

Utilización de películas nanotubulares de TiO₂, para la foto-degradación de contaminantes emergentes (fármacos) en el agua

Kendra Martínez-Flores ^{1,*}, S. Ortiz-Gómez ², P. Mijaylova-Nacheva ², C. Cuevas-Arteaga ¹

¹ Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Cuernavaca, Morelos, México.

² Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), Blvd. Paseo Cuauhnáhuac 8532, Progreso, 62550, Jiutepec, Morelos, México.

*Autor de correspondencia: kendra.martinezflo@uaem.mx; 735-333-28-37

Recibido: 10 de Septiembre de 2020

Aceptado: 5 de Noviembre de 2020

Resumen: Una de las mayores problemáticas del siglo XXI es quizás la necesidad de proveer agua para la creciente población mundial. Frente a esta problemática mundial en torno al agua, la contaminación es un factor de gran importancia, ya que los contaminantes generados por la actividad industrial y doméstica pueden ser acumulados y transportados tanto por las aguas superficiales como por las subterráneas, deteriorando su calidad. Se hace necesario, por tanto, estudiar el comportamiento de estos contaminantes en agua y proponer técnicas de tratamiento que puedan eliminarlos. Respecto a las técnicas de tratamiento de aguas, se ha demostrado que la fotocatalisis heterogénea con TiO₂ es una alternativa claramente eficaz y medioambientalmente ventajosa para la eliminación de sustancias orgánicas en matrices acuosas. En los procesos de degradación fotocatalizados cobra especial interés el análisis de la influencia que ejercen los fenómenos de superficie el curso de la reacción.

En el presente trabajo se realizó la preparación de películas nanotubulares auto-ordenadas de TiO₂ mediante la técnica de anodización electroquímica utilizando el electrolito: 50% Vol. Glicerol +50% Vol. H₂O + NH₄F [0.27M], para utilizarlas en un reactor fotocatalítico (RF) y llevar a cabo la fotodegradación del contaminante emergente Metoprolol (farmacéutico) para evaluar la eficiencia de la fotodegradación heterogénea como un Proceso de Oxidación Avanzada (POA) y determinar la eficiencia de la fotodegradación mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS, por sus siglas en inglés).

Palabras clave: Contaminantes emergentes (CE); Procesos de Oxidación Avanzada (POAs); Adsorción, Fotólisis, Fotocatalisis.

Use of nanotubular TiO₂ films for the photo-degradation of emerging contaminants (drugs) in water.

Abstract: Provide in a single paragraph of 300 words maximum an overview of the work, including background, methodology, main results, and conclusions. One of the biggest problems of the 21st century is perhaps the need to provide water for the growing world population. Faced with this global problem around water, pollution is a factor of great importance, since the pollutants generated by industrial and domestic activity can be accumulated and transported by both surface and underground waters, deteriorating their quality. Therefore, it is necessary to study the behavior of these pollutants in water and propose treatment techniques that can eliminate them.

Regarding water treatment techniques, it has been shown that heterogeneous photocatalysis with TiO₂ is a clearly effective and environmentally an advantageous alternative for the removal of organic substances in aqueous media. In photocatalysis degradation processes, the analysis of the influence of the surface phenomena on the degradation reactions is of special interest.

In the present work, the preparation of TiO₂ self-ordered nanotubular films was carried out by means of the electrochemical anodization technique using the electrolyte: 50% Vol. Glycerol + 50% Vol. H₂O + NH₄F [0.27M], to be utilized in a Photocatalytic Reactor (FR) for the photodegradation of Metoprolol in order to evaluate the efficiency of the heterogeneous photocatalytic as an Advanced Oxidation Processes (AOP) through the photodegradation of the emerging pollutant under study and determine the efficiency of the photodegradation through the technique of gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS).

Keywords: Emerging Contaminants (EC); Advanced Oxidation Processes (POAs); adsorption, Photolysis, Photocatalysis.

Introducción

Una de las mayores problemáticas del siglo XXI es la necesidad de proveer agua para la creciente población mundial. El suministro de agua debe satisfacer las demandas para consumo humano, agrícola e industrial. Alrededor del mundo, los lagos, ríos, canales y otros cuerpos de agua son contaminados por descargas industriales, debido a la actividad

antropogénica o por procesos naturales [Cruz E.S. (2013)]. Respecto a las técnicas de tratamiento de aguas, se ha demostrado que la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 es una alternativa claramente eficaz y medioambientalmente ventajosa para la eliminación de sustancias orgánicas en matrices acuosas. En los procesos de degradación fotocatalíticos, el análisis de la influencia de los fenómenos de superficie en las reacciones tiene especial interés. [Barceló D., López M.J. (2007)]. Una de las etapas más críticas dentro del análisis químico, es la extracción de los compuestos de interés desde la muestra de agua, para ello se utilizan cartuchos de extracción en fase sólida (EFS), que permiten eliminar algunas interferencias y al mismo tiempo concentra los analitos de interés. El análisis químico, se realiza mediante el uso de cromatografía de gases y de líquidos, ambas acopladas a espectrometría de masas. [Jaimes, J. A. R. (2019)].

Es posible determinar la presencia de contaminantes emergentes del tipo productos farmacéuticos por lo cual se realizará la remoción del contaminante farmacéutico metoprolol en el agua por medio de la fotodegradación usando películas con estructura nanotubular de TiO_2 , lo cual es posible debido a su alto potencial de oxidación de las especies reactivas de oxígeno generadas en el proceso de fotocatalisis, además, la adición de aceptores de electrones mejorará la actividad fotocatalítica permitiendo reacciones que conducirán a su mineralización.

La mayoría de estos contaminantes se encuentran en productos que forman parte de la vida cotidiana y son utilizados en diferentes áreas. Entre los llamados contaminantes emergentes también están los productos químicos de limpieza del hogar, cuidado personal, perfumes y cosméticos, productos y subproductos secundarios de la industria, entre otros [Barceló D., López M.J. (2007), Kolpin DW et al (2002)]. Estas escorrentías y efluentes llegan a los ríos y posteriormente a los océanos, siendo ésta la principal vía de distribución en todos los compartimentos acuáticos. Como consecuencia, se les puede hallar en distintos cuerpos de agua en concentraciones que van desde nano gramos hasta microgramos por litro, aún en aguas tratadas [Machado, D., & José, O. (2009)] Ha crecido la preocupación por la presencia de contaminantes emergentes en el ambiente y por los efectos adversos que estos podrían ocasionar [Cruz E.S. (2013)], lo cual es debido a su amplio uso y por sus propiedades fisicoquímicas y toxicológicas.

En el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) se han realizado estudios de 15 productos farmacéuticos (PFs) en aguas del río Yautepec Morelos y Cuautla Morelos. Los resultados obtenidos en el efluente de la PTAR presentaron los fármacos atenolol (6.75-9.10 ng/mL), sulfametoxazol (87-136 ng/mL), propanolol (2.85-6.25 ng/mL) y naproxeno (1.45-1.86 ng/mL). En el caso del río Yautepec, los fármacos encontrados en mayores concentraciones fueron metoprolol (0.6-7.2 ng/mL) y sulfametoxazol (3-204.5 ng/mL). En agua de río de Cuautla no se detectó la presencia de ningún fármaco [Avilés et al. (2015)].

Se planteo utilizar el Titanio (Ti), debido a la resistencia a la corrosión que presenta por el fenómeno de pasivación que sufre (se forma un óxido que lo protege), que junto con su baja toxicidad y bio-compatibilidad. Cuando el Ti se oxida se obtiene el dióxido de titanio TiO_2 , el cual es un óxido metálico de transición que forma diferentes polimorfos: rutilo, anatasa brookita [Cruz E.S. (2013)]. Normalmente es un semiconductor en su fase anatasa y rutilo, con una gran variedad de aplicaciones tecnológicas [Barceló D., et al. (2007)], se utiliza en reacciones fotocatalíticas y fotoelectroquímicas y es usado en aplicaciones para la purificación del medio ambiente. Un proceso alternativo que puede ser considerado para el tratamiento de aguas residuales puede constituirlo la oxidación electroquímica. La oxidación electroquímica otorga diferentes ventajas como versatilidad, compatibilidad ambiental, eficiencia en el uso de la energía, facilidad de automatización, y relación costo/beneficio. Estas le han permitido un crecimiento continuo e importante en la síntesis orgánica selectiva y la degradación de contaminantes orgánicos [Quiroz Alfaro, M. A., et al. (2006)].

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) son métodos capaces de mineralizar productos químicos orgánicos y transformarlos en CO_2 , H_2O y sales inorgánicas e incluso inactivar bacterias. El nivel de mineralización generalmente se expresa mediante la disminución de la cantidad de Carbono Orgánico Total (COT). Estas tecnologías se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias con un elevado poder oxidante como el radical hidroxilo ($\text{HO}\bullet$). Este radical puede ser generado por varios medios y es altamente efectivo para la oxidación de materia orgánica, en especial aquella que no es biodegradable. La generación de $\text{HO}\bullet$ es comúnmente acelerada por la utilización de reactivos químicos como ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), dióxido de titanio (TiO_2) y radiación UV. Entre los

tratamientos de oxidación avanzada, destaca la fotocatalisis heterogénea utilizando luz UV combinada con dióxido de titanio como catalizador [He, Y., Sutton, N., et al. (2016).]

En el presente trabajo se utilizaron películas nanotubulares auto-ordenadas de TiO_2 fabricadas mediante la técnica de anodización electroquímica utilizando el electrolito: 50% Vol. Glicerol +50% Vol. H_2O + NH_4F [0.27M].

Posteriormente se puso en marcha el reactor fotocatalítico (RF) utilizando las películas nanotubulares de TiO_2 mencionadas anteriormente para llevar a cabo la fotodegradación del Metoprolol. Finalmente se evaluó la eficiencia del POA mediante la fotodegradación del contaminante emergente en estudio mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

Materiales y Métodos.

La selección del fármaco Metoprolol, se realizó debido a su consumo humano, también por que ha sido encontrado en Plantas Tratadoras de Aguas Residuales (PTARs) aparte de que su análisis es fácil de realizar.

Síntesis de las películas nanotubulares de TiO_2 .

Las características de las láminas de titanio utilizadas son: 99.7% de pureza con un espesor de 0.25 mm, marca de Sigma Aldrich. Como primer paso se midieron y cortaron láminas de Ti de tamaño de 7.5 x7.5 cm, después del corte se lavaron en un baño ultrasónico (Ultrasonido Branson modelo 2510), dejándolas cubiertas en su totalidad, el lavado se realizó primero con alcohol metílico, después con alcohol etílico y por último con agua desionizada por 10 minutos con cada reactivo. En la Figura 1. Podemos observar el montaje

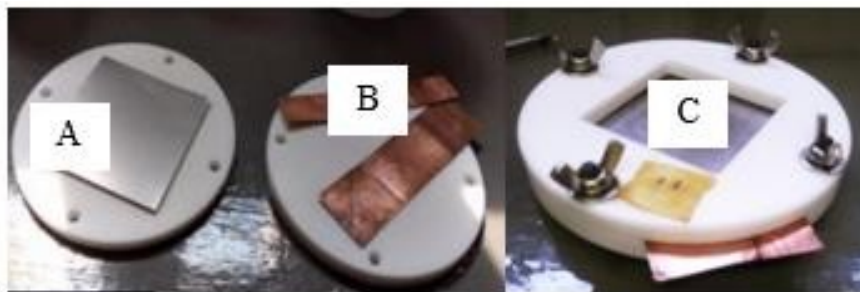


Figura 1. Montaje de la celda de teflón

En la Figura 2. Se esquematiza de forma general el proceso de síntesis de nanotubos de TiO_2 , donde se utilizó la celda de teflón armada, con unos E) conductores, y F) un contraelectrodo conformado por una malla de platino. El electrodo de trabajo (lámina de Ti) se empalmo a una lámina de cobre para hacer contacto y ser conectado al polo positivo de la D) de la fuente de poder y el contraelectrodo se conecta al polo negativo (electrodo de Pt). Este arreglo se montó sobre un G) soporte universal. El electrolito de glicerol- H_2O +0.27M NH_4 se vacía sobre la lámina de Ti.

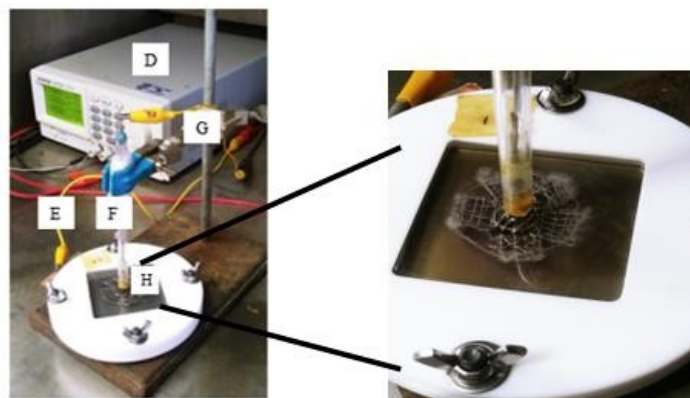


Figura 2. Montaje completo para la síntesis de nanotubos de TiO_2

Tabla 1. Condiciones de trabajo para la anodización electroquímica.

Condiciones de trabajo	Parámetro
Tiempo de anodización	2.20h
Potencial	20 V
Electrolito orgánico	50% Vol. Glicerol + 50% Vol. H ₂ O+NH ₄ F
Concentración del electrolito	0.27 M

Todas las muestras anodizadas se sometieron a un tratamiento térmico, en una mufla FELISA FE-361, a una temperatura de 550° C durante 2 horas, con el objetivo de alcanzar la cristalinidad del óxido y la transformación a las fases anatasa y rutilo. Posteriormente a este proceso, las muestras se dejaron enfriar durante 24 horas.

Técnica de caracterización

La caracterización física se refiere a la morfológica de las películas nanotubulares de TiO₂ en su sección superior y transversal, mientras que la caracterización química de las películas tuvo como objetivo conocer las fases cristalinas formadas, llevándose a cabo en un Difractómetro de Rayos X Bruker (DRX) modelo D2 PHASER.

La caracterización morfológica se realizó mediante el Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM, por sus siglas en inglés).

Experimentos de Fotodegradación

a) Preparación de la solución madre

Se preparó una solución madre de Metoprolol. La concentración de la solución utilizada fue de 5 µg/L, el peso se obtuvo con la Ecuación 1, utilizando metanol como disolvente. La solución fue almacenada en frascos ámbar para evitar reacciones con la luz a 4°C.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (1)$$

Donde:

C1: Concentración inicial

V1: Alícuota a tomar

C2: Concentración final tras la dilución

V2: Volumen final de la solución

Para conocer el peso del fármaco tenemos las siguientes variables

$$\begin{aligned}
 C_1 &= X \\
 C_2 &= 5 \mu g = 0.005 \text{ mg} \\
 V_1 &= 0.002 \text{ L} \\
 V_2 &= 0.20 \text{ L} \\
 C_1 &= \frac{C_2V_2}{V_1} = \frac{(0.005 \text{ mg})(0.25 \text{ L})}{0.001 \text{ L}} = 0.625 \text{ mg} \\
 1 \text{ mg} &- 0.001 \text{ g} \\
 0.625 \text{ mg} &- 0.000625 \text{ g}
 \end{aligned}$$

Tomar 0.000625 g del fármaco y diluir en 250 ml de Metanol con una agitación de 90 min para obtener una solución homogénea.

La C1 puede variar dependiendo el volumen que se desee preparar.

b) Preparación de agua sintética de Metoprolol

Se colocó en cada matraz 500 ml de agua desionizada, en seguida se colocaron 2 ml de la solución a cada matraz y posteriormente se aforaron a 1 L cada uno. Para cada experimento se usaron 3 L debido al tamaño del reactor. Posteriormente, la solución se agitó durante 20 min utilizando un agitador magnético grande, con una velocidad de 120 RPM hasta su completa disolución.

La solución resultante presentó una concentración de 5 mg/L del fármaco. Se realizaron experimentos de adsorción, fotólisis y fotodegradación, los cuales se llevaron a cabo de la siguiente manera:

La solución de agua sintética se depositó en el vaso de precipitados, al cual se le inyectó oxígeno para evitar la recombinación del par electrón-hueco y favorecer las especies reactivas de oxígeno. Mediante una bomba peristáltica, la solución fluye hacia el reactor fotocatalítico a una velocidad de flujo de 315 ml/min para asegurar que se realice una distribución adecuada del agua sobre las películas de nanotubos de TiO_2 , el pH se variará entre pH 3, 7 y 9. y se efectuó un muestreo para conocer la concentración de cada compuesto antes y después de la fotodegradación.

c) Sistema Experimental

Las pruebas del compuesto farmacéutico se efectuaron en el Reactor Fotocatalítico (RF) operado de manera intermitente con recirculación continua del flujo, utilizando como catalizador las películas nanotubulares de TiO_2 . La configuración experimental se integro por el RF hecho de acero inoxidable de área útil de 30 cm x 30 cm y de 4 cm de altura.

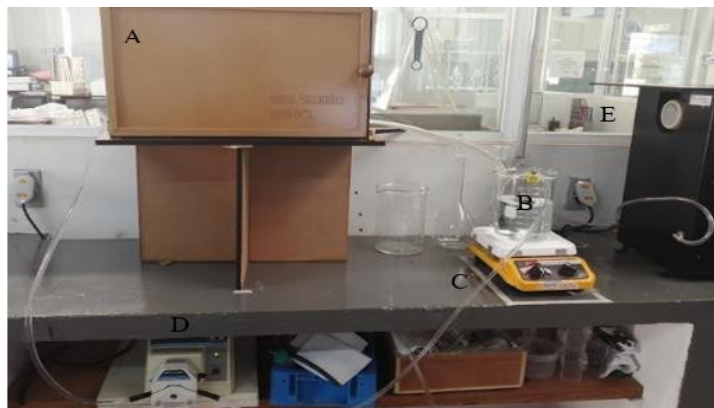


Figura 3. Sistema Experimental. A) Caja negra, la cual en el interior contiene el Reactor Fotocatalítico (RF), B) Vaso de precipitados de 3 L, C) Parrilla de agitación, D) Bomba peristáltica (Master flex, modelo 07591-00), E) Concentrador de oxígeno marca Aeroflux.

d) Toma de muestras de los experimentos.

Los experimentos tuvieron una duración de 120 y 180 minutos, se adecuaron según el tipo de experimento, la solución a tratar se depositó en un vaso de precipitado y se conectó a través de mangueras anti- bacteriales al reactor, después se recirculó la solución, se tomó muestra a los 60, 120 y 180 min. Cada muestra se tomó en un frasco ámbar, se etiquetó y almacenó a 4°C.

e) Extracción en Fase Sólida

Es una técnica preparativa que se utiliza para “limpiar” la muestra previa a la cuantificación y/o para futura concentración del analito que está presente en la muestra. El término “Extracción en Fase Sólida” es debido a que el material de soporte utilizado es un sólido, a través del cual pasa un líquido o un gas.

f) Metodología de la Extracción en Fase Sólida

Se tomaron 4 cartuchos nuevos marca Oasis HLB y se coloca la punta del cartucho en cada orificio del Manifold, los demás orificios deben estar bien tapados, posteriormente a cada cartucho se le aplican 4 volúmenes de Metanol (16 ml) y 2 volúmenes de H₂O grado HPLC (8 ml), cada aplicación de los reactivos se pasó por gravedad.

g) Procesamiento de la muestra

Concluida la parte de la preparación de cartuchos, se tomaron 4 muestras obtenidas de los experimentos, dichas muestras se encontraban en frascos color ámbar a 4°C y se vaciaron en matraces. Posteriormente a cada cartucho se le conecta una manguera y la manguera se dirige al matraz correspondiente a la etiqueta de cada cartucho, ya que se encuentran bien conectados tanto la punta del cartucho al manifold y la manguera al cartucho para evitar fugas de vacío. Al terminar la extracción de las 4 soluciones, se debe dejar con vacío durante 30 min.



Figura 4. Proceso de Elución

h) Elución

Terminando los 30 min de vacío, se colocó una base dentro del manifold con orificios para evitar que los viales puedan pandearse y caerse, ya colocados los 4 viales etiquetados, se tapa el manifold hasta estar muy bien sellado. En cada cartucho se agregó 1 ml de Metanol, lo cual se realizó hasta obtener 4 ml de cada cartucho, haciéndolo por gravedad.



Figura 5. Concentración de muestras

Al terminar la corrida experimental de 4 muestras, se retira con cuidado la tapa, se tapan los viales, se cubren con parafilm y se almacenan a una temperatura de 4°C.

i) Concentración a sequedad de las muestras

El minivap de 6 plazas que se muestra en la Figura 6 cuenta con una entrada para suministro de nitrógeno y 6 salidas de N₂, después de tener todas las muestras en viales de 4 ml, se realizó la transferencia del extracto a viales de 2 ml, concentrando mediante un flujo suave de nitrógeno.

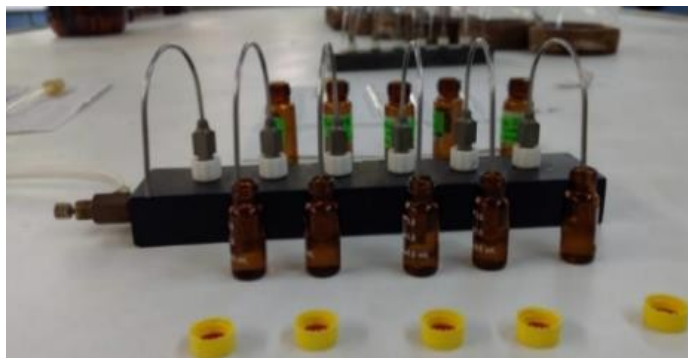


Figura 6. Concentración a sequedad

Experimentos realizados en el RF

Para llevar a cabo el proceso de degradación y adsorción del metoprolol se realizaron 3 diferentes experimentos.

a) Adsorción

El agua sintética de metoprolol con una concentración de 5 µg/L, se hizo circular a través del reactor fotocatalítico con las 16 películas nanotubulares de TiO₂, sin presencia de luz UV, se tomaron muestras en diferentes intervalos de tiempo a la entrada y la salida de cada experimento.

b) Fotólisis

Los experimentos se realizaron en presencia de luz UV (100W) con una longitud de onda de 365 nm, sin las 16 películas nanotubulares de TiO₂. Los métodos fotolíticos para la degradación de contaminantes disueltos en el agua se basan en proporcionar energía a los compuestos químicos en forma de radiación, que es absorbida por las distintas moléculas favoreciendo su descomposición implica luz ultravioleta y visible y se emplea para determinar y cuantificar ciertas moléculas.

c) Fotocatálisis

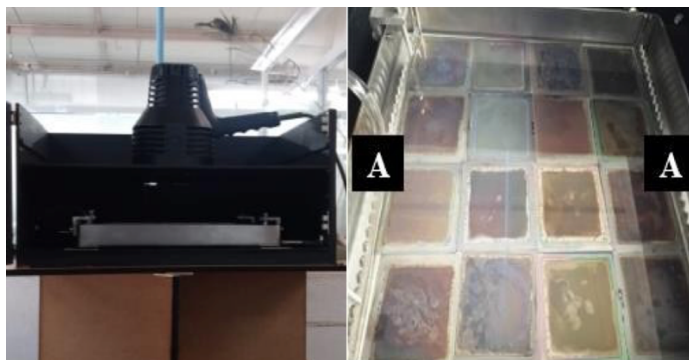


Figura 7. Montaje para método experimental de fotocatalisis

El proceso de fotocátalisis se realizó en presencia de luz UV (100W) con una longitud de onda de 365 nm y las 16 placas nanotubulares de TiO_2 . La fotocátalisis implica la combinación de la fotoquímica con la fotocátalisis. Ambos, luz y catalizador, son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química. Así, la fotocátalisis puede ser definida como la aceleración de una fotoreacción mediante un catalizador. En el caso de la fotocátalisis heterogénea, se emplean semiconductores en dichas láminas de TiO_2 .

En las laterales de la base del reactor se instalaron dos regletas (A) (Figura 7), una de distribución del flujo del agua (flujo de 315 ml/min) por tratar en la entrada al reactor y otra de recolección del agua en la salida del reactor.

Condiciones experimentales a pH 7

La solución sintética de metoprolol se depositó en un vaso de precipitado de dos litros y se conectó a través de mangueras anti- bacteriales al reactor, después se recirculó la solución, cada hora se tomó una muestra, obteniendo cuatro muestras de la solución (muestra inicial, 1, 2 y muestra final).

Para un pH de 7 se mantuvo constante con una altura de regleta de 1.5 cm, para la adición de Oxígeno 3 L min⁻¹ manejando un tiempo de 180 min.

Tabla 2. Condiciones experimentales a pH 7

Método experimental	Placas de TiO_2	Altura de lampara UV
Adsorción	Si aplica	No aplica
Fotólisis	No aplica	15 cm
Fotocátalisis	Si aplica	15 cm

Condiciones experimentales a pH 3

Los experimentos tuvieron una duración de 120 minutos cada uno, se adecuaron según el tipo de experimento, la solución a tratar se depositó en un vaso de precipitado y se conectó a través de mangueras anti- bacteriales al reactor, después se recirculó la solución, se tomó muestra a los 60 y 120 min. Para un pH 3 se mantuvo constante una altura de la regleta de 1 cm, y la adición de Oxígeno fue de 4 L min⁻¹ en un tiempo de 120 min. De acuerdo con las condiciones experimentales en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones experimentales a pH 3

Método experimental	Placas de TiO_2	Altura de lampara UV
Adsorción	Si aplica	No aplica
Fotólisis	No aplica	10 cm
Fotocátalisis	Si aplica	10 cm

Condiciones experimentales a pH 9

Los experimentos de igual manera a los de pH3 tuvieron una duración de 120 min, depositando la se adecuaron según el tipo de experimento, la solución a tratar se depositó en un vaso de precipitado y se conectó a través de mangueras anti- bacteriales al reactor, después se recirculó la solución, se tomó muestra a los 60 y 120 min. Para un pH 9 se mantuvo constante una altura de la regleta de 1 cm, y la adición de Oxígeno fue de 4 L min⁻¹ en un tiempo de 120 min. De acuerdo con las condiciones experimentales en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones experimentales a pH9.

Método experimental	Placas de TiO_2	Altura de lampara UV
Adsorción	Si aplica	No aplica
Fotólisis	No aplica	10 cm
Fotocátalisis	Si aplica	10 cm

Resultados y Discusión

pH 7

De acuerdo con las condiciones experimentales de la Tabla 2 se obtuvieron los siguientes resultados de remoción (Figura 8) donde se observa el porcentaje (%) de remoción en cada proceso experimental. Se puede observar que en la fotocatalisis se lleva una mayor degradación del compuesto farmacéutico, mientras que en la adsorción y fotólisis el porcentaje de degradación es menos al 13%, indicando que la fotocatalisis es el mecanismo que conduce al metoprolol a degradarse hasta en un 98%.

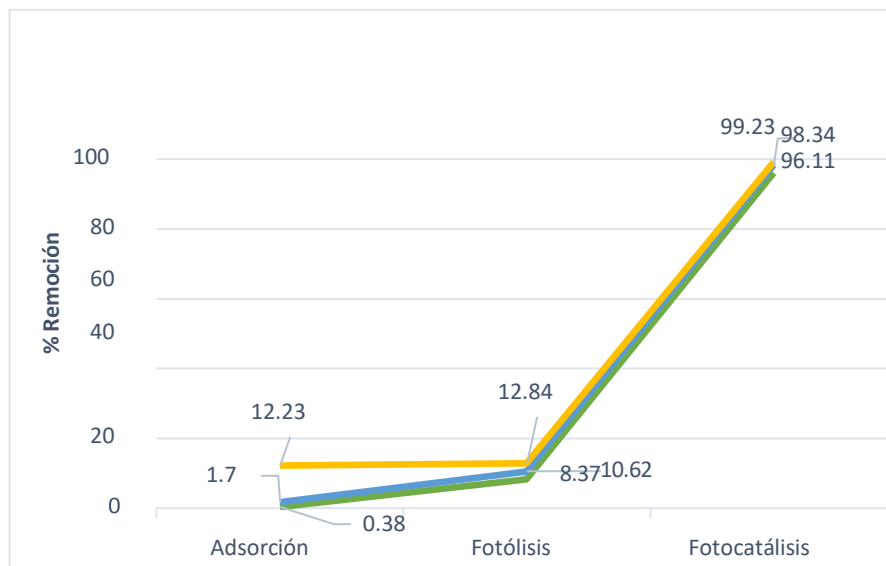


Figura 8. Resultados de remoción para los experimentos pH 7.

pH 3

Se obtuvieron los siguientes resultados de remoción donde se observa el porcentaje (%) de remoción en cada proceso experimental, podemos observar que de igual manera que los resultados a un pH 7, la fotocatalisis presenta una mayor degradación de compuesto farmacéutico, mientras que en la adsorción y fotólisis el porcentaje de degradación es menos al 2%, indicando que la fotocatalisis es el mecanismo que conduce al metoprolol a degradarse hasta en un 98%.

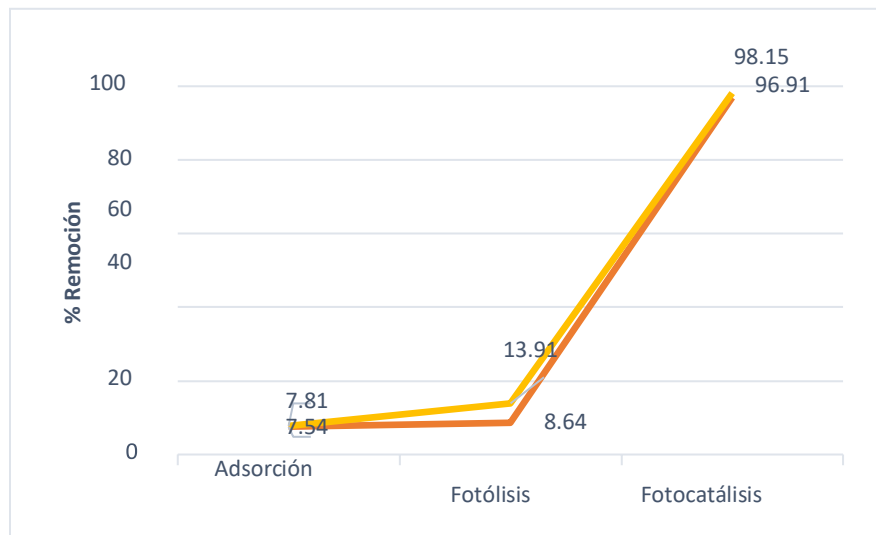


Figura 9. Resultados de remoción para los experimentos pH 3.

pH 9

Se observa el porcentaje (%) de remoción en cada proceso experimental, podemos observar que de igual manera para un pH de 9 la fotocatálisis registra una mayor degradación del metoprolol, mientras que en la adsorción y fotólisis el porcentaje de degradación es menos al 11%, indicando que la fotocatálisis es el mecanismo que conduce al metoprolol a degradarse hasta en un 97%. Para un pH 9 se mantuvo con las mismas condiciones a pH 3 una altura de la regleta de 1 cm, para la adición de Oxígeno fue de 4 L min⁻¹ en un tiempo de 120 min.

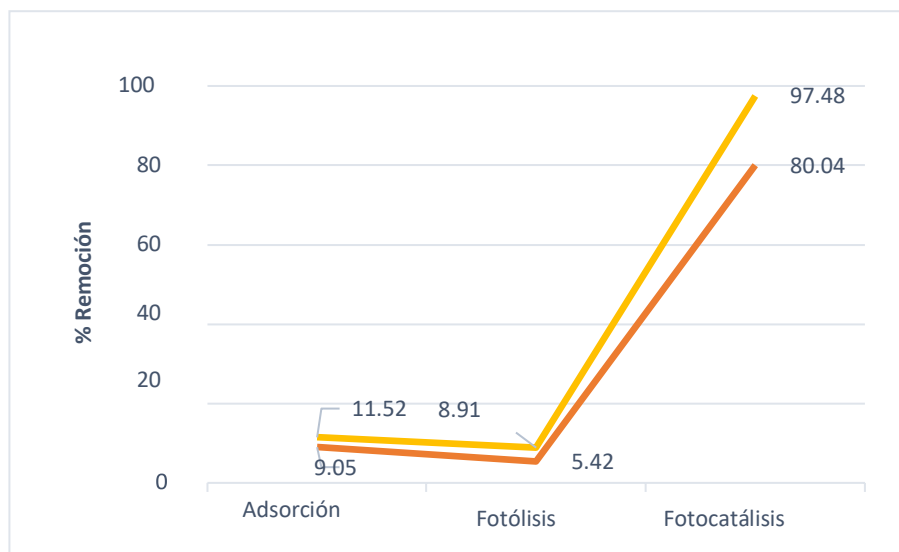


Figura 10. Resultados de remoción para los experimentos pH 9.

Conclusiones

Como podemos observar, en medio ácido al tiempo final de 120 min existe una mayor remoción del metoprolol con un 98% de remoción, sin embargo, también se registró un alto porcentaje de degradación a pH 9 (97%), indicando que el proceso de fotocatálisis para este compuesto farmacéutico no se ve significativamente afectado si se realiza en medio ácido o básico. Las placas nanotubulares de TiO₂ son materiales que permiten obtener altas tasas de degradación del compuesto metoprolol, debido a que presenta un bajo porcentaje en la prueba de adsorción, esto nos indica que el compuesto no se adsorbe en los nanotubos significativamente y tampoco se degrada por fotólisis, sino, que la degradación se realiza exclusivamente por el proceso de fotocatálisis.

Bibliografía

- Arango Ruiz, Á. (2013). Crisis mundial del agua. *Producción+ Limpia*, 8(2), 7-8.)
- Barceló D., López M.J. (2007). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. En: Panel Científico-Técnico de seguimiento de la política de aguas. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC. Barcelona, España.
- Cruz E.S. (2013). Fármacos y disruptores endócrinos en cuerpos de agua superficial impactados por descargas de aguas residuales de Tapachula Chiapas, México. Tesis de Maestría El Colegio de la Frontera Sur. México, Chiapas.
- Fraga Domínguez, I. (2016). Reducción de microcontaminantes orgánicos persistentes en medios acuosos: fotodegradación directa y degradación fotocatalizada de propranolol en agua de mar.
- Gutiérrez, A., Janett, B., López Meléndez, A., Rodríguez Liñán, C. Y., López, L., & Abraham, D. (2015). La nanotecnología a 40 años de su aparición: Logros y tendencias. *Ingenierías*, 18(66), 13-23.
- He, Y., Sutton, N., Huub, H., Rijnaarts, A. (2016). Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO₂ photocatalysis under simulated solar irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* 182,132– 141. 26.
- JAIMES, J. A. R. (2019). Investigación y evaluación de contaminantes emergentes (productos farmacéuticos) presentes en la cuenca del río apatenco en el estado de morelos.
- Kolpin DW, Furlong ET, Meyer MT, Thurman EM, Zaugg SD, Barber LB, Buxton HT (2002) Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in U.S. Streams, 2000: a national reconnaissance. *Environ Sci Technol* 36:1202-1211
- Kümmerer K (2001) Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere* 45:957-969

- Martínez-Huitle, C. A., Hernandez, F., Ferro, S., Quiroz Alfaro, M. A., & De Battisti, A. (2006). Oxidación electroquímica: Una alternativa para el tratamiento de aguas con contaminantes orgánicos. *Afinidad*, 63(521), 26-34.
- Mejías Sánchez, Y., Cabrera Cruz, N., Toledo Fernández, M., Machado, D., & José, O. (2009). La nanotecnología y sus posibilidades de aplicación en el campo científico- tecnológico. *Revista Cubana de Salud Pública*, 35.
- Moffat AC, Osselton MD, Widdop B (2004) *Clarke's analysis of drugs and poisons*. Pharmaceutical Press, London, UK.
- Shore LS, Shemesh M (2003) Naturally produced steroid hormones and their release into the environment. *Pure Appl Chem* 75:1859-1871
- Pacheco, D., Rico, J., Díaz, J. H., & Espitia, M. J. (2014). Estudio DFT de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita. *Revista Colombiana de Materiales*, (5), 179-185.