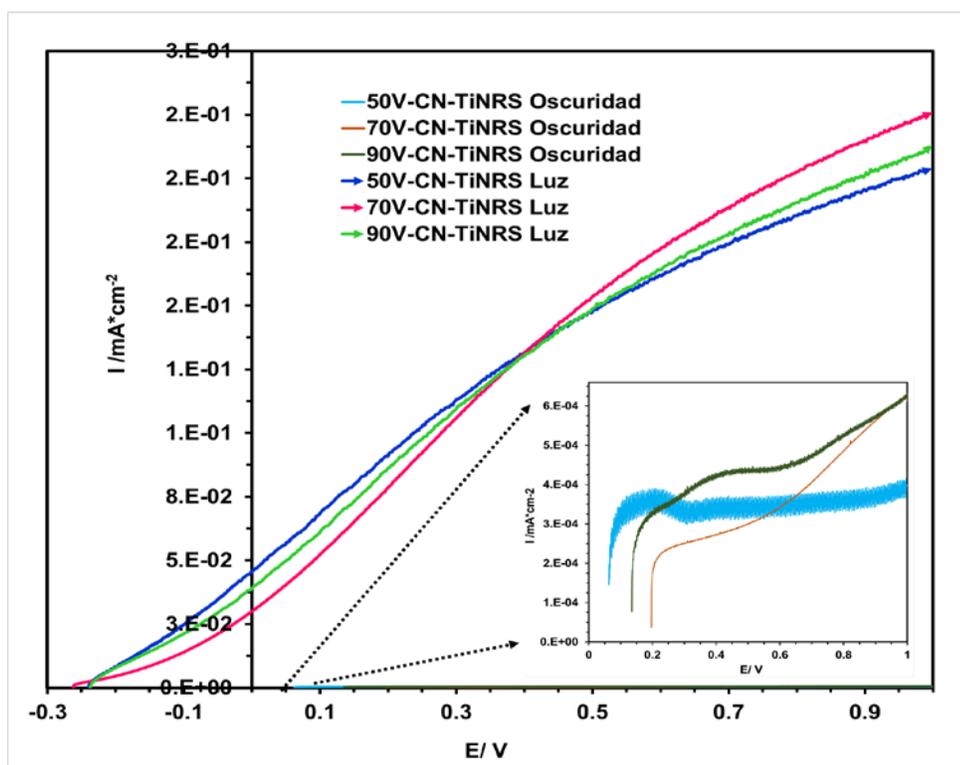
### 3.2.2 Voltamperometría de Barrido Lineal (VL)

Las voltamperometrías de barrido lineal fueron realizadas a una velocidad de barrido de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  para todos los fotoánodos sintetizados (50V, 70V y 90V CN-TiNRS y CNP-TiNST) evaluados en un electrolito con composición de  $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ , aplicando un potencial de 1 V vs Ag/AgCl. Durante estos experimentos, solo se aplicó radiación cercana al espectro visible (360 nm).

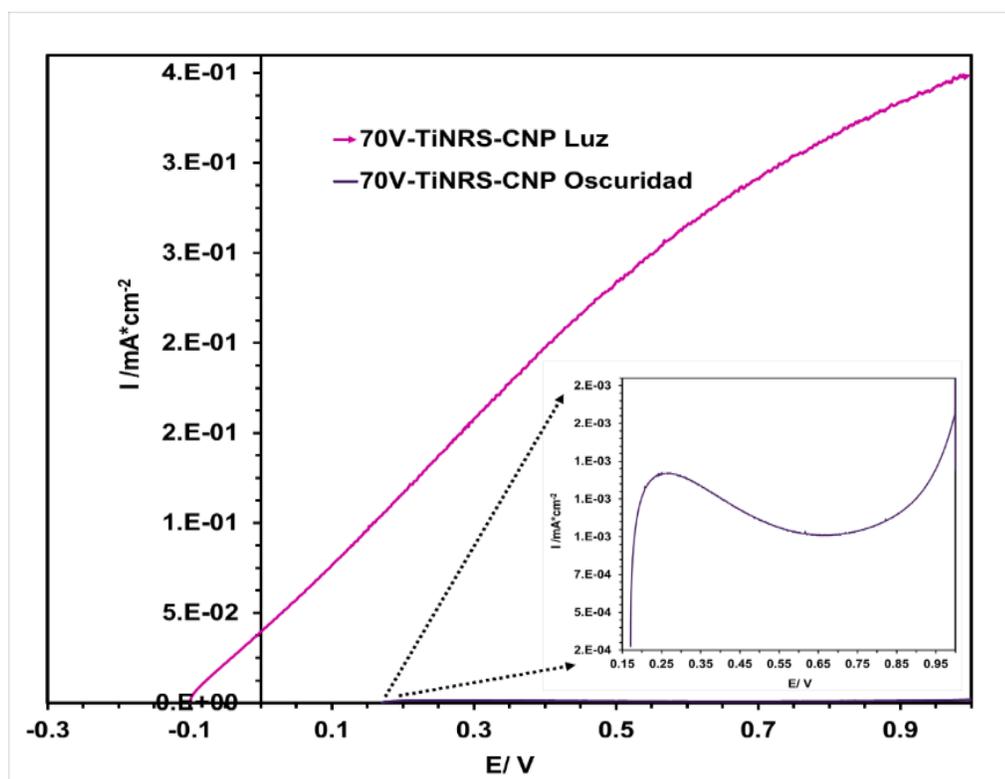
Los primeros estudios voltamperométricos realizados a los electrodos de 50V-CN-TiNRS, 70V-CN-TiNRS y 90V-CN-TiNRS (Figura 3-13) revelan que durante los experimentos de barrido lineal que, comenzaron a potencial de circuito abierto (OCP), la densidad de corriente generada por los fotoánodos aumenta inmediatamente y sigue creciendo de manera casi constante cuando se les hace incidir un haz de luz a las superficies de los catalizadores, y cuando se le aplica un potencial hasta llegar a 1V, por lo que no existe ninguna caída o desplome en la densidad de corriente, lo mismo sucede para el electrodo de CNP-TiNST (experimento que también comienza en OCP) (Figura 3-14) por lo que parece no haber resistencias significativas en los sistemas debido a la corriente generada, además cuando fue aplicado 1V de potencial, aún no fue alcanzada la máxima producción de corriente de saturación para ningún electrodo, sin embargo el valor de fotocorriente obtenida es diferente para cada uno: para los electrodos de 50V-CN-TiNRS y 90V-TiNRS su fotocorriente alcanzada es muy similar ( $0.19 \text{ mA cm}^{-2}$ ) y para el electrodo de 70V-CN-TiNRS es un poco más alta, logrando los  $0.21 \text{ mA cm}^{-2}$ , incluso aunque al inicio de la experimentación y durante los primeros 0.4V aplicados parecía ser que el electrodo de 50V-CN-TiNRS sería el que mejor desempeño

fotocatalítico tendría, durante la segunda mitad del experimento ya no pudo lograr la misma producción de fotocorriente y fue sobrepasado por el electrodo de 70V-CN-TiNRS. A pesar de estos hallazgos, se puede observar cómo al haberse aplicado el mismo potencial de 1V a todas las muestras, el electrodo de CNP-TiNST logra obtener una fotocorriente de  $0.4 \text{ mA cm}^{-2}$ , superando en casi el doble al electrodo de 70V-CN-TiNRS que fue el que mayor fotocorriente había generado en comparación con los otros dos electrodos sintetizados, lo que nos indica que el electrodo de CNP-TiNST al haber sido anodizado con una composición electrolítica diferente (menor cantidad de etilendiamina) y además de habersele practicado un segundo anodizado en ácido fosfórico, estas condiciones le confirieron un mejor desempeño fotocatalítico.

Por otro lado, en los insertos de ambas figuras (Figura 3-13 y Figura 3-14) se muestran recuadros referentes al acercamiento de los procesos de VL en condiciones de oscuridad para los electrodos de 50, 70 y 90V-TiNRS y CNP-TiNST respectivamente, en los que se percibe claramente que al no haber fotoexcitación en los ánodos debido a la luz, no hay aumento en la densidad de corriente, de modo que al aplicar un potencial externo en el sistema, la densidad de corriente generada se produce principalmente debido a los electrones que saltan de la  $V_B$  al  $C_B$ , formando pares  $e^-/h^+$  gracias a la incidencia de luz visible.



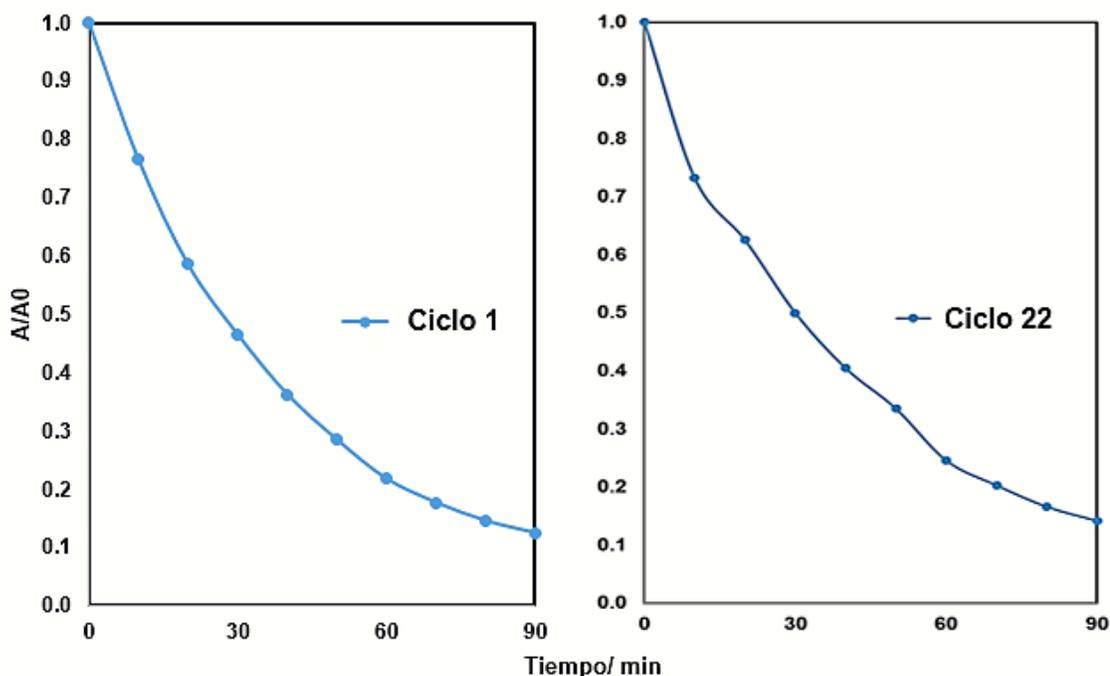
**Figura 3-13** Voltamperometría de barrido lineal de los electrodos sintetizados a 50, 70 y 90V con y sin radiación en una solución de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a una velocidad de barrido de  $20 \text{ mV s}^{-1}$



*Figura 3-14 Voltamperometría de barrido lineal del electrodo de CNP-TiNST con y sin radiación en una solución de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a una velocidad de barrido de  $20 \text{ mV s}^{-1}$*

### 3.3 PRUEBA DE ESTABILIDAD DEL FOTOÁNODO DE 70V-CN-TiNRS

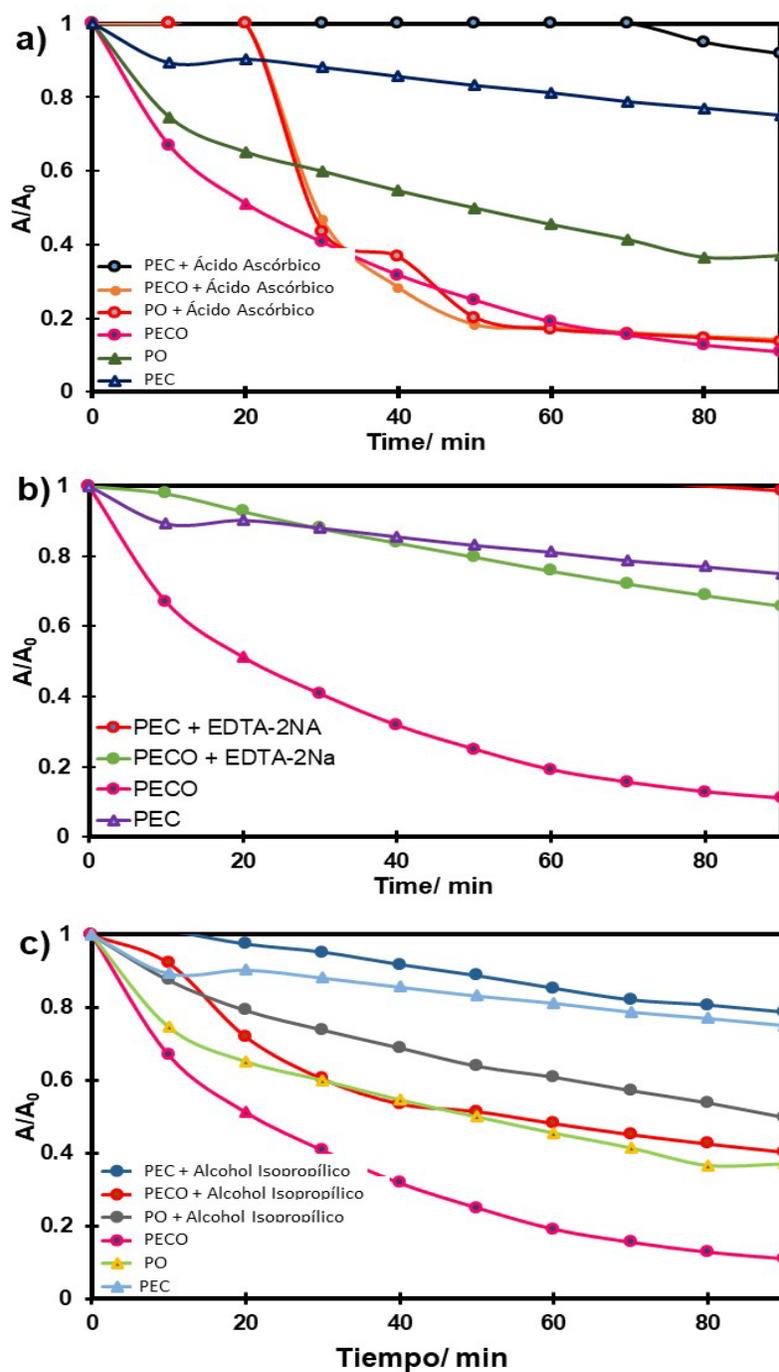
La prueba de estabilidad se refiere a una evaluación en la repetibilidad de los procesos de degradación desempeñados por los fotocatalizadores. En este caso se le practico únicamente al fotoánodo de 70V-CN-TiNRS con el que se llevaron a cabo los procesos de degradación de los contaminantes de forma individual. Las condiciones utilizadas, como se señaló en el apartado 2.5, fueron 120 mL de una solución de CIP ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ ) en agua destilada utilizando el sistema de PECO para las condiciones de degradación de contaminantes individuales (apartado 2.7). Se llevaron a cabo 22 ciclos de degradación de CIP con el mismo fotocatalizador, todos a las mismas condiciones y con una misma duración de 90 min. El fotoánodo, en conjunto con el  $\text{O}_3$ , no presentó ninguna variación durante los procesos de oxidación. En la Figura 3-15, se puede observar una comparación en la degradación de la CIP entre el proceso número 1 y el proceso número 22. Como se puede observar la degradación alcanzada, al terminar los 90 min de reacción, fue la misma, siendo en ambos casos cercana al 90%, por lo que se puede hacer mención de que el fotoánodo en conjunto con el acople es muy estable, dadas sus características de repetibilidad experimental.



*Figura 3-15 Evaluación de repetibilidad experimental para el electrodo de 70V-CN-TiNRS. El ciclo se lleva a cabo en la degradación con PECO de CIP en presencia.*

### 3.4 REACCIÓN CON Y SIN ATRAPADORES DE RADICALES Y LOS DIFERENTES SISTEMAS DE DEGRADACIÓN

La Figura 3-16 muestra las pruebas de detección de radicales; Figura 3-16a para el radical superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ), Figura 3-16b para huecos ( $h^+$ ) y Figura 3-16c para radicales hidroxilo ( $OH^{\bullet}$ ), usando ácido ascórbico, EDTA-2Na y alcohol isopropílico, respectivamente. Los experimentos en ausencia de estos eliminadores se describen con fines comparativos. La eliminación de CIP se inhibe durante todo el experimento cuando se añade EDTA-2Na en el sistema de PEC; mientras que este mismo comportamiento ocurre durante los primeros 10 y 70 min en presencia de alcohol isopropílico y ácido ascórbico, respectivamente. Estos hallazgos indican que el  $h^+$  se forman permanentemente durante todo el experimento de degradación debido a la capacidad del fotoelectrodo de 70V-CN-TiNRS para absorber la irradiación de luz visible proveniente de la lámpara. Para contrarrestar los huecos, el radical superóxido se forma a partir del electrón expulsado de la  $V_B$ , aunque su existencia no se evidencia en los últimos 20 min presumiblemente debido al agotamiento del ácido ascórbico.



**Figura 3-16** Reacciones de los diferentes sistemas de degradación con y sin captadores de radicales superóxidos (ácido ascórbico), Huecos (EDTA) y radical hidroxilo (alcohol isopropílico) en presencia de Ciprofloxacino

Por otro lado, los radicales  $\text{OH}^\bullet$  solo se producen en las primeras etapas de la degradación del CIP, ya que hay  $\text{h}^+$  con alto potencial de oxidación y, después de este tiempo, la  $V_B$  experimenta una caída hacia potenciales menos positivos. Es posible que durante los primeros minutos los radicales  $\text{OH}^\bullet$  generados

todavía estén interactuando con la especie de alcohol isopropílico (Tabla 3-3), pero a medida que aumenta la cantidad de radicales  $\text{OH}^\bullet$ , estos comienzan a interactuar con la especie CIP, debido a que ya existe una mayor cantidad de ellos, lo que ocasiona la degradación de CIP durante la prueba. La eliminación de CIP también se ve obstaculizada en presencia de ácido ascórbico durante los primeros 20 min para los procesos de PO y PECO, lo que sugiere que se produce  $\text{O}_2^\bullet$ , pero la concentración del atrapador no es suficiente para consumir estos radicales durante toda la prueba.

Por otro lado, cuando se incorporan ácido ascórbico y alcohol isopropílico en el proceso de oxidación con PO, estos atrapadores inhiben la eliminación del contaminante, por lo que se confirma que se generan radicales  $\text{O}_2^\bullet$  y  $\text{OH}^\bullet$  durante este experimento. La eliminación de CIP se dificulta considerablemente cuando el sistema PECO contiene el alcohol isopropílico y EDTA-2Na, lo que sugiere la formación de  $\text{OH}^\bullet$  y  $\text{h}^+$  durante este proceso de oxidación, respectivamente. Este contaminante también se inhibe en presencia de ácido ascórbico para el sistema de PECO, pero esto únicamente dura los primeros 20 min. Posteriormente, la eliminación del CIP avanza considerablemente rápido, lo que indica que aunque se produce el superóxido no se producen en cantidad considerable, ya que no interactúan con el atrapador, y la degradación de CIP continúa mediante su interacción con otros radicales generados. En contraste, se producen comportamientos opuestos con la producción de radicales  $\text{OH}^\bullet$  y  $\text{h}^+$ , que dificultan por completo la degradación del CIP como se percibe en la Figura 3-16c. Esta limitación es más importante para el experimento que involucra al EDTA-2Na, lo que sugiere que los huecos no sólo producen radicales  $\text{OH}^\bullet$  sino otros oxidantes que degradan el compuesto farmacéutico. El hecho de que la eliminación de CIP no se inhiba completamente en presencia de alcohol isopropílico y EDTA-2Na también podría indicar que otros agentes oxidantes en solución como el  $\text{O}_3$  y derivados, contribuyen a su eliminación.

**Tabla 3-3 Tiempo transcurrido de formación de agentes oxidantes según la prueba de atrapamiento-oxidante para PEC, PO y PECO (Figura 3-16)**

Proceso de Oxidación	Tiempo de formación del agente oxidante (min)		
	$\text{O}_2^\bullet$	$\text{h}^+$	$\text{OH}^\bullet$
PEC	70 *	90	10
PO	90	-	90
PECO	*90	*90	*90

\* Lo más probable es que la concentración de depurador se haya agotado antes del final del experimento.



bloqueo de la luz, lo cual haría más fácil la degradación del contaminante por PH, además de que las especies oxidantes generadas únicamente podrían estar limitadas a la difusión molecular de la CIP dentro de las nanoestructuras del ánodo y no en todo el seno del sistema como lo es para el caso del proceso de PH. Sin embargo, el acople entre PC y PEC con  $O_3$  podría producir mayor cantidad de agentes oxidantes relevantes en comparación con PH u  $O_3$  únicos, pues la concentración de radicales oxidantes producidos sería mayor y podría no estar limitada únicamente a la superficie del electrodo. En consecuencia, los procesos  $O_3$ , PO, PCO y PECO fueron evaluados hacia la degradación de CIP. Como se observa en la Figura 3-18, la comparación de los perfiles de degradación es virtualmente similar para los sistemas de  $O_3$  y PCO, lo que indica que el ozono presumiblemente presenta una tasa de eliminación de CIP más rápida, en comparación con los oxidantes producidos exclusivamente por PC (por ejemplo,  $h^+$ ). Es interesante que cuando el fotoelectrodo de 70V-CN-TiNRS está ausente, y la solución está expuesta únicamente a la presencia de luz y  $O_3$  (PO), la concentración de CIP disminuye más que con los procesos de  $O_3$  y PCO. Como se mencionó anteriormente, esto podría indicar que el electrodo bloquea parte de la luz hacia algunas regiones del reactor. Esto podría sugerir que además de aumentarse el área del fotoelectrodo, el sistema de radiación debe diseñarse para evitar este bloqueo.

Finalmente, la eliminación de CIP más rápida y alta (~ 90%) se produzca en el proceso de PECO, por lo que esto exhibe que existe una sinergia entre el  $O_3$  y el sistema fotoelectrocatalítico, que podría explicarse en términos de la formación de varios agentes oxidantes con altas capacidades de oxidación (como se vio en el apartado 3.4).

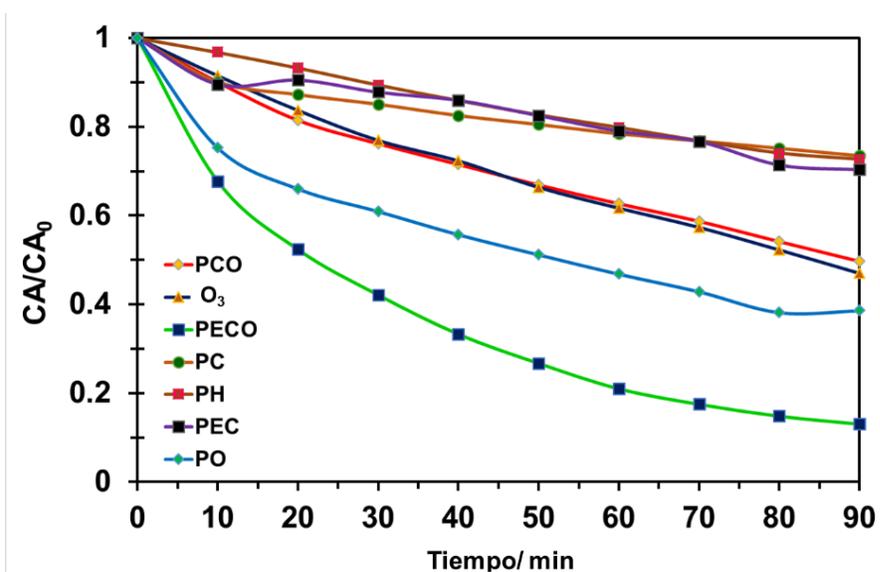
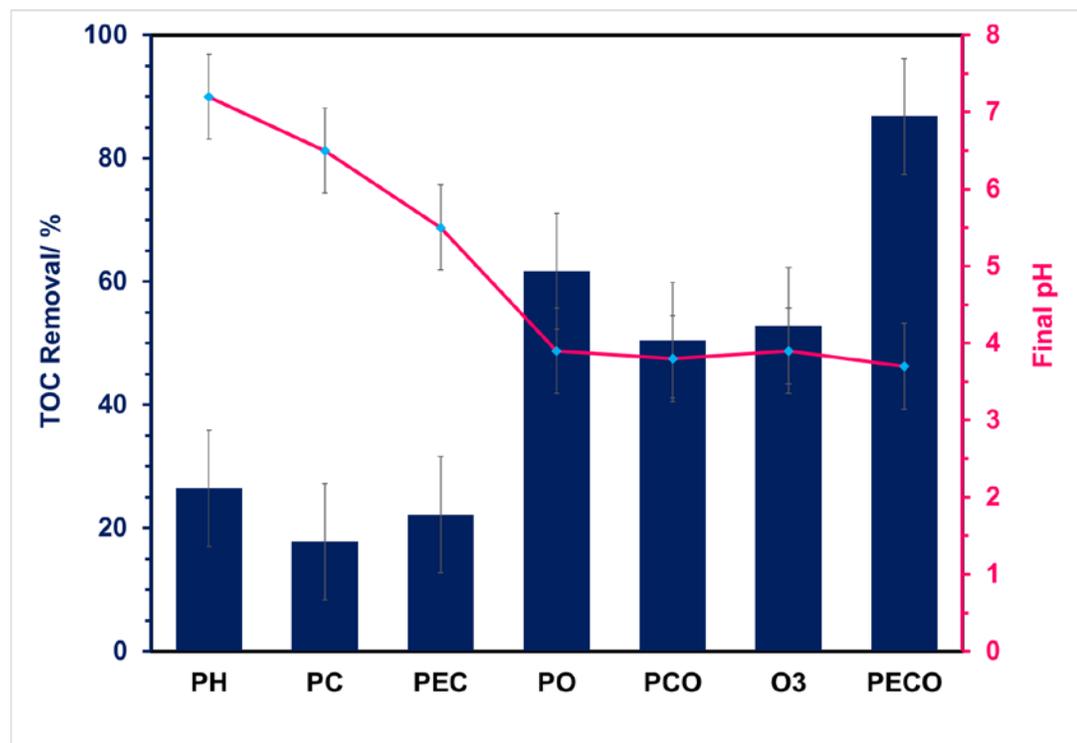


Figura 3-18 Seguimiento en la degradación de la concentración relativa de CIP ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) a  $\text{pH} = 6$  mediante el acoplamiento de los diferentes sistemas entre el ozono y el fotocatalizador 70V-CN-TiNRS

El grado de mineralización se corrobora con la eliminación de TOC luego de 90 min de tratamiento (Figura 3-19), donde el porcentaje de TOC disminuye para los sistemas en el siguiente orden: 86.79 (PECO), 61.70 (PO), 52.80 (O3), 50.49 (PCO), 26,46 (PH), 22,14 (PEC) y 17,76 (PC), confirmando las tendencias observadas en la degradación del compuesto farmacéutico en la Fig.5.



**Figura 3-19** Porcentaje de eliminación de TOC para la degradación de CIP ( $20\text{mg L}^{-1}$ ) en los diferentes acoples entre el  $\text{O}_3$  y el fotoánodo de  $70\text{V-CN-TiNRS}$  y presentación del pH final de cada sistema.

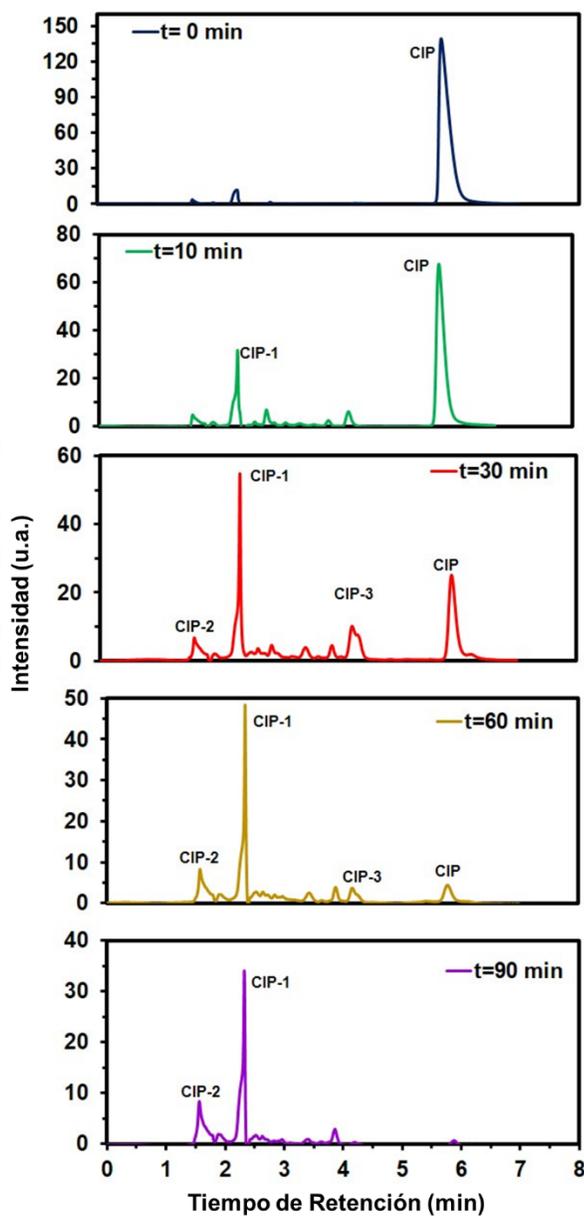
La evolución en la remoción de CIP ( $20\text{mg L}^{-1}$ ) fue evaluada durante el tratamiento de PECO en la a diferentes tiempos: 0, 10, 30, 60 y 90 min. Las muestras obtenidas durante este proceso fueron analizadas por HPLC (Figura 3-20). Las señales observadas pertenecen a diferentes subproductos generados durante el tratamiento y podrían corresponder a ácidos carboxílicos (como el ácido fórmico, ácido cítrico, entre otros), previamente reportados en la literatura (Zangeneh *et al.*, 2019). Los subproductos encontrados en el análisis de HPLC se denominaron CIP-1, CIP-2 y CIP-3, los cuales aparecen a los tiempos de retención de 2,2 min, 1,6 min y 4,2 min, respectivamente. Los subproductos se identificaron en los cromatogramas con la finalidad de generar una posible ruta de reacción (Figura 3-21).

La degradación de CIP mostrada por el cromatograma a los 10 minutos de tratamiento exhibe una disminución en la señal de CIP, así como la generación de algunas señales adicionales presentes a tiempos

de retención más cortos que el compuesto inicial. Esto indica que en el sistema PECO, la sinergia entre el  $O_3$  y el fotoánodo genera agentes con alto potencial de oxidación como el radical  $OH^\bullet$ . Después de 30 minutos, la degradación de CIP aumenta y se puede apreciar la presencia de los subproductos CIP-1, CIP-2 y CIP-3. A medida que continúa la reacción, a los 60 minutos se reducen las señales de CIP y CIP-3, mientras que CIP-2 permanece sin cambios y CIP-1 comienza a eliminarse. Después de 90 minutos de tratamiento con PECO, CIP y CIP-3 casi se eliminaron por completo y CIP-1 continúa degradándose. Los resultados de HPLC concuerdan con el análisis de TOC, lo más probable es que un tiempo de tratamiento más prolongado podría eliminar por completo tanto CIP-1 como CIP-2.

La degradación de CIP mostrada por el cromatograma a los 10 minutos de tratamiento exhibe una disminución en la señal de CIP, así como la generación de algunas señales adicionales en tiempos de retención más cortos que el compuesto inicial. Esto indica que en el sistema PECO la sinergia entre el ozono y el fotoanodo genera agentes con alto potencial de oxidación como el radical  $OH^\bullet$ . Después de 30 minutos, la degradación de CIP aumenta y se puede apreciar la presencia de varios subproductos, denominados CIP-1, CIP-2 y CIP-3. A medida que continúa la reacción, a los 60 minutos se reducen las señales de CIP y CIP-3, mientras que CIP-2 permanece sin cambios y CIP-1 comienza a eliminarse. Después de 90 minutos de tratamiento con PECO, CIP y CIP-3 casi se eliminaron y CIP-1 continúa degradándose. Los resultados de HPLC concuerdan con el análisis de TOC, lo más probable es que un tiempo de tratamiento más prolongado podría eliminar por completo tanto CIP-1 como CIP-2.

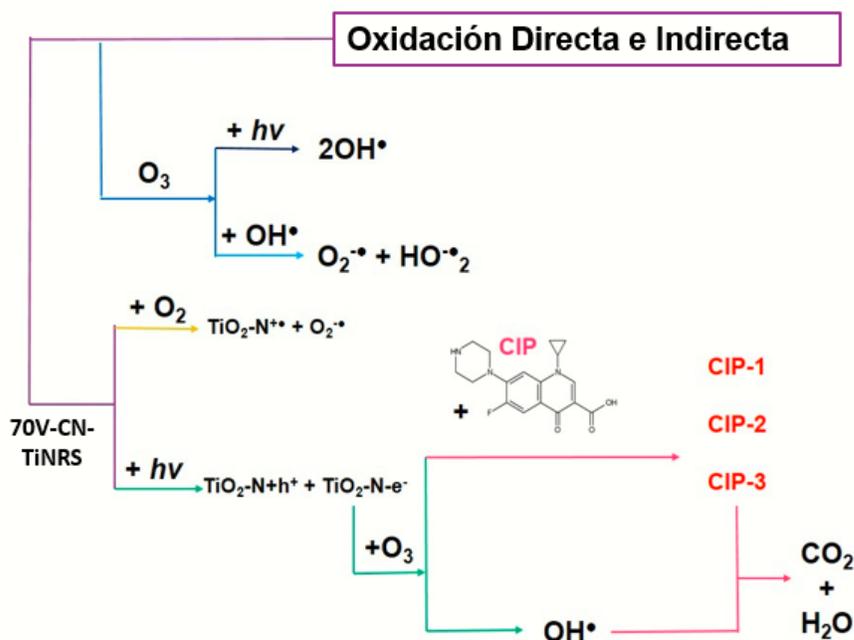
Existen 4 grupos funcionales principales en la molécula de CIP que son fácilmente atacados tanto por las reacciones moleculares del  $O_3$  como por las reacciones indirectas por radicales formados por el acoplamiento con el 70V-CN-TiNRS (ver estructura molecular de la CIP en la Tabla 3-4). Estos grupos son los anillos aromáticos centrales, el grupo carbonilo, el anillo de la amina secundaria y terciaria y el grupo ciclopropilo, ya que los átomos de nitrógeno y los dobles enlaces son fácilmente destruidos por las moléculas de  $O_3$  y por los radicales formados. En este sentido, la disminución en la degradación del fármaco se atribuye a la formación de subproductos recalcitrantes que corresponden principalmente a ácidos carboxílicos que acidifican el agua tratada, lo cual se verifica por el pH luego de 90 min de tratamiento con PECO (Figura 3-19). Se sabe que estos ácidos son altamente recalcitrantes en contacto con el  $O_3$ , por lo que solo pueden eliminarse mediante la producción de más radicales oxidantes como el radical hidroxilo ( $OH^\bullet$ ), que se produce por oxidación del agua y la reducción del  $O_3$  sobre la superficie del electrodo de 70V-CN-TiNRS. Los datos de HPLC junto con la prueba de atrapadores de oxidantes y los resultados de TOC muestran que el tratamiento con PECO produce varios agentes de oxidación que podrían reducir los subproductos recalcitrantes.



*Figura 3-20 Cromatogramas de la degradación CIP con el proceso PECO a diferentes tiempos del tratamiento*

Por otro lado, la degradación del CIP también se puede lograr después del ataque electrofílico del  $O_3$ , donde todos los anillos aromáticos que contiene se destruyen por completo. Los grupos que contienen dobles enlaces carbono-carbono pueden reaccionar rápidamente con el  $O_3$ . Según el mecanismo de Criege que involucra principalmente, se espera que los productos de reacción sean ácidos carboxílicos simples, pero se puede observar en la figura 3-18 que el  $O_3$  por sí mismo tiende a reaccionar más lentamente con moléculas orgánicas en comparación con el acople de PECO, que rápidamente destruye la molécula de CIP para convertirla en subproductos ácidos. La disminución del pH es cada vez más notoria para cada sistema a lo

largo del tiempo, por lo que la reacción entre el  $O_3$  y los grupos orgánicos también se alenta. Por tanto, los compuestos que contienen el grupo carboxilo se acumulan durante el proceso, para luego ser degradados más lentamente por el sistema de PECO. Presumiblemente, un tiempo de tratamiento más largo podría degradar más considerablemente estos subproductos, como se observa en el sinergismo formado entre PEC y  $O_3$ , destruyendo compuestos en un tiempo relativamente moderado con costos operativos sostenibles. Esto genera subproductos que también se oxidan a través de rutas de radicales oxidantes formados por el acople (Figura 3-21), que tienen la capacidad de mineralizarlos a  $CO_2$  y  $H_2O$ .



*Figura 3-21 Ruta de generación de radicales oxidantes y degradación de CIP en el tratamiento PECO.*

La Figura 3-19 muestra que los sistemas PO, PCO,  $O_3$  y PECO experimentan una disminución notable de su pH, mientras que los procesos de PC y PH mostraron un aumento en su pH y el proceso de PEC una ligera caída debido a la oxidación del agua que se lleva a cabo en este sistema electroquímico, la cual genera más protones ( $H^+$ ) que aniones hidroxilo ( $OH^-$ ) que acidifican el medio. Además, los sistemas con mayor caída de pH también fueron los que presentaron mayor degradación del CIP, muy probablemente debido a la generación de subproductos como los ácidos carboxílicos, que tienden a acidificar el medio. La acidificación de los sistemas se debe a la degradación de CIP por los radicales resultantes de la interacción entre el  $O_3$  y el fotoanodo, generando subproductos de tipo ácido. Los sistemas en los que no se agrega  $O_3$

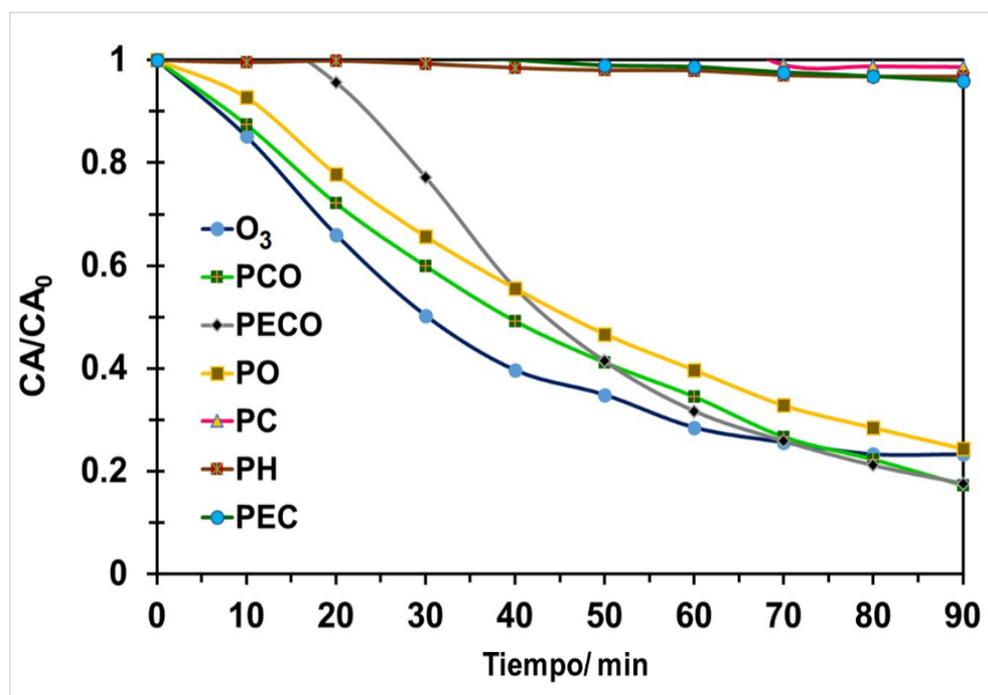
para oxidar el CIP, no presentan caída de pH porque el fármaco no puede ser degradado solo por PH, PC y PEC debido a la mínima generación de radicales y, en consecuencia, hay ausencia de subproductos ácidos.

### 3.5.2 Remoción en CFX

La Figura 3-22 muestra la concentración normalizada de CFX en función del tiempo durante la remoción de este contaminante usando las siete técnicas de oxidación en una solución de  $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  y  $20 \text{ mg L}^{-1}$  CFX. Este contaminante presenta su principal pico de absorbancia UV-Vis a  $264 \text{ nm}$  (*Shantier, Gadkariem, Ibrahim, & El-Obeid, 2011*). La molécula de CFX está compuesta por anillos aromáticos con una absorción máxima a  $256 \text{ nm}$  (en la región UVB, ver estructura molecular del CFX en la Tabla 3-4), asociada con la banda beta del grupo aromático que probablemente se desplaza hacia  $264 \text{ nm}$  debido a la inclusión de otros grupos funcionales como las aminas secundarias (*de Marco & Salgado, 2017*). Como se observa, la degradación del contaminante para el experimento de PH parece comenzar siendo el más lento de todos los procesos, ya que solo se utiliza la incidencia de luz, sin embargo es el proceso de PC el que termina teniendo la menor degradación del contaminante, seguido por el proceso de PEC que exhibe un comportamiento similar al proceso de PH, pero a diferencia de este último, el proceso PEC comienza a ser un poco más lento durante los primeros  $50 \text{ min}$ , y luego alcanza al proceso de PH después de este tiempo, e incluso tiene una ligera ventaja sobre el sistema de PH.

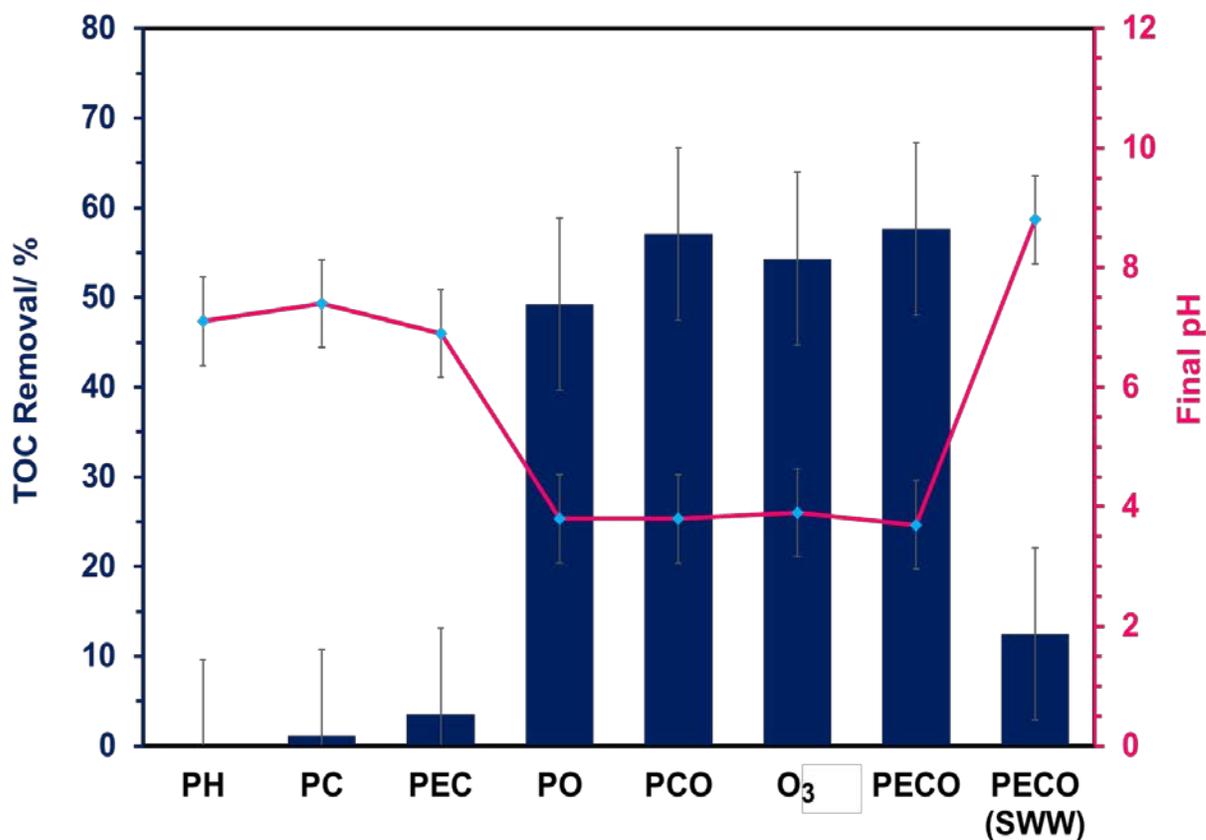
Debido a la degradación mínima de CFX lograda por los sistemas PEC y PC, se sugiere que el fotoánodo por sí solo no puede producir suficientes especies oxidantes en el seno de la solución, además la característica recalcitrante del fármaco evita la fácil degradación del CFX. Esto podría indicar que con los métodos de oxidación de PC individuales solo se producen  $\text{h}^+$  oxidantes que no degradan de forma eficiente al fármaco CFX.

Por otro lado, el proceso de PECO es considerablemente más lento en comparación con el  $\text{O}_3$  simple durante los primeros  $70 \text{ min}$  de tratamiento. Este comportamiento puede ser debido a la interacción entre el fotoánodo y el  $\text{O}_3$ , este último oxidante se consume para formar diferentes especies reactivas, por lo que el  $\text{O}_3$  no se usa exclusivamente para degradar CFX en las primeras etapas de oxidación de PECO.



*Figura 3-22 Seguimiento en la degradación de la concentración relativa de CFX ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) a  $\text{pH} = 6$  mediante el acoplamiento de los diferentes sistemas entre el ozono y el fotocatalizador 70V-CN-TiNRS*

En este sentido, el grado de mineralización se corrobora con la eliminación de TOC luego de 90 min de tratamiento, alcanzando porcentajes de eliminación de alrededor de 57.6% para PECO, 57% para PCO, 54.3% para O<sub>3</sub>, 49.3% para PO, 3.5% para PEC, 1.1 % para PC y 0% para PH (Figura 3-23). Este estudio confirma que el proceso con mayor grado de mineralización es el de PECO seguido de PCO indicando una mayor degradación de los subproductos del CFX, a pesar de que el espectro UV-Vis muestra una tasa de degradación más rápida para el proceso de O<sub>3</sub>, lo que probablemente puede indicar que la formación de radicales oxidantes a partir de la interacción que surge entre el O<sub>3</sub> y el fotocatalizador, requiere inicialmente más tiempo que el O<sub>3</sub> para comenzar a degradar el CFX justamente por la inicial formación de radicales que lo degradan. Sin embargo, una vez formados, la cinética de degradación se vuelve más rápida después de 60 min (Figura 3-23) en comparación del O<sub>3</sub> único, debido a que pasado este tiempo el proceso de O<sub>3</sub> presenta limitaciones para continuar degradando el CFX, pues los subproductos del fármaco (que pueden ser ácidos carboxílicos) son sumamente recalcitrantes en presencia de O<sub>3</sub>.

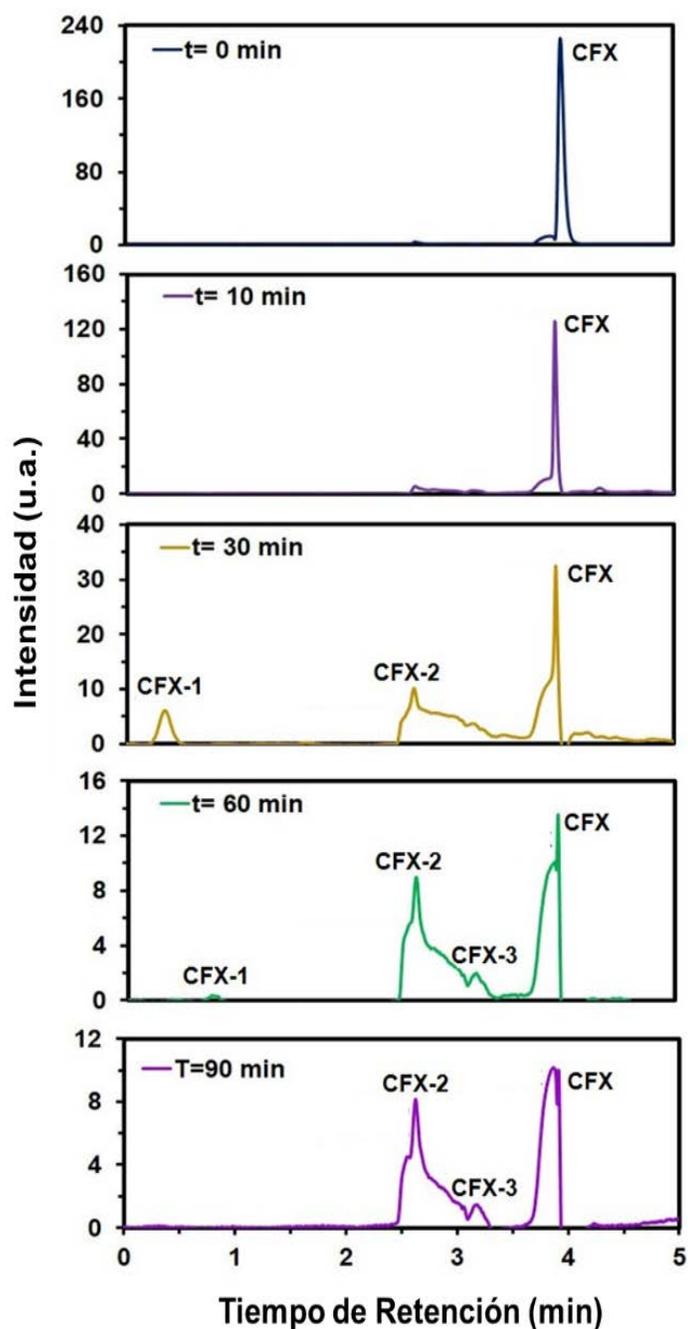


*Figura 3-23 Porcentaje de eliminación de TOC para la degradación de CFX ( $20\text{mg L}^{-1}$ ) en los diferentes acoples entre el Ozono y el fotoánodo de  $70\text{V-CN-TiNRS}$  y presentación del pH final de cada sistema.*

La Figura 3-24 muestra los cromatogramas en diferentes momentos de la degradación de CFX para el proceso de oxidación de PECO, en el cual la degradación de CFX ocurre casi de inmediato, pues en el minuto 10 se ha degradado aproximadamente el 50% del fármaco, lo que indica que la característica recalcitrante del CFX fue eliminada por los oxidantes producidos en el sistema de PECO, que incluye el ataque directo de  $\text{O}_3$  y el tiempo requerido para que esta molécula interactúe con otras especies formadas en la superficie del fotoánodo para formar diferentes tipos de oxidantes. Durante el proceso de degradación, se forman dos subproductos principales después de 30 min de tratamiento a los tiempos de retención de 0,38 y 2,62 min, correspondientes a las especies identificadas como CFX-1 y CFX-2. Posteriormente, al alcanzar los 60 min de tratamiento, la señal correspondiente a CFX-1 disminuye drásticamente, pero permanece constante para CFX-2. Posteriormente aparece una nueva señal que se identificó como CFX-3 al tiempo de retención correspondiente a 3.1min. CFX-1 desaparece casi por completo después de 90 min de tratamiento con PECO, por lo que los únicos subproductos remanentes del proceso son CFX-2 y CFX-3 en cantidades mínimas.

Por otro lado, la concentración inicial correspondiente a la molécula de CFX desapareció debido al rompimiento del enlace de CN en el anillo de dihidrotiazina, junto a la cadena lateral (grupo fenilglicina), que son las principales rutas de oxidación para este contaminante (*Perea et al., 2019*). En este sentido, la disminución en la degradación del fármaco se le atribuye a la formación de subproductos mayoritariamente recalcitrantes que podrían estar compuestos mayoritariamente por ácidos carboxílicos de cadena corta que acidifican el agua tratada (*Perea et al., 2019*), lo cual se verifica por el decrecimiento del pH después de 90 min de tratamiento con PECO (Figura 3-23). Se sabe que estos ácidos son altamente recalcitrantes en contacto con el O<sub>3</sub>, por lo que solo pueden eliminarse mediante la producción de radicales más oxidantes como el radical OH•, que se produce por oxidación del agua y la reducción del O<sub>3</sub> sobre la superficie del CNP-TiNST. A pesar de que parece que no se logró una gran producción de radicales de acuerdo con el comportamiento que presentó la degradación de CFX por los diferentes procesos (Figura 3-22), si se lograron generar diferentes especies oxidantes, ya que se presentan diferentes tipos de comportamiento en la degradación de CFX, además de los grados de mineralización logrados para cada sistema (Figura 3-23).

Por otro lado, la degradación de CFX también se puede lograr después del ataque electrofílico del O<sub>3</sub>, donde todos los anillos aromáticos que contiene la molécula del CFX se destruyen por completo. Los grupos funcionales que contienen dobles enlaces carbono-carbono pueden reaccionar rápidamente con el O<sub>3</sub>. Según el mecanismo de Criegee, se espera que los productos de reacción sean ácidos carboxílicos simples, sin embargo, se puede observar que el O<sub>3</sub> por sí solo tiende a reaccionar más lentamente con moléculas orgánicas en comparación con el acople de PECO que rápidamente destruye al CFX para convertirlo en subproductos ácidos. La disminución del pH es evidente para cada sistema a lo largo del tiempo, por lo que la reacción entre el O<sub>3</sub> y los grupos orgánicos, también se ralentiza. Por lo tanto, los compuestos que contienen el grupo carboxilo se acumulan durante el proceso, para luego ser degradados más lentamente por el sistema de PECO. Presumiblemente, un tiempo de tratamiento más largo podría degradar más considerablemente estos ácidos carboxílicos que también podrían someterse a un tratamiento biológico para su eliminación, pero la intención ha sido revelar que se puede formar un mecanismo sinérgico entre PEC y O<sub>3</sub> para destruir compuestos farmacéuticos en un tiempo relativamente moderado con un funcionamiento sostenible.



*Figura 3-24 Cromatogramas de la degradación CFX con el proceso PECO a diferentes tiempos del tratamiento*

La Figura 3-23 muestra que todos los sistemas experimentan una notable disminución gradual de su pH, excepto el sistema de PEC. Todos los sistemas que involucran la adición de Ozono, como O<sub>3</sub>, PO, PCO y PECO, luego de 90 minutos de degradación de CFX, tienden a bajar su pH a valores inferiores a 4, y el comportamiento de su pH final parece ser inversamente proporcional al porcentaje de TOC removido durante

el proceso, ya que a mayor grado de mineralización, menor pH producido, al igual que para el proceso PECO, cuyo pH es el más bajo de todos los métodos de degradación, obteniéndose un valor de 3.7, seguido de PCO y PO con 3.8, O<sub>3</sub> con 3.9, PEC con 6.9, PC con 7.4 y PH con 7.1. Estos dos últimos procesos aparentemente tienen tendencia a tener un aumento del pH, lo que podría deberse a que las moléculas destruidas que, a pesar de ser pocas, pudieran formar subproductos básicos.

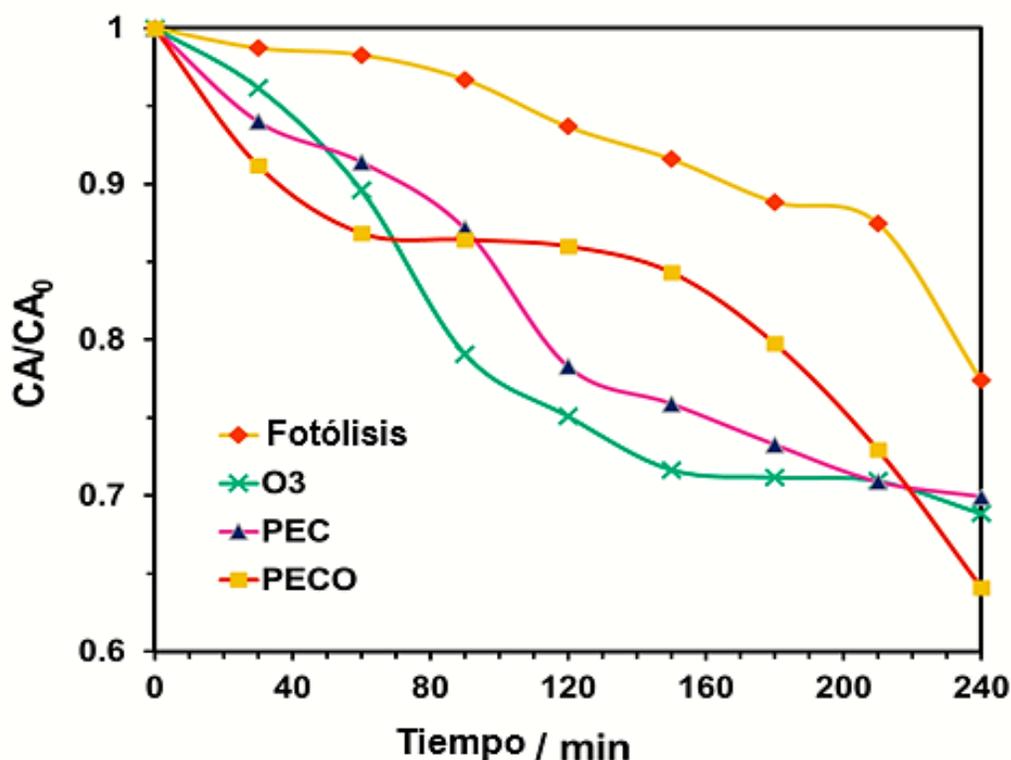
### 3.5.3 Matriz de agua residual sintética (MSW)

La Figura 3-25 muestra la concentración normalizada para la eliminación de los contaminantes presentes en la muestra de SWW, realizada con las técnicas de oxidación de PH, PEC, O<sub>3</sub> y PECO, siguiendo el pico de absorción principal para todos los contaminantes en mezcla a 270 nm mediante espectrofotometría UV-Vis. Como se ve en esta figura, la PH es el proceso de degradación SWW más lento de los contaminantes. Mediante este sistema se logró una eliminación del 20% de la absorbancia relativa gracias a la ruptura directa de las estructuras moleculares de los contaminantes, sin embargo, a pesar de esta disminución, únicamente se logró una remoción de TOC para PH (Fig.5b), prácticamente nulo al final de los 240 min del proceso, lo que sugiere que las moléculas que absorben a la longitud de onda de 270 nm se transformaron en otros compuestos, pero no se eliminaron, ya que estructuras simples como las de la Urea y la peptona de carne (Tabla 3-4) tienen dobles enlaces y grupos amino que son fáciles de atacar debido a sus enlaces tipo II, además son grupos cargados electronegativamente, lo que facilita aún más su degradación.

Por otro lado, el proceso que sigue en orden ascendente, referida a la mejor degradación de contaminantes después del proceso de PH, fue el sistema PEC (Figura 3-25), que involucra la interacción del fotocatalizador de CNP-TiNST irradiado con luz y al haber aplicado 4.5 V de potencial, el cual logró una degradación del 29% en la absorbancia, pero solo alcanzó una mineralización del 17.5% (Figura 3-26) lo que indica que aunque el electrodo puede generar radicales oxidantes durante el proceso (*Yan et al., 2013*), estas especies oxidantes son insuficientes para degradar el contaminante en una tasa más alta, e incluso la turbidez que presentaba la solución de SWW, pudo haber bloqueado el paso de la luz que ingresa al sistema y, por lo tanto, el electrodo no se irradia de manera tan eficiente.

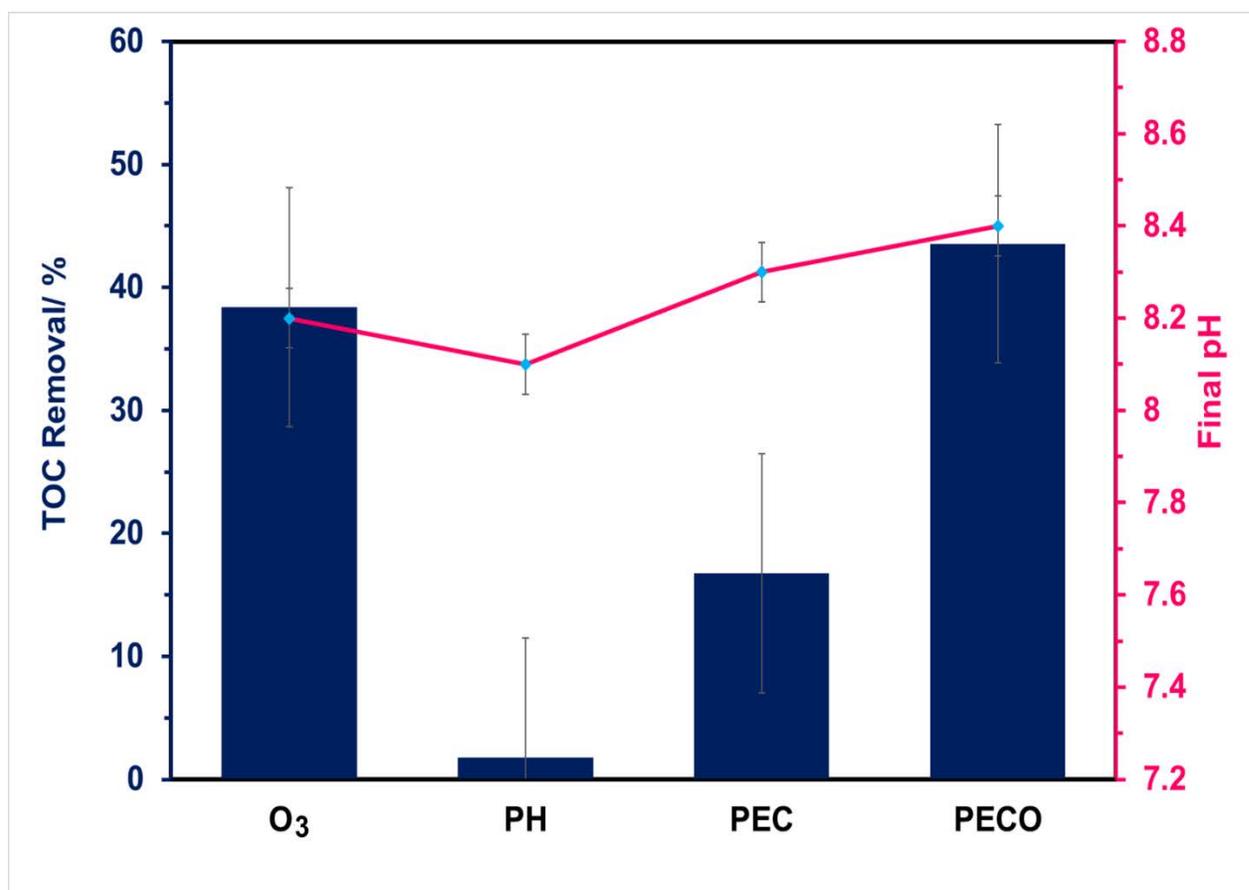
El siguiente proceso fue el de O<sub>3</sub> (Figura 3-25), el cual durante los primeros 50 minutos pareció no haber sido el más rápido en degradar los contaminantes con respecto a los procesos de PEC y PECO, sin embargo, después del minuto 70 su tasa de degradación fue la mayor de entre todos los sistemas, esto podría deberse a que la solución pudo haberse saturado con moléculas de O<sub>3</sub> las cuales atacaron a todos los compuestos orgánicos presentes en el medio, pero al llegar al minuto 150, el proceso de O<sub>3</sub> prácticamente detuvo la eliminación de los contaminantes y fue superado por el proceso de PECO, que durante los primeros 70 minutos fue el más rápido y posteriormente se estancó hasta llegar al minuto 170, momento en el que el

proceso se vuelve a convertir en el más rápido de todos para lograr la degradación de los contaminantes, aumentando la cinética de degradación de forma casi constante y proporcional a lo largo del tiempo. Este comportamiento del sistema PECO podría deberse a que inicialmente las moléculas de  $O_3$  y los pares  $e^-/h^+$  producidos por el electrodo de CNP-TiNST, fueron suficientes para degradar directamente los contaminantes en el medio, sin embargo, con el paso del tiempo, estos mismos agentes oxidantes pudieron comenzar a interactuar entre sí para producir otros radicales más oxidantes (analizados en el apartado 3.4), los cuales pudieron haber detenido el proceso de degradación durante unos minutos y, posteriormente, una vez producidos estos nuevos radicales oxidantes, degradaron más rápidamente las moléculas orgánicas presentes en el sistema, a pesar de sus características recalcitrantes.



*Figura 3-25 Seguimiento en la degradación de la concentración relativa de SWW a pH = 8 mediante el acoplamiento de los diferentes sistemas entre el ozono y el fotocatalizador CNP-TiNST.*

No es sorprendente que el mayor grado de remoción de absorbancia y la mayor tasa de remoción de TOC se obtuvieran mediante el sistema PECO logrando una remoción de casi 40% de absorbancia y 43% de remoción de TOC, seguido por el proceso de  $O_3$  que alcanzó 30% de eliminación de absorbancia y 36% de eliminación de TOC (Figuras 3-25 y 3-26 respectivamente).



*Figura 3-26 Porcentaje de eliminación de TOC de la muestra de SWW en los sistemas de PH, PEC, O<sub>3</sub> y PECO utilizando el fotoánodo de CNP-TiNST y presentación del pH final de cada sistema.*

En la figura 3-27 se analizaron los diferentes cromatogramas para los procesos de PH, PEC, O<sub>3</sub> y PECO, habiendo finalizado sus respectivos tratamientos de degradación después de 240 min, además se incluye un cromatograma inicial correspondiente al tiempo cero de la muestra de SWW. Durante todos los procesos de degradación, se identificaron tres señales principales; la primera identificada a un tiempo de retención de 2.88 min, que correspondía a la señal principal de la muestra de SWW; la segunda señal se encontró en un tiempo de retención de 3,92 min. y fue identificada como un subproducto denominado SWW-1; por último, se encontró una señal al tiempo de retención correspondiente a 1,94 min, que igualmente se identificó como un subproducto, denominado SWW-2.

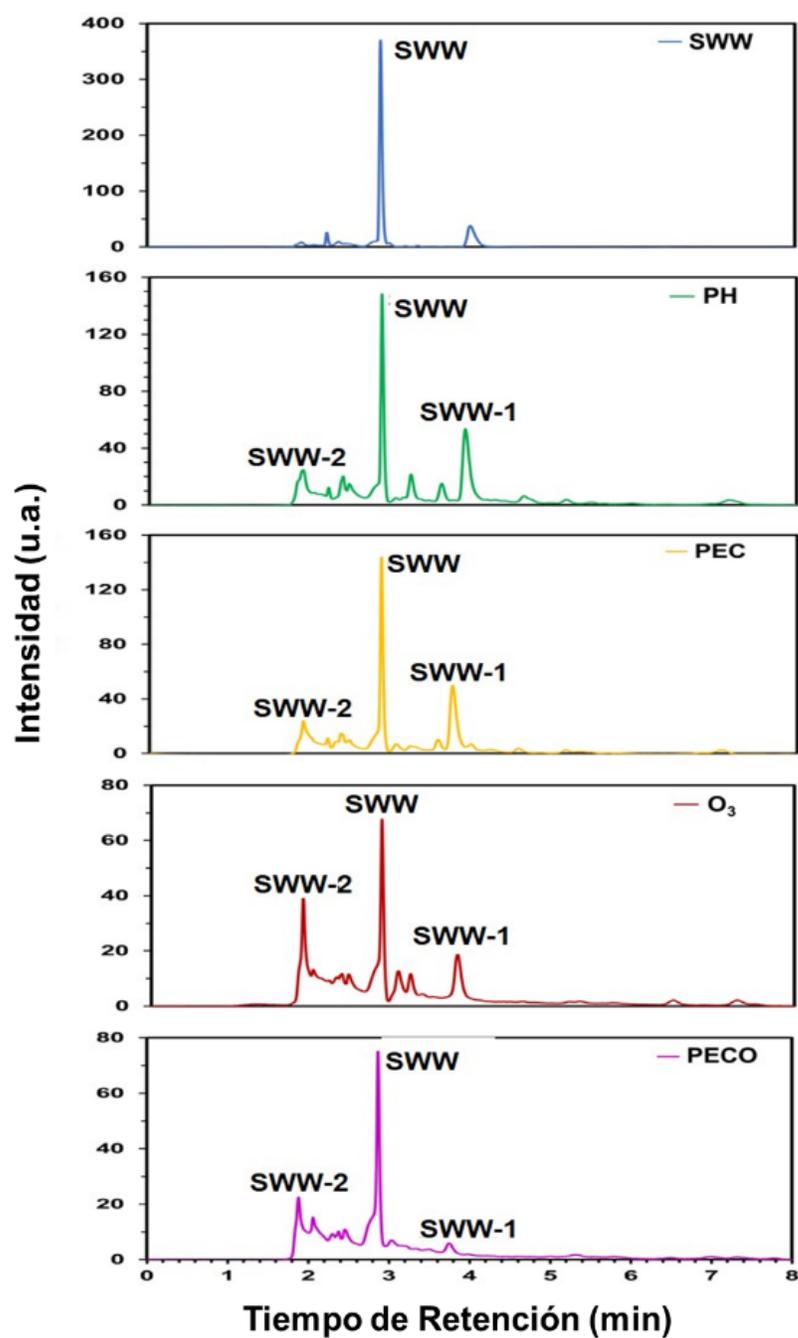
Todos los cromatogramas se realizaron a partir de espectros de absorbancia a una longitud de onda de 270 nm.

Las señales correspondientes a los subproductos SWW-1 y SWW-2 según el tiempo de retención en el que se encontraron y acorde a lo presentado por la literatura (*Molnár-Perl, 2000*), podrían corresponder a diferentes ácidos carboxílicos de cadena corta.

En cuanto al análisis de cada uno de los cromatogramas generados según cada uno de los procesos, se puede observar que en los cuatro sistemas existe una degeneración de todas las señales mencionadas anteriormente, sin embargo, estas señales presentan diferentes intensidades según cada proceso. En el caso de los sistemas de PH y PEC, la señal correspondiente a los contaminantes, denominada SWW, disminuyó con un comportamiento muy similar en ambos procesos, siendo eliminada en más del 50% con respecto a la intensidad inicial que presentaba en el cromatograma de la muestra sin degradarse, la única diferencia que muestran estos dos procesos es la intensidad de los subproductos, ya que para el sistema PEC hay una mayor disminución (aunque no tan notoria) en su señal, especialmente para el subproducto SWW-2, que disminuyó un poco más para el sistema PEC.

Este comportamiento se puede atribuir a que, dependiendo de la estructura de los subproductos, algunos pueden eliminarse más fácilmente que otros, en el caso del proceso PH, los enlaces de las moléculas solo pueden ser destruidos por ruptura directa, por otro lado, en el caso del proceso PEC, puede existir la formación de radicales  $\text{OH}^\bullet$  y  $\text{O}_2^\bullet$ , los cuales, dependiendo de la cantidad de especies generadas, podrían lograr una mayor oxidación de los subproductos más recalcitrantes, pero según lo observado, en este sistema no parece haber demasiados de estos radicales.

Por otro lado, se muestran los cromatogramas de los procesos individuales para  $\text{O}_3$  y el proceso PECO que, de manera general, muestran una intensidad muy similar en la disminución de la señal principal para los contaminantes en mezcla (SWW), ya que disminuyó en casi un 80% en ambos procesos, en relación a la intensidad de la señal inicial de la muestra SWW sin tratar. Sin embargo, los subproductos obtenidos presentan un comportamiento de eliminación diferente para ambos sistemas, pues se logra una mayor degeneración de las señales de los subproductos SWW-1 y SWW-2 a través del proceso PECO, incluso para la señal correspondiente al subproducto SWW-2, esta presenta una disminución de su absorbancia en casi la mitad con respecto a la señal obtenida por el proceso de  $\text{O}_3$ . Un comportamiento similar ocurre con el subproducto SWW-1, ya que la señal obtenida después de que la muestra fue tratada con el proceso PECO, desaparece casi por completo, en comparación con la señal obtenida después del tratamiento con  $\text{O}_3$ , donde se presenta una intensidad mucho mayor. Esto se debe a que muy probablemente el acople entre  $\text{O}_3$  y PEC logra generar suficientes especies de radicales más oxidantes que el ozono, logrando así la degradación de estructuras más complejas o más recalcitrantes por este método.



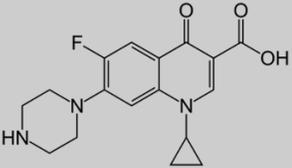
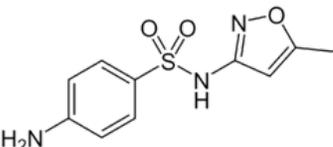
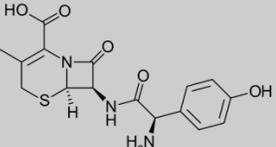
*Figura 3-27 Cromatogramas de la degradación de SWW de los diferentes procesos descritos en la figura, al final de su tratamiento.*

En la tabla 3-4 se muestran las estructuras moleculares de los grupos funcionales que conforman a los contaminantes presentes en la muestra de SWW (CIP, SMX, CFX, urea y peptona de carne). Para las estructuras que están presentes dentro de los medicamentos, se puede observar que están compuestas

principalmente por anillos aromáticos centrales, grupos amino (como aminas primarias secundarias y terciarias), grupos carboxilo y, en el caso de los medicamentos CFX y SMX, azufre. También se pueden apreciar grupos hidroxilo y dobles enlaces.

Por otro lado, la peptona de la carne y la urea poseen estructuras menos complejas; en el caso de la urea existen simplemente dos aminas primarias y un grupo carboxilo y para el caso de la peptona de carne, se sabe que este es un compuesto conformado por diferentes aminoácidos cuya estructura general contiene grupos hidroxilo, dobles enlaces, un amino grupo y un grupo principal que consiste en una cadena de grupo alquilo. Habiendo descrito todas estas moléculas, se puede hacer un análisis general de la oxidación que podría presentar cada uno de estos grupos funcionales. Se sabe que los grupos que se componen por aminas primarias y secundarias, así como los dobles enlaces presentes en las moléculas, son fácilmente destruidos por el  $O_3$  molecular, sin embargo otros grupos funcionales correspondientes a grupos carboxilo, grupos alquilo y aminas terciarias, son más resistentes su ataque directo, además, si se generan ácidos carboxílicos como subproductos de oxidación, estos pueden volverse mayormente recalcitrantes al contacto con el  $O_3$ , por lo que la forma más rápida de degradarlos es mediante el uso de otros radicales, principalmente el  $OH^\bullet$ , que pueden ser generados únicamente por el sistema PECO, incluyendo (según la ruta teórica de producción de radicales descrita en el apartado 3.4) los radicales  $O_2^\bullet$  y  $h^+$ , que muy probablemente fueron los responsables de haber logrado una mayor eliminación de los subproductos generados.

*Tabla 3-4 Características estructurales de los contaminantes presentes en SWW*

Contaminante	Estructura Molecular
<b>Ciprofloxacina</b>	
<b>Sulfametoxazol</b>	
<b>Cefadroxilo</b>	

Peptona de Carne	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 - \text{CH} - \text{C} \\   \quad \quad \quad / \quad \backslash \\ \text{R} \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$
Urea	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{NH}_2 \end{array}$

La figura 3-26 muestra el pH final obtenido en todos los procesos de oxidación. En todos los casos, luego de finalizar cada proceso de tratamiento, se encontró que el carácter final del agua tratada tenía un PH alcalino, siendo el pH más bajo encontrado de 8.1, que corresponde al proceso de PH, seguido del proceso de O<sub>3</sub>, con un pH de 8.2, continuando con el proceso PEC con un pH de 8.3 y terminando con el proceso de PECO que obtuvo el pH más alcalino con 8.4, sin embargo estos valores encontrados no difieren mucho entre sí, aunque es apreciable el aumento de pH para el proceso de PECO. Como se mencionó anteriormente, el O<sub>3</sub> genera subproductos que en su mayoría son ácidos, pues produce ácidos carboxílicos de cadena corta, por otro lado, los sistemas que involucran el uso de procesos electroquímicos como el sistema de PEC y PECO tienen la característica de que realizan la electrólisis del agua, oxidando esta molécula para producir gas hidrógeno y aniones hidroxilo, por lo que la muestra a tratar puede tener un carácter más alcalino al final del proceso en comparación con el inicial, debido a la basificación del medio gracias al anión OH<sup>-</sup>.

Tomando en cuenta el pH final de las soluciones tratadas por los diferentes sistemas, se realizó un estudio de germinación de semillas de lechuga sativa en todas las muestras, las cuales se obtuvieron al final de los 4 procesos de oxidación (Tabla 3-5). También se realizó un cultivo de semillas en una muestra de agua destilada para utilizarlo como blanco o referencia, así como también se le realizó a una muestra de agua residual sintética (SWW) sin tratar para comparar cómo se ve afectado el crecimiento de las semillas al tener contacto con un sistema contaminado o tóxico. El proceso consistió en cultivar 20 semillas en cada muestra de agua. Como resultado, se obtuvieron 18 semillas germinadas en la muestra de agua destilada, en contraste, para la muestra SWW solo germinaron 13 semillas y, además, presentaron quemaduras en su estructura.

Finalmente, el crecimiento de la raíz de la planta mostró que su alargamiento era mucho más limitado y más corto que el del hipocótilo para la muestra sin tratar, ya que el alargamiento de la radícula en agua destilada alcanzó los 0,9 cm mientras que para la muestra SWW alcanzó un alargamiento a de solo 0,3 cm, por lo que es claro que el parámetro que más se ve afectado por la toxicidad de la muestra es precisamente la radícula. Un comportamiento similar lo presentan los demás sistemas. A pesar de esto, nuevamente fue el

sistema PECO el que presentó un mayor crecimiento radicular, alcanzando un valor de 0,6 cm con una desviación del 33% con respecto al blanco. Posteriormente, siguieron los sistemas de O<sub>3</sub> y PEC, los cuales obtuvieron un valor de 0.4 cm de alargamiento en ambos casos, por lo que su desviación fue mayor (56%). Finalmente, el proceso que obtuvo un menor tamaño en el alargamiento de la radícula fue el sistema PH, que tuvo una desviación del 63%, ya que la raíz alcanzó solo 0.3 cm. Los POA's presentes en este estudio demostraron que la germinación y el crecimiento de las semillas dependen del tipo de muestra de agua tratada y del tipo de proceso utilizado. Además, las razones por las cuales se ve afectado el crecimiento de la radícula es porque la presencia de diversos subproductos, como los ácidos carboxílicos, podría detener su crecimiento, reduciendo su tamaño debido a que ciertos subproductos, como los mencionados anteriormente, reducen la disponibilidad de algunos nutrientes y contribuyen a la presencia de microorganismos como los hongos y, además, ayudan a provocar quemaduras en la periferia de la semilla como fue el caso del sistema de O<sub>3</sub>. Este problema tiene un efecto directo sobre el metabolismo vegetal, incluyendo interferencias con la transferencia de iones y agua a través de la membrana celular de la raíz, lo que obstruye el aporte de nutrientes necesarios para el desarrollo de la semilla (Rodríguez Romero *et al.*, 2014), de manera que el sistema que tiene la menor cantidad de subproductos, como fue el caso de PECO, podría tener un mejor desempeño en germinación y crecimiento de semillas.

*Tabla 3-5 Biotoxicidad con Germinación de Lechuga Sativa en Agua Residual Tratada Sintética en Mezcla de Fármacos (MSW)*

Prueba	Agua Destilada	SWW	O <sub>3</sub> en SWW	PECO en SWW	PEC en SWW	Fotólisis en SWW
<b>Germinación de lechuga sativa por cada 20 semillas cultivadas</b>	18	13	17	19	16	17
<b>Elongación de la Radícula / cm</b>	0.9	0.3	0.4	0.6	0.4	0.3
<b>Elongación del Hipocótilo / cm</b>	1.2	1.7	1.9	2	1.5	1.6

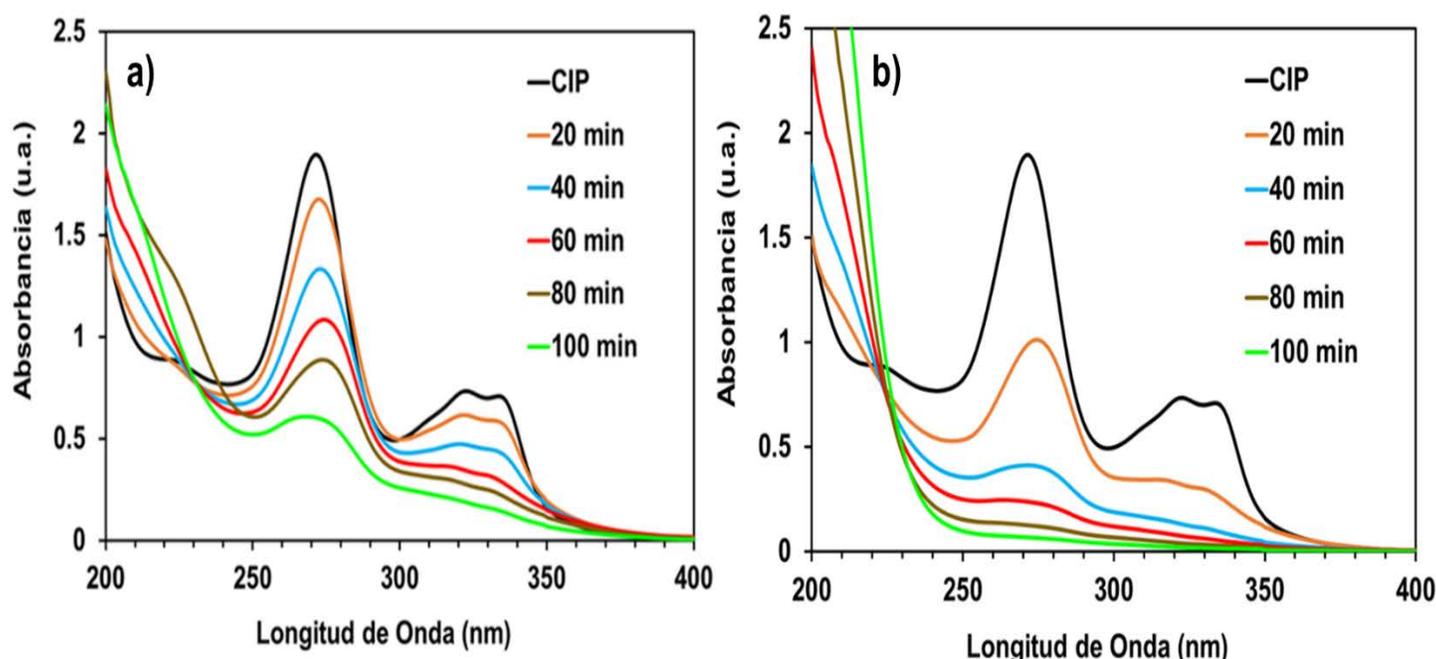
### 3.6 FUTUROS PROYECTOS

Actualmente, se continúan realizando investigaciones sobre el acople entre el  $O_3$  y PEC. Los estudios más recientes han sido llevados a cabo en un reactor modificado para evitar pérdidas de ozono y aprovechar la mayor cantidad de luz incidente sobre la superficie del ánodo, así como el uso de un fotoelectrodo sintetizado a diferentes condiciones electrolíticas que le permitieron producir mayor cantidad de fotocorriente, utilizando un potencial aplicado de 2V, además de contar con una mayor área de contacto. Con estas nuevas modificaciones, se realizaron dos experimentos a una solución de CIP  $20 \text{ mg L}^{-1}$  y  $Na_2SO_2$   $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ , que contaba con aproximadamente 4 veces el volumen empleado en los anteriores experimentos (500 mL).

El primer experimento consistió en el sistema de PECO con alimentación de  $O_3$  de forma pulsada cada 20 minutos durante 5 minutos, utilizando el mismo ozonizador empleado en los experimentos previos y el acople con el nuevo fotoelectrodo (Figura 3-28a). Los resultados mostraron que en 100 minutos de duración del tratamiento se pudo eliminar aproximadamente el 90% de contaminante y, además, después de los 80 minutos de tratamiento los subproductos formados y que normalmente presentaban una absorbancia entre los 200 y 240 nm, comenzaron a eliminarse, lo cual representa una excelente mejora en el nuevo sistema de PECO modificado, pues los subproductos a estas condiciones pueden ser eliminados de manera más eficiente y rápida.

Por otro lado, el experimento 2 consistió en el acople entre el nuevo fotoelectrodo y ozonización continua durante todo el proceso (Figura 3-28b). Los resultados son muy alentadores, pues el contaminante terminó casi completamente eliminado en su totalidad mediante el estudio UV-Vis después de 80 minutos de degradación.

Estas dos nuevas propuestas significan una mejora significativa en la mejora del tratamiento de aguas residuales, ya que demuestran que el acople formado por el sistema de PECO puede ser sumamente redituable y sostenible.



*Figura 3-28 Sistemas de degradación con el nuevo acople entre el  $O_3$  y PEC utilizando el nuevo electrodo modificado y utilizando a) Ozonización pulsada y b) Ozonización continua*

### 3.7 CONCLUSIONES:

La anodización electroquímica a 50, 70 y 90V representa una alternativa eficiente para la síntesis de fotoanodos de  $TiO_2$  ya que DRX indica que todas las muestras presentaron una estructura anatasa y la morfología de los electrodos sintetizados fueron más definidos y ordenados a medida que aumenta el voltaje aplicado según análisis SEM, además al practicarse un segundo anodizado en ácido fosfórico, estas estructuras presentan mayor definición y forma nanotubular.

Los estudios de XPS revelan la presencia de carbono y nitrógeno, para las muestras sintetizadas a diferentes potenciales. Sin embargo, el voltaje aplicado no parece tener mayor importancia en el dopaje de los electrodos con estas especies, pero si la composición del electrolito y la cantidad o tipo de anodizados, como lo presentó el electrodo de CNP-TiNST, aunque a medida que aumenta el voltaje aplicado, es decir, se vuelve un potencial más positivo, la cantidad de carbono presente en las muestras disminuye levemente, en contraste la concentración de nitrógeno presente en las muestras aumenta con respecto al potencial aplicado. Este comportamiento se debe muy probablemente a la naturaleza más electronegativa del nitrógeno con respecto al carbono, lo que hace que sea más atraído por la superficie del ánodo a medida que el potencial se vuelve más positivo.

Los espectros UV-Vis de los electrodos y el gráfico de Tauc identificaron a los electrodos de 70V-CN-TiNRS y CNP-TiNST como aquellos con mayor absorción de luz en la región visible, obteniendo una disminución en su band-gap pasando de 3,2 eV a 2,78 y 2.8 eV respectivamente. Esta disminución en el band-gap permitió que los electrodos, especialmente el de CNP-TiNST, produjeran una mayor fotocorriente, lo cual se demostró en la caracterización electroquímica por cronoamperometría, habiéndose aplicado a todos los electrodos un potencial de 1 V vs Ag/AgCl. Este buen rendimiento fotoelectrocatalítico permitió que las muestras fueran capaces de producir radicales oxidantes ( $O_2^{\bullet -}$  y  $OH^{\bullet}$ ) cuando se combina con  $O_3$ , lo que hace que el acoplamiento de PECO sea el mejor proceso de degradación para todos los sistemas, obteniendo la mayor remoción de TOC, y como posibles subproductos finales ácidos carboxílicos, que a pesar de mostrar un menor grado de toxicidad según los resultados de las pruebas de germinación de semillas de lechuga sativa, siguen siendo un medio que debe ser tratado, muy probablemente alargando el tiempo de tratamiento o mejorando las condiciones proceso.

El estudio verifica el efecto sinérgico entre el acoplamiento del  $O_3$  y PEC para formar el sistema de PECO mediante la eliminación de los fármacos presentes en el agua, sin embargo, la presencia de materia orgánica biodegradable en el medio es otro contaminante que compite por la oxidación con el acople de PECO, además las características de turbidez en la solución producen interferencia con la luz a través del medio acuoso, lo que hace que la cinética del proceso sea más lenta. Por otro lado, se confirmó que debido a la existencia de una reacción de oxidación mediante radicales oxidantes, el proceso PECO se convierte en una alternativa prometedora para el tratamiento de compuestos orgánicos presentes en aguas residuales que no han sido eliminados por procesos convencionales.

### **Expresiones de gratitud**

Agradecimiento por el apoyo a CONACyT “Desarrollo Científico para Atender Problemas Nacionales” y a BEIFI-PIFI por haberme otorgado el apoyo necesario para llevar a cabo mi proyecto de investigación.

# 4 BIBLIOGRAFÍA

---

- Abdullah, A. M., Al-Thani, N. J., Tawbi, K., & Al-Kandari, H. J. A. J. o. C. (2016). Carbon/nitrogen-doped TiO<sub>2</sub>: New synthesis route, characterization and application for phenol degradation. *9*(2), 229-237.
- Agua, C. (2016). Manual de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento Diseño de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales Municipales: Humedales artificiales. *Obtenido de <http://mapasconagua.net/libros/SGAPDS-1-15-Libro30.pdf>*.
- Aguilera-Ruiz, E., Vazquez-Arenas, J., Peral, J., Aguilar-Martínez, J. A., & García-Pérez, U. M. J. C. I. (2021). Photocatalytic performance of binary and ternary Pt–Cu<sub>2</sub>O–BiVO<sub>4</sub> catalysts under visible-light irradiation. *47*(22), 32364-32370.
- Alarcón, A. P. G., & HERRERA, M. T. A. (2016). FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA COMO ALTERNATIVA TECNOLÓGICA DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA DE CONSUMO.
- Aldaya, M., Niemeyer, I., & Zarate, E. (2011). *Agua y globalización: retos y oportunidades para una mejor gestión de los recursos hídricos*. Retrieved from
- Alfaro, A. G. R. (2017). Síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-Fe-N por métodos de sol-gel, y su caracterización.
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., & Taga, Y. J. s. (2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *293*(5528), 269-271.
- Ascencio, M. (2005). Tecnologías convencionales de tratamiento de agua y sus limitaciones. *Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, 1*.
- Avilés Flores, M., Sánchez Zarza, M., & Ramírez Salinas, N. (2015). Métodos analíticos para determinación de compuestos emergentes en agua.
- Beltrán, F. J. (2003). Ozone-UV radiation-hydrogen peroxide oxidation technologies. In *Chemical degradation methods for wastes and pollutants* (pp. 12-82): CRC Press.
- Bernatene, E. A., Endler, D., & Vitale, A. A. (2015). Proceso Heterogéneo Simil Fenton (PHeSF) aplicado al tratamiento de efluentes líquidos industriales.
- Bessegato, G. G., Cardoso, J. C., Da Silva, B. F., & Zanoni, M. V. B. (2016). Combination of photoelectrocatalysis and ozonation: A novel and powerful approach applied in Acid Yellow 1 mineralization. *Applied catalysis B: environmental, 180*, 161-168.
- Bessegato, G. G., Cardoso, J. C., Da Silva, B. F., & Zanoni, M. V. B. J. A. C. B. E. (2016). Combination of photoelectrocatalysis and ozonation: A novel and powerful approach applied in Acid Yellow 1 mineralization. *180*, 161-168.
- Carrera-Crespo, J., Fuentes-Camargo, I., Palma-Goyes, R., García-Pérez, U., Vazquez-Arenas, J., Chairez, I., & Poznyak, T. J. M. S. i. S. P. (2021). Unrevealing the effect of transparent fluorine-doped tin oxide (FTO) substrate and irradiance configuration to unmask the activity of FTO-BiVO<sub>4</sub> heterojunction. *128*, 105717.

- Carrillo Landín, Á. A. (2016). *Plan de reutilización de las aguas residuales, universidad Técnica de Machala, El Cambio, El Oro*. Universidad de Guayaquil: Facultad de Arquitectura y Urbanismo,
- Castro Sancán, W. M. (2015). *Estudio de técnicas para la reutilización de las aguas residuales en diferentes áreas de la planta de elaboración de bebidas refrescantes de la Compañía Cervecería Nacional*. Universidad de Guayaquil. Facultad de Ingeniería Industrial. Carrera de ...,
- Chaudhari, R. (2016). Fundamentals of homogeneous catalysis. In *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals* (pp. 17-39): Elsevier.
- Compagni, R. D., Gabrielli, M., Polesel, F., Turolla, A., Trapp, S., Vezzano, L., & Antonelli, M. (2020). Modeling tools for risk management in reclaimed wastewater reuse systems: Focus on contaminants of emerging concern (CECs). In *Advances in Chemical Pollution, Environmental Management and Protection* (Vol. 6, pp. 181-220): Elsevier.
- Corrales, L. C., & Ariza, M. M. M. J. N. (2012). Estrés oxidativo: origen, evolución y consecuencias de la toxicidad del oxígeno. *10*(18).
- Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, *17*(1), 145-155.
- Cuello-Rüttler, L., & Gudiño, M. E. Los sistemas de información geográfica (SIG) como herramienta para el ordenamiento territorial y la salud pública Geographical informational systems as a tool for land planning and public health.
- Daghrir, R., Drogui, P., Robert, D. J. I., & Research, E. C. (2013). Modified TiO<sub>2</sub> for environmental photocatalytic applications: a review. *52*(10), 3581-3599.
- de Marco, B. A., & Salgado, H. R. N. J. C. r. i. a. c. (2017). Characteristics, properties and analytical methods of cefadroxil: a review. *47*(2), 93-98.
- del Ángel Sánchez, M. K. (2014). "*SINTESIS DE MATERIALES ACTIVOS EN LUZ VISIBLE TiO<sub>2</sub> DOPADO CON NITROGENO PARA DEGRADAR COMPUESTOS ORGÁNICOS*". CENTRO DE INVESTIGACION EN MATERIALES AVANZADOS,
- Delgado Nina, D. A., & Santander Pacoricón, N. E. (2017). Remoción de coloración de tintes de teñido en aguas residuales de la industria textil, utilizando Procesos de Oxidación Avanzada (POA).
- Deng, Y., & Zhao, R. J. C. P. R. (2015). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *1*(3), 167-176.
- Dette, C., Pérez-Osorio, M. A., Kley, C. S., Punke, P., Patrick, C. E., Jacobson, P., . . . Kern, K. J. N. I. (2014). TiO<sub>2</sub> anatase with a bandgap in the visible region. *14*(11), 6533-6538.
- Díaz-Cuenca, E., Alvarado-Granados, A. R., & Camacho-Calzada, K. E. (2012). El tratamiento de agua residual doméstica para el desarrollo local sostenible: el caso de la técnica del sistema unitario de tratamiento de aguas, nutrientes y energía (SUTRANE) en San Miguel Almaya, México. *Quivera. Revista de Estudios Territoriales*, *14*(1), 78-97.
- Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Fan, C., Zhang, C., He, X., & He, Y. (2015). An overview on limitations of TiO<sub>2</sub>-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water research*, *79*, 128-146.
- Ebele, A., Abou-Elwafa Abdallah, M., & Harrad, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emer Cont.* 2017; *3* (1): 1-16. In.
- Fechete, I., Wang, Y., & Védrine, J. C. J. C. T. (2012). The past, present and future of heterogeneous catalysis. *189*(1), 2-27.
- Fernández, C., Labrador, H., Mendoza, K., Aponte, L., Medina, L., & Izzeddin, N. J. R. T. d. I. F. d. I. U. d. Z. (2012). Recalcitrant compound biodegradation coming from crude extra-heavy applying technical ones of bioremediation. *35*(3).
- Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción+ limpia*, *7*(2), 52-73.

- Giraldo Osorio, M. (2020). Proyecto urbano arquitectónico reservorios de agua para la recuperación y seguridad hídrica.
- Godínez Madrigal, J., Van Der Zaag, P., & Van Cauwenbergh, N. (2018). A half-baked solution: drivers of water crises in Mexico. *Proceedings of the International Association of Hydrological Sciences*, 376, 57-62.
- Godoy Villca, S., & Ruiz Ortiz, C. (2013). *Depuración de aguas residuales domésticas por adsorción química en material reciclado*.
- Goyal, R., Singh, O., Agrawal, A., Samanta, C., & Sarkar, B. J. C. R. (2020). Advantages and limitations of catalytic oxidation with hydrogen peroxide: from bulk chemicals to lab scale process. 1-57.
- Guarnizo, A., & Martínez, P. J. A. E. S. (2009). Experimentos de Química Orgánica con enfoque en ciencias de la vida. 60-61.
- Guy, O. J., & Walker, K.-A. D. J. S. C. B. (2016). Graphene functionalization for biosensor applications. 85-141.
- Hashimoto, K., Irie, H., & Fujishima, A. J. J. o. a. p. (2005). TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future prospects. 44(12R), 8269.
- Hernández-Medina, N., Bejarano-Ayala, S. A., Mena-Guerrero, N., & Machuca-Martínez, F. J. I. y. c. (2019). Tratamiento de aguas residuales provenientes de estaciones de gasolina mediante ozonización catalítica. 21(1), 23-34.
- Hernández Fuentes, A. (2021). Voice search and conversational marketing. Implications for companies when the consumer journey by voice gets shorter.
- Huang, X., Yang, W., Zhang, G., Yan, L., Zhang, Y., Jiang, A., . . . Tang, H. J. C. T. (2021). Alternative synthesis of nitrogen and carbon co-doped TiO<sub>2</sub> for removing fluoroquinolone antibiotics in water under visible light. 361, 11-16.
- Ibadurrohman, M., & Hellgardt, K. J. T. S. F. (2020). Importance of surface roughness of TiO<sub>2</sub> photoanodes in promoting photoelectrochemical activities with and without sacrificial agent. 705, 138009.
- Indira, K., Mudali, U. K., Nishimura, T., & Rajendran, N. J. J. o. b.-a. t.-c. (2015). A review on TiO<sub>2</sub> nanotubes: influence of anodization parameters, formation mechanism, properties, corrosion behavior, and biomedical applications. 1(4), 1-22.
- Izquierdo, M. F. (2016). Fotocatálisis: nanomateriales para combatir la contaminación y obtener energía. *Boletín del Grupo Español del Carbón*(41), 9-11.
- Jaramillo Rojas, C. S., Molina, F., & Betancur, T. (2011). Índices de escasez y de calidad del agua para la priorización de cuerpos de agua en los planes de ordenación del recurso hídrico. Aplicación en la jurisdicción de Corantioquia. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 10(19), 33-45.
- Johansson, C. H., Janmar, L., & Backhaus, T. J. A. t. (2014). Toxicity of ciprofloxacin and sulfamethoxazole to marine periphytic algae and bacteria. 156, 248-258.
- Júnior, C. A. M., da Costa Luchiari, N., & Gomes, P. C. F. L. J. E. Q. (2019). Occurrence of caffeine in wastewater and sewage and applied techniques for analysis: a review. 44(4), 11-26.
- Kevern, J., Schaefer, V., Wang, K., & Suleiman, M. J. J. o. A. i. (2008). Pervious concrete mixture proportions for improved freeze-thaw durability. 5(2), 1-12.
- Kim, J. Y. U., Bessegato, G. G., de Souza, B. C., da Silva, J. J., & Zanoni, M. V. B. (2019). Efficient treatment of swimming pool water by photoelectrocatalytic ozonation: Inactivation of *Candida parapsilosis* and mineralization of Benzophenone-3 and urea. *Chemical Engineering Journal*, 378, 122094.
- Kim, J. Y. U., Bessegato, G. G., de Souza, B. C., da Silva, J. J., & Zanoni, M. V. B. J. C. E. J. (2019). Efficient treatment of swimming pool water by photoelectrocatalytic ozonation: Inactivation of *Candida parapsilosis* and mineralization of Benzophenone-3 and urea. 378, 122094.

- Knapp, J., & Bromley-Challoner, K. (2003). Recalcitrant organic compounds. In (pp. 559-595): Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- Kumari, V., Mittal, A., Jindal, J., Yadav, S., & Kumar, N. J. F. o. M. S. (2019). S-, N-and C-doped ZnO as semiconductor photocatalysts: A review. *13*(1), 1-22.
- Lesser, L. E., Mora, A., Moreau, C., Mahlknecht, J., Hernández-Antonio, A., Ramírez, A. I., & Barrios-Piña, H. (2018). Survey of 218 organic contaminants in groundwater derived from the world's largest untreated wastewater irrigation system: Mezquital Valley, Mexico. *Chemosphere*, *198*, 510-521.
- Lettmann, C., Hildenbrand, K., Kisch, H., Macyk, W., & Maier, W. F. J. A. C. B. E. (2001). Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst. *32*(4), 215-227.
- Li, X., Sun, S., Zhang, X., Liu, G., Zheng, C. R., Zheng, J., . . . Technology, P. (2017). Combined electro-catazone/electro-peroxone process for rapid and effective Rhodamine B degradation. *178*, 189-192.
- Linares-Hernández, I., Miranda, V. M., Díaz, C. B., Pavón-Romero, S., Bernal-Martínez, L., & Lugo, V. L. (2011). Oxidación de materia orgánica persistente en aguas residuales industriales mediante tratamientos electroquímicos. *Avances en ciencias e ingeniería*, *2*(1), 21-36.
- López, J. S. O., & Ojeda, T. C. Q. J. B. B. F. (2014). Diseño y aplicación de un sistema de tratamiento del agua por ozonización en la Facultad de Ingeniería Química y Metalúrgica 2012.
- Luévano Hipólito, E. (2015). *Purificación de aire mediante oxidación fotocatalítica de gases contaminantes NO<sub>x</sub>: estudio de los fotocatalizadores TiO<sub>2</sub> y ZnO*. Universidad Autónoma de Nuevo León,
- Madhusudanan, S. P., Gangaja, B., Shyla, A. G., Nair, A. S., Nair, S. V., Santhanagopalan, D. J. A. S. C., & Engineering. (2017). Sustainable chemical synthesis for phosphorus-doping of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by upcycling human urine and impact of doping on energy applications. *5*(3), 2393-2399.
- Makula, P., Pacia, M., & Macyk, W. J. T. j. o. p. c. l. (2018). How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra. In (Vol. 9, pp. 6814-6817): ACS Publications.
- Malik, S. N., Ghosh, P. C., Vaidya, A. N., & Mudliar, S. N. (2020a). Hybrid ozonation process for industrial wastewater treatment: Principles and applications: A review. *Journal of Water Process Engineering*, *35*, 101193.
- Malik, S. N., Ghosh, P. C., Vaidya, A. N., & Mudliar, S. N. J. J. o. W. P. E. (2020b). Hybrid ozonation process for industrial wastewater treatment: Principles and applications: A review. *35*, 101193.
- Martínez, A. C., Olivares, C. C., Lozada, A. E., & Ramírez, C. G. (2014). Contaminación generada por colorantes de la industria textil. *Vida Científica Boletín de la Escuela Preparatoria No. 4*, *2*(3).
- Martínez Austria, P. F., Díaz-Delgado, C., & Moeller-Chavez, G. (2019). Seguridad hídrica en México: diagnóstico general y desafíos principales. *Ingeniería del agua*, *23*(2), 107-121.
- Martínez Pineda, S. L., & Cubides Aguilar, J. C. (2019). Diseño e Implementación de un Sistema de Ozonificación Electrónico que Aporte a la Disminución de Microorganismos Presentes en el Agua.
- Meagher, E., & Lager, G. A. J. T. C. M. (1979). Polyhedral thermal expansion in the TiO<sub>2</sub> polymorphs; refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature. *17*(1), 77-85.
- Melgarejo, J., & López-Ortiz, M. I. (2016). Depuración y reutilización de aguas en España.
- Molnár-Perl, I. J. J. o. C. A. (2000). Role of chromatography in the analysis of sugars, carboxylic acids and amino acids in food. *891*(1), 1-32.

- Moreno, J. A. R. (2019). 65 años de historia en el desarrollo político oceánico regional del pacífico sudeste. *Este libro ha sido evaluado bajo el sistema de pares académicos: Johnny Estupiñán, Vicealmirante SP, Mag.*, 109.
- Moyeda Velázquez, O. D. (2021). *Evaluación fotocatalítica de FeC2O4/A. Platensis en la degradación de colorantes, irradiados con luz solar simulada*. Universidad Autónoma de Nuevo León,
- Munir, S., Shah, S. M., Hussain, H. J. M., & Design. (2016). Effect of carrier concentration on the optical band gap of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *92*, 64-72.
- Navarro Ramírez, V. (2017). Eficiencia y optimización del uso del agua en la industria en Mexicali, Baja California.
- Nosaka, Y., & Nosaka, A. Y. J. C. r. (2017). Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis. *117*(17), 11302-11336.
- Nunes, D. A. A. (2010). Aplicação do processo de electro-foto-fenton-solar na degradação de compostos orgânicos recalcitrantes.
- Oppenländer, T. (2007). *Photochemical purification of water and air: advanced oxidation processes (AOPs)-principles, reaction mechanisms, reactor concepts*: John Wiley & Sons.
- Paleocrassas, S. (1975). Photolysis of water as a solar energy conversion process: an assessment. In *Hydrogen Energy* (pp. 243-253): Springer.
- Perea, A., Palma-Goyes, R. E., Vazquez-Arenas, J., Romero-Ibarra, I., Ostos, C., & Torres-Palma, R. A. J. S. o. T. T. E. (2019). Efficient cephalixin degradation using active chlorine produced on ruthenium and iridium oxide anodes: Role of bath composition, analysis of degradation pathways and degradation extent. *648*, 377-387.
- Polesel, F., Lehnberg, K., Dott, W., Trapp, S., Thomas, K. V., & Plósz, B. G. J. C. (2015). Factors influencing sorption of ciprofloxacin onto activated sludge: Experimental assessment and modelling implications. *119*, 105-111.
- Raymondi Lomas, W. E. (2016). *Degradación del N-Fosfometilglicina por medio de la aplicación Electrofoto-fenton*. Universidad de Guayaquil, Facultad de Ingeniería Química,
- Robledo Zacarías, V. H., Velázquez Machuca, M. A., Montañez Soto, J. L., Pimentel Equihua, J. L., Vallejo Cardona, A. A., López Calvillo, M. D., & Venegas González, J. (2017). Hidroquímica y contaminantes emergentes en aguas residuales urbano industriales de Morelia, Michoacán, México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, *33*(2), 221-235.
- Rodríguez Peña, M., Barrera Díaz, C. E., Costillas, S., Lacasa, E., Sáez, C., Cañizares, P., . . . Roa Morales, G. Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua.
- Rodríguez Romero, A. J., Robles Salazar, C. A., Ruiz Picos, R. A., Lopez Lopez, E., Sedeno Diaz, J. E., & Rodriguez Dorantes, A. J. R. i. d. c. a. (2014). Seed germination and root elongation test of Lactuca sativa for biomonitoring water quality of the Chalma river. *30*(3), 307-316.
- Rodríguez, R. P. (2009). *Eliminación fotocatalítica de H<sub>2</sub>S en aire mediante TiO<sub>2</sub> soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A*: Univ Santiago de Compostela.
- Romána, M. R. G., Pedrozab, F. R. C., Soria, M. D. J., & Aguilarb, N. G. P. R. J. C. E. Oxidación avanzada: generando radicales oxidantes para la remoción de contaminantes recalcitrantes. 167.
- Shantier, S., Gadkariem, E., Ibrahim, K., & El-Obeid, H. J. E.-J. o. C. (2011). Spectrophotometric determination of cefadroxil in bulk and dosage form using sodium hydroxide. *8*(3), 1314-1322.
- Silva, A., Monge, S. B., Bengoa, C., Torres-Pinto, A., & Ribeiro, R. S. (2018). Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales.
- Smith, M. Editado por Mark Smith, Katharine Cross, Mary Paden y Peter Laban.
- Sobrero, M. C., & Ronco, A. J. E. t. y. m. d. e. d. c. d. a. I. I. C., Capítulo. (2004). Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.). *4*, 71-79.

- Sreekantan, S., Saharudin, K. A., & Wei, L. C. (2011). *Formation of TiO<sub>2</sub> nanotubes via anodization and potential applications for photocatalysts, biomedical materials, and photoelectrochemical cell*. Paper presented at the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.
- Sustentable, L. G. d. D. F., & DE MÉXICO, N. E. SEMARNAT. *Diario Oficial de la Federación*, 25.
- Tachikawa, T., Tojo, S., Kawai, K., Endo, M., Fujitsuka, M., Ohno, T., . . . Majima, T. J. T. J. o. P. C. B. (2004). Photocatalytic oxidation reactivity of holes in the sulfur-and carbon-doped TiO<sub>2</sub> powders studied by time-resolved diffuse reflectance spectroscopy. *108*(50), 19299-19306.
- Tehare, K. K., Bhande, S. S., Mutkule, S. U., Stadler, F. J., Ao, J.-P., Mane, R. S., . . . Compounds. (2017). Low-temperature chemical synthesis of rutile and anatase mixed phase TiO<sub>2</sub> nanostructures for DSSCs photoanodes. *704*, 187-192.
- Torres, A. (2020). El agua, un recurso finito: análisis del informe de las Naciones Unidas" No dejar a nadie atrás"(2019). *Boletín Informativo del Grupo de Jóvenes Investigadores*, 2.
- Umbarila-Ortega, M. F., Prado-Rodríguez, J. S., & Agudelo-Valencia, R. N. (2019). Remoción de sulfuro empleando ozono como agente oxidante en aguas residuales de curtiembres. *Revista Facultad de Ingeniería*, 28(51), 25-38.
- Vasconcelos, T. G., Kümmerer, K., Henriques, D. M., & Martins, A. F. J. J. o. h. M. (2009). Ciprofloxacin in hospital effluent: degradation by ozone and photoprocesses. *169*(1-3), 1154-1158.
- Védrine, J. C. (2018). Fundamentals of heterogeneous catalysis. In *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis* (pp. 1-41): Elsevier.
- Wang, H., & Lewis, J. P. J. J. o. P. C. M. (2005). Effects of dopant states on photoactivity in carbon-doped TiO<sub>2</sub>. *17*(21), L209.
- Wang, M., Han, J., Hu, Y., & Guo, R. J. R. a. (2017). Mesoporous C, N-codoped TiO<sub>2</sub> hybrid shells with enhanced visible light photocatalytic performance. *7*(25), 15513-15520.
- Yahia, S. A. A., Hamadou, L., Kadri, A., Benbrahim, N., & Sutter, E. J. J. o. T. E. S. (2012). Effect of anodizing potential on the formation and EIS characteristics of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *159*(4), K83.
- Yan, H., Wang, X., Yao, M., & Yao, X. J. P. i. N. S. M. I. (2013). Band structure design of semiconductors for enhanced photocatalytic activity: The case of TiO<sub>2</sub>. *23*(4), 402-407.
- Yu, D., Zhu, X., Xu, Z., Zhong, X., Gui, Q., Song, Y., . . . Li, D. (2014). Facile method to enhance the adhesion of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays to Ti substrate. *ACS applied materials & interfaces*, 6(11), 8001-8005.
- Zangeneh, H., Zinatizadeh, A. A., Zinadini, S., Feyzi, M., Rafiee, E., & Bahnemann, D. W. J. J. o. h. m. (2019). A novel L-Histidine (C, N) codoped-TiO<sub>2</sub>-CdS nanocomposite for efficient visible photo-degradation of recalcitrant compounds from wastewater. *369*, 384-397.

## 5 APÉNDICE A PUBLICACIONES EN REVISTAS CIENTÍFICAS

---

**Photo-electrochemical and ozonation process to degrade ciprofloxacin in synthetic municipal wastewater, using C, N-codoped TiO<sub>2</sub> with high visible-light absorption**

Daniela Palomares-Reyna<sup>a</sup>, Juan E. Carrera-Crespo<sup>b,\*</sup>, Fabiola S. Sosa-Rodríguez<sup>c</sup>, Ulises M. García-Pérez<sup>d</sup>, Iliana Fuentes-Camargo<sup>b</sup>, Luis Lartundo-Rojas<sup>e</sup>, Jorge Vazquez-Arenas<sup>a,\*</sup> (Aceptado)

**Degradation of cefadroxil by photoelectrocatalytic ozonation under visible-light irradiation and single processes**

Daniela Palomares-Reyna<sup>a</sup>, Jorge Vazquez-Arenas<sup>b</sup>, Issis C. Romero-Ibarra<sup>c</sup>, Sandra S. Morales-García<sup>c</sup>. (En revisión)

**Evaluation of the simultaneous elimination of recalcitrant drugs (Ciprofloxacin, Sulfamethoxazole and Cefadroxil) in synthetic wastewater by means of a hybrid photoelectrochemical and ozonation process using an electrode of nano-rugged surfaces of TiO<sub>2</sub> doped with C, P, N under visible light irradiation**

Daniela Palomares-Reyna<sup>a</sup>, Juan E. Carrera-Crespo<sup>b</sup>, Jorge Vazquez-Arenas<sup>a,\*</sup>, Iliana Fuentes-Camargo<sup>b</sup>, Issis C. Romero-Ibarra<sup>c</sup>, Luis Lartundo-Rojas<sup>d</sup>. (En revisión)

**Participación en el Taller de tratamiento de aguas del CINVESTAV-IPN en modalidad Cartel: “Propuesta de mineralización de contaminantes orgánicos en agua tratada”**

**Congreso del CIMA-2021 en modalidad oral:** “Degradación de un antibiótico (Cefadroxil) como un contaminante recalcitrante en agua residual sintética por medio de ozonización fotoelectrocatalítica”