



Heterounión de Ag-TiO₂-Fe_xO_y: respuesta diferenciada entre moléculas orgánicas y bacterias, a diferentes longitudes de onda

Dennis Arley Guzmán Giraldo

Tesis de maestría presentada para optar al título de Magíster en Ciencias Químicas

Asesor

Ricardo Antonio Torres Palma, Doctor (PhD) en Química

Jazmín Porras López, Doctor (PhD) en Ciencias Químicas

Universidad de Antioquia

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Maestría en Ciencias Químicas

Medellín, Antioquia, Colombia

2023

Cita	(Guzmán Giraldo et al., 2023)
Referencia	Guzmán Giraldo, D. A., Porras Lopez, J. & Torres Palma, R. A. (2023). <i>Heterounión de Ag-TiO₂-Fe_xO_y: respuesta diferenciada entre moléculas orgánicas y bacterias, a diferentes longitudes de onda</i> [Tesis de maestría]. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
Estilo APA 7 (2020)	



Maestría en Ciencias Químicas, Cohorte XXX.

Grupo de Investigación Remediación Ambiental y Biocatálisis.

Centro de Investigación en Ciencias Exactas y Naturales (CIEN).



Biblioteca Carlos Gaviria Díaz

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Agradecimientos

Este trabajo de investigación fue realizado en el grupo de investigación en remediación ambiental y biocatálisis (GIRAB) de la Universidad de Antioquia y se desarrollaron los experimentos en el laboratorio de la vida en la Corporación Universitaria Remington, financiada por el Comité para el Desarrollo de la Investigación-CODI- (2017-15947) y cofinanciada por la Corporación Universitaria Remington con código del proyecto de investigación 4000000217-18

Tabla de contenido

Resumen	6
Abstract	8
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....	12
1.1 Introducción.....	13
1.2 Planteamiento del problema	14
1.3 Hipótesis	15
1.4 Objetivos.....	15
Objetivo general:.....	15
Objetivos específicos:	15
1.5 Marco Teórico y Antecedentes.....	16
1.5.1Antibióticos como contaminantes acuáticos.....	16
1.5.2 Procesos de oxidación avanzada.....	20
1.5.3 Fotocatálisis heterogénea	22
1.5.4 Fotocatálisis con TiO ₂	23
1.5.5 Heterounión de fotocatalizadores utilizando TiO ₂	25
CAPITULO 2. MATERIALES Y METODOS.....	29
2.1 Metodología.....	29
2.1.1 Reactivos.....	30
2.1.2 Selección de los antibióticos y la bacteria	30
2.1.3 Preparación del Fotocatalizador Ag-TiO ₂ -Fe _x O _y	31
2.1.4 Caracterización de los materiales.....	34
2.1.5 Punto de carga cero (PZC).....	35
2.1.6 Preparación del agua residual municipal sintética	35

2.1.7 Degradación de los antibióticos	35
2.1.8 Concentración bacteriana en CFU/mL.....	35
2.1.9 Evaluación de la actividad antimicrobiana	36
2.1.10 Reactor	36
2.1.11 Demanda química de oxígeno (DQO)	36
2.1.12 Carbono orgánico total (COT).....	37
2.1.13 Evaluación de la generación de especies reactivas y rutas de degradación de los antibióticos.....	37
2.1.14 Análisis de degradación de los antibióticos	37
2.1.15 Reúso del fotocatalizador.....	38
CAPITULO 3. CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES	40
-Resultados-.....	40
CAPITULO 4.....	56
DEGRADACIÓN DE ANTIBIÓTICOS E INACTIVACIÓN DE BACTERIAS RESISTENTES CON LUZ SOLAR.....	56
4.1 Inactivación de <i>E. Coli</i> resistente a las cefalosporinas mediante fotocátalisis con luz solar simulada.....	57
4.2 Degradación de antibióticos usando luz solar	61
CAPITULO 5. DEGRADACIÓN DE ANTIBIÓTICOS E INACTIVACIÓN DE BACTERIAS RESISTENTES CON LUZ UV _A ($\lambda > 365 \text{ nm}$).....	66
CAPITULO 6. DEGRADACION DE ANTIBIÓTICOS E INACTIVACIÓN DE BACTERIAS RESISTENTES CON LUZ BLANCA ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	70
6.1 Inactivación de <i>E. Coli</i> resistente a las cefalosporinas mediante fotocátalisis con luz blanca ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	71
6.2 Degradación de antibióticos con luz blanca ($\lambda > 420 \text{ nm}$)	72
CAPITULO 7. RUTAS DE DEGRADACIÓN	76

7.1 Rutas de degradación de los antibióticos.....	77
CAPITULO 8. EXTENSIÓN DEL TRATAMIENTO	81
8.1 Evaluación de parámetros.....	82
8.1.1 Efecto de la cantidad del catalizador.....	82
8.1.2 Efecto del pH inicial.	83
8.1.4 Carbono Orgánico Total (COT).....	88
8.1.5 Actividad Antimicrobiana.....	89
8.1.6 Efecto de matriz	90
8.1.7 Reúso del Catalizador	92
CAPITULO 9. CONCLUSIONES.....	93
CAPITULO 10. REFERENCIAS	96

Resumen

Debido a sus propiedades fisicoquímicas y ópticas, el TiO₂ se ha utilizado ampliamente para construir heterouniones con otros semiconductores como los óxidos de hierro, que además de generar una variedad de reacciones redox bajo la radiación de luz adecuada, le agregan propiedades magnéticas al material. En este trabajo se realizó una comparación del catalizador sintetizado Ag-TiO₂-Fe_xO_y y el TiO₂ P25, bajo tres tipos de irradiación: luz solar, UV_A y luz blanca, en la inactivación de *E. Coli* resistente a las cefalosporinas y en la degradación de cuatro tipos de antibióticos: ciprofloxacina (CIP), amoxicilina (AMX), azitromicina (AZM) y cefalexina (CFX). El fotocatalizador Ag-TiO₂-Fe_xO_y obtuvo los mejores resultados en la inactivación de *E. Coli* independientemente de la longitud de onda utilizada. En la degradación de los antibióticos el TiO₂ comercial fue más eficiente, cuando se utilizó radiación solar y luz UV_A. Sin embargo, cuando se irradió con luz blanca (visible), solo el catalizador Ag-TiO₂-Fe_xO_y logró degradar significativamente los antibióticos. Para conocer las posibles rutas implicadas en la eliminación de los antibióticos y en la inactivación de las bacterias, en ambos materiales, se realizó una nueva serie de experimentos utilizando KI, isopropanol, 1,4-benzoquinona y alcohol furfúrico como “scavengers”. Los resultados indicaron que en el caso de los experimentos con TiO₂, el radical hidroxilo (HO•) y los huecos fotogenerados (h^+), fueron las especies que participaron activamente en la remoción de los contaminantes, mientras que en el caso de los tratamientos empleando el catalizador Ag-TiO₂-Fe_xO_y, las especies reactivas fueron el anión radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) y los huecos fotogenerados (h^+).

Los resultados indicaron que en la heterounión Ag-TiO₂-Fe_xO_y se produjo una modificación en sus niveles energéticos (respecto al TiO₂ P25), permitiendo la absorción de energía con longitudes de onda mayores, lo que le brinda al material mayor capacidad de producir de manera preferencial anión radical superóxido. Esta especie a pesar de no ser tan reactiva como el radical hidroxilo, bajo luz visible logra eliminar más del 60% de los antibióticos en 12 h e inactivar bacterias cerca del 98% en 7 h de tratamiento.

Finalmente, se evaluó la extensión del tratamiento, con el material Ag-TiO₂-Fe_xO_y y el TiO₂ P25 comercial, mediante la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO), el carbono

orgánico total (COT) y la medida de la actividad antimicrobiana de los antibióticos tratados, empleando luz solar simulada, durante 4h de tratamiento. Los resultados indicaron que, aunque no se obtuvo una mineralización de los antibióticos, con ambos fotocatalizadores, se obtuvieron disminuciones significativas de la actividad antimicrobiana en las soluciones tratadas. Con el propósito de evaluar la estabilidad del catalizador sintetizado, el reúso de este fue evaluado mediante 5 ciclos consecutivos, obteniéndose porcentajes de eliminación por encima del 80% en cada uno de los ciclos, lo que demuestra la estabilidad del fotocatalizador. Futuros trabajos deben ser realizados para encontrar el límite de reuso del material.

La heterounión Ag-TiO₂-Fe_xO_y tendría un gran campo de acción, si se aplica sobre superficies de las paredes de las habitaciones de hospitales, de tal manera que mediante la utilización de luz blanca, podría activarse el fotocatalizador y de esa manera inactivar bacterias que lleguen a estas superficies.

Palabras clave: Antibióticos, dióxido de titanio, fotocátalisis heterogénea, heterounión, tratamiento de aguas residuales.

Abstract

Due to its physicochemical and optical properties, TiO₂ has been widely used to build highly efficient heterojunction photocatalysts, and to drive a variety of redox reactions and by using iron oxides that and magnetic properties to the material. In this work, a comparison between the synthesized catalyst Ag-TiO₂-Fe_xO_y and TiO₂ P25, under three types of irradiation: sunlight, UV_A and white light, in the inactivation of *E. Coli* resistant to cephalosporins and in the degradation of four types of antibiotics: Ciprofloxacin (CIP), Amoxicillin (AMX), Azithromycin (AZM), and Cephalexin (CFX). Was made the Ag-TiO₂-Fe_xO_y photocatalyst showed the best results in the inactivation of *E. Coli* regardless of the used wavelength. In the antibiotics removal, commercial TiO₂ was more efficient when solar radiation and UV_A light were used. However, when irradiated with white (visible) light, only the Ag-TiO₂-Fe_xO_y catalyst was able to remove the antibiotics significantly. In order to clear the possible routes involved in the elimination of antibiotics and in the inactivation of bacteria, in both materials, a new series of experiments was carried out using KI, isopropanol, 1,4-benzoquinone and furfuryl alcohol as "scavengers". The results indicated that, for TiO₂, the hydroxyl radical ($HO\bullet$) and the photogenerated holes (h^+), are the main species that participated in the pollutants removal, while in the synthesized catalyst, the predominant reactive species were the superoxide radical anion ($O_2^{\bullet-}$) and the photogenerated holes (h^+).

The results indicated that in the Ag-TiO₂-Fe_xO_y heterojunction there was a modification in its energy levels, allowing the energy absorption of longer wavelengths compared to the commercial TiO₂ P25, which gives the material a higher oxidant capacity and produce the superoxide radical anion. Despite not being as reactive as the hydroxyl radical, this species eliminate more than 60% of the antibiotics in 12 hours under visible light and inactivates more than 98% of the bacteria in 7 hours of treatment.

Finally, the extension of the treatment was evaluated, with the Ag-TiO₂-Fe_xO_y material and the commercial TiO₂ P25, by measuring the chemical oxygen demand (COD), the total organic carbon (TOC) and the antimicrobial activity of the antibiotics, using simulated sunlight, during 4h. The results indicated that, although a mineralization of the antibiotics was not, significant decreases in the antimicrobial activity were obtained. With the purpose of determining the stability of the synthesized catalyst, its reuse was evaluated through 5 consecutive cycles, obtaining elimination

percentages above 80% in each one, which demonstrates the stability of the synthesized photocatalyst. Future work should be carried out to find the limit of reuse of the developed material.

The Ag-TiO₂-Fe_xO_y heterojunction would have a large field of action, if it is applied on the surfaces of the walls of hospital rooms, in such a way that by using white light, the photocatalyst could be activated and thus inactivate bacteria that reach these surfaces.

Keywords: Antibiotics, titanium dioxide, heterogeneous photocatalysis, heterojunction, wastewater treatment.

Abreviaturas

Abreviatura	Término
CIP	ciprofloxacina
AZN	azitromicina
AMX	amoxicilina
CFX	cefalexina
Ag	plata metálica
TiO₂	dioxido de titanio
Fe_xO_y	óxidos de hierro
Ag₂O	óxido de plata
<i>E. Coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
<i>S. Aureus</i>	Staphylococcus aureus
UV_A	ultravioleta-A
UV_C	ultravioleta-C
HO•	radical hidroxilo
O₂^{•-}	anion radical superóxido
h⁺	hueco
e⁻	electrón
¹O₂	oxígeno singlete
DQO	demanda química de oxígeno
COT	carbono orgánico total
DRX	difracción de rayos X
UV-Vis	ultravioleta visible

A.A	actividad antimicrobiana
PTAR	planta de tratamiento de aguas residuales
ARB	bacterias resistentes a los antibióticos
ARGs	genes resistentes a antibióticos
ROS	especies reactivas de oxígeno
SEM	scanning electron microscopy
BET	área superficial específica
PZC	punto de carga cero
POAs	procesos de oxidación avanzada
BV	banda de valencia
BC	banda de conducción
<i>hν</i>	energía del fotón
<i>eV</i>	electron-voltio
CFU	unidades formadoras de colonia
λ	longitud de onda

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

En los últimos años, el estudio de los contaminantes emergentes ha incrementado. Este tipo de sustancias, se caracterizan por los efectos nocivos que pueden producir. Entre estos se encuentran los antibióticos, los cuales se han encontrado en diferentes fuentes de agua. En las aguas residuales, donde se sabe que estos antibióticos no se eliminan después de los procesos de tratamiento que habitualmente son utilizados [1,2]. La fotocatalisis heterogénea con TiO₂ forma parte de los procesos de oxidación avanzada y es un método conocido que ha demostrado ser eficiente para la degradación de antibióticos e inactivación de bacterias. En este método es necesario el uso de luz ultravioleta y la remoción del catalizador al final del tratamiento, lo que implica procesos adicionales que incrementan el costo del proceso. Sin embargo, diferentes estudios han basado su investigación en el desarrollo de catalizadores de TiO₂ activos con luz visible [3–6], mientras que otros han centrado su interés en facilitar su eliminación [7–9]. Por lo tanto, es necesario investigar el desarrollo de un catalizador a base de TiO₂ modificado que aumente su absorción de luz visible, sea fácilmente eliminable y que pueda ser utilizado en la degradación de antibióticos y en la inactivación de bacterias. Para ello se han centrado la atención en las heterouniones, que permitan expandir la absorción de luz del TiO₂ hacia el espectro visible. Se han realizado varios estudios pero poco se ha reportado acerca de las rutas de degradación de antibióticos y de eliminación de bacterias resistentes, bajo la luz visible, ya que el TiO₂ con estas longitudes de onda no se activa, por lo que se hace interesante, saber que especies reactivas de oxígeno participan en las heterojunciones. Basados en un estudio realizado [10], donde utilizaron un catalizador dopado con Ag y magnetizado con un óxido de hierro para la inactivación de *E.coli* sensible, el objetivo de este trabajo de investigación fue evaluar la degradación de antibióticos y la inactivación de bacterias resistentes, donde se utilizó este catalizador y se realizó una comparación con el TiO₂ P25 comercial, donde se evaluó sus diferencias y semejanzas en la eliminación de antibióticos y en la inactivación de bacterias resistentes. Para ello se seleccionaron cuatro antibióticos, teniendo en cuenta investigaciones previas, y la bacteria utilizada fue la *E.coli* resistente a cefalosporinas. Se evaluaron los efectos de la matriz y se identificaron las rutas de degradación e inactivación.

1.2 Planteamiento del problema

Los cuerpos de agua son los principales receptores de los diferentes productos generados en las actividades del ser humano. Una gran cantidad de efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales y otros efluentes sin ningún tratamiento previo tienen como disposición final fuentes naturales de agua [11]. Entre las sustancias que ingresan de esta manera a los ambientes acuáticos se encuentran los productos farmacéuticos. Una vez que estas sustancias ingresan a los ecosistemas, pueden influir fuertemente en la función ecológica normal del ecosistema acuático. Los antibióticos se encuentran entre los productos farmacéuticos de mayor interés. Actualmente, una gran cantidad de antibióticos se liberan en las aguas residuales municipales u hospitalarias debido a su metabolización incompleta en humanos o a la eliminación de antibióticos no utilizados y vencidos [1][12-13]. Adicionalmente, existe un uso extensivo de antibióticos y otros antimicrobianos en prácticas agrícolas y veterinarias, los cuales también son vertidos a los diferentes cuerpos de agua. La mayor preocupación de esta situación, es que además de los graves problemas intrínsecos de contaminación causados por estas sustancias, los antibióticos pueden inducir el desarrollo de bacterias resistentes (ARB) y genes resistentes a antibióticos (ARGs) [14][15].

Los procesos de oxidación avanzada han mostrado en los últimos años ser una alternativa prometedora. Estos métodos basados en la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS), como el radical hidroxilo ($HO\bullet$) [16,17]; una especie altamente reactiva y no específica. La fotocatalisis heterogénea con TiO₂ forma parte de los procesos de oxidación avanzada. Esta tecnología requiere luz ultravioleta y la remoción del catalizador al final del tratamiento, lo que implica pasos adicionales que incrementan el costo del proceso. Sin embargo, diferentes estudios han basado su investigación en el desarrollo de catalizadores de TiO₂ que sean activos con luz visible [3-6], mientras que otros han centrado su interés en facilitar su eliminación [7-9]. Por lo tanto, investigar el desarrollo de catalizadores basados en TiO₂ que sean activos bajo luz visible y que puedan ser removidos fácilmente, es un tema de interés actual.

Teniendo en cuenta la problemática arriba mencionada, se evaluó la degradación de 4 antibióticos; la ciprofloxacina (CIP), amoxicilina (AMX), azitromicina (AZM) y cefalexina (CFX), se seleccionaron debido a su consumo, estructura atómica y su ocurrencia en las aguas residuales no solo del mundo sino de Colombia [1]. Se utilizó un fotocatalizador de TiO₂ modificado con

óxidos de plata y hierro. El propósito de esta heterounión fue aumentar la absorción en el visible del fotocatalizador, adicionalmente la plata tiene propiedades bactericidas y el óxido de hierro propiedades magnéticas que permiten retirar el fotocatalizador después del tratamiento.

1.3 Hipótesis

La heterounión de TiO₂ con Fe_xO_y y Ag, aumenta su actividad fotocatalítica bajo luz visible, permitiendo la degradación de ciprofloxacina (CIP), amoxicilina (AMX), azitromicina (AZM) y cefalexina (CFX), y la inactivación de bacterias resistentes en solución acuosa, además el material presenta propiedades magnéticas que permiten la recuperación del fotocatalizador después del tratamiento.

1.4 Objetivos

Objetivo general:

Evaluar la actividad de la heterounión Ag-TiO₂-Fe_xO_y en la remoción de antibióticos: ciprofloxacina (CIP), Amoxicilina (AMX), azitromicina (AZM) y cefalexina (CFX) y la inactivación de *E. Coli* resistente a las cefalosporinas a diferentes longitudes de onda.

Objetivos específicos:

- Sintetizar y caracterizar un catalizador tipo Ag-TiO₂-Fe_xO_y a emplear en la remoción de contaminantes presentes en el agua.
- Determinar la eficiencia del catalizador sintetizado bajo luz UV_A, solar y visible frente al catalizador de TiO₂ P25, en términos de la remoción de los antibióticos, la eliminación de las bacterias resistentes, demanda química de oxígeno, carbono orgánico total y la actividad antimicrobiana.
- Identificar las principales rutas de degradación de antibióticos y desinfección de bacterias resistentes tratadas con el fotocatalizador sintetizado.

- Estudiar los efectos de la matriz utilizando aguas residual municipal sintética en la eliminación de bacterias resistentes, utilizando los fotocatalizadores TiO₂ P25 y Ag-TiO₂-Fe_xO_y.
- Determinar el potencial reúso del catalizador Ag-TiO₂-Fe_xO_y.

1.5 Marco Teórico y Antecedentes

1.5.1 Antibióticos como contaminantes acuáticos.

Los antibióticos son sustancias que fueron diseñadas para retrasar y/o anular el crecimiento de microorganismos. Existen diferentes tipos de antibióticos y su clasificación se basa con respecto a su estructura química, mecanismo, rango de acción y su ruta de administración. Sin embargo, la clasificación más común está basada en su estructura. De esta manera dentro de las familias de antibióticos más comunes se encuentran; β -lactámicos, sulfamidas, carbapenémicos, aminoglicósidos, glicopéptidos, lincomicinas, macrólidos, polipéptidos, polienos, tetraciclinas, cloranfenicoles, quinolonas y fluoroquinolonas [18].

A nivel mundial, los antibióticos son consumidos por los seres humanos para tratar diferentes tipos de enfermedades, mientras que los antibióticos utilizados en animales, además de tener uso en el tratamiento de infecciones, también son utilizados dentro de la dieta como profiláctico para prevenir infecciones. Como solo se metabolizan parcialmente en el organismo, se excretan (junto con sus metabolitos) y llegan a las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) receptoras y en última instancia, a las fuentes de aguas naturales [18,19,20].

La adsorción de antibióticos no biodegradables en la biomasa de las plantas de tratamiento de aguas residuales también puede convertirse en un problema, cuando las condiciones de desorción cambian durante la aplicación de biosólidos al suelo, lo que aumenta la biodisponibilidad de antibióticos [20]. El esquema de la Figura 1.1 muestra los principales generadores de residuos de antibióticos y cómo estos llegan a suelos y su disposición final en las fuentes de aguas naturales. La presencia de estas sustancias en los ecosistemas acuáticos está afectando el crecimiento de las cianobacterias, estos importantes organismos representan el 70% de la masa total de fitoplancton y son responsables de la mayor parte de la fijación de CO₂ del medio ambiente [21]. Sin embargo, la

mayor preocupación que genera la liberación de antibióticos en el medio ambiente está relacionada con el desarrollo de resistencia antimicrobiana [22].

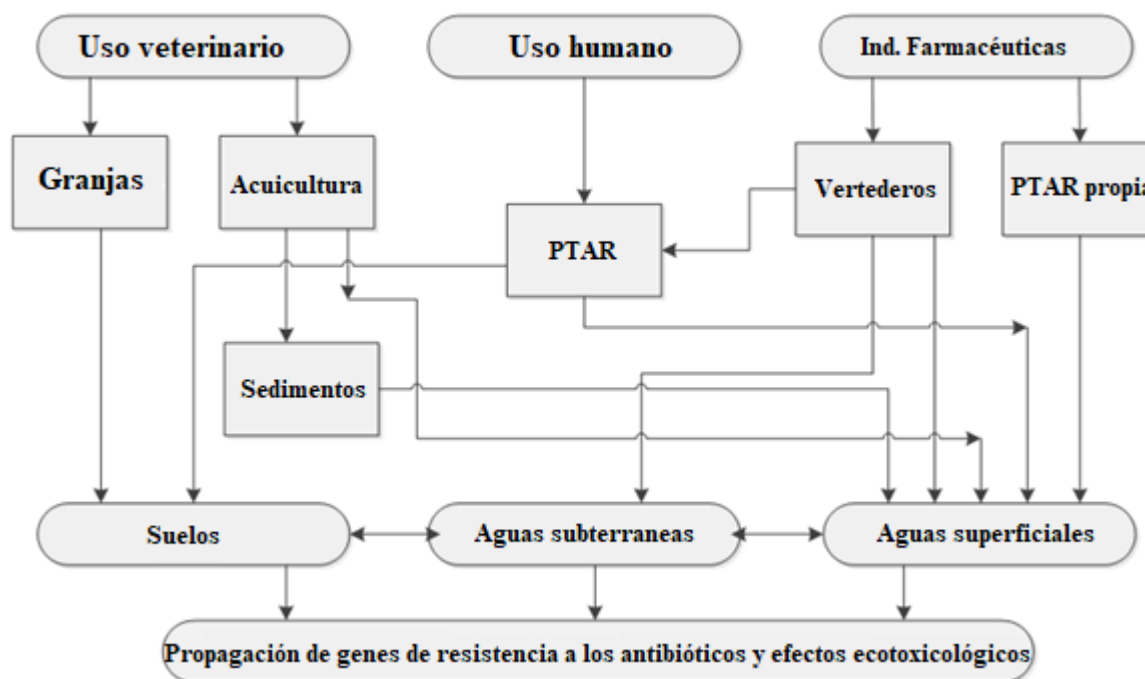
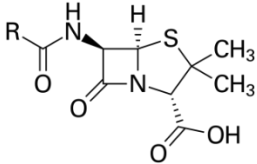
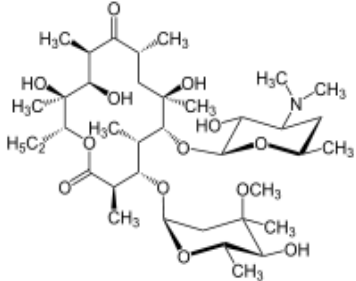


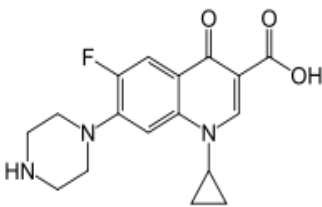
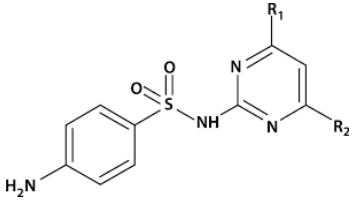
Figura 1.1 Fuentes y posibles vías de distribución de antibióticos en el medio ambiente
(Adaptada Kummerer, Kemper [22,23])

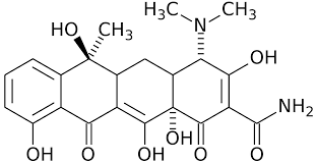
La aparición e incremento de resistencia en las poblaciones microbianas es inevitable debido a los principios de la biología y la evolución [24]. La resistencia a los antimicrobianos puede ser intrínseca, adquirida a través de mutaciones espontáneas o puede ocurrir debido a la transferencia horizontal de genes de bacterias donantes, fagos o ADN libre. Sin embargo, existe un tipo de resistencia conocida como secundaria desarrollada por el contacto de los microorganismos con los antibióticos [25,26]. Varias investigaciones han encontrado una relación entre la presencia de antibióticos y bacterias y genes resistentes en diferentes sistemas acuáticos [19,27–29]. La presencia de estos contaminantes en el agua representa no solo un riesgo en la salud de los seres humanos y de los animales mediante el consumo, si no de propagación de la resistencia bacteriana en el medio ambiente (OMS, 2017). Aunque, las concentraciones encontradas de antibióticos en diferentes medios acuáticos son generalmente bajas, varios estudios han demostrado el desarrollo de bacterias resistentes en el medio ambiente [2,15,30–32]. En la Tabla 1.1 se citan diferentes

investigaciones donde se relaciona el antibiótico y su concentración en diferentes ambientes naturales. Recientemente, se ha detectado una gran variedad de antibióticos y ARB y ARGs en muestras de aguas residuales [25,33,34]

Tabla 1.1 Concentración de antibióticos en diferentes medios acuáticos encontrados en varios países.

Antibiótico	Familia al que pertenece	Ejemplo de estructura molecular de la familia	Concentración (µg/L)	Ambiente	Localización	Ref.
Amoxicilina	β-lactámicos		0.5900 ^a 0.0940 ^b	PTAR	Irán	[31]
Penicilina G			0.1530 ^a 0.0020 ^b			
Roxitromicina	Macrólidos		0.3000 ^a 0.0500 ^b	PTAR	China	[29]

Eritromicina			0.0094 - 0.0367	PTAR	China	[36]
Ciprofloxacina			2.500 ^a 0.6200 ^b	PTAR	Canadá	[37]
Norfloxacina	Quinolonas		0.0590 ^a 0.0130 ^b	PTAR	Colombia	[13]
Ácido oxolínico			0.0390	Agua superficial	España	[38]
Sulfametoxazol	Sulfonamidas		0.0500	Agua superficial	Países Bajos	[39]
Sulfametazina			0.2900 ^a 0.0360 ^b	PTAR	U.S.A.	[40]

Tetraciclina			42.20 ^a 23.20 ^b	Aguas residuales hospitalarias	Portugal	[41]
Oxitetraciclina	Tetraciclina		19.5 (×10 ³) ^a 235.0 ^b	PTAR	China	[42]

^aInfluyente, ^bEfluente

1.5.2 Procesos de oxidación avanzada

Los requisitos ambientales reglamentarios son cada vez más estrictos debido al aumento de los riesgos ecológicos asociados con la contaminación ambiental. Por lo tanto, se están estudiando y desarrollando diversas tecnologías de tratamiento como alternativas para degradar eficientemente los contaminantes persistentes. Los procesos de oxidación avanzada (POAs) son métodos que pueden cumplir con estos requisitos. Estos procesos involucran la generación de especies oxidantes transitorias poderosas y relativamente no selectivas, principalmente el radical hidroxilo ($HO\bullet$), que tiene el potencial de oxidación más alto después del flúor, como se muestra en la Tabla 1.2 [43]. El radical hidroxilo es efectivo para transformar compuestos y sustancias químicas orgánicas ya que es un electrófilo reactivo, que reacciona rápida y no selectivamente con casi todos los compuestos orgánicos ricos en electrones. Esta especie química también puede potencialmente atacar a los microorganismos haciendo de estos procesos una alternativa para el tratamiento de contaminantes refractarios en aguas como los antibióticos [15,44–46] bacterias y genes resistentes [14,47,48].

Tabla 1. 2 Potenciales redox de algunos agentes oxidantes [49]

Agente Oxidante	Potencial de oxidación electroquímico (V, 25°C)
Fluor (F)	2.87
Radical hidroxilo (HO•)	2.86
Átomo de oxígeno (O)	2.42
Molécula de ozono (O₃)	2.07
Peróxido de hidrógeno (H₂O₂)	1.78
Cloro (Cl)	1.36
Dióxido de cloro (ClO₂)	1.27
Permanganato (MnO₄)	1.24
Oxígeno molecular	1.23

Los POAs se pueden clasificar, en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos. En la figura 1.2 se muestran algunos POAs según esta clasificación. La mayoría de los POAs se llevan a cabo a temperatura y presión cercanas al ambiente. En general, implican la combinación de agentes oxidantes, como H₂O₂ u O₃, catalizadores y/o radiación (por ejemplo, ultravioleta, visible) para generar radicales hidroxilos y otros ROS en concentración suficiente para degradar sustancias orgánicas e inactivar microorganismos [50–52].

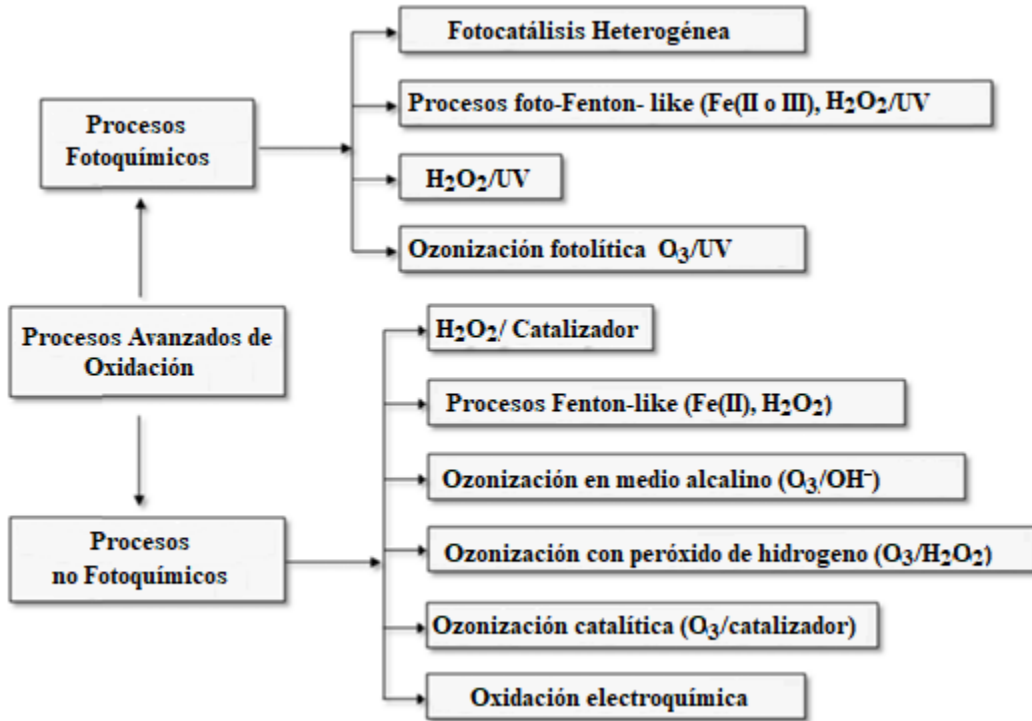


Figura 1.2. Clasificación de los PAOS (Adaptado de X. Domènech [53])

Como se ha indicado previamente, en este trabajo se propone la fotocatalisis heterogénea basada en heterouniones de TiO₂ como POA para procesos de tratamiento de agua debido a su capacidad redox superior, inercia química y biológica, no toxicidad y costo comparativamente bajo, así como su buena estabilidad fotoquímica y resistencia a la corrosión [54].

1.5.3 Fotocatálisis heterogénea

En la fotocatalisis heterogénea, las reacciones químicas son inducidas por la foto-excitación de un semiconductor sólido generando la promoción de un electrón de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC). La energía con la que se irradia debe ser igual o mayor a la energía que existe entre la banda de valencia y la banda de conducción (Band Gap), bajo estas condiciones surgen huecos (h^+) y electrones (e^-) disponibles en la superficie del semiconductor comportándose como una celda electroquímica microscópica. La fuerza impulsora de la transferencia de electrones es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial óxido-reductor (redox) de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador. El

hueco generado en la banda de valencia da lugar a una reacción oxidativa de una sustancia donadora, agua o un contaminante orgánico, mientras que los electrones presentes en la banda de conducción dan lugar a una reducción de una sustancia aceptora [55]. Existe una gran variedad de sólidos que pueden actuar como fotocatalizadores, entre los que se encuentran TiO₂, ZnO, CdS, Fe_xO_y, WO₃, ZnS, etc. Sin embargo, el TiO₂ es el más utilizado, ya que tiene una alta estabilidad química, puede usarse en un amplio rango de pH y es un material de costo relativamente bajo [56,57].

1.5.4 Fotocatálisis con TiO₂

La fotocatalisis con TiO₂ ha sido ampliamente utilizada en los procesos de transformación de contaminantes emergentes en sistemas acuosos [58–61]. La eliminación de contaminantes por fotocatalisis con TiO₂ se promueve por la acción directa del h⁺ y del radical HO•. El esquema que indica las rutas posibles de generación de radicales hidroxilo cuando se irradia el fotocatalizador se muestran en la Figura 1.3.

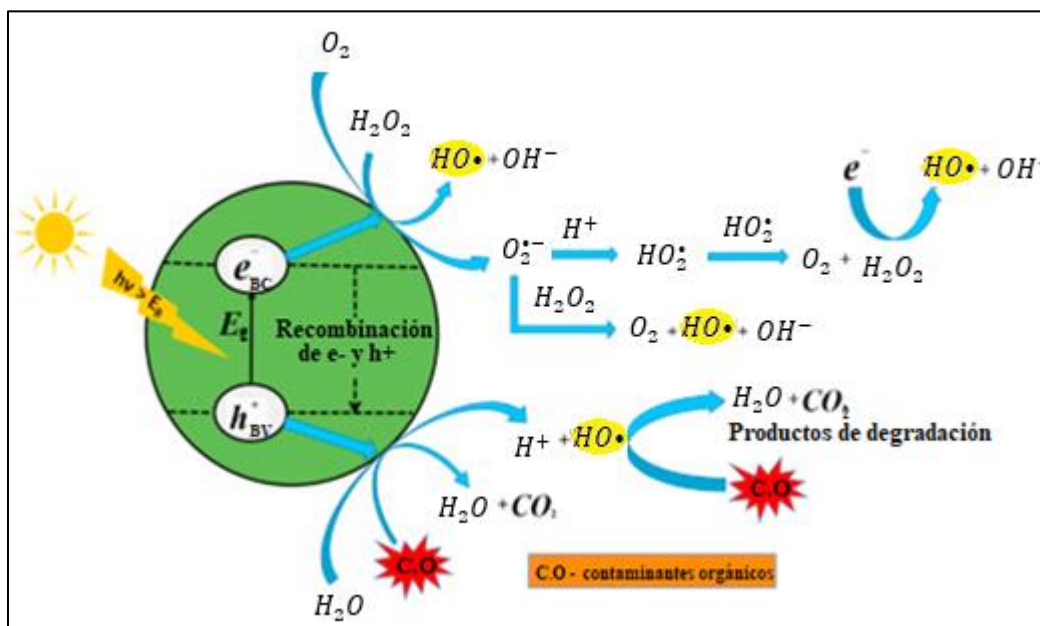
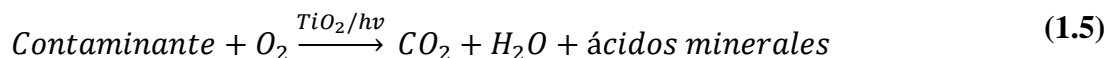
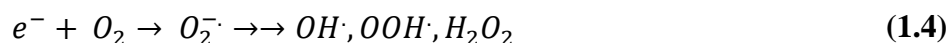
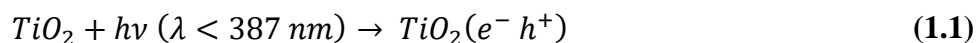


Figura 1.3. Generación de especies reactivas por irradiación sobre el catalizador (Adaptado de Nosaka [16])

Cuando se irradia un fotón con energía mayor o igual a 3.2 eV sobre el TiO₂, se genera una excitación electrónica, y un electrón es promovido desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, generando un hueco (h^+) en la banda de valencia y un electrón (e^-) en la banda de conducción, como se muestra en la Ecuación 1.1. El hueco generado puede oxidar el agua para producir radicales hidróxilo ($HO\bullet$) como se representa en las ecuaciones 1.2 y 1.3. Además, los electrones pueden reaccionar con el oxígeno disuelto para formar el radical anión superóxido ($O_2^{\bullet-}$) que podría generar radicales hidroxilo, radical perhidroxilo (HO_2^{\bullet}) o peróxido de hidrógeno (H_2O_2), como se muestra en la ecuación 1.4. Todas estas especies reactivas generadas pueden atacar contaminantes orgánicos, bacterias y genes (ecuación 1.5).



El TiO₂ ha demostrado ser eficiente para la transformación de antibióticos β -lactámicos [62,63] y en diversos procesos de degradación de contaminantes emergentes [58,64] e inactivación de bacterias [65,66]. Sin embargo, el TiO₂ solo utiliza alrededor del 4% de la radiación solar [58,67]. Para llevar el proceso de fotocatalisis hacia la sustentabilidad, es necesario desarrollar materiales con alta foto-respuesta bajo luz solar. Dado que la luz solar comprende solo del 4 al 5 % de luz UV_A, la necesidad de encontrar nanoestructuras capaces de absorber luz en el rango visible, que compone el 50 % del espectro de la luz solar [68], se vuelve imperativa. Se han realizado un número creciente de modificaciones de TiO₂ a escala nanométrica con el fin de lograr la foto-activación completa de este semiconductor bajo luz visible. El dopaje con átomos no metálicos ha dado resultados parcialmente positivos, ya que aumenta el corrimiento hacia el visible y hace que el TiO₂ se active, pero aumenta la tasa de recombinación del par electrón-hueco y en algunos casos se ha observado foto-corrosión [69,70]. El desarrollo de heteroestructuras basadas en TiO₂ acoplado a semiconductores con band gap menores que permita expandir la absorción de luz del catalizador

hacia el visible, y una recuperación mas simple del catalizador es un tema de investigación atractivo [70-74].

1.5.5 Heterounión de fotocatalizadores utilizando TiO₂

Las heterouniones están compuestas por el acoplamiento de dos o más semiconductores con la ayuda de un método de síntesis particular. La formación de una heterounión es extremadamente beneficiosa ya que disminuye la recombinación de portadores cargados, y amplía la longitud de onda de absorción, y esto finalmente mejora la eficiencia fotocatalítica [72]. El acoplamiento es una forma efectiva de modificar los fotocatalizadores activos bajo luz ultravioleta ampliando su adsorción en el visible. Los fotocatalizadores con amplia banda prohibida (band gap) como TiO₂ se puede acoplar con semiconductores como Bi₂O₃ [73,74], V₂O₃ [75], CdS [76,77], Fe_xO_y [10,78], etc., que tienen una energía de banda prohibida inferior a 3.0 eV [79]. El resultado de estas heterouniones son niveles de energía diferentes con corrimientos hacia el visible, junto con valores de potencial redox aplicables, para la remoción de contaminantes e inactivación de bacterias [80,81].

La unión de semiconductores con distinto band gap, genera diferentes heterouniones definidas como tipo I, tipo II y tipo III. En la Figura 1.4 se esquematizan estos tipos de heterouniones.

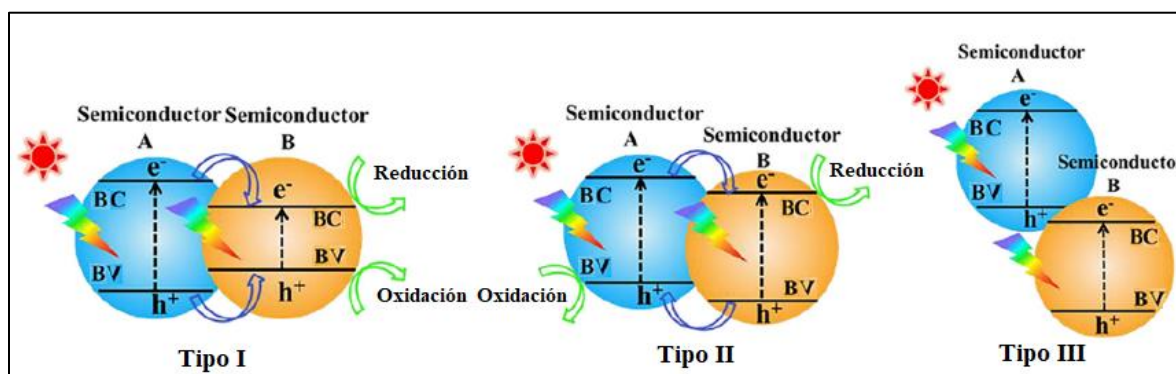


Figura. 1.4 Diagrama esquemático de las formas de separación de portadores de carga: tipo-I, tipo-II, y tipo-III (Adaptado de Xiao [82])

En los fotocatalizadores tipo I, la banda de conducción BC, del semiconductor A (color azul) es mayor que la del semiconductor B y la banda de valencia BV, del semiconductor A es más baja en energía que la del semiconductor B (color amarillo). Debido a estas posiciones de niveles

energéticos en la heterojunciones tipo I, los electrones y los huecos se juntan dentro de un único semiconductor, por lo que la separación de cargas se dificulta [83]. En los fotocatalizadores tipo II, ambas bandas en el semiconductor A son ligeramente más altas que en el semiconductor B. Bajo estas condiciones, los electrones se transfieren desde BC del semiconductor A que tiene mayor energía a BC del semiconductor B que tiene menor energía, mientras que los huecos se transfieren desde BV del semiconductor B que tiene menos energía que la BV del semiconductor A; lo que resulta en una separación eficiente del par electrón/ hueco [84,85]. Por lo tanto, en el semiconductor A donde están los huecos se generan los procesos de oxidación, mientras que, en el semiconductor B donde están los electrones se generan los procesos de reducción. Por último, en los fotocatalizadores tipo III, ambas bandas del semiconductor A, están completamente por encima de las bandas del semiconductor B y, por lo tanto, no se superponen, esto hace que en los fotocatalizadores tipo III, la transferencia, así como la separación del portador de carga no sea favorecida [86]. Por lo tanto, entre todos los tres tipos de heterouniones formadas, las de tipo II son las más viables debido al flujo de electrones y de huecos en forma de cascada, que permite una mayor separación de cargas, disminuyendo el proceso de recombinación, y aumentando el tiempo de vida de las especies reactivas y por tanto mejorando la eficiencia del proceso fotocatalítico.

1.5.5.1 Heterojunciones TiO₂ con óxidos de hierro

La recuperación del fotocatalizador en sistemas heterogéneos es otro gran desafío para las aplicaciones prácticas. Se han adoptado variadas estrategias, como la sedimentación libre, la centrifugación y la filtración por membrana, para superar este problema de ingeniería [87]. Sin embargo, estas técnicas de separación conllevan requisitos técnicos complicados, altos costos operativos, tiempos prolongados de operación y lo cual limita su aplicación en el tratamiento de aguas. La separación magnética exhibe muchas ventajas, que incluyen fácil operación y un bajo costo. Así, la incorporación de componentes magnéticos en los fotocatalizadores es una innovación atractiva para fabricar materiales que puedan ser separados magnéticamente del medio acuoso. El componente magnético podría no solo evitar la aglomeración de las nanopartículas del catalizador durante la recuperación [88,89], sino también ofrece mejoras significativas, al introducir un ancho de banda mas bajo que del TiO₂ y el fotocatalizador se active en el rango del espectro visible.

Dentro de los materiales magnéticos utilizados con el TiO₂, se encuentran los óxidos de hierro. El más reportado es la magnetita (Fe₃O₄). Este material magnético se puede recuperar fácilmente pero no se ha observado una mejora en la actividad fotocatalítica debido a que al tener un bajo ancho de banda, no genera radicales hidroxilo y se da una rápida recombinación del par electrón /hueco [90,91]. También se ha reportado el uso de hematita (Fe₂O₃), Este último, a pesar de no ser tan magnético como la magnetita posee actividad fotocatalítica en el espectro visible debido a su band gap (2.1 eV) donde se han reportado la generación del ión radical superóxido e incluso algunos autores han reportado la producción del radical hidroxilo [92,93].

Con base en estos resultados, si el óxido en la heterounión además de presentar propiedades magnéticas, su acoplamiento con el TiO₂, generaría nanocompuestos activos en luz visible (absorción de luz por encima de los 400 nm) [78,91,94]. Por lo tanto, sería posible utilizarlos usando una fuente de luz natural, o luz visible, y con el valor agregado que pueden ser retirados magnéticamente después de un tratamiento.

1.5.5.2 Heterouniones TiO₂ con plata y óxidos de Plata

La plata y los óxidos de plata, se han utilizado como materiales semiconductores, en heterouniones con otros materiales tales como el g-C₃N₄, para la desulfuración fotocatalítica de tiofeno en combustibles [95], en Bi₂O₂S para la reducción fotocatalítica del CO₂ [96], en ZnO para la eliminación de rodamina B [97] en TiO₂ utilizando luz visible en la remoción de la amoxicilina [98], donde mostró que al tener un bajo band gap (1.2 eV), puede activarse con longitudes de onda por encima de los 400 nm, además de mejorar la transferencia de separación de carga y evitar la recombinación del par electrón/hueco.

El mecanismo de activación del óxido de plata es el siguiente; al absorber la luz incidente, el Ag₂O se descompone en átomos Ag y AgO (AgO, un óxido con valencia mixta que se puede describir como una combinación de Ag₂O y Ag₃O₂). La fase AgO es inestable a temperatura ambiente en comparación con Ag₂O y se puede fotoreducir fácilmente para formar Ag metálico y O₂ [67, 99]. La fotodecomposición de Ag₂O se puede describir como se muestra en las ecuaciones 1.6-1.7



Después de absorber fotones en Ag₂O, los electrones fotogenerados en la banda de conducción son capturados por iones Ag⁺ para formar agrupaciones de Ag_n, mientras que los huecos fotogenerados en la banda de valencia de Ag₂O oxidan la red O²⁻ para liberar O₂. Por otra parte también se ha reportado el poder oligodinámico de la plata y su aplicación en la desinfección de aguas y superficies [66,99], también se ha reportado que cuando se agrega sobre la superficie del TiO₂, este aumenta la actividad fotocatalítica en el espectro visible [100–102], por lo que es una buena opción preparar una heterounión con los tres compuestos óxidos: TiO₂, óxidos de hierro (Fe_xO_y) y óxido de plata, para el proceso de eliminación de antibióticos e inactivación de bacterias resistentes.

CAPITULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Metodología

Para llevar a cabo de manera exitosa este trabajo de investigación, se procedió inicialmente a sintetizar los fotocatalizadores, luego se evaluó su actividad fotocatalítica en la remoción de antibióticos y la inactivación de bacterias resistentes empleando tres tipos de longitudes de onda, se realizó la caracterización para determinar los elementos que lo conforman y la disposición de los mismos. Se realizaron pruebas con scavengers para identificar las rutas de degradación y saber

qué tipo de especies reactivas (ROS) participan. Una vez comprendidas las rutas, se evaluó el efecto de matriz usando agua residual simulada y se determinó el reuso del fotocatalizador.

2.1.1 Reactivos

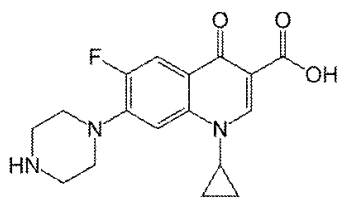
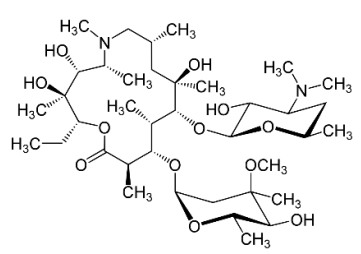
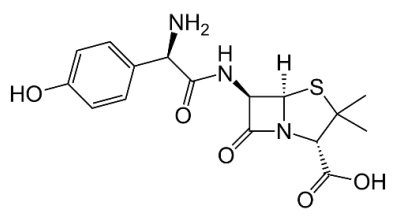
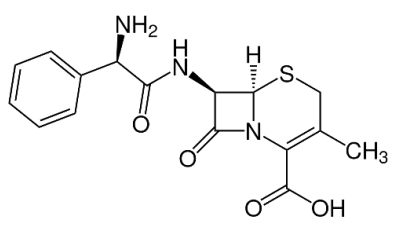
Amoxicilina (AMX, pureza del 99.0%), azitromicina (AZM, pureza del 99.0%), cefalexina (CFX, pureza del 99.0%), y ciprofloxacina (CIP, pureza del 99.0%), fueron proporcionados por Laproff Laboratories. HCl 37% (Sigma Aldrich), NaOH 97% (Sigma Aldrich), TiO₂ P25 (Evonik), (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O (Sigma Aldrich), NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O (Sigma Aldrich) eran de grado reactivo. NaBH₄, AgNO₃, K₂Cr₂O₇, Ag₂SO₄, HgSO₄, KI, KH₂PO₄, K₂HPO₄, Na₂HPO₄·7H₂O, NH₄Cl, MgSO₄·7H₂O, CaCl₂, FeCl₃·6H₂O, H₂SO₄, Na₂SO₃, NH₄Cl, C₃H₈O, C₆H₄O₂, C₅H₆O₂, C₆H₁₂O₆, C₅H₉NO₄, fueron proporcionados por Merck y eran de grado reactivo. En todos los experimentos, la concentración de antibióticos se fijó at 60 μmolL⁻¹(aproximadamente 20 ppm, para garantizar la detección y seguimiento de la presencia de estos contaminantes). Las muestras se prepararon con agua destilada y se ajustó el pH según necesidad con NaOH o HCl. Todas las soluciones se prepararon con agua destilada a excepción de aquellas soluciones utilizadas para el análisis cromatográfico, que se hicieron con agua purificada de un sistema Millipore Milli-Q®.

2.1.2 Selección de los antibióticos y la bacteria

La selección de los antibióticos, se llevó a cabo teniendo en cuenta el consumo, la ocurrencia y la estructura química, además de su presencia en aguas residuales y plantas de tratamiento [1,63]. los antibióticos seleccionados fueron: ciprofloxacina (CIP), amoxicilina (AMX), azitromicina (AZM) y cefalexina (CFX). En cuanto a la bacteria, se seleccionó la *E. coli* resistente a las cefalosporinas, ya que se ha encontrado en aguas residuales [28,103]. Adicionalmente, dentro de los antibióticos seleccionados se incluye una cefalosporina, tal como se muestra en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Antibióticos seleccionados, familia y modo de acción

Antibiótico	Estructura	Familia	Modo de acción
		Quinolonas	

CIP			Interfieren en la replicación y transcripción del ADN bacteriano.
AZN		Macrólidos	Inhiben síntesis de proteínas en la bacteria, ocasionalmente causando muerte celular.
AMX		β-Lactámicos	inhiben la biosíntesis de la pared celular bacteriana
CFX		β-Lactámicos	inhiben la biosíntesis de la pared celular bacteriana

2.1.3 Preparación del Fotocatalizador Ag-TiO₂-Fe_xO_y

2.1.3.1 Preparación de nanoestructuras de TiO₂

En 100 mL de NaOH 10 M se adicionaron 2 g de TiO₂ P25 y se dejó en agitación por 3 horas, tal como se muestra en la Figura 2.1. La suspensión resultante se llevó a una autoclave equipada con un recipiente de teflón de 125 mL, y se calentó a una temperatura de 130°C por 72 horas, después se dejó enfriar a temperatura ambiente. El precipitado resultante fue lavado con HCl 0.1 N hasta obtener un pH de 7. Para asegurar la remoción de NaCl, el precipitado fue lavado con suficiente agua desionizada a 80°C. El sólido fue secado a 70°C y rotulado como muestra 1.

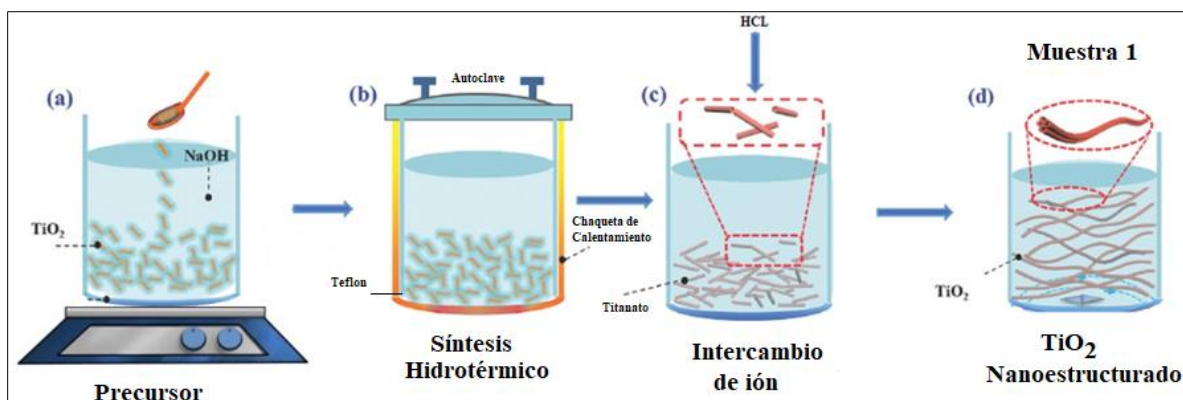


Figura 2.1 Secuencia de preparación del TiO₂ nanoestructurado, por el método síntesis hidrotérmico.

2.1.3.2 Incorporación de los óxidos de plata por el método de impregnación

A 1g de la muestra 1 se le adicionó 100mL de etanol (70% v/v) para formar una suspensión. Esta fue agitada en un baño de hielo a 10°C. Se le adicionó 300mL de AgNO₃ 0.1 M para obtener 3% en peso de Ag. Las soluciones fueron agitadas por 18 horas bajo las mismas condiciones. La suspensión se filtró y lavó varias veces con agua desionizada. El precipitado resultante fue suspendido en 100 mL de agua desionizada y se adicionó lentamente 25 mL de NaBH₄ 0.05 M en un baño de hielo a 5°C. El cambio de color de blanco a violeta fue un indicativo de la reducción del Ag. La solución resultante fue filtrada y el sólido fue lavado varias veces. El precipitado se secó a 70°C por 3h. El sólido obtenido se calcinó a 500°C por 1h con una velocidad de calentamiento de 250°C/h y fue rotulada como muestra 2. La muestra sin adición de plata también se le realizó el mismo procedimiento y finalmente fue calcinada, el procedimiento se resume en la Figura 2.2.

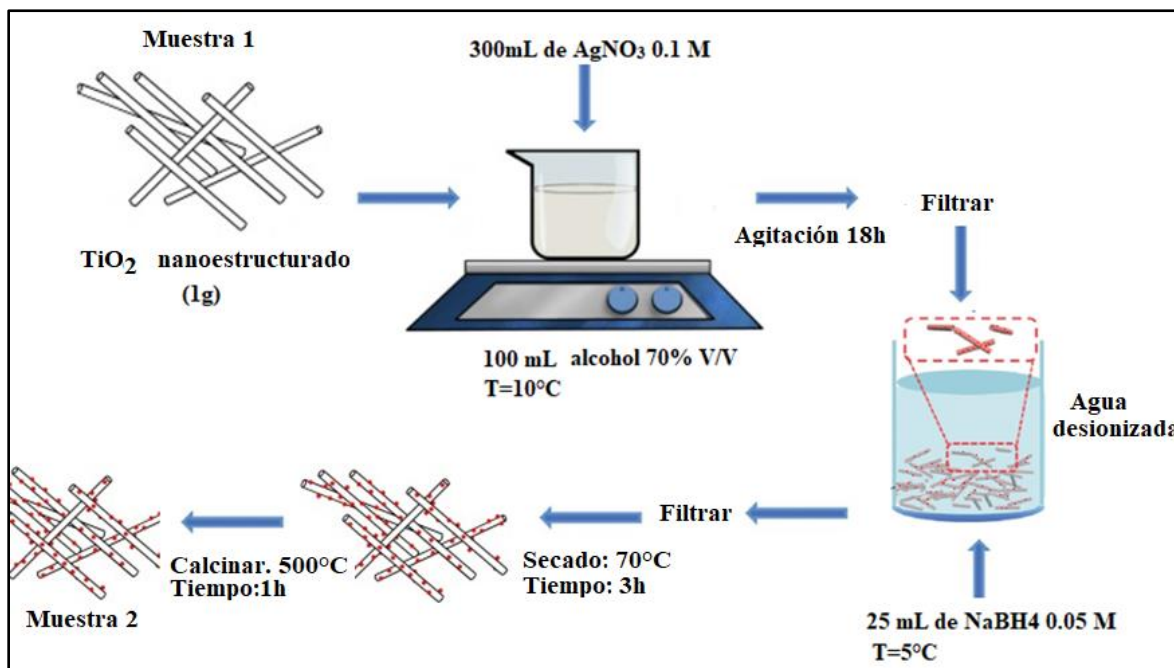


Figura 2.2. Secuencia de incorporación de Ag por el método de impregnación.

2.1.3.3 Incorporación de Fe_xO_y por el método de coprecipitación

1g de la muestra 2 fue suspendida en 100 mL de agua desionizada. En otro recipiente 100 mL de agua desionizada fue burbujeado con N₂, se le adicionó (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O y NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O en una relación molar de [Fe²⁺]:[Fe³⁺] de 1:1.5, a la mezcla de hierro se le adicionó 10 mL de NH₃ y la solución de la muestra 1 (TiO₂-Ag) con agitación y en un baño de aceite a 85°C por 45 minutos. Finalmente, el catalizador fue obtenido y separado con la utilización de un magneto de laboratorio, el sólido fue lavado con agua y etanol repetidas veces para quitar las impurezas. El sólido resultante fue secado a 70°C por 3 horas. La relación peso de [Fe_{total}]: [Ag-TiO₂] fue de 1:2. El proceso es mostrado en la figura 2.3

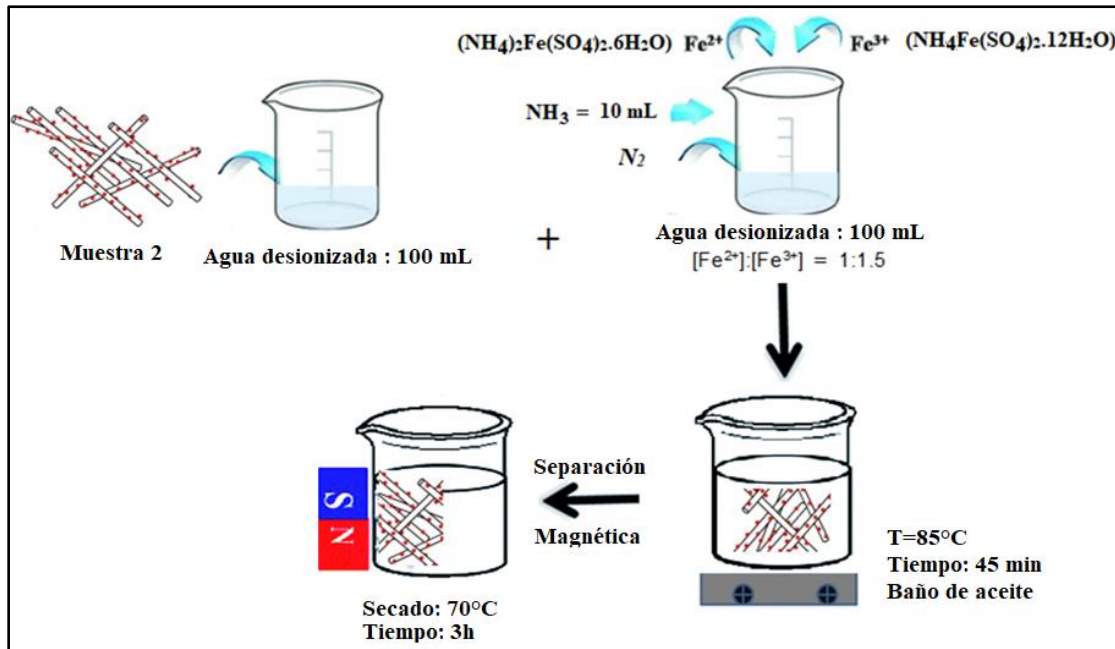


Figura 2.3. Secuencia de incorporación de Fe_xO_y por el método de coprecipitación.

2.1.4 Caracterización de los materiales

Los materiales nanoestructurados, se caracterizaron con las siguientes técnicas analíticas:

- SEM-EDS: Fue realizado en un equipo marca JSM-6490LV (Jeol) equipado con un espectrometro de rayos X de energía dispersiva (EDS)
- DRX: Los patrones de difracción de rayos X de las muestras en polvo se obtuvieron usando un difractómetro Emphyrean (PANalytical) que opera con Co K α ($\lambda=1.7891 \text{ \AA}$) a 40 mA, 45 kV, los datos se recolectaron en el rango 2θ de 5-80° y tamaño de paso de escaneo de 0.0263°.
- BET: Las áreas superficiales específicas, se determinaron mediante adsorción de N₂ a 77 K con un equipo Micromeritics ASAP 2020 en muestras desgasificadas a 350 °C durante 24 h.
- Espectrometría ultravioleta-visible con reflectancia difusa (UV-VIS/ RDS): La adsorción de las muestras sólidas fueron tomadas en un espectrofotómetro UV/VIS, modelo EVOLUTION 600, marca Thermo Scientific.
- Absorción atómica para el hierro: para determinar estabilidad del material.

2.1.5 Punto de carga cero (PZC)

El punto de carga cero, PZC, se define como el valor del pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual. Para medir el PZC de los materiales nanoestructurados, incluido el TiO₂ P25, se tomaron 100 mL de agua destilada en beakers de 250 mL. Varias soluciones con pH_{inicial} entre 3.0 y 11 unidades fueron preparadas, adicionando las cantidades adecuadas de HCl 0.1 M y NaOH 0.1 M. A estas soluciones se les añadió 10 mg de muestra del material nanoestructurado y transcurridas 48 horas bajo agitación y a temperatura ambiente se procedió a medir el valor del pH_{final}. El PZC corresponde al punto donde la curva de pH final en función del pH inicial corta la diagonal [104].

2.1.6 Preparación del agua residual municipal sintética

La muestra de agua a tratar consistió en un efluente simulado de planta de tratamiento de aguas residuales municipales (PTAR) con la siguiente composición: bicarbonato de sodio (96 mgL⁻¹), cloruro de sodio (7 mgL⁻¹), sulfato de calcio dihidratado (60 mgL⁻¹), urea (6 mgL⁻¹), cloruro de potasio (4 mgL⁻¹), hidrogenofosfato dipotásico (28 mgL⁻¹), cloruro de calcio dihidrato (4 mgL⁻¹), peptona (32 mgL⁻¹), sulfato de magnesio heptahidratado (125 mgL⁻¹) y extracto de carne (22 mgL⁻¹). Esta agua residual simulada se autoclavó a 121°C durante 2 h antes de su uso y su pH inicial fue de 7.3.

2.1.7 Degradación de los antibióticos

Se evaluó la fotólisis directa (muestra control), fotocatalisis con TiO₂ convencional y el sistema catalítico Ag-TiO₂-Fe_xO_y además de los fotocatalizadores Ag-TiO₂ y TiO₂-Fe_xO_y fueron irradiados 100 mL de solución (100 mg/L del catalizador y 60 μM de antibiótico).

2.1.8 Concentración bacteriana en CFU/mL

La concentración bacteriana medida en unidades formadoras de colonia por mL (CFU) se determinó sembrando en un medio de cultivo no selectivo, agar de recuento en placa (PCA). El proceso se describe a continuación.

En un tubo falcón de 50 ml, se introducen 5 ml de caldo Luria-Bertani (LB). Se extrae una colonia y se diluye en el LB, mezclando fuertemente con una máquina de vórtice, durante 2 min. El falcón se introduce en una incubadora a 37°C durante 8 horas y se agita constantemente mediante movimientos circulares.

Después de 8 h, se diluyen 2,5 ml de la muestra en 250 ml de LB y se dejan durante 15 h en la misma incubadora, para garantizar la fase estacionaria de las bacterias en crecimiento. La muestra bacteriana de 250 ml, se divide en tubos Falcon de 25 ml, seguidamente son lavados con solución salina (3 veces). El lavado se realiza en centrífuga a 4°C, 5000 rpm durante 15 min el primero y 5 min los dos restantes, con 10ml de solución salina. Después del lavado final, el sedimento bacteriano permanece en el falcón con 25 ml de solución salina limpia. La población estimada es de 10⁸ CFU/mL.

2.1.9 Evaluación de la actividad antimicrobiana

En todos los casos la eliminación de la actividad antimicrobiana fue determinada empleando el test de la zona de inhibición utilizando *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) o *Escherichia coli* (ATCC 25922) como microorganismo de prueba. La medida del halo inhibitorio fue medida después de 24 horas de incubación.

2.1.10 Reactor

Se utilizó una caja de aluminio equipada con 5 lámparas de 15 W que emiten en UV_A (λ_{\max} : 365 nm) o Visible (λ_{\max} : 420 nm). Adicionalmente, se empleó un reactor Suntest (Atlas) (90 mW/cm², λ : 290-800 nm) para experimentos bajo irradiación solar simulada.

2.1.11 Demanda química de oxígeno (DQO)

La DQO se determinó analizando la reacción entre una solución de dicromato de potasio y una alícuota de la muestra, en un medio fuertemente ácido de acuerdo Standard Methods for examination of water and wastewater (5220), 20th edition. Después de dos horas de digestión a 150°C, la absorbancia fue medida a 420 nm.

2.1.12 Carbono orgánico total (COT)

La mineralización de los antibióticos se evaluó en un Analizador de Carbono Orgánico Total Shimadzu (TOC-L), con una adición previa de 50 µL de H₂SO₄, y 5 min de purga con aire sintético.

2.1.13 Evaluación de la generación de especies reactivas y rutas de degradación de los antibióticos

Para identificar las rutas de degradación involucradas se realizaron experimentos de control de cada subsistema (efecto de la luz sola y catalizador en la oscuridad). Adicionalmente, con el objetivo de conocer las especies generadas al irradiar el catalizador se utilizarán moléculas captadoras de especies reactivas, como son el KI, isopropanol, 1,4-benzoquinona y el alcohol furfurílico, el procedimiento fue realizado teniendo en cuenta las referencias [52,54].

2.1.14 Análisis de degradación de los antibióticos

La concentración de los antibióticos fue monitoreada mediante HPLC (Thermo Scientific) equipado con un detector de arreglo de diodos (DAD) y una columna de 5 µm LiChrospher® RP-18. Las longitudes de onda seleccionadas en el detector fueron 254, 267, 279 y 276 nm para AZM, CFX, CIP y AMX, respectivamente. Para la medición se inyectaron 20 µL de muestras y se analizaron utilizando los métodos descritos en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Métodos de HPLC para la cuantificación de antibióticos

Familia de Antibióticos	Antibiótico	Fase móvil (% V/V) ^a			Flujo en modo isocrático (mL min ⁻¹)	Longitudes de onda de detección (nm)	tiempo de retención (min)
		A	B	C			
Penicilinas	AMX	0	50	50	0.7	225, 250, 275, 300	5.2
Cefalosporinas	CFX	0	20	80	0.5	254, 264, 250, 225	6.5
Quinolonas	CIP	0	15	85	1	280, 290, 300, 270	9.3
Macrólidos	AZN	40	60	0	1	280, 290, 257, 270	8.6

^aA: Buffer fosfato, B: Acetonitrilo, C: ácido Fórmico 10 mM.

2.1.15 Reúso del fotocatalizador

Las fototransformaciones se realizaron con la evaluación del HPLC de las soluciones tratadas con el catalizador reciclado, en las mismas condiciones experimentales de los ensayos anteriores. Se realizaron 5 repeticiones con el material reciclado, el material reciclado fue retirado

con un magneto, luego fue lavado, secado. Se reunieron los fotocatalizadores reciclados y se garantizó una concentración de 100 mg/L de catalizador en cada ciclo.





CAPITULO 3. CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES

-Resultados-

Con el fin de determinar las propiedades físicas y químicas de los materiales preparados, se realizaron los análisis de área superficial específica (BET), microscopía electrónica de barrido (SEM), PZC, difracción de rayos X (DRX), espectrometría UV-Vis con reflectancia difusa (UV-VIS/ RDS) para la determinación de la banda prohibida.

Una vez obtenidos los materiales, se les realizaron una serie de pruebas con el fin de conocer las diferencias estructurales que explican el comportamiento de los fotocatalizadores cuando son utilizados en la eliminación de antibióticos e inactivación de bacterias resistentes. La tabla 3.1. muestra los materiales sintetizados a partir del TiO₂-P25, y sus características físicas, como el color, el área superficial BET (S_{BET}/m^2g^{-1}), distribución de tamaño de poro (PSD), volumen de microporos (V_{micro}) y el PZC. En la Tabla 3.1 se muestra como los materiales sufrieron transformaciones físicas, tal que se cambio de un color blanco para el TiO₂ P25 hasta el color café-rojizo para el Ag-TiO₂-Fe_xO_y por la presencia de los óxidos de hierro, esto nos indica que el material se modificó y adquirió el color de los óxidos de hierro, esto nos indica inicialmente que este material absorbe en el visible.

Tabla 3.1. Principales características de los materiales sintetizados. Área específica de superficie (S_{BET}), PZC, distribución de tamaño de poro (PSD) y volumen de microporos (V_{micro})

Fotografía del Material	Nombre	PZC	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}}/\text{cm}^3/\text{g}^{-1}$	PSD/ nm
	TiO ₂ – P25	6.3	55.93	0.09	20.95
	TiO ₂ - Fe _x O _y	6.8	202.97	0.07	12.83
	Ag-TiO ₂	6.7	187.62	0.07	15.46
	Ag-TiO ₂ -Fe _x O _y	6.5	217.52	0.05	6.78

El área superficial específica de un material es una propiedad de fundamental importancia ya que controla la interacción química. Los resultados obtenidos muestran que el Ag-TiO₂-Fe_xO_y (217.52 m²g⁻¹) tiene un área superficial casi 4 veces mayor con respecto al TiO₂ P25 (55.93 m²g⁻¹). El aumento del área superficial para otros materiales trimetálicos, utilizando tratamiento hidrotérmico, también ha sido reportado por otros autores [91,105]. Por otra parte los PZC, obtenidos fueron 6.3 para el TiO₂ P25 y 6.5 para Ag-TiO₂-Fe_xO_y.

La Figura 3.1 corresponde al SEM del TiO₂ nanoestructurado (A) y del Ag-TiO₂-Fe_xO_y (B), donde se puede ver que las nanoestructura corresponde a un aglomerado para ambos casos. Se puede apreciar que el fotocatalizador Ag-TiO₂-Fe_xO_y (B), es más oscuro, esto indicando la presencia de óxidos de hierro en la superficie del catalizador de TiO₂. Otro dato interesante es la composición, en el fotocatalizador TiO₂ nanoestructurado (A), se puede ver la presencia únicamente de titanio y oxígeno, también muestra trazas de sodio, debido a que no se eliminó totalmente después de la síntesis.

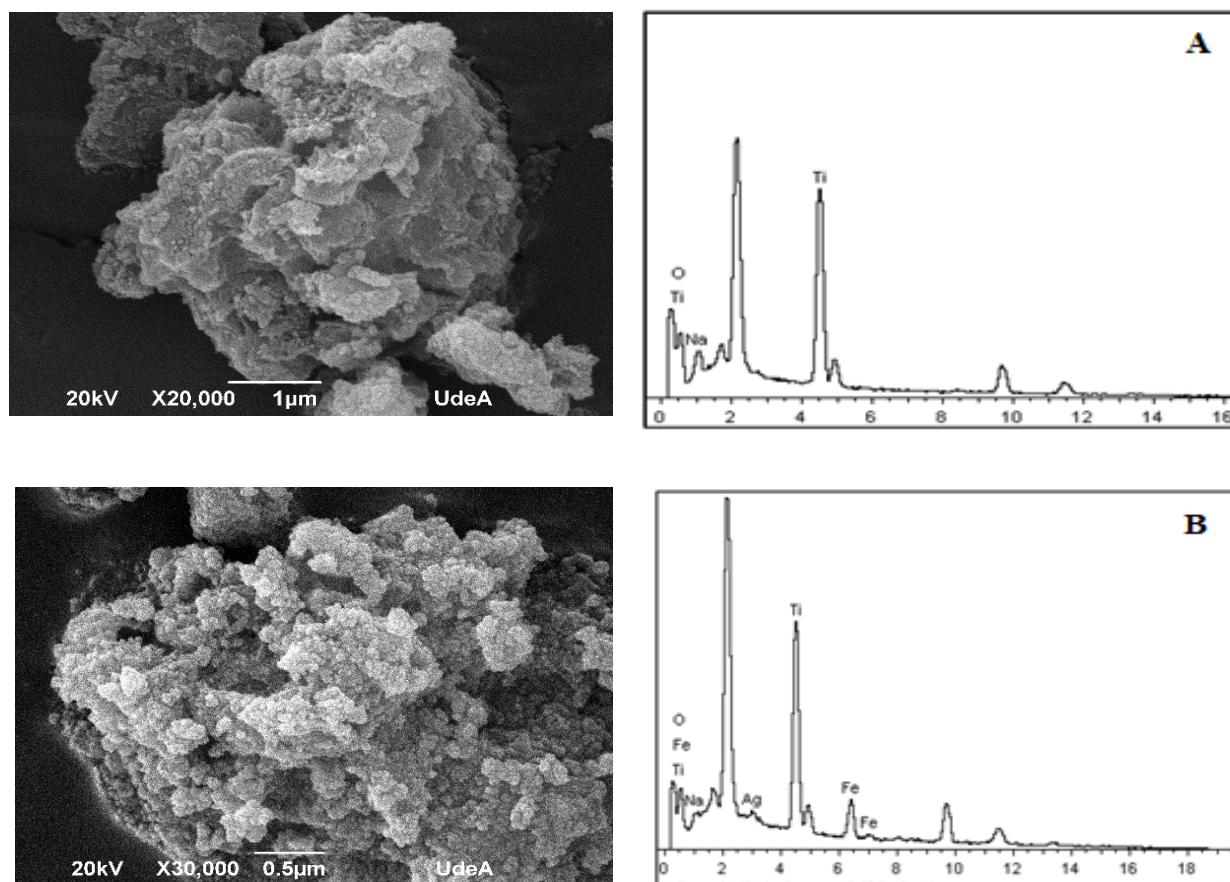


Figura 3.1 imagen SEM del TiO₂ – Nanoestructurado (A) y Ag-TiO₂-Fe_xO_y (B) y su composición elemental

El fotocatalizador Ag-TiO₂-Fe_xO_y (B), en su composición se puede ver la presencia de titanio, oxígeno, hierro, plata y trazas de sodio.

Una vez se determino que el material sintetizado tenia titanio, oxigeno, hierro y plata principalmente, se procedio a determinar el espectroa UV-Vis con reflectancia difusa (UV-VIS/RDS) para los fotocatalizadores, TiO₂-Fe_xO_y, Ag-TiO₂-Fe_xO_y, Ag-TiO₂ y TiO₂ P25, y los resultados se presentan en la Figura 3.2

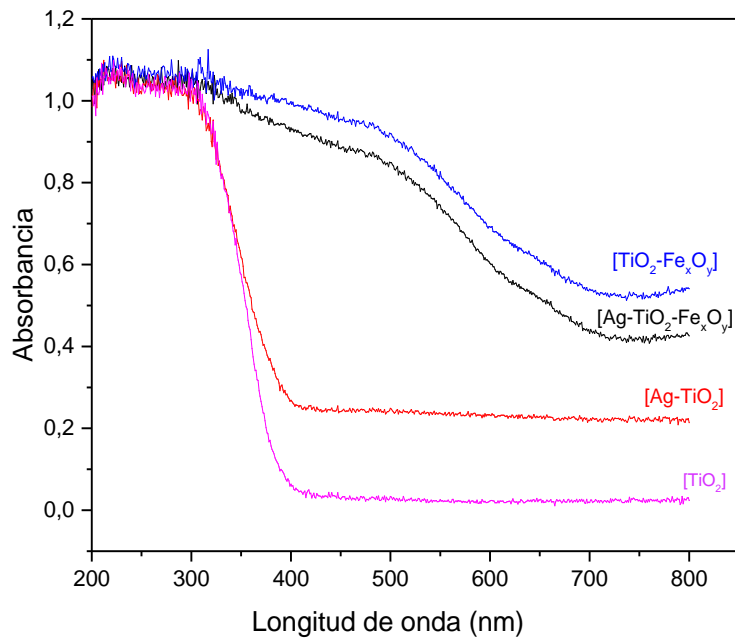


Figura 3.2 Espectro UV-Vis de reflectancia difusa para TiO₂-Fe_xO_y, Ag-TiO₂-Fe_xO_y, Ag-TiO₂, TiO₂ P25

En a Figura 3.2 no da información directamente sobre el band gap de los materiales, si suministra información que se puede utilizar en la ecuación de Kubelka-Munk.

El band gap (E_g , eV), que corresponde a un valor de energía, se determinó a partir de la ecuación de Kubelka-Munk; $\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^{\frac{n}{2}}$ donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, ν la frecuencia de la luz, E_g corresponde al valor de energía del Gap y K una constante de proporcionalidad.

Como puede observarse de la figura 3.3 el TiO₂ P25 absorbe en el rango del espectro UV, mientras que el Ag-TiO₂-Fe_xO_y en la región del visible. Es sabido que los óxidos de hierro (Fe₂O₃, Fe_xO_y) absorben en la región visible [91,106]. En el caso del Ag-TiO₂ se puede observar que también hay

un cambio en la absorción, mostrando una banda en la región visible pero con menor absorbancia que la heterounión de óxido de hierro. En las Figuras 3.3-3.6 se observan los espectros de adsorción para cada uno de los materiales y en los insert, el gráfico de energía obtenido de la ecuación de Kubelka-Munk con respecto a la longitud de onda.

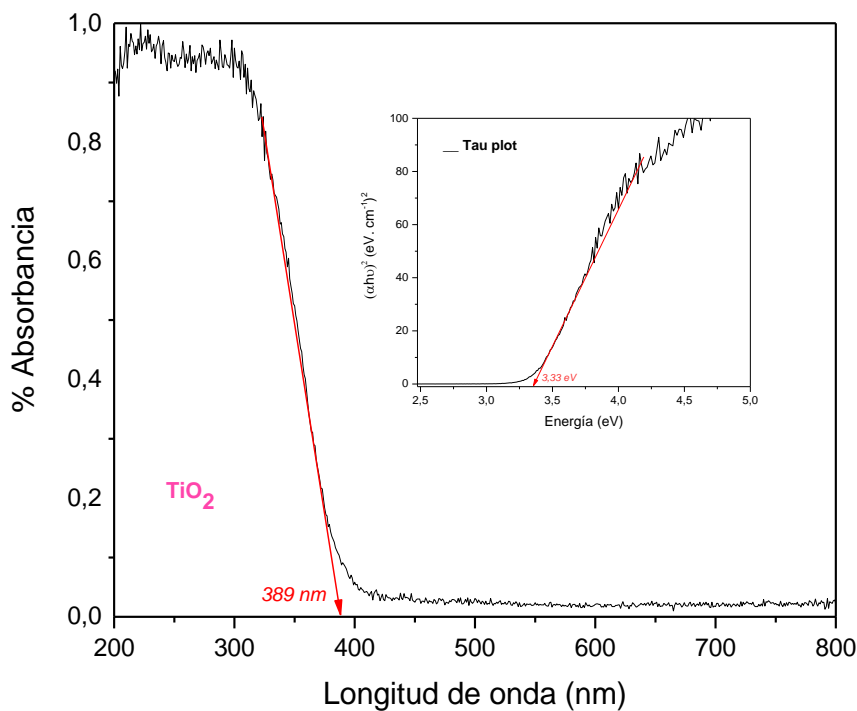


Figura 3.3 Función transformada de Kubelka-Munk vs a la energía de la luz para el material TiO₂ para obtener el band gap.

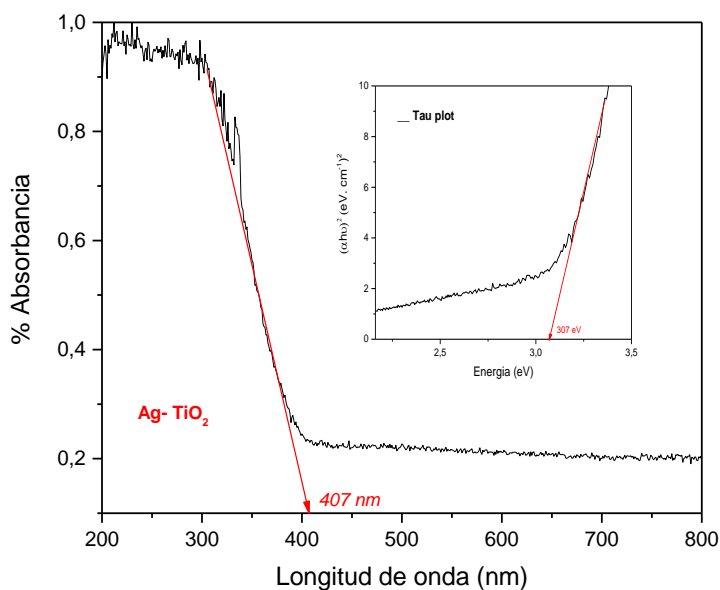


Figura 3.4 Función transformada de Kubelka-Munk vs a la energía de la luz para el material Ag-TiO₂ para obtener el band gap

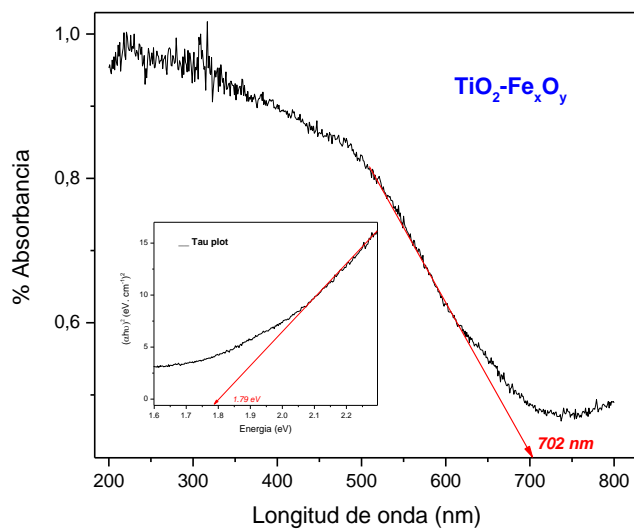


Figura 3.5 Función transformada de Kubelka-Munk vs a la energía de la luz para el material TiO₂-Fe_xO_y para obtener el band gap

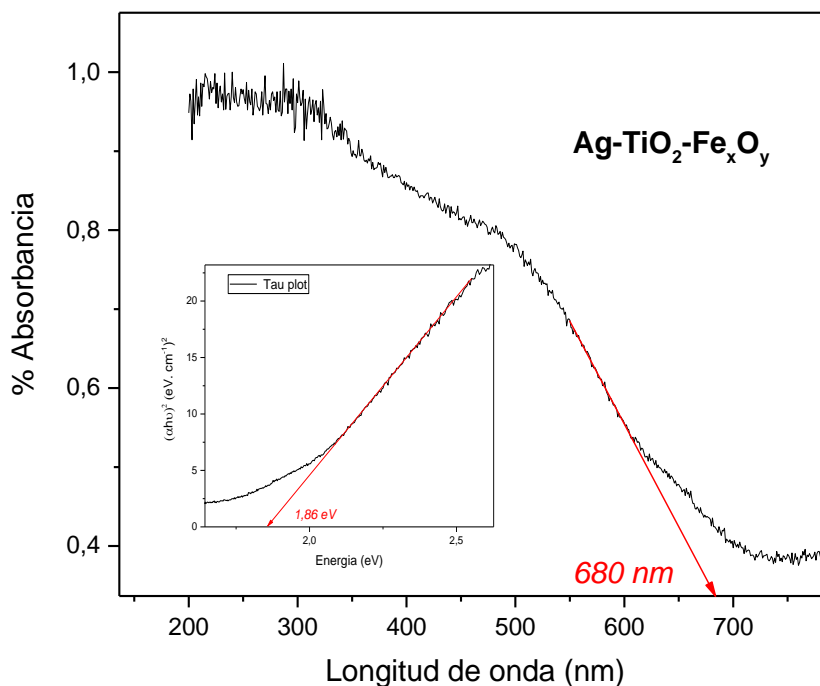


Figura 3.6 Función transformada de Kubelka-Munk vs la energía de la luz para el material Ag-TiO₂-Fe_xO_y

Los valores del ancho de banda prohibida se obtienen al trazar una tangente en la transición observada en el espectro de adsorción, de ello se obtiene un valor de longitud de onda que puede ser transformado a energía. Este valor también puede ser obtenido trazando una tangente en los gráficos del insert, de esta forma se obtiene directamente el valor de energía para el ancho de banda prohibida. En la Tabla 3.2 se muestran los valores de energía para los band gap de los materiales, allí se observa para el TiO₂ P25 un band gap de 3.33 eV, muy similar al que se reporta en la literatura. Por otro lado, al agregar los óxidos de plata, para formar la heterounión Ag-TiO₂, se obtuvo una disminución en el band gap a 3.07 eV, como se observa de la figura 3.4. La heterounión de óxido de titanio y de hierro mostraron una reducción significativa en el band gap, pasando a 1.79 eV.

Tabla 3.2. Band gap obtenidos de las interpolaciones de la ecuación de Kubelka-Munk

Material	Band Gap (eV)	Longitud de onda absorción (λ , nm)
TiO ₂ P25	3.33	389
Ag- TiO ₂	3.07	407
TiO ₂ -Fe _x O _y	1.79	702
Ag-TiO ₂ -Fe _x O _y	1.86	680

Finalmente el material compuesto por los tres óxidos, de plata, titanio y hierro, tiene un band gap de 1.86 eV. Estos resultados muestran que la heterouniones tienen absorciones a longitudes de onda más grandes. Esto se debe a los óxidos introducidos en la estructura, que modifican los niveles de energía. En el caso del hierro es posible que la síntesis haya generado una mezcla de óxidos de hierro, entre estos la magnetita Fe₃O₄, esto debido a las propiedades magnéticas que se observan en el material, y muy probablemente hematita y/o goethita las cuales serían las responsables de la disminución del band gap [107,108].

La incorporación de Ag y Fe se analizó por XRD. Las fases cristalinas detectadas se muestran en las Figuras 3.7-3.10. En la Figura 3.7 se observa el difractograma para la muestra de TiO₂ después del tratamiento hidrotérmico. En el difractograma se exhibe una serie de reflejos relacionados con la fase de anatasa del TiO₂, las señales que no están en el patrón de TiO₂ anatasa corresponden a un hidróxido de titanio no estequiométrico conocido como tritanato de dihidrógeno con fórmula química H₂O₇Ti₃, la formación de esta fase es consecuente con el tratamiento térmico realizado bajo solución de NaOH 12 M que pudo haber dado lugar a la formación de este hidróxido. El análisis semi-cuantitativo arrojado por el software indican que el difactograma corresponde un 92% a TiO₂ anatasa y un 8% H₂O₇Ti₃.

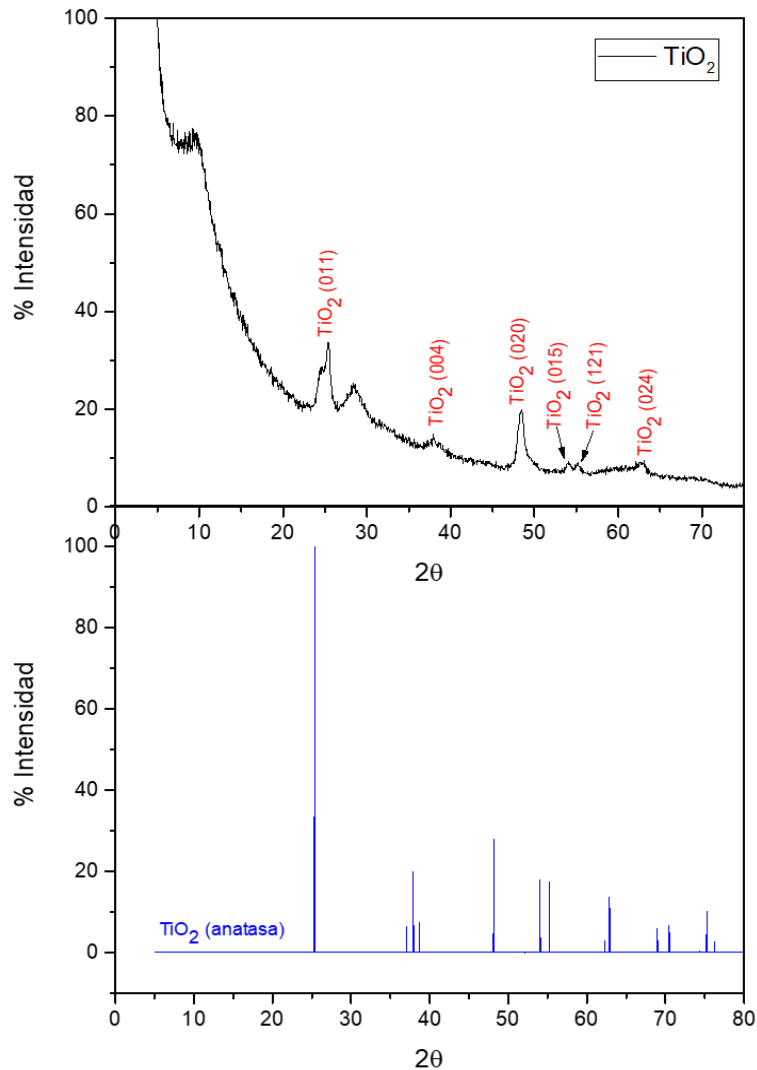


Figura 3.7 Patrones DRX del fotocatalizador TiO₂ nanoestructurado

En la Figura 3.8 se muestra en difactograma para la muestra TiO₂-Fe_xO_y y los patrones de difracción para el TiO₂ y los diferentes óxidos de hierro. Como se observa, la muestra exhibe patrones para el TiO₂ anatasa y el hidróxido de titanio descrito en el caso anterior. Para los óxidos de hierro, se observan las señales que corresponden bien con los patrones de magnetita y hematita. Sin embargo, al realizar un análisis cualitativo de las señales, el software arroja una concordancia del 100% de las señales con una fase de óxido de hierro llamada magemita Q la cual estequiometricamente corresponde a Fe_{1.966}O_{2.963}, una estequiometria cercana a la hematita (Fe₂O₃).

Es probable que las señales observadas en el difractograma correspondan a una mezcla entre la magnetita (Fe₃O₄) y la hematita (Fe₂O₃).

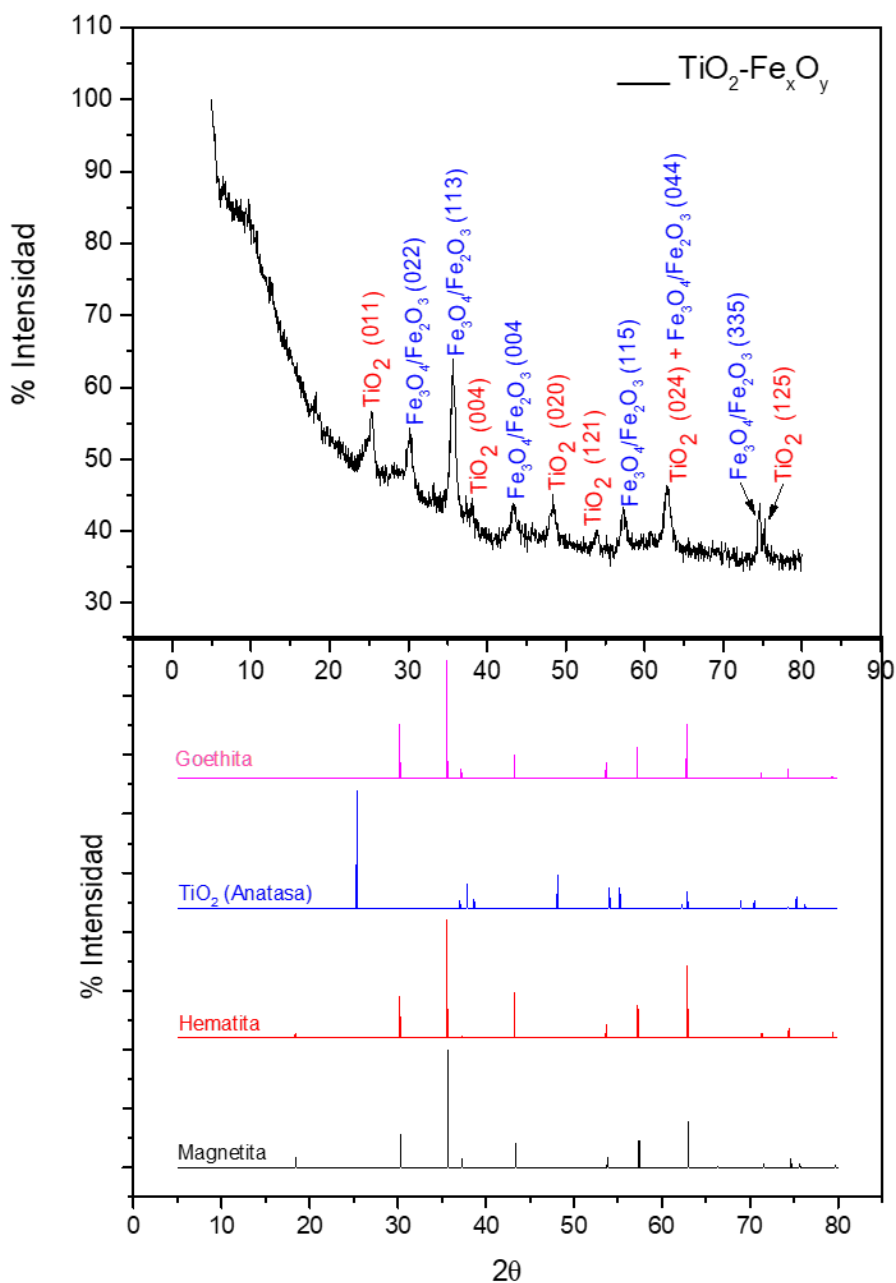


Figura 3.8 Patrones DRX del fotocatalizador TiO₂-Fe_xO_y

La muestra de Ag-TiO₂ (Figura 3.9) nuevamente, exhibe una serie de reflejos relacionados con la fase de anatasa TiO₂ y el tritanato de di-hidrógeno, adicionalmente se observan bien las fases de plata metálica. En esta muestra no se observaron fases correspondientes a óxidos de plata, esto puede deberse a que esta técnica analiza el bulk de la muestra y no la superficie de esta. Sin embargo, es muy probable que en la superficie si se formaron fases de óxidos de plata, teniendo en cuenta que el catalizador fue sometido a un proceso de calcinación en atmósfera de aire, pero estas fases no son detectables por DRX. Una técnica más superficial y adecuada para determinar la presencia de óxidos de plata sería un análisis mediante XPS [10,109].

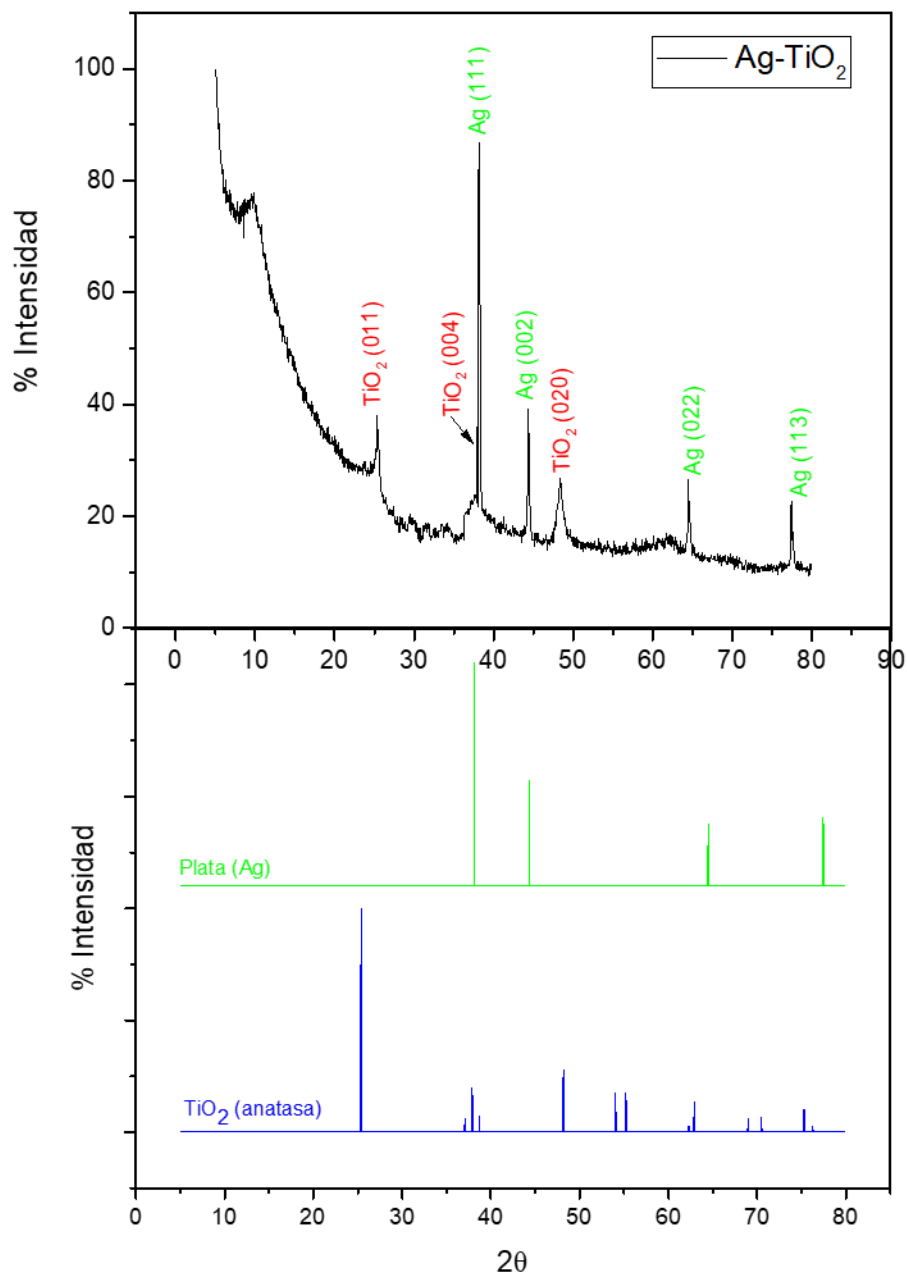


Figura 3.9 Patrones DRX del fotocatalizador Ag-TiO₂

Finalmente en la Figura 3.10 se muestra el difractograma para el catalizador Ag-TiO₂-FeOx. Para esta muestra se observan los patrones de TiO₂ anatasa, la fase H₂O₇Ti₃, las señales de goethita, hematita, nuevamente una importante concordancia con la maghemita y las señales para la plata metálica. En esta muestra nuevamente no se observan señales para óxidos de plata, pero

como se discutió anteriormente, teniendo en cuenta la calcinación al final de la síntesis del catalizador, si debe existir la presencia de óxidos de plata. A pesar de los resultados, no se descartan la presencia de óxidos de plata superficial, por el contrario, es posible que esta técnica puede no estar detectando estas fases.

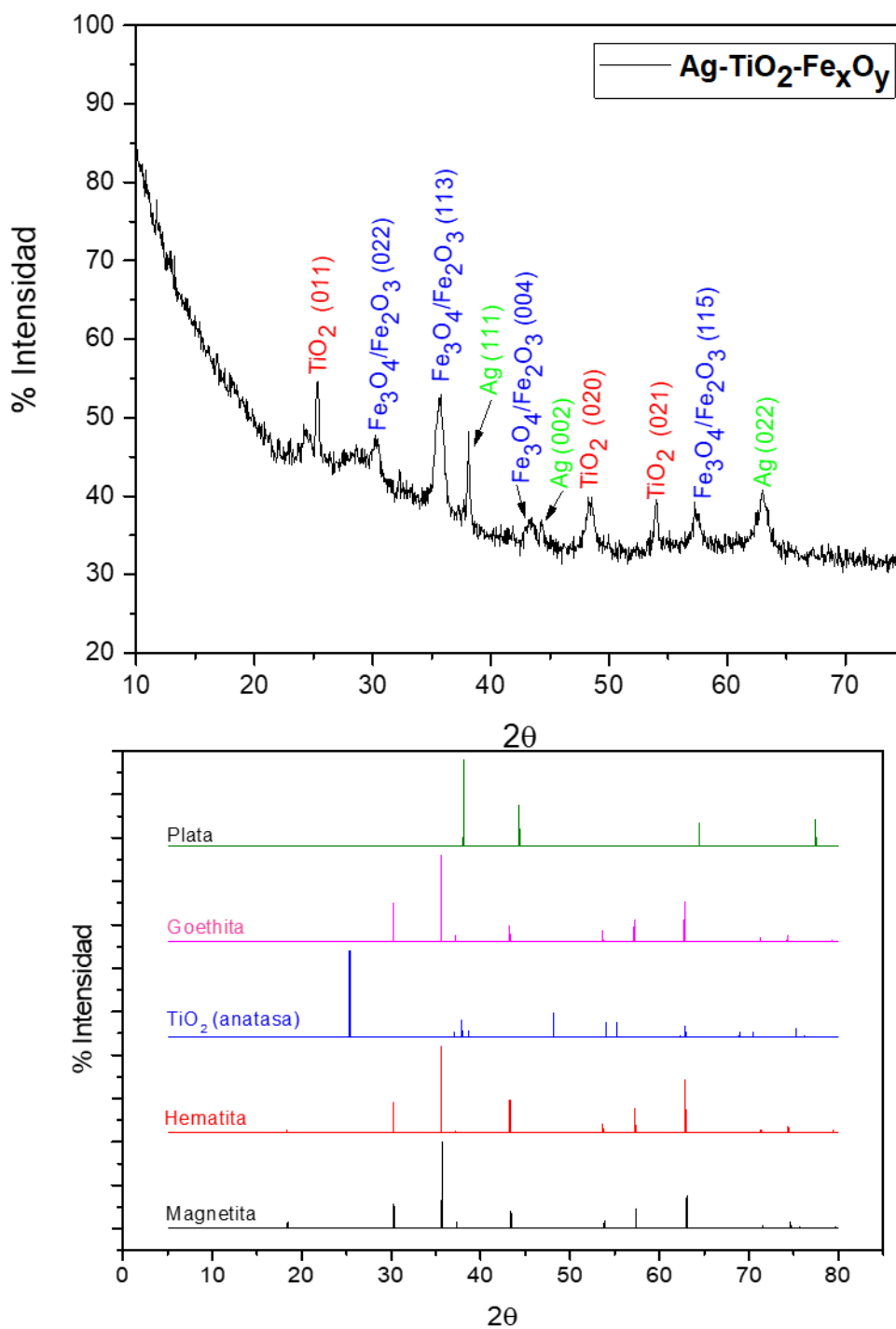
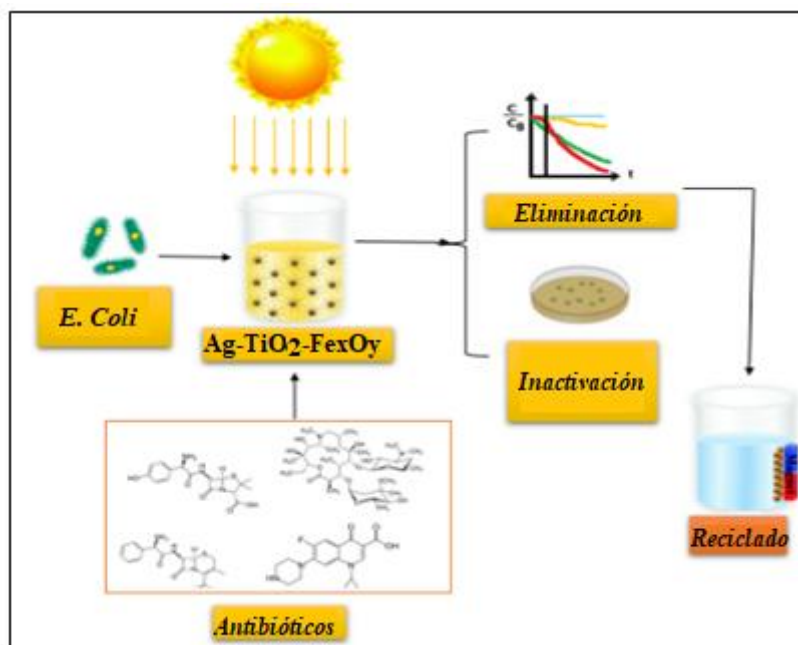


Figura 3.10 Patrones DRX del fotocatalizador Ag-TiO₂-Fe_xO_y

De los resultados encontrados en la caracterización se pueden destacar varios aspectos a tener en cuenta, el tratamiento hidrotérmico realizado al TiO₂ P25 mostró un aumento importante del área superficial. Esto es importante ya que el tratamiento hidrotérmico se realizó con el propósito de generar un material nanoestructurado y el aumento del área superficial indica que muy probablemente esto fue logrado, por el SEM se observó partes oscuras en el fotocatalizador Ag-TiO₂-Fe_xO_y, indicando la presencia de óxidos de hierro en la superficie del TiO₂. Las heterounión mostraron disminuir significativamente el band gap comparado con el TiO₂, lo que implica que estos catalizadores se pueden activar a longitudes de onda por encima de 400 nm. Con respecto a la difracción de rayos X, se observó las fases de óxidos de hierro y la plata introducida en el catalizador. Con todo lo anterior se podrá explicar las diferencias encontradas en la eliminación de antibióticos y la inactivación de bacterias entre fotocatalizador Ag-TiO₂-Fe_xO_y y el TiO₂ a diferentes longitudes de onda. Los resultados se describen en los capítulos posteriores.

CAPITULO 4.

DEGRADACIÓN DE ANTIBIÓTICOS E INACTIVACIÓN DE BACTERIAS RESISTENTES CON LUZ SOLAR ($\lambda = 290-800\text{nm}$).

En este capítulo se mostrarán los resultados obtenidos al evaluar cuatro tipos de fotocatalizadores (Ag-TiO₂-Fe_xO_y, Ag-TiO₂, Fe_xO_y-TiO₂ y el TiO₂ P25 comercial), en presencia y ausencia de luz solar simulada en la inactivación de *E. coli* resistente a las cefalosporinas y la eliminación de cuatro antibióticos (cefalexina, ciprofloxacino, amoxicilina y azitromicina). Se pretende evaluar el efecto de la adicción de óxidos plata y óxidos de hierro sobre el catalizador de dióxido de titanio.

4.1 Inactivación de *E. Coli* resistente a las cefalosporinas mediante fotocátalisis con luz solar simulada

La Figura 4.1 presenta la evolución de *E.coli* resistente a cefalosporinas durante 4h de tratamiento usando luz solar simulada, en ausencia y en presencia de los catalizadores Ag-TiO₂-Fe_xO_y, Ag-TiO₂, Fe_xO_y-TiO₂ y el TiO₂ P25 comercial.

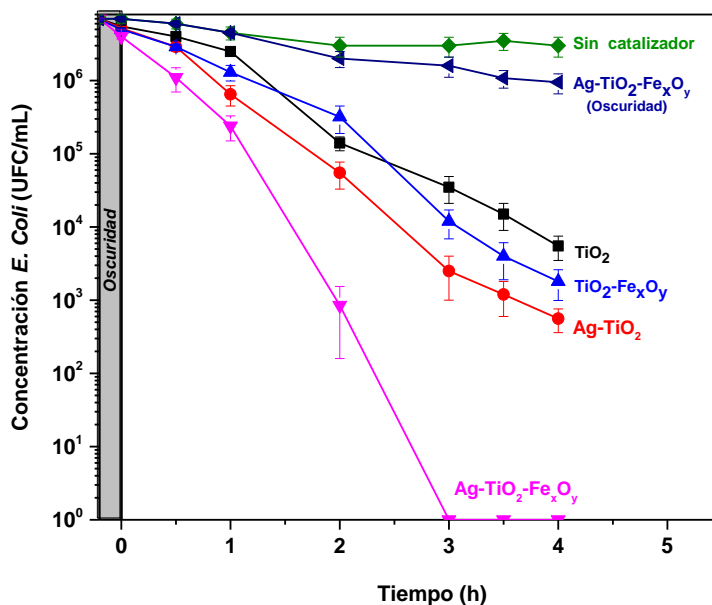


Figura 4.1 Inactivación de *E. Coli* resistente a cefalosporinas, bajo irradiación de luz solar simulada con y sin catalizador. Condiciones experimentales: Intensidad de luz = 90 mW cm⁻². [catalizador]: 100 mg L⁻¹ pH:7.0

De la Figura 4.1 se observa que las bacterias no sufrieron daño significativo cuando la inactivación fue realizada bajo irradiación de luz solar simulada sin catalizador (curva verde). Por otro lado, el control en oscuridad usando el catalizador Ag-TiO₂-Fe_xO_y mostró que se logra disminuir la población bacteriana alrededor de 10⁷ a 10⁶. La inactivación usando el TiO₂ P25 comercial, mostró una reducción de 10⁷ a 10⁵ de la población bacteriana. Con TiO₂-Fe_xO_y no fue significativamente mejorada comparada con el TiO₂ P25. Mientras que, un leve aumento en la inactivación fue observado con el catalizador modificado con plata Ag-TiO₂, con una disminución de la población bacteriana de 10⁷ a 10³. De manera interesante, con el material Ag-TiO₂-Fe_xO_y, se observó desde el inicio del tratamiento una diferencia significativa con respecto a los demás catalizadores utilizados, obteniéndose una reducción en la población bacteriana de 10⁷ a 10⁵ en la primera hora de tratamiento y después de tres horas de irradiación se alcanzó la inactivación completa. Para explicar los resultados, se debe considerar, las características estructurales de los catalizadores y como esto puede cambiar la respuesta semiconductor del material al ser irradiado [91,110]. Es importante tener en cuenta el band gap, el área superficial, y el PZC, este último no explica los resultados mostrados en la figura 4.1 debido a que el TiO₂ P25 es más favorable para la atracción electrostática y sin embargo no fue el que tuvo mejor rendimiento. Si se analiza por el área superficial, el TiO₂-Fe_xO_y tiene mayor área que el Ag-TiO₂, sin embargo este último obtuvo mejor rendimiento, lo cual puede explicarse teniendo en cuenta el efecto oligodinámico de la plata, que le confiere efectos tóxicos al material [99].

En el caso del catalizador de TiO₂ comercial el aumento en la cinética de inactivación con respecto a solo luz solar simulada puede ser explicado debido a la componente ultravioleta de la radiación que induce la promoción de electrones desde la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), formándose huecos con alto poder oxidante ($E^{\circ}= 2.8 \text{ V}$) [49] que al reaccionar con agua o con aniones hidroxilo, dan origen a los radicales hidroxilos [111].

El aumento en la inactivación cuando se usó el TiO₂-Fe_xO_y se debe a que además de la promoción de los electrones generada por el componente UV sobre el TiO₂ y la generación de radical hidroxilo, la heterounión supone un aumento en la absorción en el rango del visible debido al band gap del TiO₂-Fe_xO_y (1.79 eV). Adicionalmente una heterounión aumenta el flujo de electrones y huecos, disminuye el proceso de recombinación y genera otras especies reactivas oxigenadas (ROS) como el radical ion superóxido y el oxígeno singlete [112]. A pesar de los beneficios que representa una heterounión, es importante considerar otro fenómeno simultáneo,

ya que, al modificar el TiO₂ con óxidos de otros metales, se está generando una disminución de los sitios activos del TiO₂ y esto supone una disminución de la cantidad de radicales hidroxilo generados, es por tal motivo que la heterounión de TiO₂ con hierro (TiO₂-Fe_xO_y) no aumenta significativamente la capacidad fotocatalítica del TiO₂ [113].

Para el catalizador de Ag-TiO₂ los mismos efectos benéficos y de competencia descritos arriba están presentes. Sin embargo, este catalizador de Ag-TiO₂ mostró una leve mejora comparado con el catalizador TiO₂-Fe_xO_y. Esto puede ser atribuido a las propiedades oligodinámicas de la plata [99,114,115]. Los óxidos de plata pueden interactuar electrostáticamente con la pared celular bacteriana, formando pequeños hoyos en la pared celular. Generalmente, bajas concentraciones de Ag⁺ pueden provocar la pérdida de protones de la membrana celular, lo que resulta en la destrucción de la estructura celular [116]. Este efecto oligodinámico adicional de la Ag en el catalizador, podría ser el causante de la mejora en la inactivación de bacterias comparado con el TiO₂ P25 y con el TiO₂-Fe_xO_y. De manera similar, en la inactivación observada cuando se evaluó el catalizador Ag-TiO₂-Fe_xO_y en oscuridad, estaría también involucrado dicho efecto oligodinámico. Adicionalmente, cuando la heterounión del trimetalico Ag-TiO₂-Fe_xO_y (catalizador que contiene plata, óxidos de plata y de hierro) es irradiado con luz solar, sus óxidos se activan generando su correspondiente par electrón-hueco. Para cada uno de los óxidos un flujo de electrones desde el potencial más negativo hacia el menos negativo es generado, mientras que, los huecos fluyen desde el potencial más positivo hacia el menos positivo, este fenómeno es conocido como transferencia de carga interfacial [10,82,117]. Varios autores han reportado que en las heterouniones con óxidos de hierro [78] y/o con óxidos de plata [118] se produce un ensanchamiento del circuito de circulación de electrones (e^-) y de huecos (h^+), aumentando los tiempos de vida media de las cargas, lo que implica que, los electrones van a tener más posibilidad de ser captados por el oxígeno para producir ROS como el radical anión superóxido (O₂^{•-}) y va a existir una mayor cantidad de huecos con potenciales relativos de oxidación suficientes para inactivar bacterias, las cuales tienen un potencial de oxidación de 0.7 eV (sobre la membrana), mientras que los valores reportados para el TiO₂ y el Fe_xO_y son 2.6 eV y 2.1 eV respectivamente [10,91]. Una representación de este fenómeno es mostrado en la Figura 4.2 donde se esquematiza el efecto de la luz sobre el catalizador de TiO₂ a la izquierda y el efecto de la luz sobre la heterounión trimetálica Ag-TiO₂-Fe_xO_y a la derecha.

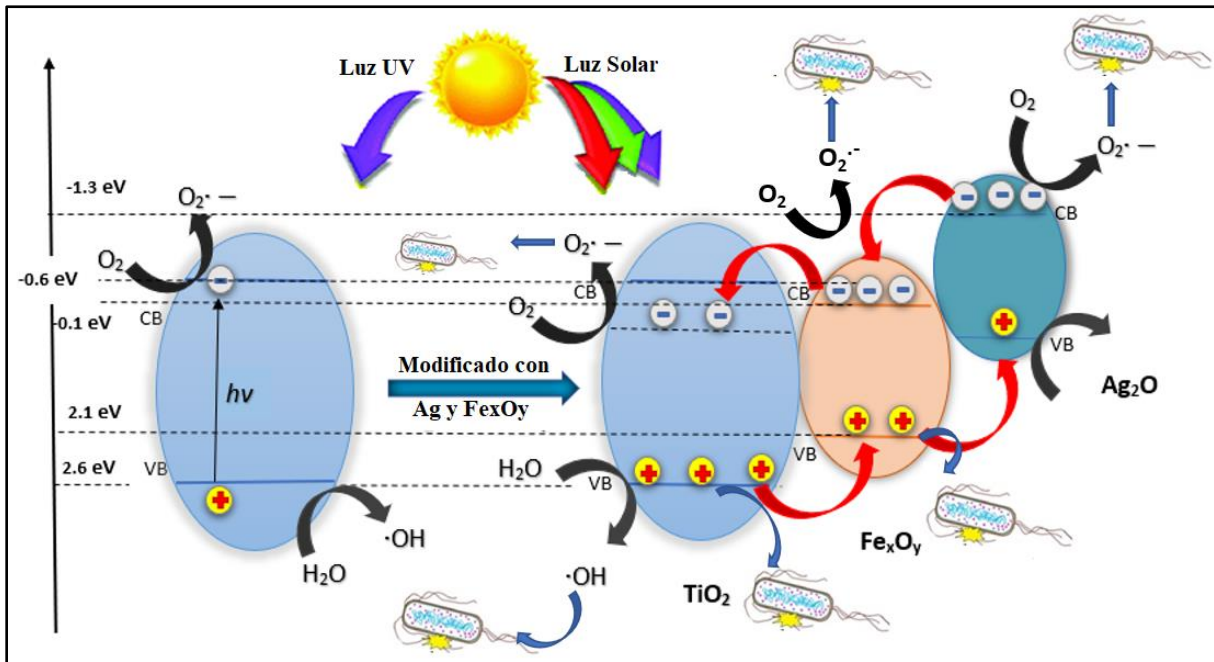


Figura 4.2. Representación gráfica de las rutas de la inactivación de *E. Coli* usando el catalizador Ag-TiO₂-Fe_xO_y bajo luz solar simulada

Se puede decir que para el material Ag-TiO₂-Fe_xO_y, desde el punto de vista termodinámico, se ve favorecida la recirculación de las cargas, por la diferencia en las posiciones relativas de las bandas de valencia y de conducción de cada uno de los óxidos que forman la heterounión. Otro aspecto importante en la inactivación de bacterias que modifica la cinética del proceso, es el acercamiento de la bacteria al catalizador, esta cercanía, está regida por las cargas superficiales de la bacteria y del catalizador al pH de trabajo. Es por eso que un parámetro importante a conocer es el punto de carga cero (PZC) de los catalizadores. En la Tabla 3.1 se mostró este valor para los catalizadores sintetizados. Teniendo en cuenta el pH de trabajo aproximadamente 7.0, la *E. Coli* adquiere una carga negativa a pH 6–7 y la superficie de los catalizadores ligeramente positiva. Así un acercamiento entre la bacteria y la superficie de los catalizadores (atracción electrostática) es muy probable. Considerando los resultados, una interacción electrostática no es suficiente para explicar las diferencias encontradas con los catalizadores. Otro parámetro importante es el área superficial del catalizador. En la Tabla 3.1, también se encuentran estos valores. El Ag-TiO₂-Fe_xO_y (217.52 m²/g) es el catalizador con mayor área superficial y esto implica una mayor adsorción de la bacteria sobre los sitios activos.

4.2 Degradación de antibióticos usando luz solar

En la sección anterior se mostró que el Ag-TiO₂-Fe_xO_y aumentó la inactivación de bacterias comparado con el TiO₂ P25, en esta sección se evaluará este catalizador en la degradación del antibiótico cefalexina (CFX) y seguidamente con el propósito de evaluar el efecto de la estructura del fármaco, se mostrará la degradación de los antibióticos ciprofloxacino (CIP), amoxicilina (AMX) y azitromicina (AZN). En la Figura 4.3 se muestran los resultados encontrados para la degradación de CFX, utilizando irradiación solar simulada.

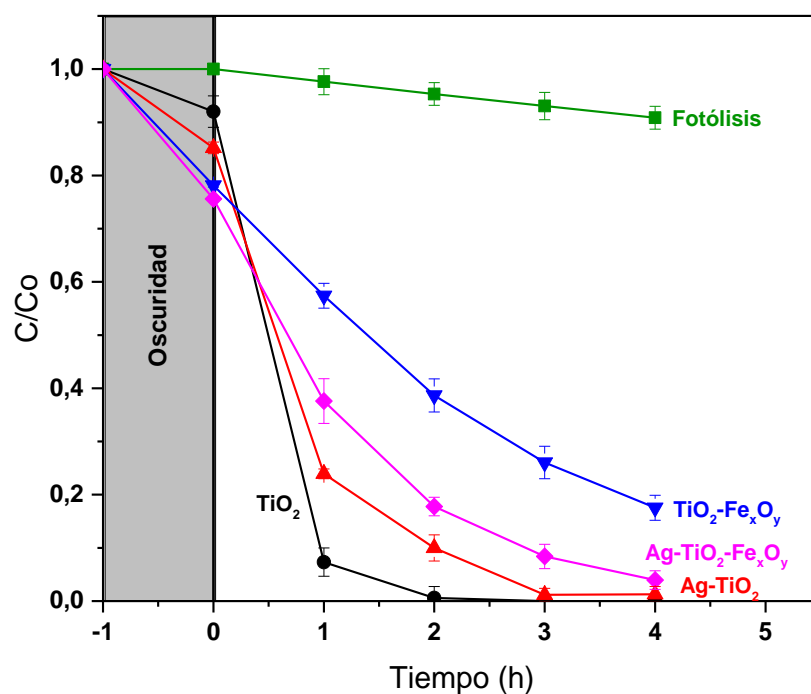


Figura 4.3 Remoción de cefalexina. Fuente de irradiación luz solar simulada (90 mW/cm²), con y sin fotocatalizador, $[Catalizador]_0=100\text{mg/L}$, $[CFX]_0=60\mu\text{M}$, $\text{pH}=6,5$ $T=4\text{h}$

El control de adsorción (en oscuridad) durante 1h, fue realizado con todos los catalizadores. Los resultados muestran que los materiales sintetizados adsorben entre un 19 y un 30% del contaminante, mientras que el TiO₂-P25 adsorbe un 10% aproximadamente, esto puede ser

explicado, considerando el aumento del área superficial de los materiales sintetizados, el cual tiene el siguiente orden: Ag-TiO₂-Fe_xO_y>TiO₂-Fe_xO_y>Ag-TiO₂>TiO₂ (Ver Tabla 3.1).

Cuando la solución de CFX se irradió sin catalizador (fotólisis directa), se observó una transformación aproximada de 10% después de 4h de tratamiento como se muestra en la Figura 4.3 de manera contraria a lo observado con las bacterias, con el TiO₂ P25, se obtuvo una degradación del antibiótico más rápida (~100% en 2h), comparado con el material sintetizado Ag-TiO₂-Fe_xO_y (80 % en 2h). En el mismo tiempo de tratamiento el Ag-TiO₂, transformó alrededor de 90% del antibiótico y el catalizador TiO₂-Fe_xO_y un 60%. De manera similar, ninguno de ellos fue mejor que el TiO₂ P25.

Para explicar estos resultados, en la Figura 4.4 se esquematiza que ocurre con el TiO₂ P25 y la heterounión TiO₂-Ag-Fe_xO_y teniendo en cuenta los band gap y las energías relativas de los óxidos que forman dicho catalizador. Al irradiar con luz solar, sobre el catalizador de TiO₂ P25 sin modificar se producen huecos (h^+), radicales hidroxilos ($HO\bullet$) y anión radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), especies que reaccionan con la CFX, generando la degradación de este antibiótico, tal como muestran los resultados de la Figura 4.3.

En el caso del TiO₂-Ag-Fe_xO_y, la heterounión con óxidos de plata y hierro sobre el material disminuyen la proporción de sitios activos de TiO₂, ocasionando una disminución en la producción de radicales hidroxilos. Basados en la literatura y en lo anteriormente descrito, el flujo de electrones favorece la producción de huecos y el anión radical superóxido [78,91]. Sin embargo, la reactividad de esta última especie frente a compuestos orgánicos comparada con el radical hidroxilo es mucho menor. Otro aspecto a tener en cuenta es que la suspensión de TiO₂-Ag-Fe_xO_y, es más oscura y esto puede limitar la penetración de la luz, generando una disminución en la producción de especies reactivas [109].

Con los resultados encontrados es posible indicar que la heterounión de trióxidos es menos eficiente bajo luz solar en la degradación de sustancias orgánicas, comparado con el TiO₂ P25.

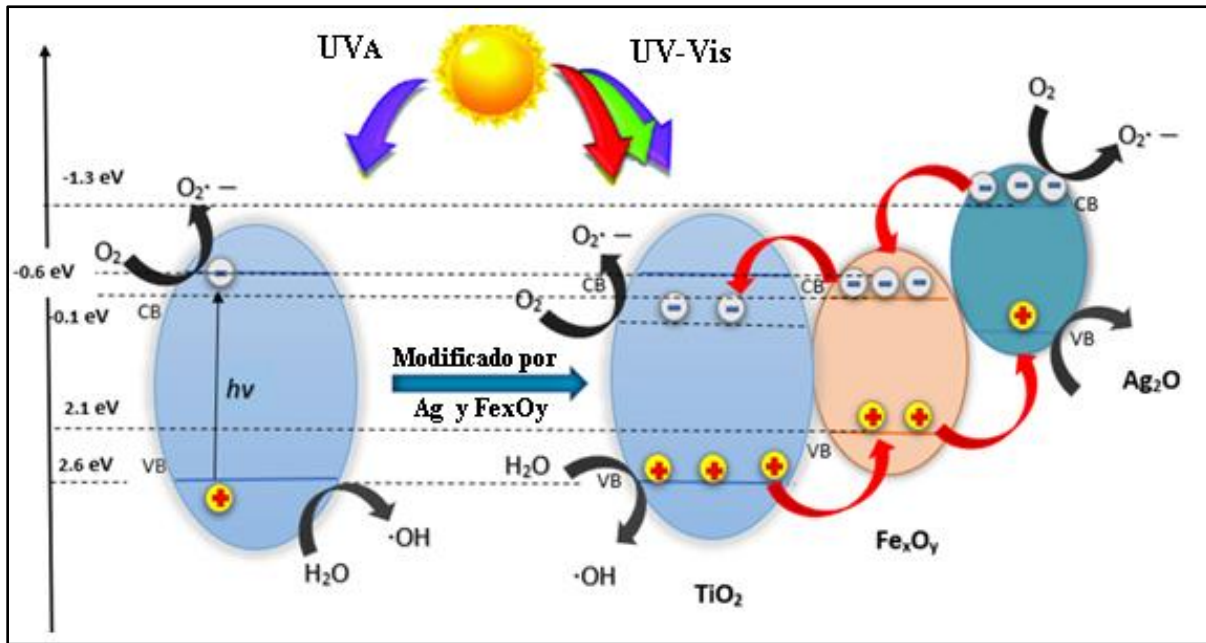


Figura 4.4 Esquema de la heterounión formada en TiO₂-Ag-Fe_xO_y y su reactividad cuando es irradiada con luz solar simulada.

Como fue mencionado, aunque la heterounión es favorecida cinéticamente, porque la absorción es mayor, al sustituir una parte del TiO₂ con los otros óxidos, se pierden sitios activos que generan radicales hidroxilos y está perdida no alcanza a ser compensada por la mejora en la absorción de luz en el visible, el aumento del flujo de electrones y la generación adicional de anión radical superóxido. Es ahí donde se encuentra la diferencia significativa, ya que el radical hidroxilo es mucho más oxidante que el superóxido y este último no reacciona o reacciona muy poco con el antibiótico.

Para estudiar si este comportamiento es similar con otras sustancias orgánicas, se evaluó la degradación con tres antibióticos más, ciprofloxacino (CIP), amoxicilina (AMX) y azitromicina (AZN) bajo las mismas condiciones de trabajo. La Figura 4.5 muestra los tres componentes principales en el proceso de eliminación de un contaminante usando fotocatalisis heterogénea; la adsorción (en oscuridad), la fotólisis directa y la fotocatalisis.

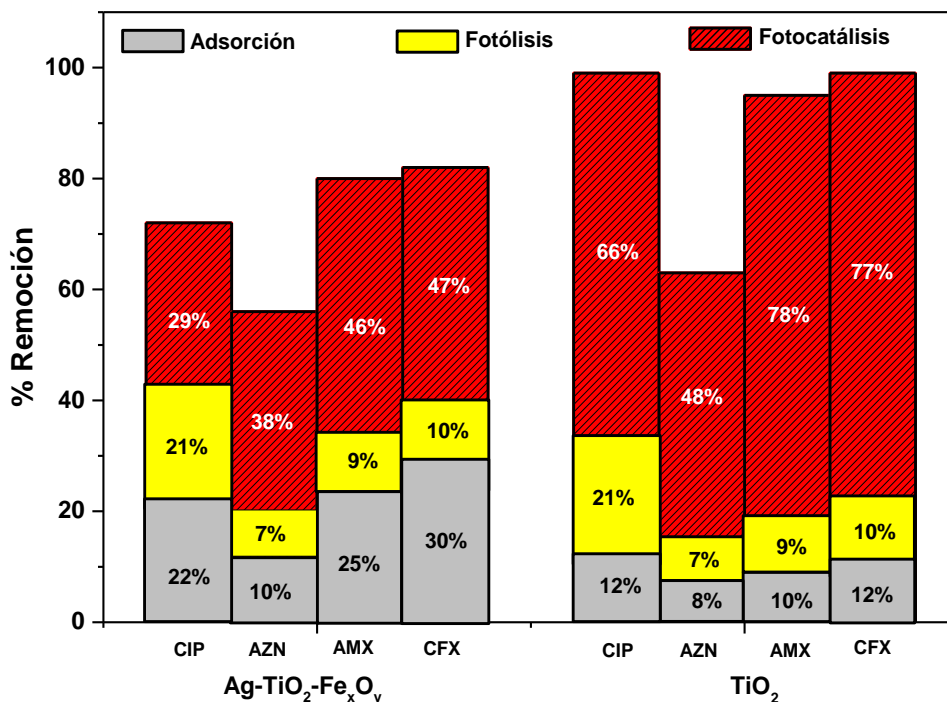


Figura 4.5 Remoción de los antibióticos, fuente de irradiación luz solar simulada (90 mW/cm²), con y sin fotocatalizador, [Catalizador]₀=100mg/L, [antibiótico]₀=60μM, pH=6,5 T=2h

La adsorción fue realizada en oscuridad durante 2 h, para todos los antibióticos. Con el TiO₂ P25 se obtuvieron remociones entre 8-12% mientras que con el Ag-TiO₂-Fe_xO_y se observaron remociones entre 10- 25%. Esta mayor adsorción sobre el material sintetizado puede ser explicada considerando el área superficial de ambos materiales, tal como se muestra en la Tabla 3.1, donde el Ag-TiO₂-Fe_xO_y muestra una área superficial de 217.52 m²g⁻¹, comparado con el área superficial del TiO₂ P25 de 55.93 m²g⁻¹.

Por otro lado, la fotólisis directa (sin catalizador) de todos los fármacos fue evaluada usando luz solar simulada durante 2 horas. Para la CIP se obtuvo una degradación de 21%, para los demás antibióticos los porcentajes de degradación fueron menores o iguales al 10%. Estos resultados mostraron que la CIP tiene un importante porcentaje de degradación bajo luz solar simulada (fotólisis directa). Otros autores también han mostrado que este antibiótico presenta fotólisis directa [119] e incluso se ha encontrado la formación de ROS a partir de la irradiación de este antibiótico

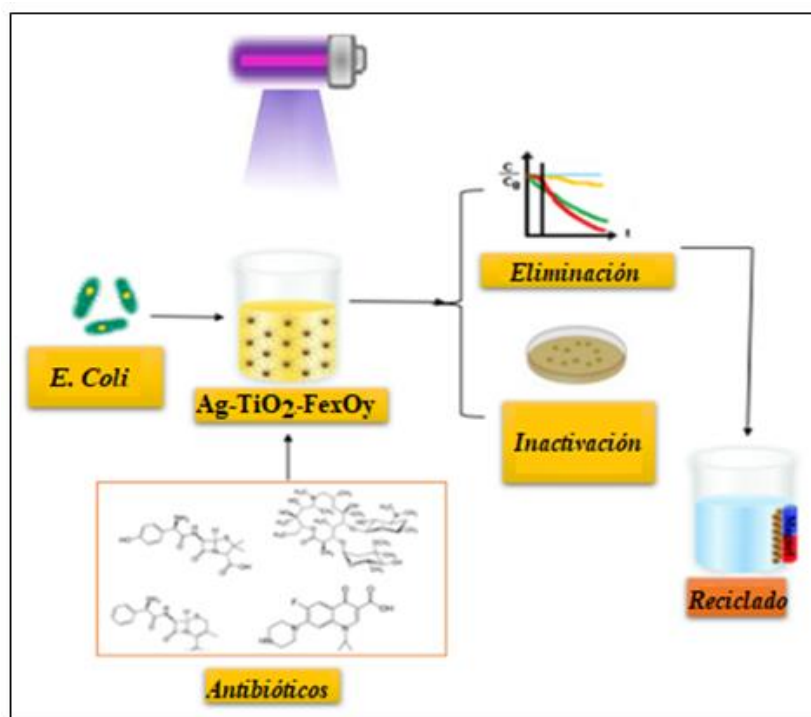
[120], tal como se muestra en las siguientes ecuaciones donde la fotoexcitación del CIP genera un estado triplete excitado ³CIP* (reacciones 4.1 y 4.2). Este estado puede producir fotoproductos (reacción 4.3), o reaccionar con el oxígeno molecular, mediante un proceso de transferencia de energía que conduce a la formación de oxígeno singlete (reacción 4.4), o participar en un proceso de transferencia de electrones para formar el anión superóxido y el CIP radical catiónico (reacción 4.5).



Finalmente, para todos los antibióticos, la componente de fotocatalisis fue mayor con el catalizador TiO₂ P25, comparado con el catalizador sintetizado Ag-TiO₂-Fe_xO_y. Para los antibióticos AMX y CFX, la degradación usando TiO₂ estuvo por encima de 70%, mientras que en el catalizador sintetizado fue alrededor del 47%. Para la AZN la fotocatalisis fue del 48 y 38% para el TiO₂ y el material Ag-TiO₂-Fe_xO_y respectivamente, este bajo rendimiento en ambos fotocatalizadores, puede explicarse desde dos puntos de vista, lo primero es que este macrólido posee una estructura más grande y compleja haciéndola más resistente a la foto-oxidación [121,122], lo segundo, la adsorción de la AZN en el fotocatalizador Ag-TiO₂-Fe_xO_y, fue menor, comparado con la adsorción de los antibióticos CIP, AMX y CFX.

Como conclusión de este capítulo, se puede decir que el catalizador Ag-TiO₂-Fe_xO_y funciona muy bien para la inactivación de bacterias, pero no es favorable en la degradación de compuestos orgánicos.

CAPÍTULO 5. DEGRADACIÓN DE ANTIBIÓTICOS E INACTIVACIÓN DE BACTERIAS RESISTENTES CON LUZ UV_A ($\lambda > 365 \text{ nm}$)



En el capítulo anterior, se mostró que el fotocatalizador Ag-TiO₂-Fe_xO_y dio mejor resultados en la inactivación de bacterias y que el TiO₂ fue más eficiente en la eliminación de antibióticos usando luz solar. En este capítulo se mostrarán los resultados encontrados al evaluar los mismos procesos, pero utilizando lámparas UV_A ($\lambda > 365 \text{ nm}$), con el propósito de evaluar el efecto de la longitud de onda.

Para ello, se procedió a realizar la inactivación de *E. coli* resistente a las cefalosporinas, utilizando 5 lámparas de UV_A (365nm) de 15 W cada una, utilizando el catalizador sintetizado (Ag-TiO₂-Fe_xO_y) y como controles los precursores; Ag-TiO₂, Fe_xO_y-TiO₂ y el TiO₂ P25 comercial. La Figura 5.1 muestra los perfiles de inactivación en 4 horas.

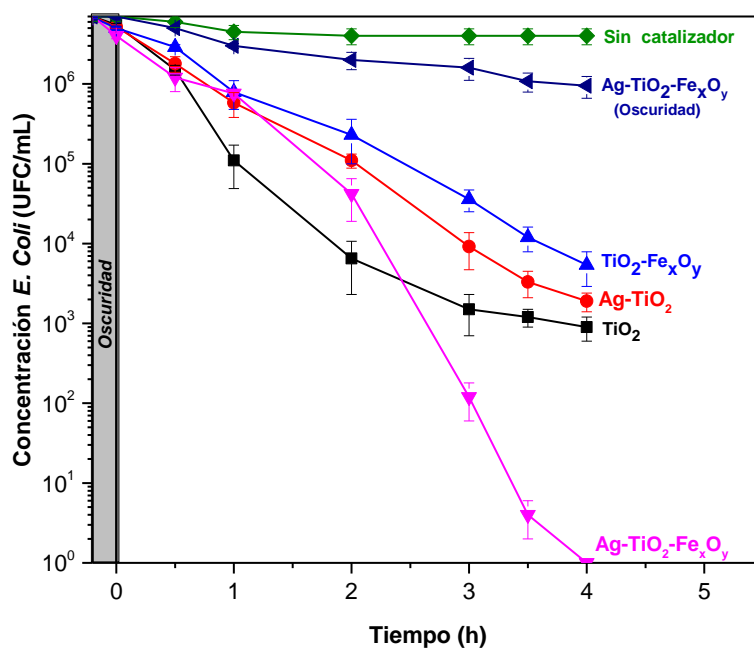


Figura 5.1 Inactivación de *E. Coli* resistente a cefalosporinas, bajo irradiación de luz UV_A con y sin catalizador. Condiciones experimentales: potencia: 75W, [catalizador]: 100 mg L⁻¹ pH:7.0

Como se observa, las bacterias no sufrieron daño significativo cuando la inactivación fue realizada usando solo luz (sin catalizador). Por otro lado, el control en la oscuridad usando el catalizador sintetizado (Ag-TiO₂-Fe_xO_y) mostró disminuir la población bacteriana alrededor de un 10%. La inactivación usando TiO₂ P25 comercial, eliminó 3 log de la población bacteriana en 4 horas. Con los precursores Ag-TiO₂ y TiO₂-Fe_xO_y se obtuvieron inactivaciones de 2.5 log y 2 log

respectivamente. Estos resultados comparados con los realizados con luz solar mostraron diferencias poco significativas. Se observaron las mismas tendencias, pero una cinética menor (mayor tiempo de tratamiento).

Finalmente, con el catalizador sintetizado Ag-TiO₂-Fe_xO_y al inicio del proceso se observa una lenta inactivación y a medida que pasa el tiempo la inactivación se hace cada vez más eficiente, obteniéndose una inactivación completa después de 4 horas de irradiación. Estos resultados muestran que, aunque se cambió la fuente de luz, la tendencia observada con luz solar simulada se mantiene; el material Fe_xO_y-TiO₂-Ag, es más eficiente en la inactivación de bacterias comparado con el catalizador comercial TiO₂ P25 y sus precursores.

De manera similar, también se evaluó el efecto de la luz con los diferentes antibióticos, los resultados se presentan en la Figura 5.2

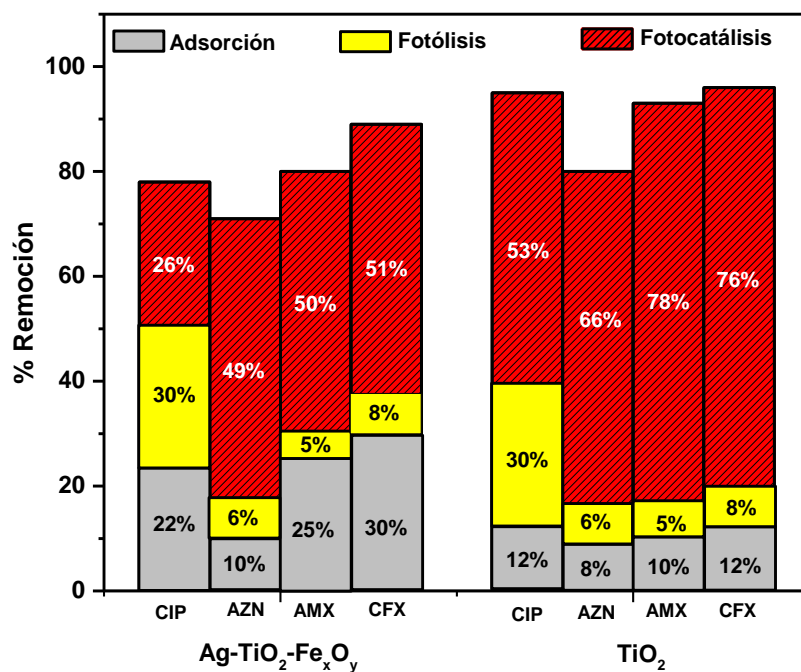
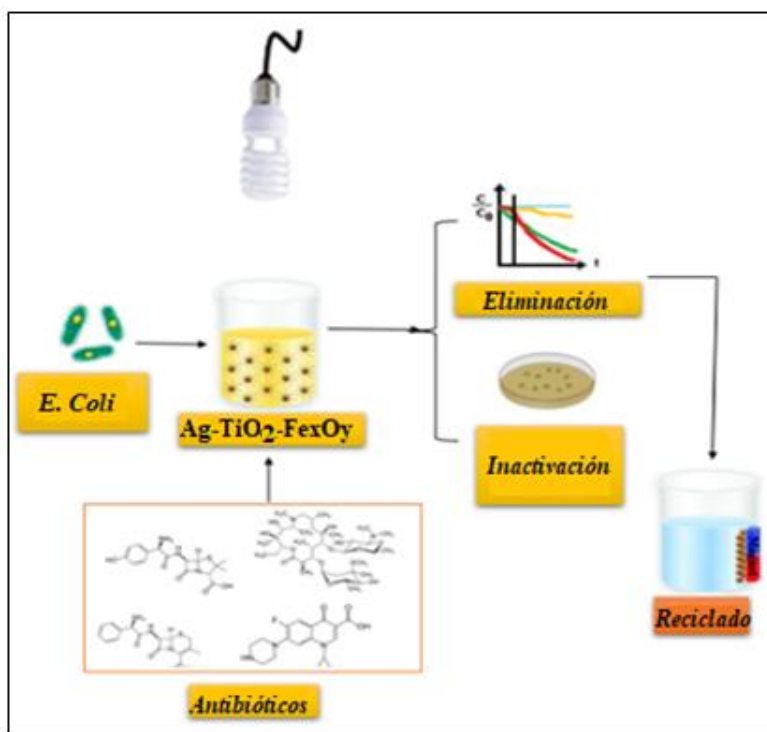


Figura 5.2 Eliminación de antibióticos, fuente de irradiación luz UV_A (75W), [Catalizador]₀=100mg/L, [antibiótico]₀=60μM, pH=6,5 T=4h

Como se observa, la tendencia es igual a la obtenida cuando fue irradiado con luz solar simulada. Sin embargo, los rendimientos obtenidos en la degradación de antibióticos para ambos catalizadores disminuyeron, esto se debe posiblemente a que la potencia de las lámparas (75 W) comparadas con la potencia del simulador solar (250 W) es mucho menor. Esto implica una menor producción de ROS usando luz UV_A.

Como conclusión para este capítulo, se observan las mismas tendencias obtenidas con luz solar simulada, sin embargo, al ser una radiación con menor potencia se requiere más tiempo para alcanzar los mismos porcentajes obtenidos con luz solar simulada.

CAPÍTULO 6. DEGRADACIÓN DE ANTIBIÓTICOS E INACTIVACIÓN DE BACTERIAS RESISTENTES CON LUZ BLANCA ($\lambda > 420 \text{ nm}$)



En los capítulos anteriores, se mostró que bajo luz UV_A y luz solar simulada, el fotocatalizador Ag-TiO₂-Fe_xO_y dio mejor resultados en la inactivación de bacterias y el TiO₂ comercial fue más eficiente en la eliminación de antibióticos, en este capítulo se evaluará el proceso utilizando lámparas de luz blanca ($\lambda > 420 \text{ nm}$) para verificar que la formación de la heterounión que mostró disminuir el band gap, puede ser activado bajo radiación en el rango visible.

6.1 Inactivación de *E. Coli* resistente a las cefalosporinas mediante fotocátalisis con luz blanca ($\lambda > 420 \text{ nm}$)

Con el fin de evaluar la actividad de los catalizadores sintetizados en la inactivación de bacterias se procedió a tratar *E.coli* resistente a las cefalosporinas, usando luz blanca ($\lambda > 420 \text{ nm}$). La Figura 6.1 presenta la evolución de la bacteria durante 7 h de tratamiento utilizando los catalizadores Ag-TiO₂-Fe_xO_y Ag-TiO₂, Fe_xO_y-TiO₂ y el TiO₂ P25 comercial, utilizando 5 lámparas de luz blanca ($\lambda > 420 \text{ nm}$) de 15W cada una.

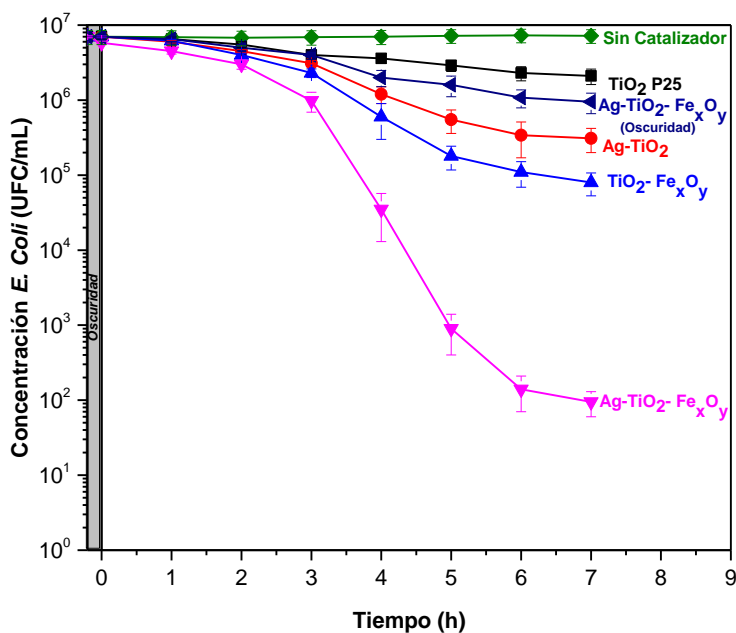


Figura 6.1 Inactivación de *E. Coli* resistente a cefalosporinas, bajo irradiación de luz visible ($\lambda > 420 \text{ nm}$) con y sin catalizador. Condiciones experimentales: potencia: 75W , [catalizador]: 100 mg L⁻¹ pH:7.0

Como se observa, las bacterias no sufrieron daño significativo cuando la inactivación fue realizada usando solo luz (sin catalizador), cuando se utilizó el TiO₂, la inactivación fue menor a 10¹. Este resultado es coherente con el hecho que el TiO₂ comercial no es activo bajo luz visible.

En el caso de los fotocatalizadores Ag-TiO₂ y de TiO₂-Fe_xO_y se observa una reducción de 10^{1.5} y 10² respectivamente, mostrando con ello que al agregar los óxidos de plata y hierro, se aumenta la adsorción de luz menos energética y los catalizadores se vuelven activos en el visible. Cuando se utilizó la heterounión Ag-TiO₂-Fe_xO_y, se observa una reducción de 10⁵, después de 7h de tratamiento, mostrando reducciones por encima del 40%, comparado a las inactivaciones cuando se utilizan estos óxidos por separado. Por otra parte si se compara con el TiO₂ comercial, el rendimiento es por encima del 90%. Estos resultados demuestran que estas heterouniones son activas bajo radiaciones con $\lambda > 420 \text{ nm}$. Promoviendo la generación de especies reactivas de oxígeno capaces de generar daño a las bacterias.

6.2 Degradación de antibióticos con luz blanca ($\lambda > 420 \text{ nm}$)

De la sección anterior se mostró que el Ag-TiO₂-Fe_xO_y aumentó la inactivación de bacterias comparado con el TiO₂ P25, en esta sección siguiendo con la misma estrategia utilizada, se evaluará este catalizador en la degradación de 4 antibióticos, utilizando luz blanca ($\lambda > 420 \text{ nm}$), para observar el efecto de este tipo de luz en la eliminación de los antibióticos y evaluar el efecto de la estructura del fármaco. En la Figura 6.2 se muestran los resultados encontrados en la degradación de los 4 antibióticos después de 12 h de tratamiento.

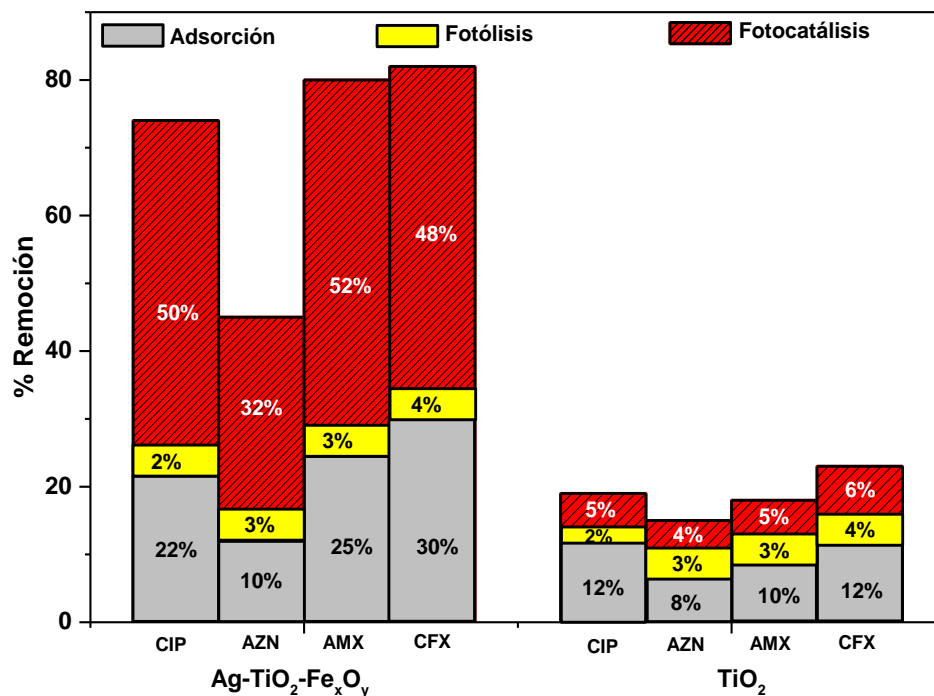


Figura 6.2 Remoción de antibióticos, fuente de irradiación luz visible $\lambda_{\max} > 420\text{nm}$ (75W), [Catalizador]₀=100mg/L, [antibiótico]₀=60 μM , pH=6,5 T=12h

La adsorción en oscuridad durante 12 h mostró, que con TiO₂ P25 se obtuvieron remociones entre 8-12% mientras que con el Ag-TiO₂-Fe_xO_y se observaron remociones entre 10-30%. Esta mayor adsorción sobre el material sintetizado se debe al aumento del área superficial, tal como se observó en los capítulos anteriores. Por otro lado, durante la fotólisis directa (sin catalizador) de todos los fármacos se obtuvieron degradaciones por debajo del 5%. Los rendimientos de degradación de los antibióticos comparando los catalizadores Ag-TiO₂-Fe_xO_y y el TiO₂ comercial, bajo luz visible, muestran una diferencia importante. Con Fe_xO_y-TiO₂-Ag después de 12 h de irradiación se logra una eliminación de antibióticos superior al 40%, mientras que con TiO₂, se observaron disminuciones inferiores al 10%. Como es sabido, el TiO₂ no es activo bajo luz visible, sin embargo, este pequeño porcentaje de eliminación se debe a que las lámparas de luz blanca tienen una pequeña emisión en el rango del UV como puede verse en la Figura 6.3 en el espectro de emisión de la lámpara.

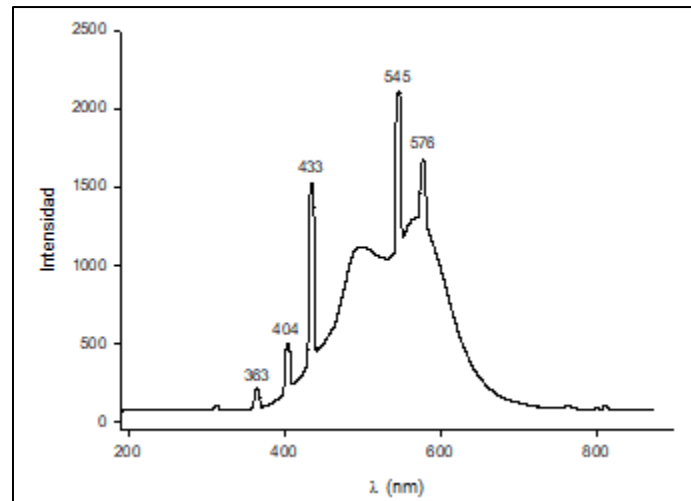


Figura 6.3 espectro de emisión de la lámpara Sylvania Blacklight 368

Para explicar la actividad del catalizador sintetizado bajo irradiación de luz blanca ($\lambda > 420 \text{ nm}$), se debe tener en cuenta que en esta heterounión Ag-TiO₂-Fe_xO_y se genera la modificación de los niveles de energía, causando una disminución del band gap (1.86 eV), permitiendo la absorción de luz de menor energía y posiblemente capaz de generar otras especies, tal vez menos oxidantes que el radical hidroxilo, pero que también pueden causar efecto sobre la estructura de los antibióticos. Adicional a la modificación de los niveles energéticos, se ha reportado que las heterouniones entre óxidos metálicos, favorecen la transferencia de carga interfacial, generan un flujo de electrones que aumenta la eficiencia del fotocatalizador, disminuyendo la recombinación del par electrón-hueco y aumentando la producción de otros ROS [10,67,107,123].

Para poder explicar los resultados encontrados en este capítulo, y considerando los catalizadores sintetizados como heterouniones binarias y terciarias, se abordará la discusión teniendo en cuenta parámetros termodinámicos que son los que permiten la generación de ROS, y cinéticos que son los que tienen que ver con la capacidad del material para acercarse y adsorber el “blanco” (bacterias y/o antibióticos) sobre la superficie, así la cinética depende principalmente del área superficial, del punto isoeléctrico de la superficie [53] y de las características estructurales del “blanco” [54]. Con el propósito de explicar el mecanismo para la inactivación de bacterias y eliminación de antibióticos suponiendo la heterounión de los tres óxidos, bajo irradiación de luz blanca ($\lambda_{max} > 420 \text{ nm}$) se hace referencia al esquema de la Figura 6.4.

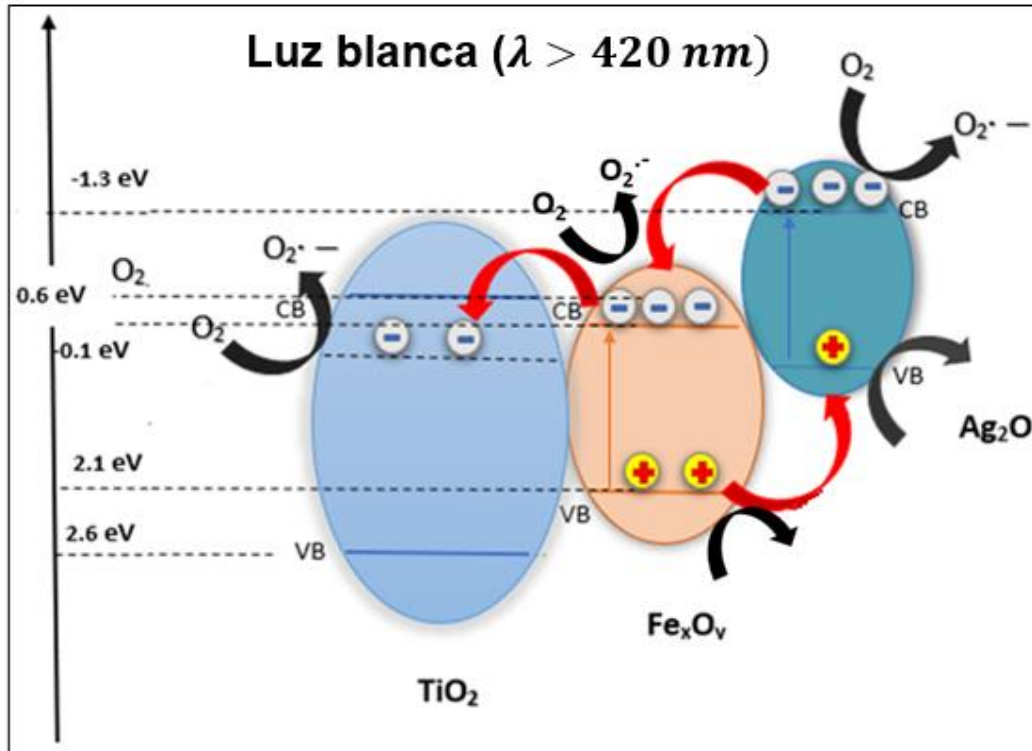
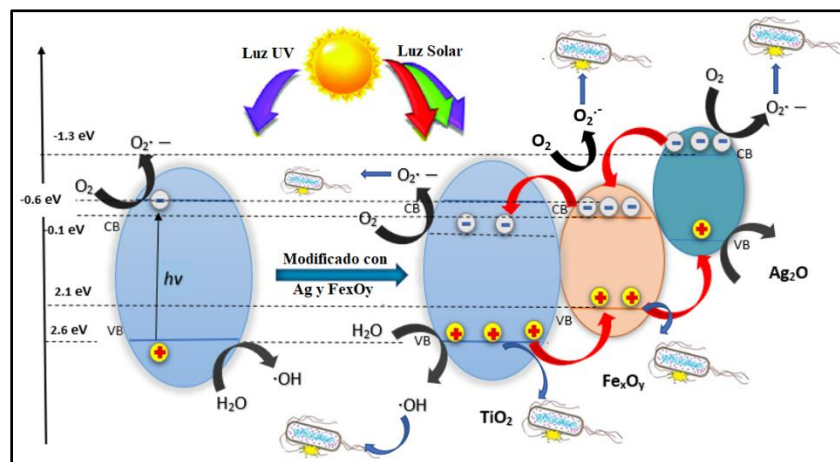


Figura 6.4 Explicación de la generación de ROS, bajo irradiación de luz blanca ($\lambda_{\text{max}} > 420 \text{ nm}$)

Al irradiar con luz blanca ($\lambda > 420 \text{ nm}$) el TiO₂ P25 no se activa, es decir, esta energía no es suficiente para excitar un electrón a un nivel de mayor energía y por lo tanto no hay formación de huecos y electrones (óvalo azul del esquema) y tampoco de especies reactivas. En el caso del Ag-TiO₂-Fe_xO_y, al tener óxidos de hierro (Fe_xO_y) y óxidos de plata (Ag₂O), cuyo band gap es menor, estos se activan generando la formación de huecos y de electrones, los primeros pasan de un nivel de más energía (óvalo naranjado) a menos energía (óvalo verde), al igual ocurre con los electrones, que caen en cascada desde la banda de conducción de los óxidos de plata a la banda de conducción de los óxidos de hierro y de estos últimos al óxido de titanio, aumentando el flujo de electrones y el tiempo de vida de esta especie que posiblemente está generando ROS responsables de la eliminación de antibióticos e inactivación de bacterias resistentes. La generación de las especies reactivas generadas al irradiar cada catalizador serán mostrados en el capítulo siguiente.

CAPÍTULO 7. RUTAS DE DEGRADACIÓN



Como se discutió en las secciones anteriores, varias son las razones para las diferencias en inactivación de los catalizadores, los cambios estructurales generan cambios en la formación y cantidad de especies reactivas. Es así como en este capítulo se determinó las especies que se forman, cuando se irradian los fotocatalizadores TiO₂ P25 y el Ag-TiO₂-Fe_xO_y con luz solar simulada.

7.1 Rutas de degradación de los antibióticos

Para comprender el rol de las especies radicalarias fotogeneradas y el mecanismo de reacción involucrado para la oxidación fotocatalítica de los antibióticos, se realizaron los mismos experimentos con los catalizadores TiO₂ y Ag-TiO₂-Fe_xO_y pero en presencia de diferentes sustancias capturadoras o “scavengers”. El isopropanol fue usado para capturar radicales hidroxilos ($HO\bullet$), la benzoquinona para el anión radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), el yoduro de potasio para huecos (h^+) y radicales hidroxilos adsorbidos sobre la superficie del catalizador y alcohol fulfurílico para el oxígeno singlete (1O_2)

En la Figura 7.1 se muestra la degradación de los 4 antibióticos, usando TiO₂ P25, en presencia y ausencia de los diferentes “scavengers” bajo luz UV-Vis. En presencia de isopropanol se observa una mayor inhibición en la remoción para todos los antibióticos, así, el radical hidroxilo es quien participa más en la remoción cuando este catalizador es usado, también se observa que la participación de oxígeno singlete en la remoción de los contaminantes es mínima, debido a que cuando se agrega el scavenger para esta sustancia, no se observan cambios significativos en el porcentaje de remoción. En contraste, los huecos y el anión radical superóxido si mostraron participar en la remoción de los antibióticos.

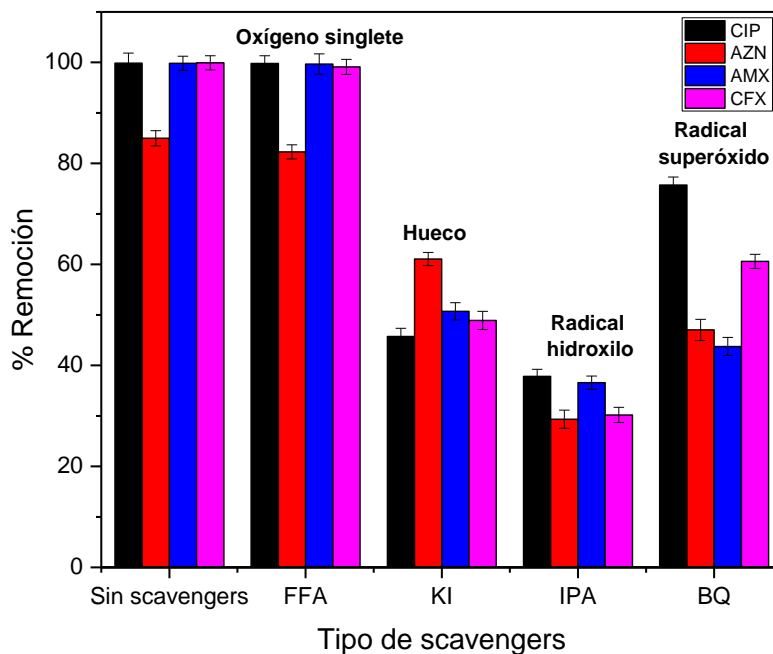


Figura 7.1 Efecto de scavengers en la degradación de la CIP, AZN, AMX y CFX bajo luz solar simulada (290-800 nm) por 4 horas, [TiO₂-P25]₀ =100mg/L, volumen de solución=100 mL, [antibiótico]₀=60μM, [Scavenger]₀=100 veces concentración antibiótico

Después de evaluar el catalizador TiO₂- P25 se procedió a evaluar al material sintetizado Ag-TiO₂-Fe_xO_y, bajo las mismas condiciones de operación, y los resultados se muestran en la Figura 7.2. Allí se observan dos diferencias importantes comparadas con el catalizador comercial. Lo primero es que se ve un aumento en la participación de los huecos y/o radicales hidroxilos adsorbidos sobre el material, seguido del radical hidroxilo y el anión radical superóxido. Lo segundo es que hay un aumento en la participación del radical superóxido comparado con el TiO₂ P25, pasando de una participación de 40 a 60% en la remoción de la azitromicina y la amoxicilina, mientras que en la remoción de la ciprofloxacina y la cefalexina también se observa un aumento del 10%. Esto puede ser explicado teniendo en cuenta la transferencia de carga interfacial de la heterounión, que favorece el flujo de electrones y la generación del anión radical superóxido.

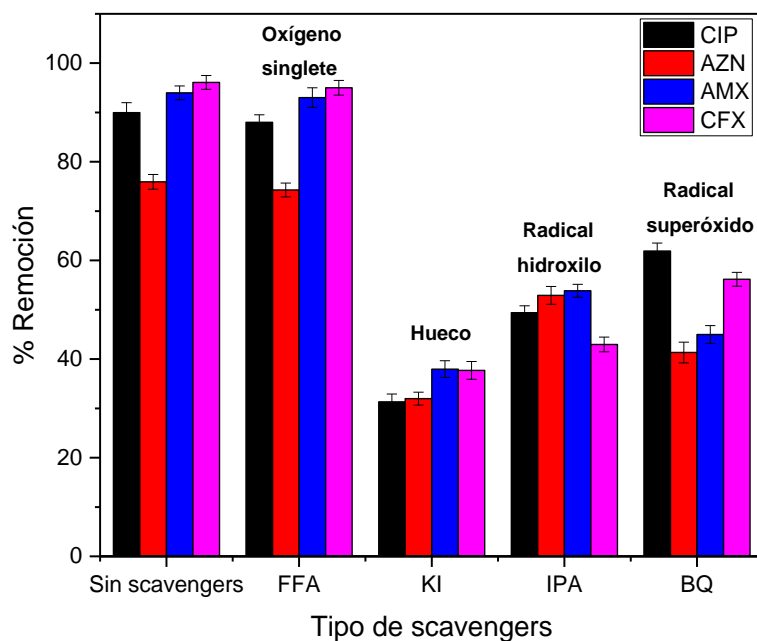


Figura 7.2 Efecto de scavengers en la degradación de la CIP, AZN, AMX y CFX bajo luz solar simulada (290-800 nm) por 4 horas, $[Ag-TiO_2-Fe_xO_y]_0 = 100 \text{ mg/L}$, Volumen de solución = 100 mL, $[antibiótico]_0 = 60 \mu\text{M}$, $[Scavenger]_0 = 100$ veces concentración antibiótico

Finalmente, se determinó las especies que participan en la degradación de antibióticos bajo la irradiación de luz blanca usando la misma metodología aplicada anteriormente. Los resultados para Ag-TiO₂-Fe_xO_y se muestran en la Figura 7.3. Allí se observa que el radical hidroxilo y el oxígeno singlete no participan significativamente en la degradación de los antibióticos, en el caso de radical hidroxilo es lógico, considerando que la energía con la que se está irradiando no es suficiente para generar el par electrón-hueco en el TiO₂. Por el contrario, con esta radiación ($\lambda > 400 \text{ nm}$) se están activando los óxidos de hierro y de plata, generando otras especies reactivas como el anión radical superóxido y los huecos.

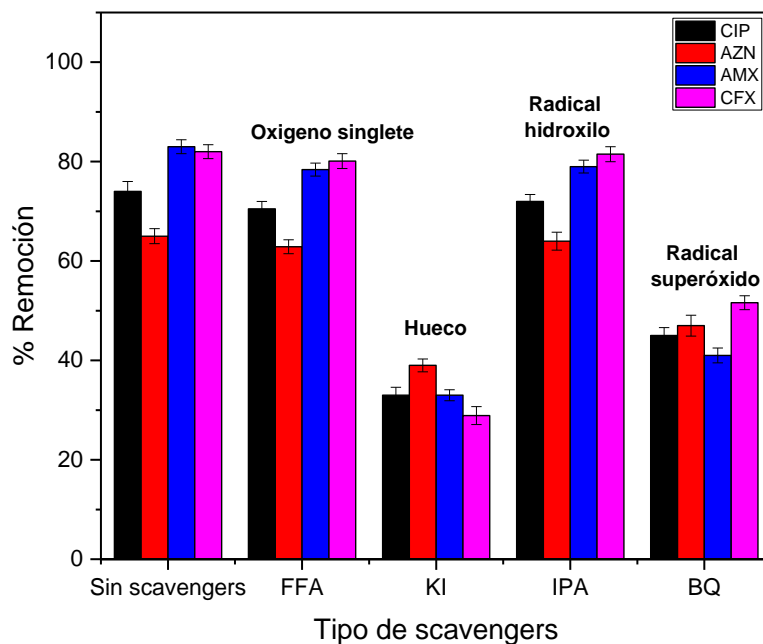


Figura 7.3 Efecto de scavengers en la degradación de la CIP, AZN, AMX y CFX bajo luz Blanca ($\lambda > 420$ nm) por 12 horas, $[\text{Ag-TiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}_y]_0 = 100\text{mg/L}$, Volumen de solución=100 mL, $[\text{antibiótico}]_0 = 60\mu\text{M}$, $[\text{Scavenger}]_0 = 100$ veces concentración antibiótico

Así de la figura 7.3 se puede concluir una formación y participación de los huecos y del anión radical superóxido en la eliminación de los antibióticos y la inactivación de bacterias, por lo tanto, es posible indicar que bajo radiación con luz blanca (visible) estas especies son las generadas. Estos ROS son menos oxidantes que el radical hidroxilo, por lo que las cinéticas son más lentas, tal como se evidencio en el capítulo 6.

CAPITULO 8. EXTENSIÓN DEL TRATAMIENTO

En los anteriores capítulos se realizaron las evaluaciones de los fotocatalizadores en la inactivación de bacterias y eliminación de antibióticos bajo tres tipos de luz y se determinaron las

posibles rutas de degradación, en este capítulo se evaluará el efecto de las matrices con el propósito de acercar la metodología a una aplicación a mayor escala.

8.1 Evaluación de parámetros

8.1.1 Efecto de la cantidad del catalizador

El efecto de la cantidad de catalizador es un parámetro muy importante, porque permite conocer las cantidades más adecuadas.

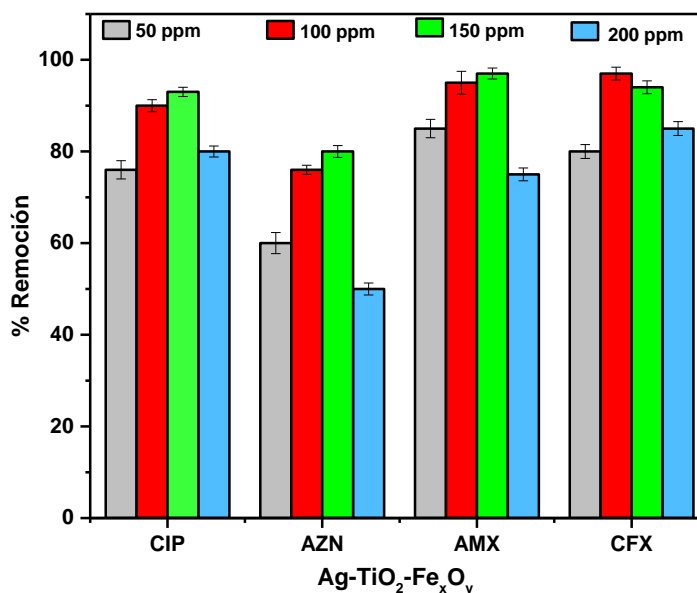


Figura 8.1 Efecto de la concentración del catalizador Ag-TiO₂-Fe_xO_y en la remoción de la CIP, AZN, AMX y CFX bajo luz solar simulada (290-800 nm), Volumen de solución=100 mL, [antibiótico]₀=60 μM, pH=6.5

En la Figura. 8.1 se muestra el efecto de la cantidad de catalizador Ag-TiO₂-Fe_xO_y sobre la remoción de los antibióticos. Los resultados obtenidos revelaron que el rendimiento en la degradación fotocatalítica mejora con el aumento de la cantidad de Ag-TiO₂-Fe_xO_y y alcanza un porcentaje de remoción máxima, con una dosis de 150 ppm para CIP, AZN, AMX y de 100 ppm para CFX. Sin embargo, las diferencias encontradas en porcentaje de degradación para una dosis de catalizador de 100 y 150 ppm no son estadísticamente significativas. El aumento del porcentaje de degradación con el aumento del catalizador se explica principalmente por el incremento de sitios

activos, pero, con cantidades superiores a 150 ppm (100 ppm para CFX) la disminución en el porcentaje de degradación se debe a la aglomeración (partícula-interacción) de partículas, que ocasiona la dispersión de luz y efectos de apantallamiento debido al color en los catalizadores [124,125]

8.1.2 Efecto del pH inicial.

En las reacciones fotocatalítica, el pH inicial de la solución es un factor muy importante en la eficiencia de degradación de antibióticos [126]. El pH cambia las propiedades de carga superficial del fotocatalizador y las formas iónicas de los contaminantes presentes en la solución y esto modifica las interacciones entre el contaminante y el catalizador. La influencia del pH en el proceso de fotodegradación se examinó en un rango de 3 a 9, para los cuatro antibióticos, utilizando el catalizador Ag-TiO₂-Fe_xO_y.

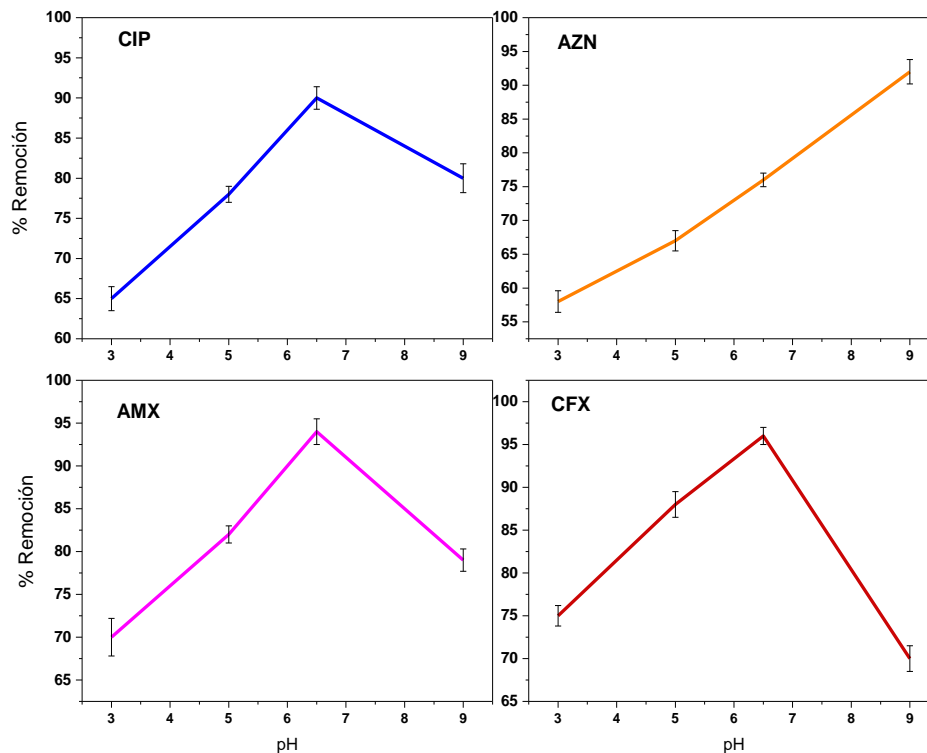


Figura.8.2 Efecto de pH en la degradación de la CIP, AZN, AMX y CFX bajo UV-Vis (290-800 nm), [Ag-TiO₂-Fe_xO_y]₀ =100mg/L, volumen de solución=100 mL, [antibiótico]₀=60μM. Tiempo de irradiación= 4h

Como se observa en la Figura 8.2, para los cuatro antibióticos el porcentaje de degradación aumentó al variar el pH de 3 a 6.5. A pH superiores a 6.5, CIP, AMX y CFX mostraron una disminución en la degradación. Para entender el comportamiento en la transformación de estos antibióticos es necesario tener en cuenta los pKa de los antibióticos evaluados y el pHPZC (6.5) del catalizador. En la Tabla 8.1 se muestra las estructuras de los 4 antibióticos y sus respectivos pKa.

Tabla 8.1. Estructura de los antibióticos CIP, AZN, AMX y CFX con sus respectivos pKa

Antibiótico	pK _{a1}	pK _{a2}	pK _{a3}	Ref.
CIP	6.09	8.74	—	[127]
AZN	8.96	—	—	[128]
AMX	2.40	7.40	9.30	[129]
CFX	2.8	7.30	—	[130]

Para explicar el efecto del pH y el pzc del material, se toma como ejemplo el antibiótico CIP, tal como se muestra en la Figura 8.3, donde se esquematiza el comportamiento a diferentes pH. Cuando el pH es ácido, el material se carga positivamente y el antibiótico está en su forma catiónica, por lo que se da una repulsión electrostática disminuyendo el acercamiento del antibiótico a la superficie donde se lleva a cabo la oxidación del antibiótico por los ROS generados, de forma similar ocurre cuando el pH está por encima de 9, el material se carga negativamente y el antibiótico está en su forma aniónica, bajo estas condiciones también se da una repulsión electrostática, limitando el acercamiento y esto disminuye el porcentaje de degradación. Para un pH entre 6 y 8.5 tanto el catalizador como la CIP poseen cargas negativas y positivas y esto permite interacciones electrostáticas y un mejor acercamiento.

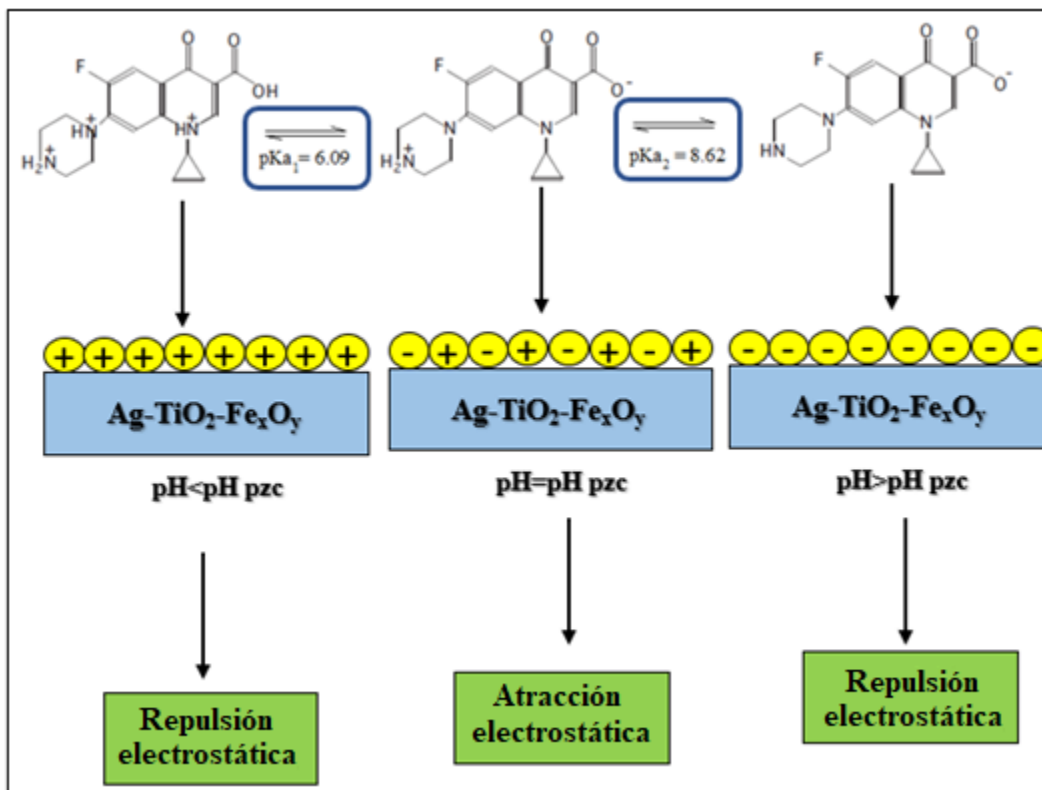


Figura 8.3 Representación atracción de la CIP a diferentes pH

De manera similar al efecto con CIP, a pH ácido (alrededor de 3), AMX y CFX están cargadas positivamente, igual que el material por lo tanto hay una repulsión electrostática que impide el acercamiento entre la sustancia y el catalizador. Para estos tres fármacos a medida que aumenta el pH el grupo ácido carboxílico común en estos tres antibióticos se va desprotonando y generando cargas negativas que interactúan favorablemente con el catalizador que tiene carga positiva hasta un pH de 6.5. De manera contraria, al aumentar el pH la carga de CIP, AMX y CFX se va volviendo más negativa y el catalizador también, limitando nuevamente un acercamiento por repulsión electrostática. Adicionalmente, a pH muy básicos, los radicales hidroxilo generados pueden reaccionar con los aniones hidroxilo presentes en solución [131]. También se ha reportado la presencia de radicales capturadores de radicales hidroxilo, tales como los iones carbonato (CO_3^{2-}), y bicarbonato (HCO_3^-), que se generan mediante la reacción del CO_2 y el OH^- , todo esto contribuye a la disminución en el porcentaje de degradación de los antibióticos CIP, AMX y CFX a pH básicos [132]. Un comportamiento diferente en la degradación de AZN con el aumento del pH fue observado. Para explicar el aumento en la degradación de AZN con el aumento de pH es necesario tener en cuenta que el pKa para azitromicina es 8.96 [133], por lo tanto, en soluciones

con un pH inferior a su pKa, la azitromicina está positiva y solo a pH por encima del pKa la estructura es negativa. Esto explica porque inclusive a pH básicos hay un aumento en el porcentaje de degradación, ya que a medida que aumenta el pH el catalizador se carga negativamente, favoreciendo una interacción electrostática [134]. Los resultados indican que la atracción electrostática entre los sitios activos del adsorbente y los grupos funcionales de los antibióticos, favorecen el acercamiento y la degradación de los antibióticos.

8.1.3 Demanda química de Oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO) se define como el potencial de cualquier sustancia tanto orgánica como inorgánica susceptible a ser oxidada, por un oxidante fuerte. Esta prueba es importante porque nos diferencia entre la cantidad de contaminante eliminado y el transformado durante el tratamiento fotocatalítico. En la Figura 8.4 se muestra el porcentaje de disminución de la DQO después del tratamiento utilizando el Ag-TiO₂-Fe_xO_y

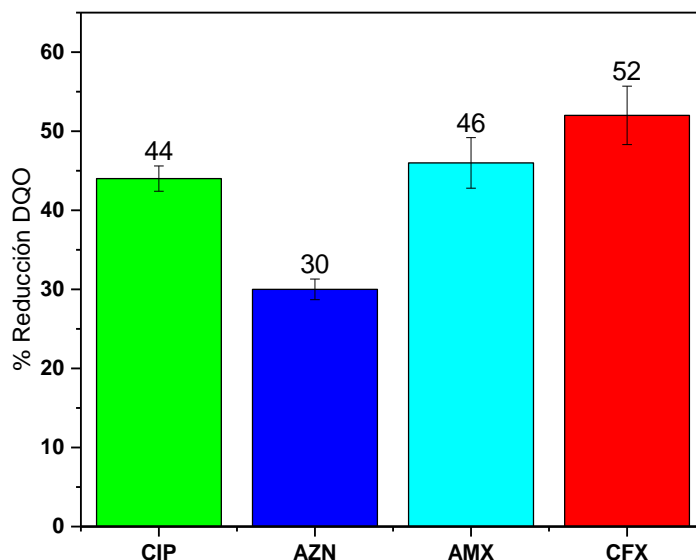


Figura.8.4 Reducción DQO (%) de las soluciones de CIP, AZN, AMX y CFX, irradiación solar (90 mW / cm²), [TiO₂-Ag-Fe_xO_y]₀ = 100 mg / L, [antibiótico]₀ = 60 μM, pH = 6,5. Tiempo de irradiación= 4h.

La reducción de la demanda química de oxígeno (DQO) para los antibióticos CIP, AZN, AMX y CFX después de 4h con el catalizador Ag-TiO₂-Fe_xO_y, fue, de 44, 30, 46 y 52% respectivamente. Otros estudios también han mostrado que mediante fotocatalisis con TiO₂ no es posible mineralizar los contaminantes, pero si se transforman a compuestos más biodegradables [62,63].

8.1.4 Carbono Orgánico Total (COT)

Se evaluó el COT con el fin de determinar el grado de mineralización de los antibióticos mediante el uso del catalizador Ag-TiO₂-Fe_xO_y, como se observa en la Figura 8.5. se obtuvieron % de mineralización para la CIP, AZN, AMX y CFX del 24,15,27 y 32%, indicando que, la eliminación de los antibiótico es baja, y que estos se estan transformando en otras sustancias. En este punto es importante indicar que más que la mineralización de los antibióticos, nuestro objetivo es eliminar el poder del antibiótico que es el causante de la resistencia antimicrobiana. Así la actividad antimicrobiana fue evaluada y es mostrada en la siguiente sección.

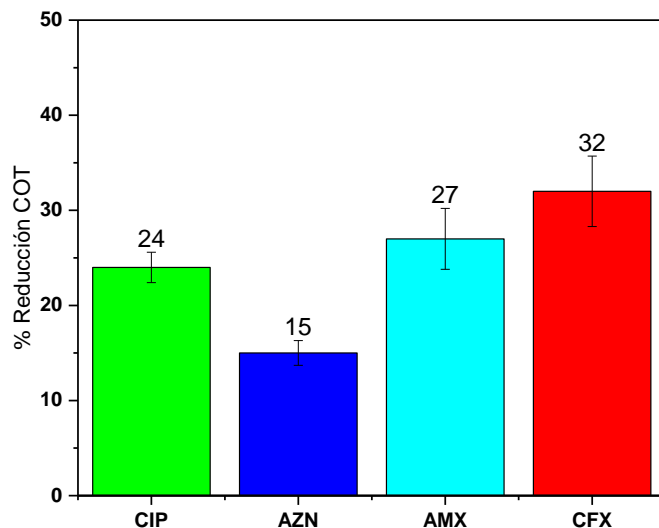


Figura 8.5 Reducción COT (%) de las soluciones de CIP, AZN, AMX y CFX, irradiación solar (90 mW / cm²), [TiO₂-Ag-Fe_xO_y]₀ = 100 mg / L, [antibiótico]₀ = 60 μM, pH = 6,5.

Tiempo de irradiación= 4h.

8.1.5 Actividad antimicrobiana

La actividad antimicrobiana (AA) es un parámetro importante a considerar en la degradación de antibióticos, cuando mediante el tratamiento no se alcanza la mineralización.

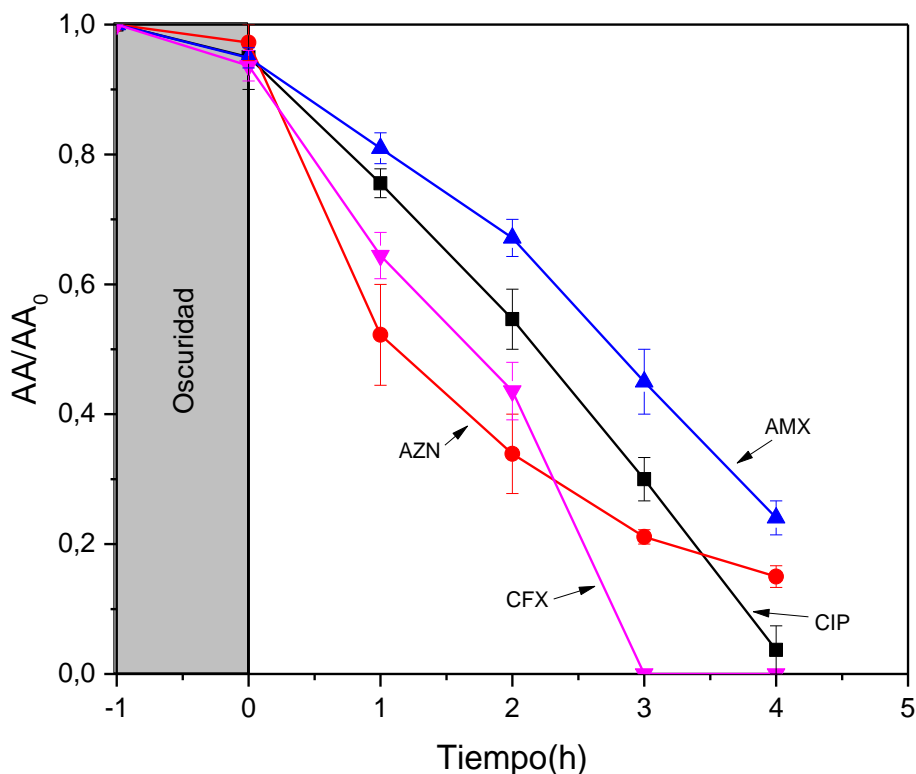


Figura 8.6. Evolución de la actividad antimicrobiana (AA), tratamiento fotocatalítico de CIP, AZN, AMX y CFX. Fuente de irradiación luz solar simulada (90 mW/cm²), [Ag-TiO₂-Fe_xO_y]₀=100mg/L, [antibiótico]₀=60μM, pH=6,5 T=4h. microorganismo indicador *S. aureus*.

En el Figura 8.6 se observa que después de 4h de tratamiento los antibióticos CFX y CIP, han perdido su actividad antimicrobiana, mientras que para los antibióticos AZN y AMX, la reducción de su poder antibiótico fue 90 y 80% respectivamente en el mismo tiempo. Con los resultados encontrados, podemos inferir que los productos generados durante el proceso fotocatalítico, no presentan actividad antimicrobiana, por lo que el proceso a pesar de no mineralizar los antibióticos, si logra transformarlos en otros productos que presentan poco o nada de actividad antimicrobiana [63,135].

8.1.6 Efecto de matriz

Con el propósito de acercarnos a sistemas más reales, en esta sección se evaluará la fotocatalisis en una matriz más compleja. En la Figura 8.7 se muestra los perfiles de inactivación de la bacteria *E. Coli* resistente a las cefalosporinas, en presencia de los catalizadores TiO₂ P25 y el material sintetizado Ag-TiO₂-Fe_xO_y, en dos matrices diferentes agua destilada (A.D) y agua residual simulada (WWTP), cuya composición es: bicarbonato de sodio (96 mgL⁻¹), cloruro de sodio (7 mgL⁻¹), sulfato de calcio dihidratado (60 mgL⁻¹), urea (6 mgL⁻¹), cloruro de potasio (4 mgL⁻¹), hidrogenofosfato dipotásico (28 mgL⁻¹), cloruro de calcio dihidrato (4 mgL⁻¹), peptona (32 mgL⁻¹), sulfato de magnesio heptahidratado (125 mgL⁻¹) y extracto de carne (22 mgL⁻¹). Esta agua residual simulada se autoclavó a 121°C durante 2 h antes de su uso y su pH inicial fue de 7.3.

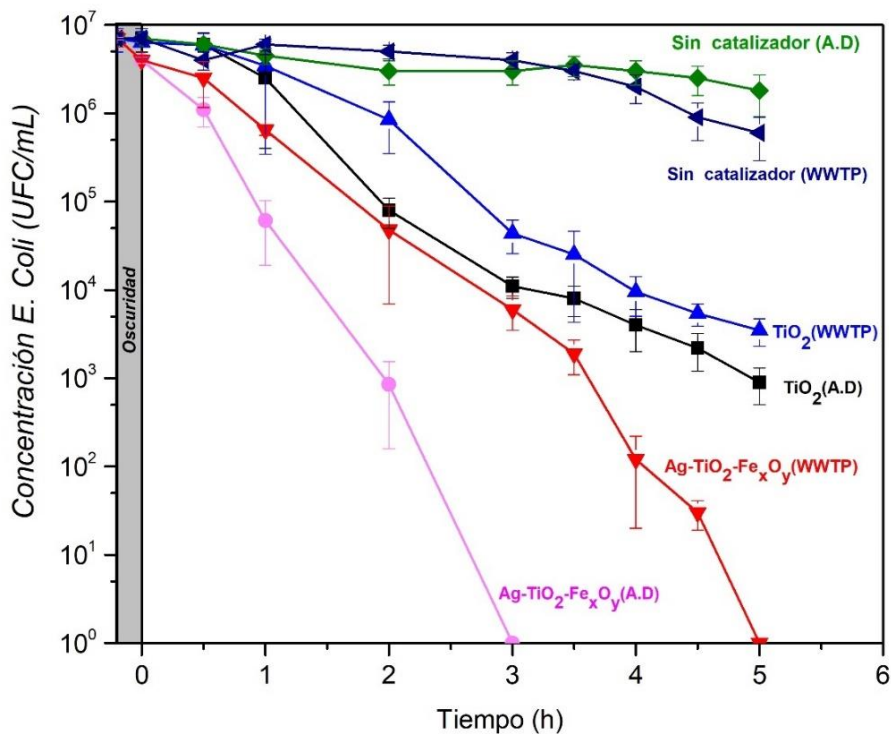
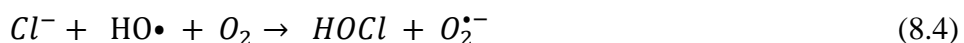


Figura 8.7 Efecto de matriz en la Inactivación de *E. Coli* resistente a la cefalosporinas, bajo irradiación de luz solar simulada (90 mW/cm²) con y sin catalizador. Condiciones experimentales: Intensidad de luz = 90 mW cm⁻². [catalizador]: 100 mg L⁻¹ pH:7.0

Allí se observa que para ambos catalizadores hay una disminución de la cinética de inactivación en WWTP. Sin embargo, esta disminución fue mayor con el catalizador de Ag-TiO₂-Fe_xO_y que requieres 1.7 veces más tiempo, para la inactivación completa, comparado con la matriz del agua destilada.

Este efecto inhibitorio de la inactivación de bacterias en el agua residual simulada, se le puede atribuir a los iones presentes en el agua, ya que estos en su mayoría son antagonistas de los procesos fotocatalíticos, más específicamente, los aniones sulfato, fosfato, cloruros y bicarbonatos que pueden reaccionar con los radicales hidroxilos (HO•) y con los huecos (h^+) fotogenerados, generando radicales con un poder oxidativo menor, tal como se muestran en las reacciones (8.1)-(8.7):



En estas reacciones se puede observar que los productos generados son menos oxidantes que el radical hidroxilo o que el hueco, esto hace que el proceso de inactivación de las bacterias sea mas lento, sin embargo estas especies generadas también pueden participar en la inactivación de las bacterias[136][137].

En el caso de la inactivación de bacterias sin catalizador se observa un leve aumento, esto posiblemente a la generación de especies que pueden llegar a inactivar bacterias, tal es el caso del ion sulfato, que es reactivo y tiene la capacidad de causar daño a las bacterias. Es de anotar que el efecto de matriz no se realizó con los antibióticos, debido a que el catalizador sintetizado obtuvo mayor rendimiento en la inactivación de bacterias resistentes, que en la remoción de los antibióticos.

8.1.7 Reúso del Catalizador

La posibilidad de reutilización y regeneración del catalizador es muy importante para determinar su estabilidad y considerar posibles aplicaciones a mayor escala. Por tal motivo se estudió la reutilización del catalizador durante un proceso de cinco ciclos de uso sucesivos, utilizando como antibiótico la AMX. Los resultados son mostrados en la Figura 8.8

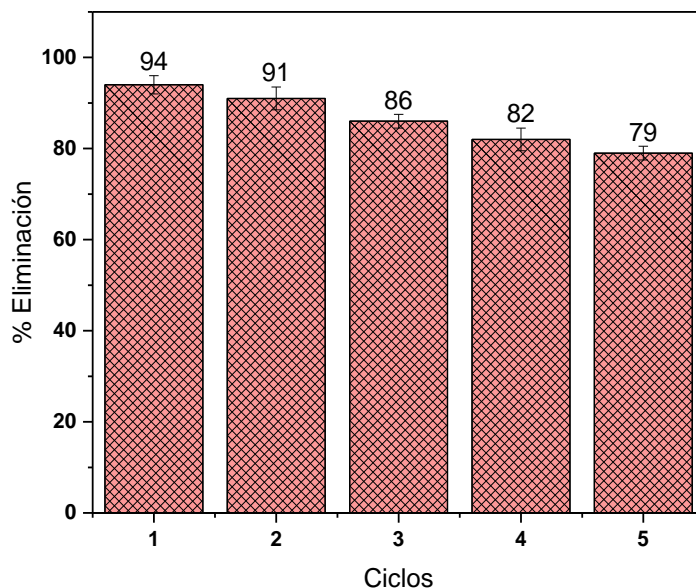


Figura 8.8. Ciclos de degradación AMX, irradiación solar (90 mW / cm²), [TiO₂-Ag-Fe_xO_y]₀ = 100 mg / L, [AMX]₀ = 60 μM, pH = 6,5. Tiempo de irradiación= 4h.

La eficiencia de eliminación fotocatalítica muestra una tendencia decreciente del ciclo 1 al 5. Alrededor del 94% de AMX se eliminó en el ciclo 1, disminuyendo al 79% después del quinto ciclo. La reducción en la eliminación fotocatalítica de AMX después de cada ciclo puede deberse a la presencia de subproductos residuales en la superficie del catalizador, disminuyendo sus sitios activos, esto puede confirmarse considerando el periodo de adsorción (tiempo en oscuridad), donde se evidencia decaimiento en la adsorción de 30% a 10%. La saturación de sitios activos por parte de subproductos de degradación también ha sido reportada por otros autores [90,92,105]. A pesar de lo anteriormente citado, el porcentaje de degradación de AMX, después del quinto ciclo sigue siendo favorable.

CAPITULO 9. CONCLUSIONES.

En este estudio, se sintetizó, caracterizó y se evaluó los fotocatalizadores Ag -TiO₂, TiO₂-Fe_xO_y y de Ag -TiO₂-Fe_xO_y y se realizó la comparación con respecto al TiO₂ P25 comercial, tanto en la inactivación de bacterias, como en la eliminación de antibióticos, bajo tres tipos de luz, de los resultados lo que se puede concluir:

1. Se logró sintetizar y caracterizar la heterojunción Ag-TiO₂-Fe_xO_y nanoestructurado a partir del TiO₂ P25, al igual que los precursores, utilizando el método hidrotérmico, método de impregnación de los óxidos de plata y el método de coprecipitación para introducir los óxidos de hierro.
2. Al evaluar la eficiencia del catalizador bajo luz UV_A, solar y visible, mediante la eliminación de antibióticos, el TiO₂ P25, se comportó mejor que el Ag -TiO₂-Fe_xO_y con la luz UV_A y solar, mientras que con luz visible, la heterounión Ag -TiO₂-Fe_xO_y fue activada y mostró eliminar más del 60% de los antibióticos.
3. La heterounión Ag -TiO₂-Fe_xO_y presentó mejores tasas de inactivación de la bacteria *E. Coli* que el TiO₂ P25, gracias a un cambio en las propiedades del material, un aumento en el área superficial y a la generación de otras especies reactivas que generan daño a la bacteria.
4. Las principales rutas de degradación de antibióticos y desinfección de bacterias resistentes tratadas con el fotocatalizador Ag -TiO₂-Fe_xO_y, fueron oxidación vía los huecos, el radical hidroxilo y el anión radical superóxido, cuando se utilizaron UV_A y solar. La ruta de degradación del catalizador Ag -TiO₂-Fe_xO_y cuando se utilizó luz blanca fueron el anion radical superóxido y los huecos.
5. La eficiencia de degradación de los antibióticos (AMX,CFX,CIP y AZN) en términos de demanda química de oxígeno, carbono orgánico total fue menor con el catalizador Ag -TiO₂-Fe_xO_y comparada con el TiO₂ P25, sin embargo los productos de la reacción no tenían actividad antimicrobiana.
6. Los efectos de la matriz, jugaron un papel en contra de la eliminación de bacterias, debido a la presencia de sales que hicieron que el proceso fuera más lento.
7. Este material compuesto o heterounión es una buena estrategia para ser utilizado bajo luz visible ya que mostró aumentar la vida media de los portadores de carga; se pudo reutilizar durante cinco ciclos y como valor agregado tiene propiedades magnéticas lo que permitió ser retirado fácilmente después del tratamiento.

8. Los resultados encontrados aquí son importantes con miras a utilizar este catalizador sobre superficies, como por ejemplo componente de pinturas y que pueda ser aplicado en ambientes hospitalarios.

CAPITULO 10. REFERENCIAS

Referencias

- [1] Botero-Coy A.M, Martínez-Pachón D, Boix C, Rincón R.J, Castillo N, Arias-Marín L.P. Science of the Total Environment ‘ An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater .’ *Sci Total Environ* 2018;642:842–53. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.088>.
- [2] Amador PP, Fernandes RM, Prudêncio MC, Barreto MP, Duarte IM. Antibiotic resistance in wastewater: Occurrence and fate of Enterobacteriaceae producers of Class A and Class C β -lactamases. *J Environ Sci Heal - Part A Toxic/Hazardous Subst Environ Eng* 2015;50:26–39. <https://doi.org/10.1080/10934529.2015.964602>.
- [3] Song J, Wu X, Zhang M, Liu C, Yu J, Sun G, et al. based nano fibrous membranes for antibiotic removal and E . coil inactivation. *Chem Eng J* 2020;379:122269. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122269>.
- [4] Shi L, Yin Y, Zhang L, Wang S, Sillanpää M, Sun H. Applied Catalysis B : Environmental Design and engineering heterojunctions for the photoelectrochemical monitoring of environmental pollutants : A review. *Appl Catal B Environ* 2019;248:405–22. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.044>.
- [5] Shi L, Yin Y, Zhang L, Wang S, Sillanpää M, Sun H. Applied Catalysis B : Environmental Design and engineering heterojunctions for the photoelectrochemical monitoring of environmental pollutants : A review. *Appl Catal B Environ* 2019;248:405–22. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.044>.
- [6] Moongraksathum B, Shang JY, Chen Y.W. Photocatalytic antibacterial effectiveness of Cu-doped TiO₂ thin film prepared via the peroxo sol-gel method. *Catalysts* 2018;8. <https://doi.org/10.3390/catal8090352>.
- [7] Panchamoorthy K, Vikas N, Krishnan A, Malolan R, Rangarajan G. Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water : A review. *J Environ Manage* 2020;270:110906. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110906>.
- [8] Sandotin L, Rtimi S, Amine A. Chemical Engineering Research and Design Photocatalytic degradation of binary and ternary mixtures of antibiotics : reactive species. *Chem Eng Res*

- Des 2019;144:300–9. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.02.015>.
- [9] Rtimi S, Robyr M, Pulgarin C, Lavanchy JC, Kiwi J. A New Perspective in the Use of FeO_x-TiO₂ Photocatalytic Films: Indole Degradation in the Absence of Fe-Leaching. *J Catal* 2016;342:184–92. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.07.012>.
- [10] Mangayayam M, Kiwi J, Giannakis S, Pulgarin C, Zivkovic I, Magrez A, et al. Applied Catalysis B : Environmental FeO_x magnetization enhancing *E. coli* inactivation by orders of magnitude on Ag-TiO₂ nanotubes under sunlight. *Applied Catal B Environ* 2017;202:438–45. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.064>.
- [11] Barbosa MO, Moreira NFF, Ribeiro AR, Pereira MFR. Occurrence and removal of organic micropollutants : An overview of the watch list of EU Decision 2015 / 495 2016;94. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.047>.
- [12] Aristizabal-Ciro C, Botero-Coy AM, López FJ, Peñuela GA. Monitoring pharmaceuticals and personal care products in reservoir water used for drinking water supply. *Environ Sci Pollut Res* 2017;24:7335–47. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8253-1>.
- [13] He S, Dong D, Sun C, Zhang X, Zhang L, Hua X, et al. Contaminants of emerging concern in a freeze-thaw river during the spring flood. *Sci Total Environ* 2019;670:576–84. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.256>.
- [14] Chen J, Yang Y, Liu Y, Tang M, Wang R, Tian Y, et al. Bacterial community shift and antibiotics resistant genes analysis in response to biodegradation of oxytetracycline in dual graphene modified bioelectrode microbial fuel cell. *Bioresour Technol* 2019;276:236–43. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.006>.
- [15] Ren S, Boo C, Guo N, Wang S, Elimelech M, Wang Y. Photocatalytic reactive ultrafiltration membrane for removal of antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes from wastewater effluent. *Environ Sci Technol* 2018;52:8666–73. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01888>.
- [16] Nosaka Y, Nosaka AY. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis. *Chem rev* 2017; 117:1 1302-36. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00161>.

- [17] Laxma Reddy PV, Kavitha B, Kumar Reddy PA, Kim KH. TiO₂-based photocatalytic disinfection of microbes in aqueous media: A review. *Environ Res* 2017;154:296–303. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.01.018>.
- [18] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Ferro-García MÁ, Prados-Joya G, Ocampo-Pérez R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere* 2013;93:1268–87. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>.
- [19] Grehs B. W. N, Lopes AR, Moreira NFF, Fernandes T, Linton MAO, Silva AMT, et al. Removal of microorganisms and antibiotic resistance genes from treated urban wastewater: A comparison between aluminium sulphate and tannin coagulants. *Water Res* 2019;166. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115056>.
- [20] Kim S, Eichhorn P, Jensen JN, Weber AS, Aga DS. Removal of antibiotics in wastewater: Effect of hydraulic and solid retention times on the fate of tetracycline in the activated sludge process. *Environ Sci Technol* 2005;39:5816–23. <https://doi.org/10.1021/es050006u>.
- [21] Chaturvedi P, Shukla P, Shekher B, Chowdhary P, Chandra R, Gupta P, et al. Prevalence and hazardous impact of pharmaceutical and personal care products and antibiotics in environment: A review on emerging contaminants. *Environ Res* 2021;194:110664. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110664>.
- [22] Kemper N. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. *Ecol Indic* 2008;8:1–13. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2007.06.002>.
- [23] Kümmerer K. Chemosphere Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part II. *Chemosphere* 2009;75:435–41. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.12.006>.
- [24] Grenni P, Ancona V, Barra A. Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review. *Microchem J* 2018;136:25–39. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.02.006>.
- [25] Lei Chen, Shanxue Gao, Liping Lou, and Zhi Zhou. Removal of intracellular and extracellular antibiotic resistance genes from swine wastewater by sequential electrocoagulation and electro-Fenton processes. *Environmental engineering science* 2021;38:74-80. <http://doi.org/10.1089/ees.2020.0203>
- [26] Sharma VK, Johnson N, Cizmas L, McDonald TJ, Kim H. A review of the influence of

- treatment strategies on antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes. *Chemosphere* 2016;150:702–14. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.084>.
- [27] Adamus-Białek W, Wawszczak M, Arabski M, Gulba M, Jarych D, Parniewski P. Stimulate genetic and phenotypic changes in uropathogenic *Escherichia coli* strains. *Virulence* 2019;10:260–76. <https://doi.org/10.1080/21505594.2019.1596507>.
- [28] Mutuku C, Gazdag Z, Melegh S. Occurrence of antibiotics and bacterial resistance genes in wastewater: resistance mechanisms and antimicrobial resistance control approaches. *World J Microbiol Biotechnol* 2022;0:1–27. <https://doi.org/10.1007/s11274-022-03334-0>.
- [29] Mao D, Yu S, Rysz M, Luo Y, Yang F, Li F, et al. Prevalence and proliferation of antibiotic resistance genes in two municipal wastewater treatment plants. *Water Res* 2015;85:458–66. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.010>.
- [30] Proia L, Anzil A, Subirats J, Borrego C, Farrè M, Llorca M, et al. Antibiotic resistance along an urban river impacted by treated wastewaters. *Sci Total Environ* 2018;628–629:453–66. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.083>.
- [31] Mirzaei R, Mesdaghinia A, Hoseini SS, Yunesian M. Antibiotics in urban wastewater and rivers of Tehran, Iran: Consumption, mass load, occurrence, and ecological risk. *Chemosphere* 2019;221:55–66. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.187>.
- [32] Marciano DC, Wang C, Hsu T, Bourquard T, Atri B, Nehring RB, et al. Evolutionary action of mutations reveals antimicrobial resistance genes in *Escherichia coli*. *Nat commun.* 2022 jun 9;13(1): 3189. doi: 10.1038/s41467-022-30889-1
- [33] Bouki C, Venieri D, Diamadopoulos E. Detection and fate of antibiotic resistant bacteria in wastewater treatment plants: A review. *Ecotoxicol environmental saf.* 2013, 91:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.01.016>
- [34] Colomer-Lluch M, Calero-Cáceres W, Jebri S, Hmaied F, Muniesa M, Jofre J. Antibiotic resistance genes in bacterial and bacteriophage fractions of Tunisian and Spanish wastewaters as markers to compare the antibiotic resistance patterns in each population. *Environ Int* 2014;73:167–75. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.07.003>.
- [35] Li D, Yang M, Hu J, Zhang Y, Chang H, Jin F. Determination of penicillin G and its

- degradation products in a penicillin production wastewater treatment plant and the receiving river. *Water Res* 2008;42:307–17. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.016>.
- [36] He S, Dong D, Sun C, Zhang X, Zhang L, Hua X, et al. Contaminants of emerging concern in a freeze-thaw river during the spring flood. *Sci Total Environ* 2019;670:576–84. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.256>.
- [37] Guerra P, Kim M, Shah A, Alaei M, Smyth SA. Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes. *Sci Total Environ* 2014;473–474:235–43. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.008>.
- [38] Iglesias A, Nebot C, Vázquez BI, Coronel-Olivares C, Abuín CMF, Cepeda A. Monitoring the presence of 13 active compounds in surface water collected from rural areas in Northwestern Spain. *Int J Environ Res Public Health* 2014;11:5251–72. <https://doi.org/10.3390/ijerph110505251>.
- [39] Sabri N. A, Schmitt H, Van Der Zaan B, Gerritsen HW, Zuidema T, Rijnaarts HHM, et al. Prevalence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a wastewater effluent-receiving river in the Netherlands. *J Environ Chem Eng* 2020;8:102245. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.004>.
- [40] Karthikeyan KG, Meyer MT. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. *Sci Total Environ* 2006;361:196–207. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.06.030>.
- [41] Pena A, Paulo M, Silva LJG, Seifrtová M. Tetracycline antibiotics in hospital and municipal wastewaters: a pilot study in Portugal. *Anal Bioanal chem* 2010; 396:2929–36. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-3581-3>.
- [42] Li D, Yang M, Hu J, Ren L, Zhang Y, Li K. Determination and fate of oxytetracycline and related compounds in oxytetracycline production wastewater and the receiving river. *Environ Toxicol Chem* 2008;27:80–6. <https://doi.org/10.1897/07-080.1>.
- [43] Munter R. Advanced oxidation processes—current status and prospects *Proc. estonian acad. Sci. Chem.*, 2001(50):59–80.

- [44] Serna-Galvis EA, Silva-Agredo J, Giraldo AL, Flórez-Acosta OA, Torres-Palma RA. Comparative study of the effect of pharmaceutical additives on the elimination of antibiotic activity during the treatment of oxacillin in water by the photo-Fenton, TiO₂-photocatalysis and electrochemical processes. *Sci Total Environ* 2016;541:1431–8. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.029>.
- [45] Oller I, Malato S, Sánchez-Pérez JA. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination — A review. *Sci Total Environ* 2011;409:4141–66. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>.
- [46] Wang J, Wang S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. *J. Environ Manage* 2016;182:620–40. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>.
- [47] Wang W, Arshad MI, Khurshid M, Rasool MH, Nisar MA, Aslam MA, et al. Antibiotic resistance : a rundown of a global crisis. *Infection and drug resistance* 2018; 11: 1645–58.
- [48] Azuma T, Usui M. Inactivation of antibiotic-resistant bacteria in wastewater by ozone-based advanced water treatment processes. *Antibiotics* 2022, 11, 210: 1-16. <https://doi.org/10.3390/antibiotics11020210>.
- [49] Legrini O, Oliveros E, Braun AM. Photochemical processes for water treatment. *Chem Rev* 1993;93:671–98. <https://doi.org/10.1021/cr00018a003>.
- [50] Wang W, Wang H, Li G, An T, Zhao H, Keung P. Catalyst-free activation of persulfate by visible light for water disinfection : Efficiency and mechanisms. *Water Res* 2019;157:106–18. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.071>.
- [51] Bai M, Zheng Q, Zheng W, Li H, Lin S, Huang L. OH inactivation of cyanobacterial blooms and degradation of toxins in drinking water treatment system. *Water Res* 2019;154:144–52. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.002>.
- [52] Oller I, Abeledo M.J, Maniakova G, Polo I MI. Simultaneous disinfection and microcontaminants elimination of urban wastewater secondary effluent by solar advanced oxidation sequential treatment at pilot scale. *J Hazard Mater* 2022;436:2–10. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129134>.

- [53] X. Domènech, W.F. Jardim MIL. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, parte 1: Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea, Texto colectivo elaborado por la Red CYTED, La Plata, 2001, cap. 1.
- [54] Ziental D, Czarczynska-Goslinska B, Mlynarczyk DT, Glowacka-Sobotta A, Stanis B, Goslinski T, et al. Titanium dioxide nanoparticles: Prospects and applications in medicine. *Nanomaterials* 2020;10. <https://doi.org/10.3390/nano10020387>.
- [55] Litter MI, Quici N. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *Recent patents on engineering* 2010;4(3):217-241. <https://doi.org/10.2174/187221210794578574>.
- [56] León D.E, Zúñiga-Benítez H, Peñuela G.A, Mansilla HD. Photocatalytic removal of the antibiotic cefotaxime on TiO₂ and ZnO suspensions under simulated sun light radiation. *Water air soil pollut* 2017;228:361 . <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3557-4>.
- [57] Zúñiga-Benítez H, Peñuela G.A. Methylparaben removal using heterogeneous photocatalysis : effect of operational parameters and mineralization / biodegradability studies. *Environ Sci Pollut Res* 2017:6022–30. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6468-9>.
- [58] Tobajas M, Belver C, Rodriguez JJ. Degradation of emerging pollutants in water under solar irradiation using novel TiO₂ -ZnO / clay nanoarchitectures. *Chem Eng J* 2017;309:596–606. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.002>.
- [59] De la Cruz, N.(2013). Estudio de la eliminación de contaminantes emergentes en aguas mediante procesos de oxidación avanzados. [Tesis para optar el título de doctor]. Universitat de Barcelona.
- [60] Giannakis S, Liu S, Carratalà A, Rtimi S, Talebi Amiri M, Bensimon M, et al. Iron oxide-mediated semiconductor photocatalysis vs. heterogeneous photo-Fenton treatment of viruses in wastewater. Impact of the oxide particle size. *J Hazard Mater* 2017;339:223–31. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.037>.
- [61] Aguilar C, Montalvo C.A, Cerón R.M, Cerón J.G, Zermeño B.B, Anguebes F., Ramírez M.A. Photocatalytic degradation of acetaminophen , tergitol and nonylphenol with catalysts TiO₂ / Ag under UV and Vis light. *Int J Environ Sci Technol* 2019;16:843–52.

- <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1707-x>.
- [62] Giraldo-Aguirre A.L, Serna-Galvis E.A, Erazo-Erazo ED, Silva-Agredo J, Giraldo-Ospina H, Flórez-Acosta O.A. Removal of β -lactam antibiotics from pharmaceutical wastewaters using photo-Fenton process at near-neutral pH Environ Sci Pollut Res 2018;20293–303. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8420-z>.
- [63] Estrada-Flórez S.E, Serna-Galvis E.A, Torres-Palma RA. Photocatalytic vs . sonochemical removal of antibiotics in water : Structure- degradability relationship, mineralization, antimicrobial activity, and matrix effects. J Environ Chem Eng 2020;8:104359. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104359>.
- [64] Behravesh S, Mirghaffari N. Photocatalytic degradation of acetaminophen and codeine medicines using a novel zeolite-supported TiO₂ and ZnO under UV and sunlight irradiation. Environ sci pollut res int. 2020, 27(21):26929–42. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09038-y>
- [65] Ganguly P, R SK, Muscetta M, Padmanabhan NT, Clarizia L, Akande A, et al. New insights into the efficient charge transfer of ternary chalcogenides composites of TiO₂. Appl Catal B Environ 2021;282:119612. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119612>.
- [66] Negishi N, Yang Y. Superior disinfection effect of *Escherichia coli* by hydrothermal synthesized TiO₂ based composite photocatalyst under LED irradiation : Influence of environmental factors and disinfection. Environ Pollut 2019;247:847–56. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.082>.
- [67] Rtimi S, Dionysiou DD, Pillai SC, Kiwi J. Advances in catalytic/photocatalytic bacterial inactivation by nano Ag and Cu coated surfaces and medical devices. Appl Catal B Environ 2019;240:291–318. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.025>.
- [68] Priece P, Adekunle H, Herrera R, Zhong Z, Antonio J. Anisotropic gold nanoparticles : Preparation and applications in catalysis. Chinese J Catal 2016;37:1619–50. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62475-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62475-0).
- [69] Tijani J.O, Momoh U.O, Salau R.B, Bankole M.T, Abdulkareem A.S, Roos W.D. Synthesis and characterization of Ag₂O/B₂O₃/TiO₂ ternary nanocomposites for photocatalytic

- mineralization of local dyeing wastewater under artificial and natural sunlight irradiation. *Environ Sci Pollut Res* 2019;26:19942–67. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05124-y>.
- [70] Arora I, Chawla H, Chandra A, Sagadevan S, Garg S. Advances in the strategies for enhancing the photocatalytic activity of TiO₂ : Conversion from UV-light active to visible-light active photocatalyst. *Inorg Chem Commun* 2022;143:109700. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109700>.
- [71] Cai Y, Strømme M, Welch K. Disinfection kinetics and contribution of reactive oxygen species when eliminating bacteria with TiO₂ induced photocatalysis. *Journal of biomaterials and nanobiotechnology*. 2014:200–9. <https://doi.org/10.4236/jbnb.2014.53024>.
- [72] Klara Perović, Francis M Dela Rosa, Marin Kovačić, Hrvoje Kušić, Urška Lavrenčič Štangar, Fernando Fresno, Dionysios D Dionysiou, Ana Loncaric Bozic. Recent achievements in development of TiO₂-based composite photocatalytic materials for solar driven water purification and water splitting. *Materials (basel)*.2020;13(6):1338. <https://doi.org/10.3390/ma13061338>
- [73] Jia Y, Zhan S, Ma S, Zhou Q. Fabrication of TiO₂-Bi₂WO₆ binanosheet for enhanced solar photocatalytic disinfection of *E. coli*: Insights on the mechanism. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;8:6841–51. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b00004>.
- [74] Sood S, Mehta S.K, Sinha A.S.K, Kansal S.K. Bi₂O₃/TiO₂ heterostructures: Synthesis, characterization and their application in solar light mediated photocatalyzed degradation of an antibiotic, ofloxacin. *Chem Eng J* 2016;290:45–52. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.017>.
- [75] Hu BYY, Zhang SLX, Wang CZH. Influence of desulfurization slag containing oxides of vanadium and titanium on semi-steel pre-desulfurization. *J Iron Steel Res Int* 2022;29:939–50. <https://doi.org/10.1007/s42243-021-00666-3>.
- [76] Li W, Ding H, Ji H, Dai W, Guo J, Du G. Photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride via a CdS-TiO₂ heterostructure composite under visible light irradiation. *Nanomaterials(Basel)*. 2018;8(6):415. <https://doi.org/10.3390/nano8060415>.
- [77] Liu Y, Tian J, Wei L, Wang Q, Wang C, Xing Z, et al. Modified g-C₃N₄/TiO₂/ CdS ternary

- heterojunction nanocomposite as highly visible light active photocatalyst originated from CdS as the electron source of TiO₂ to accelerate Z-type heterojunction. *Sep purif technol* 2021;257:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117976>
- [78] Xie E, Zheng L, Li X, Wang Y, Dou J, Ding A, et al. One-step synthesis of magnetic-TiO₂-nanocomposites with high iron oxide-composing ratio for photocatalysis of rhodamine 6G. *PLoS One* 2019;14(8):e0221221. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0221221>.
- [79] Reza Gholipour M, Dinh C.T, Béland F, Do T.O. Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting. *Nanoscale* 2015;7:8187–208. <https://doi.org/10.1039/c4nr07224c>.
- [80] Yu J, Wang T, Rtimi S. Magnetically separable TiO₂/FeO_x/POM accelerating the photocatalytic removal of the emerging endocrine disruptor: 2,4-dichlorophenol. *Appl Catal B Environ* 2019;254:66–75. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.088>.
- [81] Rtimi S, Pulgarin C, Kiwi J. Recent developments in accelerated antibacterial inactivation on 2D Cu-Titania surfaces under indoor visible light. *Coatings*. 2017;7(2):20. <https://doi.org/10.3390/coatings7020020>.
- [82] Xiao Y, Guo X, Yang N, Zhang F. Heterostructured MOFs photocatalysts for water splitting to produce hydrogen. *J Energy Chem* 2021;58:508–22. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.10.008>.
- [83] Xu Y, Cheng C, Du S, Yang J, Yu B, Luo J, et al. Contacts between two and three dimensional materials: Ohmic, Schottky, and p–n heterojunctions. *ACS Nano* 2016;10:4895–4919. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b01842>.
- [84] Li X, Shen R, Ma S, Chen X, Xie J. Graphene-based heterojunction photocatalysts. *Appl Surf Sci* 2018;430:53–107. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.194>.
- [85] Wei L, Yu C, Zhang Q, Liu H, Wang Y. TiO₂-based heterojunction photocatalysts for photocatalytic reduction of CO₂ into solar fuels. *J Mater Chem A* 2018;6:22411–36. <https://doi.org/10.1039/c8ta08879a>.
- [86] Low J, Yu J, Jaroniec M, Wageh S, Al-Ghamdi AA. Heterojunction Photocatalysts. *Adv Mater* 2017;29:1–20. <https://doi.org/10.1002/adma.201601694>.

- [87] Ahmed SN, Haider W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: A review. *Nanotechnology* 2018;29. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac6ea>.
- [88] Yu J, Kiwi J, Zivkovic I, Rønnow HM, Wang T, Rtimi S. Quantification of the local magnetized nanotube domains accelerating the photocatalytic removal of the emerging pollutant tetracycline. *Appl Catal B Environ* 2019;248:450–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.046>.
- [89] Huo Q, Qi X, Li J, Liu G, Ning Y, Zhang X, et al. Applied Catalysis B: Environmental Preparation of a direct Z-scheme α -Fe₂O₃/ MIL-101(Cr) hybrid for degradation of carbamazepine under visible light irradiation. *Appl Catal B Environ* 2019;255:117751. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117751>.
- [90] Chen X, Zhang H, Shen W. Preparation and characterization of the magnetic Fe₃O₄@TiO₂ nanocomposite with the in-situ synthesis coating method. *Mater Chem Phys* 2018;216:496–501. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.06.037>.
- [91] Boczar D, Łęcki T, Skompska M. Visible-light driven Fe_xO_y/TiO₂/Au photocatalyst – synthesis, characterization and application for methyl orange photodegradation. *J electroanal chem.* 2020;859. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113829>.
- [92] Behara DK. TiO₂/Fe₂O₃:Type-I heterostructures for electrochemical dye degradation / water splitting studies. *J Inst Eng Ser E.* 2019;100:189–98. <https://doi.org/10.1007/s40034-019-00148-y>.
- [93] Sharma B, Boruah PK, Yadav A, Das MR. Journal of Environmental Chemical Engineering TiO₂-Fe₂O₃ nanocomposite heterojunction for superior charge separation and the photocatalytic inactivation of pathogenic bacteria in water under direct sunlight irradiation. *J Environ Chem Eng* 2018;6:134–45. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.025>.
- [94] Petronella F, Truppi A, Sibillano T, Giannini C, Striccoli M, Comparelli R, et al. Multifunctional TiO₂/Fe_xO_y/Ag based nanocrystalline heterostructures for photocatalytic degradation of a recalcitrant pollutant. *Catal Today* 2017;284:100–6. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.025>.

- [95] Zhou X, Wang T, Zhang L, Che S, Liu H, Liu S, et al. Highly efficient Ag₂O/Na-g-C₃N₄ heterojunction for photocatalytic desulfurization of thiophene in fuel under ambient air conditions. *Appl Catal B Environ* 2022;316:121614. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121614>.
- [96] Jiang L, Li Z, Wang D, Guo T, Hu Y. Applied Surface Science In-situ growth of p-type Ag₂O on n-type Bi₂O₂S with intimate interfacial contact for NIR light-driven photocatalytic CO₂ reduction. *Appl Surf Sci* 2022;601:154–85. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154185>
- [97] Song M, Qi K, Wen Y, Zhang X, Yuan Y, Xie X, et al. Rational design of novel three-dimensional reticulated Ag₂O/ZnO Z-scheme heterojunction on Ni foam for promising practical photocatalysis. *Sci Total Environ* 2021;793:148519. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148519>.
- [98] Zamani S, Rahimi MR, Ghaedi M. Spinning disc photoreactor based visible-light-driven Ag/Ag₂O/TiO₂ heterojunction photocatalyst film toward the degradation of amoxicillin. *J Environ Manage* 2022;303:114216. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114216>.
- [99] Ponja S.D, Sehmi S.K, Allan E, MacRobert A.J, Parkin I.P, Carmalt C.J. Enhanced Bactericidal Activity of Silver Thin Films Deposited via aerosol-assisted chemical vapor deposition. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7(51):28616–28623. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10171>.
- [100] Cui Y, Ma Q, Deng X, Meng Q, Cheng X, Xie M, et al. Fabrication of Ag-Ag₂O/reduced TiO₂ nanophotocatalyst and its enhanced visible light driven photocatalytic performance for degradation of diclofenac solution. *Appl Catal B Environ* 2017;206:136–45. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.014>.
- [101] Sharma A, Liu N, Ma Q, Zheng H, Kawazoe N, Chen G, et al. PEG assisted P/Ag/Ag₂O/Ag₃PO₄/TiO₂ photocatalyst with enhanced elimination of emerging organic pollutants in salinity condition under solar light illumination. *Chem Eng J* 2020;385:123765. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123765>.
- [102] Kumar R, El-Shishtawy RM, Barakat MA. Synthesis and characterization of Ag-Ag₂O/TiO₂@polypyrrole heterojunction for enhanced photocatalytic degradation of

- methylene blue. *Catalysts* 2016;6. <https://doi.org/10.3390/catal6060076>.
- [103] Tan S.Y, Khan R.A, Khalid K.E, Chong C.W. Correlation between antibiotic consumption and the occurrence of multidrug - resistant organisms in a Malaysian tertiary hospital : a 3-year observational study. *Sci Rep* 2022;1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-07142-2>.
- [104] Dadban Shahamat Y, Sadeghi M, Shahryari A, Okhovat N, Bahrami Asl F, Baneshi MM. Heterogeneous catalytic ozonation of 2, 4-dinitrophenol in aqueous solution by magnetic carbonaceous nanocomposite: catalytic activity and mechanism. *Desalin Water Treat* 2016;57:20447–56. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1115372>.
- [105] Gao Y, Peng X, Zhang Z, Zhang W, Li H, Chen B, et al. Ternary mixed-oxide synergy effects of nano TiO₂-Fe_xO_y-MO_k (M = Mn, Ce, Co) on α -pinene catalytic oxidation process assisted by nonthermal plasma. *Mater Res Express* 2021;8. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abdbf7>.
- [106] Stelo F, Kublik N, Ullah S, Wender H. Recent advances in Bi₂MoO₆ based Z-scheme heterojunctions for photocatalytic degradation of pollutants. *J Alloys Compd* 2020;7:296–303. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154591>.
- [107] Mei Q, Zhang F, Wang N, Yang Y, Wu R, Wang W. TiO₂/Fe₂O₃ heterostructures with enhanced photocatalytic reduction of Cr(vi) under visible light irradiation. *RSC Adv* 2019;9:22764–71. <https://doi.org/10.1039/c9ra03531a>.
- [108] Zhang L, Li J, Chu X, Zhao G chao. Facile Synthesis of Fe_xO_y/Ag Nanocomposites for Multifunctional and Efficient Catalytic Applications. *J Clust Sci* 2016;27:227–39. <https://doi.org/10.1007/s10876-015-0924-4>.
- [109] Yu J, Kiwi J, Zivkovic I, Rønnow HM, Wang T, Rtimi S. Quantification of the local magnetized nanotube domains accelerating the photocatalytic removal of the emerging pollutant tetracycline. *Appl Catal B Environ* 2019;248:450–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.046>.
- [110] Zhang J, Zhang L, Zhou S, Chen H, Zhong H, Zhao Y, et al. Magnetically separable attapulgite-TiO₂-Fe_xO_y composites with superior activity towards photodegradation of

- methyl orange under visible light radiation. *J Ind Eng Chem* 2014;20:3884–9. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.094>.
- [111] Hirakawa T, Kominami H, Ohtani B, Nosaka Y. Mechanism of photocatalytic production of active oxygens on highly crystalline TiO₂ particles by means of chemiluminescent probing and ESR spectroscopy. *J Phys Chem B* 2001;105(29):6993–9.
- [112] Ahmed SN, Haider W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: A review. *Nanotechnology* 2018;29. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac6ea>.
- [113] Liu M, Zhang L, Xi B, Yu S, Hu X. Degradation of ciprofloxacin by TiO₂/Fe₂O₃/zeolite catalyst-activated persulfate under visible LED light irradiation. *RSC Adv* 2017;7:51512–20. <https://doi.org/10.1039/c7ra08475g>.
- [114] Mokhtar M, Osman G, Khairou KS. Fabrication of Ag nanoparticles modified TiO₂-CNT heterostructures for enhanced visible light photocatalytic degradation of organic pollutants and bacteria. *J Environ Chem Eng* 2015;3:1847–59. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.06.018>.
- [115] Wu M, Lin T, Hsu K, Hsu J. Photo-induced disinfection property and photocatalytic activity based on the synergistic catalytic technique of Ag doped TiO₂ nano fibers. *Appl Surf Sci* 2019;484:326–34. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.028>.
- [116] González-Jiménez A, García A. Nanopartículas de plata como agente antibacteriano en infecciones óseas. *FarmaJournal*.2020;5:27–36. <https://doi.org/10.14201/fj2020512736>
- [117] Serpone N. Heterogeneous photocatalysis and prospects of TiO₂-based photocatalytic DeNO_xing the atmospheric environment. *Catalysts* 2018;8. <https://doi.org/10.3390/catal8110553>.
- [118] Kumar DP, Reddy NL, Karthik M, Neppolian B, Madhavan J, Shankar M V. Solar energy materials & solar cells photocatalysts for enhanced hydrogen production in aqueous-glycerol solution. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2016;154:78–87. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.033>.
- [119] Porras J, Bedoya C, Silva-agredo J, Santamaría A, Torres-palma RA, Fern JJ. Role of humic

- substances in the degradation pathways and residual antibacterial activity during the photodecomposition of the antibiotic ciprofloxacin in water 2016;94. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.024>.
- [120] Albini A, Monti S, Gobetti VP. Photophysics and photochemistry of fluoroquinolones. *Chem Soc Rev* 2003;32:238–50. <https://doi.org/10.1039/b209220b>.
- [121] Čizmić M., Ljubas D., Rožman M., Asperger D., Čurković L., and Babić S. Photocatalytic degradation of azithromycin by nanostructured TiO₂ film: kinetics, degradation products, and toxicity. *Materials*. 2019;12(6):873. <https://doi.org/10.3390/ma12060873>.
- [122] Tong L, Eichhorn P, Pérez S, Wang Y, Barceló D. Chemosphere Photodegradation of azithromycin in various aqueous systems under simulated and natural solar radiation: Kinetics and identification of photoproducts. *Chemosphere* 2011;83:340–8. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.12.025>.
- [123] Wen J, Li X, Liu W, Fang Y, Xie J, Xu Y. Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ nanomaterials. *Chinese J Catal* 2015;36:2049–70. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60999-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60999-8).
- [124] Hosseini M, Sobhani S, Shekari H. Photocatalytic degradation of azithromycin using GO@Fe₃O₄/ZnO/SnO₂ nanocomposites. *J Clean Prod* 2019;232:127–36. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.338>.
- [125] Taylor P, Chang SW, Chung WJ, Yu SH, Lee SJ. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using a Ag/TiO₂/Fe₃O₄ composite under UV-A irradiation. *Desalination and Water Treatment*. 2015;54 :37–41. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.923207>.
- [126] Elmolla ES, Chaudhuri M. Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. *J Hazard Mater* 2010;173:445–9. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.104>.
- [127] Bobu M, Yediler A, Siminiceanu I, Schulte-hostede S. Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalyst. *Appl Catal B Environ* 2008;83:15–23. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.029>.
- [128] Voigt M, Bartels I, Nickisch-hartfiel A, Jaeger M. Elimination of macrolides in water bodies

- using photochemical oxidation. *AIMS Environ Sci* 2018;5:372–88. <https://doi.org/10.3934/environsci.2018.5.372>.
- [129] Hrysyk ADS, Tiburtius ERL, Fujiwara ST. Photocatalytic degradation of sinvastatin, amoxicillin and fluoxetine using TiO₂ immobilized in cellulose acetate. *Rev Virtual Quim* 2017;9:2332–50. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170140>.
- [130] Gashtasbi F, Yengejeh R.J, Babaei A.A. Photocatalysis assisted by activated-carbon-impregnated magnetite composite for removal of cephalexin from aqueous solution. *Korean J Chem Eng* 2018;35:1726–34. <https://doi.org/10.1007/s11814-018-0061-5>.
- [131] Nezamzadeh-Ejchieh A, Khorsandi M. Photodecolorization of eriochrome black T using NiS-P zeolite as a heterogeneous catalyst. *J Hazard Mater* 2010;176:629–37. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.077>.
- [132] Ajoudanian N, Nezamzadeh-Ejchieh A. Enhanced photocatalytic activity of nickel oxide supported on clinoptilolite nanoparticles for the photodegradation of aqueous cephalexin. *Mater Sci Semicond Process* 2015;36:162–9. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.03.042>.
- [133] Zrnčić M, Babić S, Mutavdžić Pavlović D. Determination of thermodynamic pK_a values of pharmaceuticals from five different groups using capillary electrophoresis. *J Sep Sci* 2015;38:1232–9. <https://doi.org/10.1002/jssc.201401057>.
- [134] Naraginti S, Yu Y, Fang Z, Yong Y. Visible light degradation of macrolide antibiotic azithromycin by novel ZrO₂/Ag@TiO₂ nanorod composite : Transformation pathways and toxicity evaluation. *Process Saf Environ Prot* 2019;125:39–49. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.02.031>.
- [135] Serna-Galvis E.A, Ferraro F, Silva-Agredo J, Torres-Palma R.A. Degradation of highly consumed fluoroquinolones, penicillins and cephalosporins in distilled water and simulated hospital wastewater by UV 254 and UV 254/ persulfate processes. *Water Res* 2017;122:128–38. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.065>.
- [136] Yuan Q, Zhang D, Yu P, Sun R, Javed H, Wu G, et al. Selective adsorption and photocatalytic degradation of extracellular antibiotic resistance genes by molecularly-imprinted graphitic carbon nitride. *Environ Sci Technol* 2020;54(7):4621–4630.

<https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06926>.

- [137] Pablos C., Marugan J., Van Grieken R. SE. Emerging micropollutant oxidation during disinfection processes using UV-C, UV-C/H₂O₂. *Water Res* 2012;7:1237–45. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.041>.