



**ESPE**  
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**VICERRECTORADO DE INVESTIGACIÓN, INNOVACIÓN Y  
TRANSFERENCIA TECNOLÓGICA**

**CENTRO DE POSGRADOS**

**MAESTRÍA EN SISTEMAS DE GESTIÓN AMBIENTAL PROMOCIÓN XV**

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO  
DE MAGÍSTER EN SISTEMAS DE GESTIÓN AMBIENTAL**

**TEMA: DEGRADACIÓN DE UN ANTIBIÓTICO DEL GRUPO  
FLUOROQUINOLONA MEDIANTE FOTOCATÁLISIS CON UN NUEVO  
COMPÓSITO DE NITRURO DE CARBONO**

**AUTOR: CÓNDOR GUEVARA, IVÁN ALEXIS**

**DIRECTOR: VARGAS JENTZSCH, PAUL ERNESTO, PhD.**

**SANGOLQUÍ**

**2019**



# ESPE

**UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS**  
**INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA**

VICERRECTORADO DE INVESTIGACIÓN, INNOVACIÓN Y TRANSFERENCIA DE  
TECNOLOGÍA  
CENTRO DE POSGRADOS

## CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, "**DEGRADACIÓN DE UN ANTIBIÓTICO DEL GRUPO FLUOROQUINOLONA MEDIANTE FOTOCATÁLISIS CON UN NUEVO COMPÓSITO DE NITRURO DE CARBONO**" fue realizado por el señor **CÓNDOR GUEVARA IVÁN ALEXIS** el mismo que ha sido revisado en su totalidad, analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Sangolquí, 18 de octubre del 2019

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Paul Vargas Jentsch', written over a horizontal dotted line.

Vargas Jentsch, Paul Ernesto, Ph.D.

C.C.: 1757079957



# ESPE

**UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS**  
**INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA**

VICERRECTORADO DE INVESTIGACIÓN, INNOVACIÓN Y TRANSFERENCIA DE  
TECNOLOGÍA

CENTRO DE POSGRADOS

**AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD**

Yo, *Cóndor Guevara Iván Alexis*, con cédula de ciudadanía n° 1723733745, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: **“DEGRADACIÓN DE UN ANTIBIÓTICO DEL GRUPO FLUOROQUINOLONA MEDIANTE FOTOCATÁLISIS CON UN NUEVO COMPÓSITO DE NITRURO DE CARBONO”** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas. Consecuentemente el contenido de la investigación mencionada es veraz.

**Sangolquí, 18 de octubre del 2019**

Firma

Una firma manuscrita en tinta azul que parece leerse 'Iván Alexis Guevara', escrita sobre una línea de puntos.

***Cóndor Guevara Iván Alexis***

C.C.: 1723733745



**ESPE**  
**UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS**  
**INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA**

VICERRECTORADO DE INVESTIGACIÓN, INNOVACIÓN Y TRANSFERENCIA DE  
TECNOLOGÍA

CENTRO DE POSGRADOS

**AUTORIZACIÓN**

*Yo, **Cóndor Guevara Iván Alexis** autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación: **Título: “DEGRADACIÓN DE UN ANTIBIÓTICO DEL GRUPO FLUOROQUINOLONA MEDIANTE FOTOCATÁLISIS CON UN NUEVO COMPÓSITO DE NITRURO DE CARBONO”** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.*

**Sangolquí, 18 de octubre del 2019**

Firma

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Cándor Guevara', written over a horizontal dotted line.

**Cóndor Guevara Iván Alexis**

C.C.: 1723733745

## DEDICATORIA

*A mis padres y hermanas.*

## **AGRADECIMIENTO**

Agradezco al Dr. Paul Vargas Jentsch por todo su apoyo, tutoría y paciencia, a la Dra Florinella Muñoz por sus consejos y observaciones, al Departamento de Ciencias Nucleares de la Escuela Politécnica Nacional por haberme abierto sus puertas. Agradezco también a mis compañeros de laboratorio y a mis dos amigos de maestría Jeff y Alejandro por toda su ayuda y generosidad. A mis amigos Pol, Santy, Karlita, Danny y Ricky, por su comprensión.

Para terminar agradezco a mi madre y hermanas por el amor y soporte que me han brindado siempre.

Iván Alexis Cóndor Guevara

**ÍNDICE DE CONTENIDOS**

CERTIFICACIÓN.....	i
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD .....	ii
AUTORIZACIÓN .....	iii
DEDICATORIA .....	iv
AGRADECIMIENTO.....	v
ABREVIATURAS.....	xiv
RESUMEN.....	xv
ABSTRACT .....	xvi
CAPÍTULO 1 GENERALIDADES .....	1
1.1. Antecedentes.....	1
1.2. Planteamiento del problema .....	3
1.2.1. Nivel macro.....	3
1.2.2. Nivel meso.....	4
1.2.3. Nivel micro.....	5
1.3. Justificación e importancia.....	7
1.4. Objetivos.....	9
1.4.1. Objetivo general .....	9
1.4.2. Objetivos específicos.....	9
1.5. Hipótesis.....	9

CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO .....	11
2.1. Base legal.....	11
2.2. Antibióticos como contaminantes emergentes: generalidades y presencia en el ambiente .....	12
2.3. Ofloxacino: propiedades, aplicaciones y su interacción con el medio ambiente..	15
2.4. Resistencia bacteriana y su relación con la contaminación antibiótica.....	17
2.5. Fotocatálisis heterogénea.....	19
2.6. Nitruro de carbono gráfico: características, propiedades y aplicaciones .....	22
CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA.....	25
3.1. Síntesis del compuesto de nitruro de carbono gráfico .....	25
3.2. Caracterización del compuesto de nitruro de carbono gráfico .....	26
3.2.1. Determinación de punto de carga cero.....	26
3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	26
3.2.3. Espectroscopia de dispersión de energía (EDS) .....	27
3.2.4. Difracción de Rayos X (DRX) .....	27
3.2.5. Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) .....	27
3.3. Determinación de ofloxacino por HPLC.....	28
3.3.1. Metodología de análisis químico del ofloxacino.....	28
3.3.2. Linealidad de método y curva de calibración.....	29
3.3.3. Límite de detección y cuantificación .....	30

3.4. Estudio de la adsorción de ofloxacino sobre el compuesto de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	30
3.4.1. Equilibrio de adsorción .....	30
3.4.2. Isotermas de adsorción .....	31
3.5. Evaluación de la actividad fotocatalítica del compuesto de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> en la oxidación de ofloxacino.....	34
3.5.1. Efecto del pH en la degradación de ofloxacino por fotocátalisis heterogénea	34
3.5.2. Efecto de la adición de peróxido de hidrógeno .....	37
3.6. Determinación del grado de mineralización y biodegradabilidad alcanzado con las mejores condiciones de degradación de OFL.....	38
<b>CAPÍTULO 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>40</b>
4.1. Caracterización del compuesto de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	40
4.1.1. Determinación del punto de carga cero (PZC) .....	41
4.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	43
4.1.3. Espectroscopia de dispersión de energía (EDS) .....	44
4.1.4. Difracción de Rayos X (DRX) .....	45
4.1.5. Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) .....	46
4.2. Definición de las condiciones de análisis en HPLC para la cuantificación de ofloxacino.....	47
4.2.1. Linealidad del método y curva de calibración .....	47
4.2.2. Límite de detección y límite de cuantificación.....	49
4.3. Adsorción de OFL sobre el compuesto de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	49

4.3.1. Equilibrio de adsorción .....	49
4.3.2. Isotherma de adsorción .....	51
4.4. Análisis de la actividad fotocatalítica del compuesto de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> en la oxidación de ofloxacino.....	54
4.4.1. Efecto del pH.....	54
4.4.2. Efecto de la adición de peróxido de hidrógeno.....	57
4.5. Grado de mineralización y biodegradabilidad alcanzados con las mejores condiciones de degradación de OFL .....	66
CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES .....	69
5.1. Conclusiones .....	69
5.2. Recomendaciones.....	71
BIBLIOGRAFÍA.....	72

**ÍNDICE DE TABLAS**

<b>Tabla 1</b> <i>Resumen de los reportes más importantes de degradación de medicamentos mediante fotocátalisis con g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.....</i>	2
<b>Tabla 2</b> <i>Legislación ecuatoriana relacionada con la gestión del recurso agua. ....</i>	11
<b>Tabla 3</b> <i>Condiciones de operación del equipo HPLC para la determinación de ofloxacino.....</i>	28
<b>Tabla 4</b> <i>Parámetros de los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich, para la adsorción de OFL sobre el compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a pH 10. ....</i>	54
<b>Tabla 5</b> <i>Resultados de prueba DMS para los tratamientos de degradación de OFL a pH 5, 7 y 10. ....</i>	56
<b>Tabla 6</b> <i>Valores de la constante de velocidad aparente de la reacción de degradación de OFL por fotocátalisis heterogénea con compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, radiación visible y distintas concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a pH 7 y 10.....</i>	60
<b>Tabla 7</b> <i>Resultados de prueba DMS para los tratamientos de degradación de OFL con tres concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a pH 7 y 10.....</i>	61

## ÍNDICES DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estructura de ofloxacino con sitios de ionización .....	16
<b>Figura 2.</b> Principio básico de fotocatalisis .....	21
<b>Figura 3.</b> Estructura de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : carbono (negro), nitrógeno (rojo).....	23
<b>Figura 4.</b> Esquema del sistema fotocatalítico: 1) entrada de agua, 2) lámpara de xenón de 35 W, 3) cristalizador (reactor), 4) agitador magnético, 5) plancha de agitación, 6) chaqueta de refrigeración, 7) salida de agua, 8) cobertor.....	35
<b>Figura 5.</b> Compósito de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sintetizado .....	40
<b>Figura 6.</b> Muestras de: a) oxalato de calcio monohidratado pirolizado (CaCO <sub>3</sub> ), b) compósito de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , c) urea pirolizada (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) .....	41
<b>Figura 7.</b> Gráfico de pH final vs. pH inicial de las soluciones de OFL equilibradas sobre el compósito de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . La intersección de ambas líneas señala el PZC del compósito. ....	42
<b>Figura 8.</b> Imagen SEM del compósito de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> con aumento de: a) x2700, y b) x13000 .....	43
<b>Figura 9.</b> Análisis EDS del compósito de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : a) mapeo químico, b) calcio, c) carbono, d) oxígeno, y e) nitrógeno.....	44
<b>Figura 10.</b> Espectro de EDS del compósito de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : carbono (C), oxígeno (O), calcio (Ca), nitrógeno (N).....	45
<b>Figura 11.</b> Patrón de difracción de compósito de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	46

- Figura 12.** Espectros infrarrojo de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro, CaCO<sub>3</sub>, y compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.  
Las líneas entrecortadas muestran las señales características del  
CaCO<sub>3</sub> (rojo) y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (azul) ..... 47
- Figura 13.** Curva de calibración obtenida para la cuantificación de ofloxacino por  
HPLC (detector UV  $\lambda=295\text{nm}$ , columna C18 de 150 mm, volumen de  
inyección 10  $\mu\text{L}$ )..... 48
- Figura 14.** Gráfico de adsorción de OFL en función del tiempo para el compósito de  
g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a pH inicial de 7 y 10, y para el CaCO<sub>3</sub> (oxalato de calcio  
monohidratado pirolizado) a pH inicial de 10 ..... 51
- Figura 15.** Isoterma de adsorción de OFL sobre el compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ..... 52
- Figura 16.** Linealización de acuerdo al modelo de isoterma de Langmuir de los  
datos de adsorción de OFL sobre el compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>..... 53
- Figura 17.** Linealización de acuerdo al modelo de isoterma de Freundlich de los  
datos de adsorción de OFL sobre el compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>..... 53
- Figura 18.** Degradación de OFL mediante fotocatalisis heterogénea con compósito  
de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y radiación visible, a pH 5, 7 y 10 ( $t=40\text{ min}$ ,  $T=24^\circ\text{C}$ ,  
 $\lambda=481\text{ nm}$ )..... 55
- Figura 19.** Diagrama de cajas y bigotes para la degradación fotocatalítica de  
ofloxacino alcanzada a pH 5, 7 y 10 ..... 57

- Figura 20.** Degradación de OFL mediante fotocátalisis heterogénea con compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y radiación visible, a pH 7 y 10 con concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 41,7; 83,3 y 333,2 mg/L (t=40 min, T=24°C, λ=481 nm) ..... 59
- Figura 21.** Diagrama de cajas y bigotes para la degradación fotocatalítica de OFL a pH 7 y 10 con dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 41,7; 83,3 y 333,2 mg/L ..... 62
- Figura 22.** Degradación de OFL mediante fotocátalisis heterogénea con compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y radiación visible, y adición de 83,3 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al inicio y dosificado en tres partes durante el proceso (pH=10, t=40 min, T=24°C, λ=481 nm) ..... 63
- Figura 23.** Degradación de OFL debido a: la fotólisis; el tratamiento con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y radiación visible (vis); el tratamiento con CaCO<sub>3</sub> y radiación visible (vis); y el tratamiento con el compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, radiación visible (vis) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=83,3 mg/L, pH=10, T=24 °C, λ=481 nm) ..... 65
- Figura 24.** Cinética de remoción/degradación y mineralización de OFL del tratamiento por fotocátalisis heterogénea con el compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, radiación visible y adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=83,3 mg/L, pH=10, T=24°C, λ=481) ..... 67

## ABREVIATURAS

- COT: Carbono Orgánico Total
- DBO<sub>5</sub>: Demanda Bioquímica de Oxígeno
- DQO: Demanda Química de Oxígeno
- DRX: Difracción de Rayos X
- EDS: Espectroscopía de Dispersión de Energía
- FQ: Fluoroquinolona
- FTIR: Espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier
- GRA: Genes de Resistencia Antibiótica
- HPLC: High Performance Liquid Chromatography (Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento)
- OFL: Ofloxacino
- POA: Proceso de Oxidación Avanzada
- PZC: Punto de Carga Cero
- SEM: Microscopía Electrónica de Barrido
- [OFL]<sub>0</sub>: Concentración inicial de ofloxacino, mg/L
- [OFL]: Concentración de ofloxacino, mg/L
- VIS: Radiación visible

## **RESUMEN**

En el presente estudio, un nuevo compósito de nitruro de carbono grafitico ( $g-C_3N_4$ ) fue sintetizado a partir de urea y oxalato de calcio monohidratado mediante un proceso de pirólisis a 600 °C. El compósito fue caracterizado mediante difracción de rayos X (XRD), espectroscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de dispersión de energía (EDS) y espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR). Adicionalmente, se determinó el punto de carga cero (PZC) del compósito. La actividad fotocatalítica del compósito de  $g-C_3N_4$  fue evaluada mediante la degradación del antibiótico ofloxacino (OFL) en agua (concentración inicial de 20 mg/L), en un proceso de fotocatalisis heterogénea con radiación visible. Se determinó el efecto del pH y la adición de  $H_2O_2$  en la degradación de OFL. A un valor de pH de 10 y con una concentración de 83,3 mg/L de  $H_2O_2$ , se alcanzó la mayor degradación de OFL, 23,9 %, en 40 min. Se observó una cinética de pseudo-primer orden para la degradación de OFL en aguas sintéticas. La adsorción de OFL sobre el compósito de  $g-C_3N_4$  fue de 10,96 % y se observó un buen ajuste al modelo de isoterma de Freundlich. El porcentaje de remoción por adsorción sumado al porcentaje de degradación alcanzado bajo las mejores condiciones fotocatalíticas con compósito de  $g-C_3N_4$ , se logró una remoción del COT de 27,77 % y reducción del DQO de 30,83%. Esta estrategia de inmovilización de  $g-C_3N_4$  puede ser la base para la generación de fotocatalizadores más eficientes para aprovechar la radiación visible del sol.

## **PALABRAS CLAVE**

- **OFLOXACINO**
- **NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO**
- **CONTAMINACIÓN ANTIBIÓTICA**
- **RESISTENCIA BACTERIANA**
- **FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA**

## **ABSTRACT**

In this study, a new graphitic carbon nitride composite (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) was synthesized from urea and calcium oxalate monohydrate by a pyrolysis process at 600 °C. The composite was characterized by X-ray diffraction (XRD), electronic scanning spectroscopy (SEM), energy dispersion spectroscopy (EDS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). In addition, the point of zero charge (PZC) of the composite was determined. The photocatalytic activity of the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite was studied by the degradation of the antibiotic ofloxacin (OFL) in water (initial concentration of 20 mg/L), by heterogeneous photocatalysis with visible radiation. The effect of the pH and the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the OFL degradation, were evaluated. Under a pH value of 10 and 83.3 mg/L of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, the best degradation of OFL (23.9%) was achieved in 40 min. For the degradation of OFL in synthetic water, a pseudo-first-order kinetic reaction was observed. The adsorption of OFL on the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite was 10.96% and fitted a Freundlich isotherm model. By adsorption and the best degradation photocatalysis conditions with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite, a TOC removal of 27.77 % and a COD reduction of 30.83 % were achieved. This immobilization strategy of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> can be the basis for the development of more efficient photocatalysts in the use of solar visible radiation.

## **KEYWORDS**

- **OFLOXACIN**
- **GRAPHITIC CARBON NITRIDE**
- **ANTIBIOTIC POLLUTION**
- **BACTERIAL RESISTANCE**
- **HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS**

## **CAPÍTULO 1**

### **GENERALIDADES**

#### **1.1. Antecedentes**

En los últimos años, varios micro-contaminantes de origen farmacéutico han sido detectados en cuerpos de agua en el ambiente, debido a su continua liberación, consumo universal, baja capacidad de metabolización por parte de seres humanos y animales y disposición final inapropiada (Yang, Ok, Kim, Kwon & Tsang, 2017).

Entre los diferentes contaminantes farmacéuticos presentes en el ambiente, destacan los antibióticos, mismos a los que se ha prestado considerable atención en los últimos años debido a que pueden ser transportados con el agua y, de esta manera, llegar a interactuar con organismos acuáticos así como también con aquellos que viven en sedimentos y suelos. En el medio acuático, los antibióticos pueden contribuir con el desarrollo de bacterias patógenas resistentes, lo que podría comprometer la salud humana y el equilibrio de los ecosistemas acuáticos (Bielen et al., 2017). Además, un aspecto a destacar es que las propiedades antimicrobianas y la estabilidad química de estas sustancias dificultan su eliminación mediante tratamientos de agua convencionales (Klavarioti, Mantzavinos & Kassinos, 2009).

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) se han consolidado como alternativas eficaces para la remoción de contaminantes farmacéuticos y recalcitrantes de efluentes líquidos. Los POAs están basados en procesos químicos que generan especies altamente reactivas como el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), que tiene gran efectividad en la oxidación de materia orgánica (Klavarioti et al., 2009).

La fotocatalisis heterogénea es un tipo de POA que emplea un catalizador que, por incidencia de radiación con la apropiada longitud de onda, es capaz de generar un par hueco-electrón en su estructura electrónica, mismo que interacciona con el agua y genera radicales que hacen posibles las reacciones de oxidación de los contaminantes (Spasiano, Marotta, Malato, Fernandez-Ibañez & Somma, 2015).

Un interesante material que ha sido propuesto en el pasado como fotocatalizador es el nitruro de carbono gráfico ( $g-C_3N_4$ ) (Wang et al., 2008). El  $g-C_3N_4$  tiene las ventajas de que muestra actividad fotocatalítica cuando es irradiado con luz visible y puede ser sintetizado a partir de compuestos orgánicos ricos en nitrógeno de fácil acceso, por ejemplo, la urea. En la Tabla 1 se recopilan los reportes más importantes de degradación de medicamentos mediante fotocatalisis con el fotocatalizador  $g-C_3N_4$ . En dicha tabla se destacan los porcentajes de remoción del contaminante alcanzados en cada caso, los cuales demuestran la efectividad de este material cuando es usado en procesos de fotocatalisis heterogénea.

**Tabla 1**

*Resumen de los reportes más importantes de degradación de medicamentos mediante fotocatalisis con  $g-C_3N_4$ .*

<b>Medicamento contaminante</b>	<b>Condiciones de fotocatalisis</b>	<b>Resultados</b>	<b>Autor</b>
Sulfadiazina, Sulfamerazina	300 mg de $g-C_3N_4$ soportado en LMPET, solución 30 mL ( $2 \times 10^{-5}$ mol/L), luz vis.	Remoción del 100% en 3 h.	(Wang et al., 2018)
Sulfametazina	100 mg $g-C_3N_4$ , 200 mL (2mg/L), lámpara de 18W, 380 nm.	Remoción del 100% en 3 h	(Zhang, Mao, Xiao & Zhuang, 2017)
Clorhidrato de tetraciclina	10 mg $g-C_3N_4$ -DM, solución 50 mL (10 mg/L), lámpara de 500 W; 420-720 nm.	Remoción del 100% en 70 min.	(Muhmood et al., 2017)

Si bien las remociones reportadas para diferentes contaminantes farmacéuticos demuestran que el  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  es un fotocatalizador muy efectivo, es un desafío pendiente la mejora de estos procesos desde la perspectiva de la separación de este fotocatalizador después de terminado el tratamiento.

## **1.2. Planteamiento del problema**

### **1.2.1. Nivel macro**

El desarrollo de nuevas técnicas analíticas ha logrado ampliar la capacidad de detección y cuantificación de contaminantes en el agua, lo que ha permitido la identificación de sustancias potencialmente perjudiciales denominadas como contaminantes emergentes. Dentro de este grupo de contaminantes se suelen considerar a los antibióticos, los cuales son utilizados en la prevención y tratamiento de infecciones microbianas en seres humanos y, además, en la crianza de animales. Estos contaminantes pueden ingresar al medio acuático por medio de efluentes municipales, hospitalarios, agrícolas y residuos de la industria farmacéutica (Bielen et al., 2017; Carvalho & Santos, 2016; Kumar & Pal, 2018).

Los antibióticos pueden ingresar a la cadena trófica y generar los consiguientes efectos negativos, debido a su liberación al ambiente como consecuencia del aprovechamiento de aguas (parcial o deficientemente) tratadas y lodos en aplicaciones agrícolas (Rajapaksha et al., 2014). Otros problemas relacionados con la presencia de antibióticos en el ambiente son: la bioacumulación de antibióticos en tejidos de peces (Zhao et al., 2015), el desarrollo de resistencia antibiótica por parte de comunidades bacterianas (Andersson & Hughes, 2014), bioacumulación de antibióticos en plantas

alimenticias (Kumar, Gupta, Baidoo, Chander & Rosen, 2005) y problemas en la replicación celular en plantas acuáticas (Brain, Hanson, Solomon & Brooks, 2008). Los antibióticos también pueden afectar a comunidades de cianobacterias, organismos que conforman más del 70 % del fitoplancton en el mundo y son responsables de la producción de más de la tercera parte del total de oxígeno libre y la fijación de dióxido de carbono (Baquero, Martínez & Cantón, 2008).

### **1.2.2. Nivel meso**

Las fluoroquinolonas (FQs) son antibióticos de amplio espectro de origen sintético empleados en el tratamiento de infecciones en medicina humana y veterinaria (Van Wieren, Seymour & Peterson, 2012). Debido a su estructura químicamente estable y carácter antimicrobiano, no pueden ser removidos de forma efectiva mediante tratamientos convencionales basados en procesos biológicos, y su baja biodegradabilidad resulta en un largo período de permanencia en el ambiente, con una vida media de 10,6 días en aguas superficiales y más de 580 días en matrices sólidas (Van Doorslaer, Dewulf, Van Langenhove & Demeestere, 2014). FQs han sido detectadas en concentraciones entre 0,6 y 5,6  $\mu\text{g.L}^{-1}$  en aguas residuales y aguas tratadas (Michael, Hapeshi, Michael & Fatta-Kassinos, 2010), efluentes hospitalarios y municipales (Van Doorslaer et al., 2014), fuentes de agua superficiales y subterráneas (Van Wieren et al., 2012). A este grupo de antibióticos pertenece el ofloxacino (OFL), un medicamento de segunda generación de amplio espectro, empleado para combatir infecciones causadas por bacterias Gram negativas y Gram positivas. Sin embargo, debido a su limitado potencial de degradación biológica y su uso extendido, el OFL persiste en el ambiente

como un contaminante (Kong, He, Shu & Miao, 2017). El OFL es el compuesto detectado con mayor frecuencia en el ambiente, entre los antibióticos FQ (Sturini et al., 2017).

La exposición de bacterias a concentraciones de antibióticos por debajo de la concentración mínima inhibidora (concentración mínima de medicamento que se requiere para inhibir el crecimiento bacteriano), solo ralentiza el crecimiento de la población bacteriana sin destruirla (Andersson & Hughes, 2014). Esto ejerce una presión sobre la comunidad bacteriana que promueve el desarrollo de resistencia al antibiótico, que se entiende como la aparición de cepas refractarias al efecto bactericida de un medicamento antibiótico. La mayoría de casos de resistencia bacteriana provienen de la adquisición de material genético exógeno por transferencia horizontal (independiente de la reproducción bacteriana). Estos nuevos genes codifican enzimas que mejoran la capacidad de la bacteria para defenderse del antibiótico con estrategias como la inactivación del antibiótico, el camuflaje, el blindaje y la sustitución del objetivo del antibiótico (Durich, 2000).

Alrededor de 700 000 personas por año en todo el mundo mueren a causa de infecciones provocadas por bacterias resistentes (Bengtsson-Palme & Larsson, 2016) y se predice que el número de muertes podría ascender a 10 millones de personas por año en 2050 (Taheran, Naghdi, Brar, Verma & Surampalli, 2018).

### **1.2.3. Nivel micro**

En el Ecuador, un estudio realizado por Voloshenko-Rossin et al. (2015) confirmó la presencia de contaminantes farmacéuticos en las aguas de los ríos pertenecientes a la Cuenca del Río Esmeraldas, entre ellos el Machángara, el Guayllabamba, el San Pedro

y el Esmeraldas. Se observaron concentraciones del antibiótico sulfametoxazol de hasta  $309 \mu\text{g L}^{-1}$ . Al tratarse de contaminantes emergentes, ni la actual normativa ecuatoriana, ni disposiciones de organismos internacionales contemplan límites máximos de antibióticos en el agua. En general, para el caso de antibióticos, debe buscarse que las concentraciones de estos no sean detectables en el medio natural.

El uso incorrecto de antibióticos en hospitales (del Pozo, 2015; Silva-Cevallos, Montalvo T, Martínez, Palma & Delgado, 2012), la producción avícola intensiva (Vinueza, Narváez-Manosalva, Barba, Ortega-Paredes & Zurita, 2017), la aplicación inadecuada de antibióticos en el control de enfermedades en el ganado (Villa, Vintimilla, López, Andrade & Narváez, 2017) y un porcentaje superior al 90 % de hogares ecuatorianos que desechan residuos farmacéuticos de forma inadecuada (INEC, 2016) pueden considerarse fuentes potenciales de liberación de antibióticos a ecosistemas acuáticos. Sin embargo, no existen estudios en el Ecuador que hayan identificado, cuantificado y/o llegado a relacionar la contaminación antibiótica en cuerpos de agua con su fuente de generación.

Generalmente, las aguas residuales contaminadas con medicamentos antibióticos son conducidas a plantas de tratamiento en donde son sometidas a tratamientos convencionales que resultan inadecuados para la efectiva eliminación de este tipo de contaminantes recalcitrantes, por lo que el porcentaje de remoción puede ser inferior al 10 % (Rivera-Utrilla, Sánchez-Polo, Ferro-García, Prados-Joya, & Ocampo-Pérez, 2013). Posteriormente, estas aguas tratadas que aun contienen antibióticos, son descargadas a un cuerpo de agua receptor (Carvalho & Santos, 2016) o utilizadas para riego de cultivos

de tallo alto si se cumplen los criterios mínimos microbiológicos. En cualquiera de los dos escenarios, se ponen en contacto antibióticos con microorganismos del ambiente, los cuales pueden seleccionarse y actuar como reservorios de genes de resistencia (Baquero et al., 2008).

Estudios demuestran que la fotocatalisis heterogénea con  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  puede conseguir la eliminación efectiva de antibióticos presentes en el agua, tal como sugieren reportes previos presentados en la Tabla 1. Sin embargo, debe mencionarse que este fotocatalizador es nanoparticulado, aspecto que dificulta su separación del agua cuando el tratamiento ha terminado. Por tanto, el uso de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  como fotocatalizador implica, no solo importantes pérdidas de este material en el agua tratada, sino también la liberación al ambiente de un contaminante. En la actualidad existe un fuerte debate en la comunidad científica sobre los efectos negativos de los materiales nanoparticulados sobre la salud y el ambiente (Yang-Kun & Lin, 2014). Por tanto, para facilitar la recuperación del fotocatalizador, se pueden considerar opciones como la de inmovilización sobre materiales fáciles de separar de la fase acuosa, por ejemplo, por sedimentación.

### **1.3. Justificación e importancia**

La presencia de medicamentos antibióticos en ecosistemas acuáticos ha adquirido una creciente atención alrededor del mundo. Los antibióticos son catalogados como contaminantes emergentes debido a los potenciales efectos adversos que estos pueden producir en ecosistemas y la salud pública, incluso a bajas concentraciones (Wang, Wang & Ma, 2017). Si bien existe escasa información sobre la problemática de contaminación de aguas por antibióticos en Ecuador, algunos estudios sugieren que ya es un tema que

debe ser abordado y requiere la implementación de acciones. Por ejemplo, Voloshenko-Rossin et al. (2015) demostraron la presencia de residuos del antibiótico sulfametoxazol en las aguas de los ríos pertenecientes a la cuenca del río Esmeraldas. El origen de este antibiótico en los ríos de la mencionada cuenca podría estar relacionado con descargas de aguas residuales sin tratar y tratadas, tal como se reportó previamente en otros varios casos (INEC, 2016; Vinueza et al., 2017).

La liberación de antibióticos al ambiente contribuye con el desarrollo de resistencia bacteriana, lo que representa un grave riesgo para la salud humana y la vida de otros seres vivos. La actual legislación ecuatoriana no especifica límites de descarga para antibióticos en cuerpos de agua, sin embargo, dadas las implicaciones ya conocidas de la presencia de estos compuestos en el ambiente, los antibióticos no deberían ser detectables en aguas liberadas al medio. Es reconocido por la comunidad científica que el mal manejo de antibióticos en hospitales, la producción avícola intensiva, el tratamiento de enfermedades de ganado bovino y un alto porcentaje de hogares ecuatorianos que desechan medicamentos de manera inadecuada son factores que pueden contribuir con el desarrollo de resistencia bacteriana.

Procesos de oxidación avanzada (POAs) basados en el aprovechamiento de radiación visible, como el caso de la fotocatalisis heterogénea, que utiliza el catalizador  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (Cao, Low, Yu & Jaroniec, 2015; Klavarioti et al., 2009), se presentan como estrategias atractivas para el tratamiento de aguas que contienen residuos antibióticos. En particular, el proceso con  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  requiere de una inversión baja debido a que el catalizador es de costo accesible y fácil elaboración. La presente investigación, brinda la

posibilidad de aportar soluciones a las limitaciones que tienen los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales, por tanto, POAs como el propuesto, podrían complementarse muy bien con los procesos convencionales.

## **1.4. Objetivos**

### **1.4.1. Objetivo general**

Evaluar la degradación del antibiótico ofloxacino en aguas sintéticas mediante fotocatalisis heterogénea con el uso de un compósito de nitruro de carbono ( $g-C_3N_4$ ) como catalizador.

### **1.4.2. Objetivos específicos**

- Caracterizar el compósito de  $g-C_3N_4$  mediante microscopía, mediciones espectroscópicas y determinación del punto de carga cero.
- Estudiar la adsorción del antibiótico ofloxacino sobre el compósito de  $g-C_3N_4$ .
- Determinar la cinética química del proceso de degradación de ofloxacino, por fotocatalisis con el uso de un compósito de  $g-C_3N_4$ , con y sin  $H_2O_2$ .
- Determinar el grado de mineralización y biodegradabilidad que se alcanzan con las mejores condiciones de degradación con el uso del compósito de  $g-C_3N_4$ .

## **1.5. Hipótesis**

- El compósito de  $g-C_3N_4$  actúa eficientemente como fotocatalizador heterogéneo y permite la degradación de ofloxacino en agua.

- Una mayor concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  aumenta la eficiencia de la reacción de oxidación de ofloxacino en el proceso de fotocatalisis heterogénea con el compuesto de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , y se alcanzan mayores degradaciones en menor tiempo.
- La degradación de ofloxacino mediante fotocatalisis con compuesto de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se ajusta a una cinética de pseudo primer orden.
- Mediante el proceso de fotocatalisis con el compuesto de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  es posible alcanzar una mineralización parcial de ofloxacino y la biodegradabilidad de la materia orgánica remanente al final del proceso aumenta.

## CAPÍTULO 2

### MARCO TEÓRICO

#### 2.1. Base legal

La Tabla 2 muestra, de forma jerarquizada, las leyes y normativas en las cuales se fundamenta legalmente el tema de estudio. Esta base legal señala los lineamientos, principios, objetivos e instrumentos para una adecuada gestión ambiental relacionada al recurso agua en el Ecuador. Sin embargo, no existe una normativa nacional o internacional que especifique límites para la descarga de antibióticos a cuerpos de agua receptores.

#### **Tabla 2**

*Legislación ecuatoriana relacionada con la gestión del recurso agua.*

Legislación	Descripción
Constitución de la República del Ecuador, Título I, capítulo II; Título VII, capítulo II (Asamblea Constituyente del Ecuador, 2008).	El título I, capítulo II, art.14, indica los derechos de los ciudadanos ecuatorianos a un ambiente sano y ecológicamente equilibrado. El título VII indica el régimen del buen vivir y su capítulo II abarca temas relacionados a la biodiversidad y recursos naturales
Código Orgánico Ambiental, Art. 211 Tratamiento de aguas residuales urbanas y rurales (Asamblea Constituyente del Ecuador, 2017a).	Establece que la Autoridad Ambiental Competente mancomunadamente con la Agencia de Regulación y Control del Agua monitorizarán de manera continua el cumplimiento de las normas técnicas en las descargas de agua proveniente de plantas de tratamiento de agua residual de toda actividad productiva.
Ley Orgánica de recursos hídricos usos y aprovechamiento del agua, registro oficial supremo 305 de 06-agosto-2014, Art 79, 80 (Asamblea Constituyente del Ecuador, 2017b).	El Art. 79 tiene como objetivos garantizar el derecho humano al agua y la conservación integral de sus fuentes, prohibir, prevenir, controlar y sancionar la contaminación de recursos hídricos por vertidos que alteren la calidad del agua. El Art. 80 trata sobre vertidos en el dominio hídrico público, prohibiciones y su control.

CONTINÚA

---

TULSMA, libro VI de la calidad Ambiental, Título III del reglamento a la Ley de Gestión Ambiental, capítulos VIII Parágrafo I, Art. 209-210 (MAE, 2015a).	El Art. 209 trata sobre las acciones preventivas y de control que toda actividad antropogénica deberá realizar para evitar alteraciones en la calidad del agua debido a descargas y vertidos líquidos.  El Art. 210 trata sobre las prohibiciones referentes al uso del agua y descarga de vertidos líquidos sobre cuerpos hídricos o quebradas
ANEXO 1. Libro VI. TULSMA. Acuerdo Ministerial 097-A (MAE, 2015b)	Comprende la norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes al recurso agua y establece los principios básicos para el control de la contaminación, criterios de calidad, límites permisibles de descarga, parámetros de monitoreo y permisos de descarga en cuerpos de agua.
Norma Técnica 002, Ordenanza N° 138, para el manejo Ambiental en DMQ (Secretaría de Ambiente, 2016).	Estipula los límites de descarga de efluentes en el sistema de alcantarillado del DMQ. Establece también la prohibición de descarga de efluentes sin tratamiento y el debido control interno y externo en la generación de residuos.

---

## **2.2. Antibióticos como contaminantes emergentes: generalidades y presencia en el ambiente**

En las últimas dos décadas, los productos farmacéuticos han recibido una creciente atención debido a que son químicos que poseen propiedades bioactivas potencialmente peligrosas y son continuamente introducidos en el ambiente. Dados estos aspectos, los productos farmacéuticos han sido considerados como contaminantes emergentes.

Dentro de los contaminantes farmacéuticos se encuentran los antibióticos, que son fármacos empleados en la prevención y tratamiento de infecciones bacterianas. Estos se encargan de eliminar a las bacterias o inhibir su crecimiento. Los antibióticos actúan principalmente sobre las bacterias, pero algunos atacan también a hongos y protozoarios, lo cual es una característica que los diferencia de los desinfectantes u otros

antimicrobianos (Grenni, Ancona & Barra Caracciolo, 2018). Actualmente, los antibióticos no cuentan con una restricción o sujeción a la legislación, pero esto podría cambiar en el mediano o largo plazo, en virtud a nuevos descubrimientos con respecto a su repercusión y efecto en la salud humana, ambiente y vida acuática (Kumar & Pal, 2018).

En la actualidad, se utilizan antibióticos de origen natural, sintético o semi-sintético (Grenni et al., 2018). Los antibióticos naturales, como la bencilpenicilina y gentamicina, tienen efectos bacteriostáticos o bactericidas y son producidos por bacterias u hongos para inhibir o eliminar a otros microorganismos competidores. Los antibióticos sintéticos son aquellos obtenidos mediante síntesis química y los semi-sintéticos son antibióticos naturales químicamente alterados, a los cuales se les inserta un aditivo en la formulación para mejorar su efectividad, volviéndolos más estables y menos biodegradables (Grenni et al., 2018; Kümmerer, 2009).

Los antibióticos son moléculas complejas que pueden tener diferentes grupos funcionales en su estructura molecular y pueden ser divididos en diferentes categorías. Basado en su mecanismo de acción, los antibióticos se dividen en compuestos que actúan en: inhibición de la síntesis de pared celular, alteración en las membranas de la célula, inhibición de síntesis de proteínas, inhibición de síntesis de ácidos nucleicos y antagonismo metabólico o anti-competitivo (Grenni et al., 2018). También pueden ser organizados de acuerdo con su estructura química en: penicilinas, cefalosporinas, tetraciclinas, sulfonamidas y trimetoprima, aminoglucósidos, macrólidos, quinolonas, clindamicinas y nitroimidazoles (Pham, 2018).

Grandes cantidades de antibióticos son utilizados para tratar y prevenir enfermedades en humanos y animales, sin embargo, también estos compuestos han sido catalogados como micro-contaminantes en el suelo y en el agua de ciertos ecosistemas (Brandt et al., 2015). Los antibióticos son encontrados en ambientes acuáticos en concentraciones de nanogramos por litro (ng/L) y microgramos por litro ( $\mu\text{g/L}$ ). La mayor cantidad se encuentra usualmente en áreas con una fuerte presión antropogénica, en donde las fuentes significativas de contaminación son los efluentes hospitalarios (Hocquet, Muller & Bertrand, 2016; Larsson, 2014a), aguas municipales tratadas y sin tratar (Rizzo et al., 2013), suelos tratados con fertilizantes animales o utilizados para ganadería (Kumar et al., 2005) y aguas empleadas en acuicultura (Liu, Steele & Meng, 2017).

La presencia de antibióticos en efluentes urbanos se debe a que estos fármacos son metabolizados solo de forma parcial por el organismo y una gran parte de estos medicamentos son excretados a través de la orina o las heces, con su estructura inalterada o como metabolitos activos (Välitalo, Kruglova, Mikola & Vahala, 2017). Por tanto, aguas residuales domésticas que contienen antibióticos llegan a plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR), donde son tratadas con énfasis en la remoción de materia orgánica vía procesos biológicos de tipo anaerobio y/o aerobio. Estos procesos tienen escaso efecto en la remoción de antibióticos, razón por la cual estos compuestos pueden ser liberados incluso sin alteración al ambiente (Luo et al., 2014; Yang et al., 2017). Por esta razón, las PTAR son consideradas fuentes de liberación de antibióticos y genes de resistencia en aguas superficiales (Proia et al., 2018).

Las concentraciones residuales de antibióticos no son solo una consecuencia de su continua liberación al ambiente, sino también a su alta persistencia intrínseca. Antibióticos como las penicilinas se degradan con cierta facilidad a diferencia de otras como las fluoroquinolonas, macrólidos y tetraciclinas, que son considerablemente más persistentes (Grenni et al., 2018), lo que conlleva en su permanencia en el ambiente por un periodo de tiempo más prolongado. Esto facilita su amplio esparcimiento y acumulación en concentraciones mayores (Jia, Wan, Xiao & Hu, 2012; Pollard & Morra, 2017).

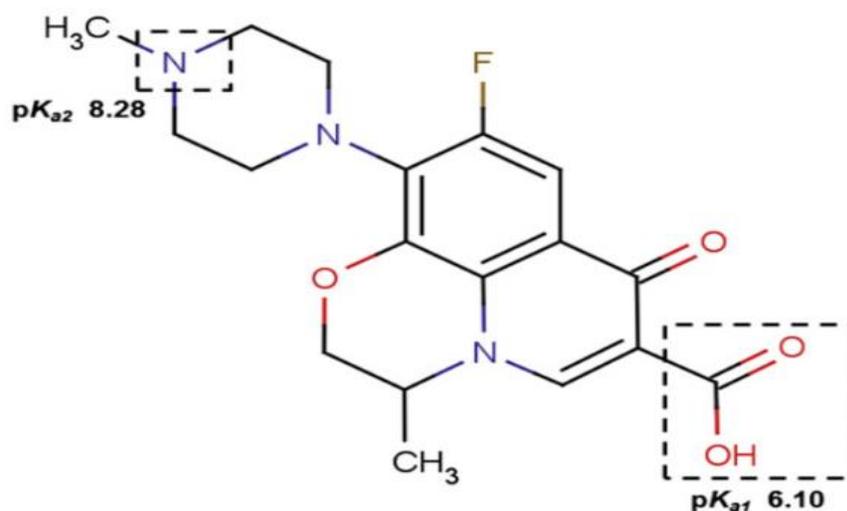
### **2.3. Ofloxacino: propiedades, aplicaciones y su interacción con el medio ambiente**

El ofloxacino ( $C_{18}H_{20}FN_3O_4$ ) es un antibiótico de segunda generación del grupo fluoroquinolonas (FQs), con un espectro de acción antibacterial amplio sobre bacterias Gram positivas y Gram negativas. Es utilizado en el tratamiento de varios tipos de infecciones que incluyen las de tracto respiratorio, piel, gonorrea e infecciones de tracto urinario. Puede causar efectos secundarios adversos gastrointestinales y al sistema nervioso central (Scholar, 2007; Sturini et al., 2017).

El mecanismo de acción del ofloxacino (OFL), al igual que el de otros antibióticos FQs, consiste en la inhibición de dos enzimas que actúan en la síntesis de ADN bacterial, ambas enzimas topoisomerasas esenciales en la replicación de ADN bacterial y que no se encuentran presentes en células humanas. Este medicamento actúa específicamente sobre las topoisomerasas II (o ADN girasa) y las topoisomerasas IV. Las topoisomerasas son responsables de separar los filamentos dobles del ADN, insertar otro filamento de

ADN en la ruptura que se produce durante la replicación y finalmente sellar los filamentos separados originales (Blondeau, 2004).

Como se muestra en la Figura 1, la estructura química del OFL contiene un anillo quinolona con un nitrógeno en la posición 1. El grupo carbonilo (cetona) y la función carboxilo son fundamentales para la actividad del compuesto debido a que permiten la unión a las topoisomerasas bacterianas. El OFL contiene un grupo metilpiperazinil y, también, un átomo de flúor, que favorecen tanto la unión a enzimas topoisomerasa del ADN, como la penetración intracelular. La OFL tiene un comportamiento anfótero; presenta dos grupos funcionales ionizables con valor de  $pK_{a1}$  de 6,1 y  $pK_{a2}$  de 8.28 (Mella et al., 2000; Van Wieren et al., 2012).



**Figura 1.** Estructura de ofloxacino con sitios de ionización

Fuente: (Van Wieren et al., 2012)

El OFL es metabolizado mínimamente en el hígado y cerca del 90 % de la droga administrada es excretada sin alteración en la orina en un lapso de 48 h; menos del 10 % del compuesto es excretado como metabolitos con una actividad antibacterial

moderada (Al-Omar, 2009). Debido a su baja metabolización, se ha reportado la presencia de residuos de OFL en efluentes hospitalarios en concentraciones promedio de 11 µg/L (Van Doorslaer et al., 2014).

Las aplicaciones veterinarias de OFL en la ganadería y la acuicultura contribuyen también con la contaminación del agua (Charuaud, Jarde, Jaffrezic, Thomas & Le Bot, 2019). Haiba et al. (2013) determinaron que el uso de fertilizantes contaminados con OFL puede implicar riesgos para la salud debido a que productos agrícolas, como la zanahoria y la papa, pueden absorber los residuos de OFL. Aunque el impacto negativo de la ingesta de plantas que contienen antibióticos no ha sido muy estudiado, no se podrían descartar el surgimiento de alergias, reacciones tóxicas y el desarrollo de resistencia a los antibióticos por parte de la flora microbiana humana (Kumar et al., 2005).

Sin duda, la principal fuente de antibióticos liberados al ambiente es la industria farmacéutica y el OFL no es la excepción. Se ha reportado que efluentes de la industria farmacéutica llegaron a tener concentraciones de hasta 103 µg/L (Larsson, 2014b).

#### **2.4. Resistencia bacteriana y su relación con la contaminación antibiótica**

La resistencia antibiótica se define como la resistencia de bacterias a un agente antibiótico al que antes eran sensibles. Este fenómeno evolutivo natural es potenciado por la aplicación incorrecta de medicamentos antibióticos y la propagación mundial de los genes de resistencia antibiótica, que afectan principalmente a pacientes insalubres y debilitados (de Sousa Oliveira, de Lima, Cobacho, Días & Franco, 2016).

Concentraciones sub-inhedoras de antibióticos en ambientes acuáticos pueden tener un efecto indirecto a largo plazo en especies microbianas que no son afectadas de manera directa por su presencia. Se considera que una concentración sub-inhedoras de un antibiótico es aquella que se encuentra por debajo de la concentración mínima inhedoras, que es la concentración más baja a la que el medicamento es capaz de impedir el crecimiento de una población bacteriana (Andersson & Hughes, 2014).

Las bacterias reaccionan al ataque de los antibióticos mediante su adaptación a los cambios en su entorno, gracias al desarrollo de mecanismos de resistencia como: cambios en la permeabilidad de la pared celular bacteriana, eflujo activo del antibiótico desde la pared celular, modificación enzimática de antibiótico, degradación del agente antibiótico, adquisición de rutas metabólicas alternativas si su metabolismo se ve inhibido por el medicamento, modificación del objetivo del antibiótico y sobreproducción de la enzima objetivo del medicamento (Van Hoek et al., 2011). Estos mecanismos de resistencia que las bacterias pueden desarrollar dependen del tipo de antibiótico y su modo de acción (Peleg & Hooper, 2010).

El uso continuo de antibióticos y la presencia de estos en el ambiente en concentraciones sub-inhedoras ejercen una presión selectiva a favor de las bacterias que poseen mecanismos de resistencia, que ahora tienen una ventaja de supervivencia y son capaces de transmitir estos genes de resistencia antibiótica (GRA) a otras bacterias (Kumar & Pal, 2018; MacGowan & Macnaughton, 2017).

La resistencia antibiótica puede dividirse en intrínseca, cuando la bacteria presenta una habilidad innata a resistir la actividad de cierto agente antibiótico, o adquirida, que

ocurre cuando una bacteria susceptible adquiere un gen codificado con un mecanismo de resistencia vía mutación o por transferencia de material genético de otra bacteria de la misma o de diferente especie (MacGowan & Macnaughton, 2017). Los GRA contiene la información genética para desarrollar los mecanismos que le permiten a la bacteria defenderse de determinado antibiótico mediante la codificación de enzimas nuevas (Durich, 2000). Consecuentemente, las bacterias en el ambiente normalmente contienen cromosomas con GRA (Allen et al., 2010). Los GRA pueden migrar entre ecosistemas acuáticos conectados, lo que les permite llegar a diferentes especies bacterianas y hábitats, por esta razón, el desarrollo y diseminación de GRA no depende necesariamente de la liberación local constante de antibióticos (Allen et al., 2010).

La presencia constante de GRA en el ambiente puede ocasionar que las bacterias adquieran más de un GRA, lo que puede resultar en bacterias resistentes a varias drogas, estas bacterias son conocidas también como bacterias multiresistentes (Nikaido, 2009). La resistencia a varias drogas en bacterias Gram positivas y Gram negativas ha determinado infecciones difíciles o imposibles de tratar con antibióticos convencionales (Frieri, Kumar & Boutin, 2017).

## **2.5. Fotocatálisis heterogénea**

Las aplicaciones ambientales de los procesos de oxidación avanzada (POAs) son numerosas e incluyen el tratamiento de aguas y efluentes mediante la remoción de contaminantes y patógenos, abatimiento de la contaminación del aire y remediación del suelo (Cheng et al., 2016; Malato, Fernández-Ibáñez, Maldonado, Blanco & Gernjak, 2009).

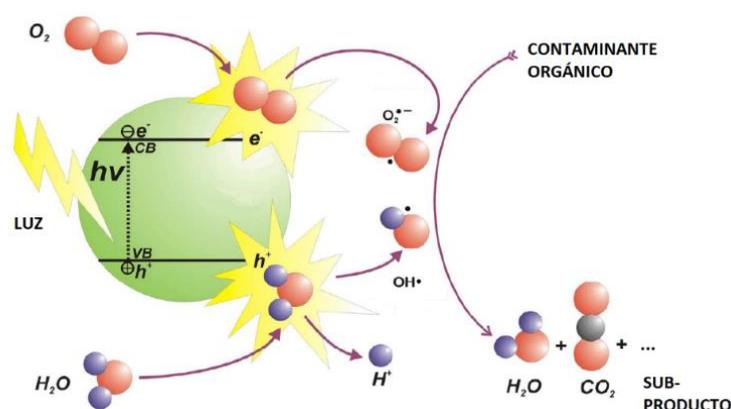
Entre los POAs, que se caracterizan por la formación de especies reactivas como el radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), capaces de degradar compuestos recalcitrantes, tóxicos y no biodegradables, destacan tratamientos que aprovechan la radiación ultravioleta (UV) y visible (Rizzo, 2011), como los procesos Fenton, y la fotocatálisis homogénea y heterogénea. Según las propiedades del efluente a tratar y el objetivo del tratamiento, los POAs pueden ser empleados de forma individual o conjuntamente con procesos fisicoquímicos y biológicos (Klavarioti et al., 2009).

La fotocatálisis heterogénea combina la acción de radiación (ultravioleta y/o visible) con un fotocatalizador que absorbe la radiación. Este fotocatalizador es un material semiconductor que se pone en contacto con el agua a tratar; puede estar como un material micro o nanoparticulado suspendido en el agua o soportado sobre un material inerte de tal manera de facilitar su manejo. La acción combinada del fotocatalizador y la radiación en el medio acuoso permite lograr la oxidación de compuestos orgánicos contaminantes, a través de la generación de radicales altamente reactivos (Loddo et al., 2018).

Es importante enfatizar que en la fotocatálisis heterogénea, el catalizador se encuentra en una fase distinta a la del contaminante (típicamente, en solución verdadera), y esto tiene influencia en la selectividad y facilita la recuperación del catalizador (Loddo et al., 2018; Simonsen, 2014).

Como se mencionó anteriormente, los POAs se caracterizan por la producción de ciertas especies químicas inestables y reactivas (radicales) que, posteriormente, reaccionan con compuestos orgánicos o inorgánicos presentes en el sistema. La

habilidad del oxidante para reaccionar con otras especies está relacionada con su potencial de oxidación. Entre los más efectivos está el radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), con un potencial de oxidación de 2.70 eV (Loddo et al., 2018). El mecanismo reconocido de la fotocatalisis (Figura 2) que explica la formación de radicales incluye la absorción de fotones con una energía ( $h\nu$ ) igual o mayor que la de la banda prohibida (espacio entre la banda de valencia y la banda de conducción) del fotocatalizador, lo que da como resultado la transferencia de electrones ( $e^-$ ) desde la banda de valencia (BV) hasta la banda de conducción (BC).

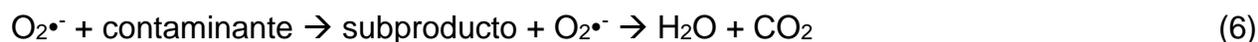
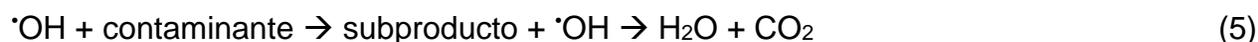


**Figura 2.** Principio básico de fotocatalisis

Fuente: (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013)

De esta manera, se genera un “hueco” ( $h^+$ ) en la banda de valencia (Ecuación 1). Estos electrones y “huecos” pueden recombinarse y liberar la energía absorbida en forma de calor (Ecuación 2) pero, también, el electrón ( $e^-$ ) y el hueco ( $h^+$ ) foto-generados pueden reaccionar, respectivamente, con oxidantes y reductores disponibles para formar radicales (Ecuaciones 3 y 4). Los radicales producidos son capaces de reaccionar con contaminantes, generar productos de oxidación que también pueden reaccionar con los radicales y, eventualmente, producir la mineralización del contaminante, lo que significa

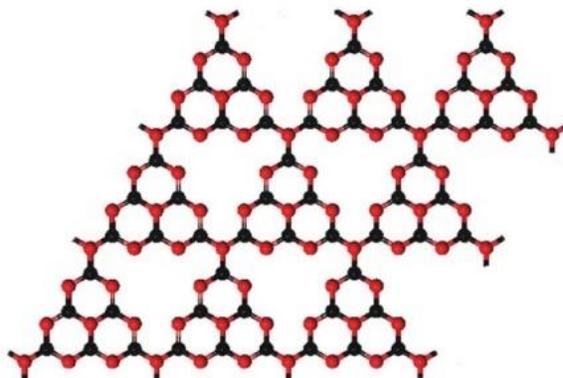
que se logra la transformación del contaminante en moléculas de dióxido de carbono y agua (Ecuaciones 5 y 6) (Bora & Mewada, 2017).



## 2.6. Nitruro de carbono gráfico: características, propiedades y aplicaciones

El nitruro de carbono gráfico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) es un polímero semiconductor no metálico que posee propiedades ópticas, eléctricas, estructurales y fisicoquímicas únicas, lo que hace de los materiales basados en g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> una nueva clase de plataformas multifuncionales para electrónica, catálisis, aplicaciones energéticas y ambientales (Wen, Xie, Chen & Li, 2017).

Está compuesto por tres elementos; el carbono C, el nitrógeno N y el hidrógeno H; su estructura cíclica se asemeja a la del grafeno debido a la conjugación de los átomos que lo componen (Figura 3). La abundancia en la naturaleza de los elementos que lo constituyen y su síntesis sencilla, permiten su elaboración a bajo costo a partir de materiales precursores ricos en nitrógeno como la cianamida, dicinadiamida, melamina, thiourea y urea (Cao et al., 2015).



**Figura 3.** Estructura de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: carbono (negro), nitrógeno (rojo).  
Fuente: (Cao et al., 2015)

Además, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> posee características deseables en un catalizador como estabilidad, resistencia química y térmica, biocompatibilidad y no toxicidad (Dong, Zhang, Pan & Qiu, 2014; Wen et al., 2017). Su estructura de bandas está compuesta por una banda de conducción de -1.3 eV, banda de valencia de 1.4 eV y una banda prohibida semiconductor con un potencial redox de 2.7 eV, lo que facilita su aplicación en fotocatalisis con irradiación de luz UV y visible en varias áreas como la depuración fotocatalítica de agua, reducción de CO<sub>2</sub>, síntesis orgánica y desinfección (Su et al., 2010; Wen et al., 2017).

Teóricamente, existen varias fases hipotéticas de nitruro de carbono, sin embargo, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es considerado el más estable bajo condiciones ambiente, por ejemplo, es estable en aire a temperaturas de hasta 600 °C, lo que habilita su potencial aplicación en procesos de catálisis heterogénea bajo condiciones extremas. Presenta una estructura de nano-láminas 2D apiladas, con una distancia entre dos láminas de 0,326 nm (Zheng, Liu, Liang, Jaroniec & Qiao, 2012).

Las características morfológicas y estructurales del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  son determinadas mayoritariamente mediante técnicas instrumentales como la difracción de rayos X (XRD), espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) y microscopía electrónica de barrido (SEM), que puede ser combinada con la espectroscopía de dispersión de energía (EDS) (Liu, Zhang, Wang, Dawson & Chen, 2011). Adicionalmente, es de gran significancia determinar el punto de carga cero (PZC) del catalizador para conocer la variación de la carga de su superficie en función del pH del medio (Pashai, Milani & Ghorbani, 2016).

El uso de este fotocatalizador en suspensión en una matriz acuosa presenta como principal dificultad la separación de este sólido cuando el tratamiento ha terminado, debido a que el catalizador es nanoparticulado, lo que limita sus aplicaciones prácticas y comerciales (Qin et al., 2016). Para evitar este inconveniente, estudios como el de Chen et al. (2018), Qin et al. (2016) o Wang et al. (2018), se han enfocado en la inmovilización del fotocatalizador sobre materiales sólidos. Una alternativa interesante es la inmovilización del fotocatalizador sobre material particulado que, por su densidad (u otras propiedades), pueda ser fácilmente separado de la fase líquida. En este trabajo se considera esta alternativa.

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGÍA

#### 3.1. Síntesis del compuesto de nitruro de carbono grafítico

La síntesis del compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se realizó según la metodología descrita por Picho-Chillán et al. (2019) y Valenzuela (2016), que se basa en el proceso propuesto por Liu et al. (2011), en la cual se utilizó urea como material precursor y fuente de nitrógeno.

Se pesaron 30 g de urea CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (99 %, Sigma-Aldrich/Merck) y 15 g de oxalato de calcio monohidratado Ca(COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, (98 %, BDH), en una balanza analítica CX220 (Citizen) y se homogeneizaron en un crisol con capacidad de 50 mL, el mismo que fue tapado para limitar la presencia de oxígeno durante el calentamiento en la mufla A130 (VULCAN ®) y generar condiciones de pirolisis. El calentamiento en la mufla se realizó con dos rampas de temperatura, con una velocidad de calentamiento de 15 °C·min<sup>-1</sup> constante en cada rampa. El rango de temperatura de la primera rampa abarcó desde los 18 °C (temperatura ambiente) hasta los 300 °C, con un tiempo de espera a esta última temperatura de 3 min. Luego, en la segunda rampa empezó a los 300 °C y se llegó a los 600 °C. El tiempo de espera a 600 °C fue de 40 min. Una vez finalizado el proceso de pirolisis, se dejó enfriar el compuesto ya formado en el crisol a temperatura ambiente durante 24 h. A continuación, el compuesto fue lavado y sonicado en agua Milli-Q® durante 30 min para eliminar impurezas y partículas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que no se hubieran adherido a la superficie de las partículas soporte. Posteriormente, el compuesto se secó en una estufa 55 standard (Ecocell) a una temperatura de 100 °C durante 3 h.

## **3.2. Caracterización del compósito de nitruro de carbono grafítico**

### **3.2.1. Determinación de punto de carga cero**

La determinación del punto de carga cero (PZC) se llevó a cabo mediante la aplicación del método propuesto por Xie et al. (2016), adaptado a las condiciones del estudio y las características del compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Se añadieron 50 mL de agua destilada en un matraz Erlenmeyer. El pH del agua fue ajustado a un valor de pH inicial con la adición de HCl 0,1 M (37 %, Riedel-de Haën) o NaOH 0,1 M (98,5 %, J.T. Baker), según la necesidad. Posteriormente, se añadieron 500 mg de compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a la solución. La solución fue agitada durante 24 h a 150 rpm, a temperatura ambiente. Una vez finalizado el tiempo de agitación, se procedió a medir el valor del pH final con la ayuda de un medidor de pH HI-3220 (HANNA®). El proceso fue realizado para los valores de pH 4,0; 5,0; 7,0; 8,0; 9,5; 10,5. El PZC se determinó mediante la gráfica de pH inicial frente al pH final. Cada ensayo se realizó por triplicado.

### **3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido JSM-IT300 (JEOL®). Se procedió inicialmente a moler la muestra para conseguir un tamaño de partícula adecuado. Se colocó la muestra sobre una cinta de carbono en el portamuestras del microscopio y, posteriormente, se lo introdujo en la cámara del equipo.

Se trabajó en condiciones de alto vacío, detector de electrones secundarios, corriente de aceleración 30,0 kV, distancia de trabajo de 10.4 mm para x2700 de aumento

y 10.5 mm para aumento de x13000. Mediante el análisis SEM, se obtuvo una imagen tridimensional que permitió determinar la morfología del compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### **3.2.3. Espectroscopia de dispersión de energía (EDS)**

La espectroscopía de dispersión de energía se realizó con el microscopio electrónico de barrido JSM-IT300 (JEOL®) que, además de permitir la obtención de imágenes SEM, estaba equipado con un analizador de dispersión de energía de rayos X.

El análisis EDS, combinado con la espectroscopía electrónica de barrido, permitió obtener imágenes en 3 dimensiones que corresponden a un mapeo de la composición química del compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. El análisis EDS demostró la presencia de los elementos químicos previstos teóricamente en la estructura del compuesto.

### **3.2.4. Difracción de Rayos X (DRX)**

Para el análisis se empleó un difractómetro APD 2000 PRO (GNR). El difractómetro fue operado a 30 mA y 40 kV. La región de escaneo se realizó entre los ángulos de difracción ( $2\theta$ ) de 5 a 50°

Mediante el análisis de DRX se obtuvo un difractograma de rayos X. Este método permitió identificar los picos de difracción característicos de las especies CaCO<sub>3</sub> (calcita) y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en el nuevo compuesto sintetizado

### **3.2.5. Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)**

Para el análisis de espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) se empleó un espectrómetro FTIR Varian 670 (Agilent Technologies). Se analizó un rango espectral entre los 600 y 3900 cm<sup>-1</sup>.

El análisis permitió corroborar la presencia de los compuestos que fueron previstos teóricamente en el nuevo compósito, como el  $\text{CaCO}_3$  (calcita) y el  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . Se compararon los espectros obtenidos para el compósito con espectros previamente reportados para calcita y  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ .

### 3.3. Determinación de ofloxacino por HPLC

#### 3.3.1. Metodología de análisis químico del ofloxacino

Para la cuantificación del ofloxacino presente en las muestras tomadas en los experimentos desarrollados en este estudio, se utilizó un equipo de cromatografía líquida de alta eficiencia en un equipo de HPLC 1120 Compact LC (Agilent Technologies), provisto de una columna cromatográfica C-18 de 4,6 mm x 150 mm Eclipse Plus (Zorbax®). Se aplicó el método de análisis de ofloxacino por HPLC propuesto por la Farmacopea de los Estados Unidos (USP, 2016). Las condiciones de operación del equipo se presentan en la Tabla 3.

**Tabla 3**

*Condiciones de operación del equipo HPLC para la determinación de ofloxacino.*

Condición	Detalle
Detector	UV 294 nm
Columna	4,6 mm x 15 cm; relleno L1 (C18)
Temperatura de la columna	25°
Velocidad de flujo	1,5 mL/min
Volumen de inyección	10 $\mu\text{L}$
Tiempo de retención	6 min aproximadamente
Tiempo de corrida	8,5 min

Para preparar la fase móvil, primero se elaboró una solución amortiguadora mediante la disolución de 3,1 g de acetato de amonio,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (>98 %, Fluka Chemika) y 5,4 g de perclorato de potasio,  $\text{KClO}_4$  ( $\geq 99$  %, BDM Chemicals) en suficiente agua Milli-Q® para obtener 1 L de solución; el pH de la solución fue ajustado a 2,2 con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,5 M (85 %, Fisher Scientific). Después de regular el pH, se mezcló esta solución con acetonitrilo,  $\text{CH}_3\text{CN}$  (99,9 %, Merck) en una proporción de acetonitrilo y solución amortiguadora de 240:1300. Previo su uso, esta fase móvil fue filtrada a través de un filtro PVDF con un tamaño de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ .

Se preparó la solución madre mediante disolución de ~0,0250 g de estándar de ofloxacino,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{FN}_3\text{O}_4$ , (99,3 %, Lanfranco) en agua Milli-Q® en un matraz aforado de 25 mL. De esta manera se obtuvo una solución con concentración de ~1000 mg/L que sirvió para preparar, mediante diluciones apropiadas, todas las soluciones requeridas para este trabajo.

### **3.3.2. Linealidad de método y curva de calibración**

Para verificar que la relación entre la respuesta analítica obtenida en el equipo HPLC y la concentración de ofloxacino tuviera un comportamiento lineal, se prepararon 8 soluciones de calibrado con concentraciones de OFL de 0,10; 0,50; 1,00; 5,00; 10,00; 20,00; 25,00 y 30,00 mg/L, que fueron inyectadas en el equipo HPLC en un orden de menor a mayor concentración. Las mediciones se realizaron por duplicado. A continuación, se obtuvo la curva de calibración (gráfica de área del pico vs. concentración de OFL) con los resultados obtenidos. De esta manera se pudo establecer el rango lineal y, además, el coeficiente de correlación de la recta permitió verificar la linealidad de la

señal del detector en ese rango. El criterio de aceptación para métodos farmacéuticos exige un coeficiente de correlación mayor o igual a 0,999 (Paithankar, 2013). A partir del cumplimiento de tal criterio, se pudo usar la ecuación de la recta de la curva de calibración para la determinación de la concentración de OFL en las muestras analizadas tanto en los ensayos de adsorción como en los de degradación.

### **3.3.3. Límite de detección y cuantificación**

El límite de detección (LD) de un método analítico es la cantidad más baja de analito en la muestra que puede ser detectado, pero no necesariamente cuantificado con exactitud por el equipo HPLC. El límite de cuantificación (LQ) es la cantidad más baja de analito en la muestra que puede ser cuantificado con precisión y certeza (Paithankar, 2013).

El cálculo del LD y LQ del método analítico aplicado para cuantificar OFL, se resumen en el Anexo B.

## **3.4. Estudio de la adsorción de ofloxacino sobre el compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

### **3.4.1. Equilibrio de adsorción**

Se realizaron ensayos de adsorción de OFL sobre el compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con la finalidad de establecer el tiempo de equilibrio de adsorción y el porcentaje de OFL adsorbido por el compósito al alcanzar el equilibrio. Se agregaron 10 mg de compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en un cristizador de vidrio y se añadieron 20 mL de una solución de OFL con una concentración de 20 mg/L, previamente preparada. La solución fue agitada a 300 rpm sobre una plancha de agitación magnética marca VWR, en ausencia de luz, durante

3 min. Una vez finalizado este tiempo, una alícuota de la fase acuosa fue filtrada a través de un filtro PVDF (tamaño de poro 0,45  $\mu\text{m}$ ) y posteriormente inyectada en el equipo HPLC para medir la concentración de OFL en la fase acuosa. El procedimiento se repitió para los tiempos 6, 10, 20, 30 y 40 min.

Los ensayos se realizaron a pH 7, que corresponde al pH natural de una solución de OFL y, también, es un valor de pH que se encuentra por debajo del PZC del compuesto; adicionalmente se eligió un valor de pH por encima del PZC. El pH de la solución fue ajustado mediante la adición de NaOH 0,1 M y HCl 0,1 M, según se requirió. Se utilizó un medidor de pH HI-3230 (HANNA®) para medir el valor del pH. Cada ensayo se realizó por duplicado.

### **3.4.2. Isotermas de adsorción**

Se estudió el equilibrio de adsorción de OFL sobre la superficie del compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Para esto se determinaron las cantidades de OFL adsorbidas sobre la superficie del compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como resultado del contacto de una solución de concentración conocida y constante de OFL, con cantidades diferentes de compuesto.

Se añadieron 20 mL de solución de OFL con una concentración inicial conocida de 20 mg/L de OFL en un cristalizador y se agregó una cantidad conocida de compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. La solución fue agitada a 300 rpm en ausencia de luz y durante el tiempo de equilibrio previamente determinado. El procedimiento fue realizado, por duplicado, con distintas cantidades de catalizador: 20, 30, 40, 50 y 60 mg.

Para determinar la cantidad de OFL adsorbida sobre el compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en cada experimento, se aplicó la Ecuación 7 (Nethaji, Sivasamy & Mandal, 2013).

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (7)$$

Donde:

Q<sub>e</sub>: cantidad de OFL adsorbido por unidad de masa del catalizador (mg/L)

C<sub>0</sub>: concentración inicial de OFL (mg/L).

C<sub>e</sub>: concentración de OFL en equilibrio (mg/L)

V: volumen de la muestra (L)

m: la masa del compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (g)

Se verificó el ajuste del comportamiento de la adsorción a los modelos de Langmuir y Freundlich. La forma lineal del modelo de Langmuir se presenta en la Ecuación 8. El modelo de Langmuir sugiere que la adsorción ocurre en sitios específicos en el material adsorbente y puede ser usado para describir una adsorción en monocapa (Kong et al., 2017).

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L \cdot Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}} C_e \quad (8)$$

Donde:

C<sub>e</sub>: concentración de OFL en equilibrio, (mg/L)

Q<sub>e</sub>: cantidad de OFL adsorbido por unidad de masa del catalizador, (mg/g)

$Q_{\max}$ : capacidad máxima de adsorción de OFL, (mg/g)

$K_L$ : es la constante de Langmuir, (L/mg)

Los valores de  $Q_{\max}$  y  $K_L$  se encontraron a partir del gráfico  $C_e/Q_e$  vs.  $C_e$  (Kong et al., 2017). El modelo de Freundlich sugiere que la distribución de energía de adsorción se da en distintos sitios sobre la superficie heterogénea de un adsorbente (Nethaji et al., 2013). La forma lineal de este modelo se presenta en la Ecuación 9:

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (9)$$

Donde

$C_e$ : concentración de OFL en equilibrio (mg/L)

$Q_e$ : cantidad de masa de OFL adsorbido por unidad de masa del catalizador (mg/g)

$K_F$ : constante de Freundlich (L/mg)

La constante de Freundlich,  $K_F$  representa la capacidad de adsorción de un adsorbente y  $1/n$  es una constante conectada a la intensidad de adsorción o heterogeneidad de la superficie del adsorbente.

La superficie del material adsorbente es más heterogénea cuando  $1/n$  tiende a 0; cuando  $0 < 1/n < 1$ , ocurre una adsorción favorable. Los valores de  $K_F$  y  $1/n$  se encontraron a partir del gráfico  $\ln Q_e$  vs  $\ln C_e$  (Kong et al., 2017).

### **3.5. Evaluación de la actividad fotocatalítica del compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en la oxidación de ofloxacino**

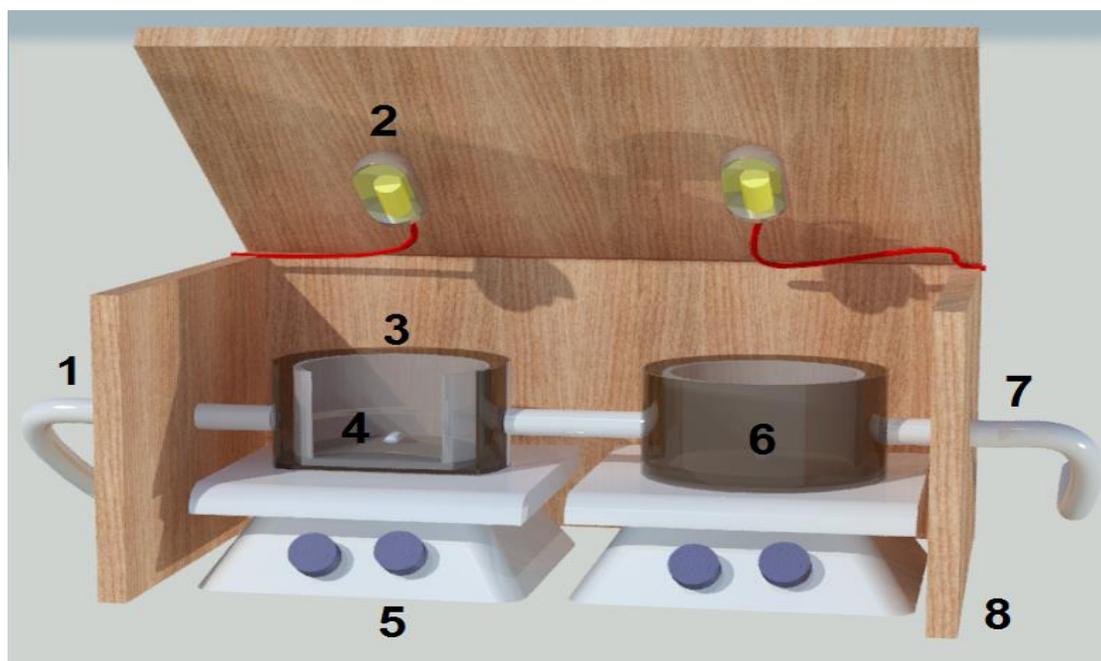
#### **3.5.1. Efecto del pH en la degradación de ofloxacino por fotocátalisis heterogénea**

Para la realización de los ensayos de degradación de OFL por fotocátalisis heterogénea se usó un sistema basado en el utilizado por Picho-Chillán et al. (2019), con dos reactores cuyo esquema se muestra en la Figura 4. Dicho sistema se equipó con lámparas de xenón de 35 W ( $\lambda=481$  nm), planchas de agitación para garantizar una buena mezcla del contenido de los dos reactores y un sistema de enfriamiento para estabilizar la temperatura durante el tratamiento. La mezcla reaccionante consistió en 20 mL de solución de OFL con concentración inicial de 20 mg/L y 10 mg de compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Las lámparas de xenón se ubicaron a una distancia de 7 cm de la mezcla reaccionante dentro los reactores. La agitación se mantuvo constante, con una velocidad de 300 rpm.

Con la finalidad de discriminar la remoción de OFL debida a los procesos de adsorción y de degradación fotoquímica, la primera etapa de agitación de la mezcla de la solución de OFL y el compuesto se realizó en ausencia de luz por el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción, mismo que había sido determinado previamente. Una vez que se alcanzó el equilibrio de adsorción, se inició al tratamiento por fotocátalisis heterogénea, para lo cual se procedió al encendido de las lámparas de xenón. La reacción fotocatalítica se llevó a cabo por distintos periodos de tiempo (1, 3, 6, 8, 10, 20, 30 y 40 min) con la finalidad de determinar el comportamiento cinético de la reacción. Dado que el volumen de solución de OFL en los ensayos era pequeño, se realizaron experimentos individuales para cada tiempo de reacción. Terminado el tiempo de

reacción predefinido, la fase acuosa fue filtrada a través de un filtro de PVDF con tamaño de poro de  $0,45\ \mu\text{m}$  y, posteriormente, inyectada en el equipo HPLC para la medición de la concentración de OFL. Se obtuvieron las concentraciones remanentes de OFL para cada tiempo de reacción por duplicado.

Para determinar la influencia del pH en la reacción de degradación del OFL, se desarrolló el procedimiento antes descrito a tres valores de pH. Se seleccionaron valores de pH de: 5 porque es un valor menor al primer  $\text{pK}_a$  del OFL; 7, ya que es el valor de pH que alcanza una solución de OFL (pH natural de una solución de OFL) y se seleccionó un valor por encima del punto de carga cero del compuesto de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . La solución de OFL fue llevada al pH correspondiente mediante la adición de  $\text{HCl}$   $0,1\ \text{M}$  y  $\text{NaOH}$   $0,1\ \text{M}$ , según se requirió.



**Figura 4.** Esquema del sistema fotocatalítico: 1) entrada de agua, 2) lámpara de xenón de 35 W, 3) cristalizador (reactor), 4) agitador magnético, 5) plancha de agitación, 6) chaqueta de refrigeración, 7) salida de agua, 8) cobertor

Para los tres valores de pH ensayados, se verificó el ajuste de los resultados de concentración de OFL a distintos tiempos de reacción a un modelo cinético de pseudo-primer orden, mismo que fue observado previamente para la degradación fotocatalítica de múltiples contaminantes orgánicos (Bagheri, TermehYousefi & Do, 2017). La Ecuación 10 presenta la forma integrada de la ecuación de (pseudo-) primer orden.

$$\ln \frac{[OFL]_0}{[OFL]} = kt \quad (10)$$

Donde:

[OFL]<sub>0</sub>: concentración inicial de OFL (mg/L)

[OFL]: concentración de OFL luego del tratamiento (mg/L)

k: constante de velocidad aparente de la reacción (min<sup>-1</sup>)

t: tiempo de reacción (min)

El valor de k para cada valor de pH fue obtenido a partir de la gráfica de  $\ln[OFL]_0/[OFL]$  vs. tiempo de reacción. En esta gráfica, la pendiente de la recta corresponde al valor de k. Además, se verificó el grado de ajuste de los resultados cinéticos con el modelo de pseudo-primer orden, a través del coeficiente de correlación respecto de una recta que se obtuvo para cada valor de pH.

Para determinar el pH que permitió el mayor porcentaje de degradación de OFL, se empleó un diseño completamente al azar (DCA), mediante el cual se pudo comprobar la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre los tratamientos a

distinto pH. De esta manera, se seleccionó el mejor valor de pH para la degradación mediante fotocatalisis heterogénea con el compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y radiación visible.

### **3.5.2. Efecto de la adición de peróxido de hidrógeno**

Una vez determinado el mejor valor de pH para la degradación de OFL, se procedió a determinar la influencia de la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 % v/v, Scharlau) en la degradación de este antibiótico a este valor de pH. Se usaron los reactores del sistema mencionado en la subsección anterior. En el cristizador (reactor) se colocaron 10 mg de compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y 20 mL de una solución de OFL con una concentración de 20 mg/L regulada al valor de pH seleccionado. La solución fue agitada en ausencia de luz a 300 rpm, hasta alcanzar el equilibrio de adsorción. Luego, se agregó con ayuda de una micropipeta un volumen preestablecido de solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30 % (p/p). Se hizo un cálculo estequiométrico para estimar la cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que permitiría la mineralización de OFL, y se representó en una concentración de ~70 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Debe tomarse en cuenta que para fines prácticos se requirió adicionar un exceso de peróxido, por tanto, la concentración seleccionada (factible en virtud de la adicción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con la micropipeta) fue 83,3 mg/L. En base a esta concentración, adicionalmente, se experimentó con concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la mezcla reaccionante de 41,7 y 333,2 mg/L, que corresponde a la mitad y a un valor 4 veces mayor al propuesto (83,3 mg/L), respectivamente. Para cada concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ensayada, se obtuvieron las concentraciones remanentes de OFL para los tiempos de reacción de 0, 1, 3, 6, 8, 10, 20, 30 y 40 min. Para esto, terminado el tiempo de reacción establecido, la fase acuosa fue llevada hasta pH 12 y luego a un pH de 7, mediante la adición de soluciones de NaOH

0,5 M y, posteriormente, HCl 0,5 M. Este procedimiento de subir y bajar el pH tuvo por objetivo la eliminación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH alcalino (para parar reacciones relativas a esta especie química) y, luego, llevar la solución a un valor de pH que permitiese la cuantificación. Previa la inyección en el equipo HPLC, la fase acuosa fue filtrada a través de un filtro de PVDF con tamaño de poro de  $0,45 \mu\text{m}$ . Los ensayos se realizaron por duplicado. Para determinar el valor de  $k$  para cada concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se consideró la Ecuación 10 y se realizaron los correspondientes gráficos de  $\ln[\text{OFL}]_0/[\text{OFL}]$  vs. tiempo de reacción.

Para comprobar si existieron diferencias estadísticas significativas entre los tratamientos, se aplicó un diseño completamente al azar (DCA) el cual permitió determinar la mejor concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , es decir, la que permite alcanzar el mayor porcentaje de degradación de OFL.

### **3.6. Determinación del grado de mineralización y biodegradabilidad alcanzado con las mejores condiciones de degradación de OFL**

Con las mejores condiciones de pH y concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para la degradación de OFL por fotocatalisis heterogénea con el compuesto de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  y radiación visible, se procedió a determinar el grado de mineralización alcanzado en el proceso. Para esto, con el mismo procedimiento considerado en los ensayos de degradación de OFL, se determinó el contenido de Carbono Orgánico Total (COT) de la fase acuosa a los tiempos de reacción de 0, 6, 10, 20 y 40 min. Se aplicó el Método Estándar 5310, para determinación de Carbono Orgánico Total (APHA, AWWA & WEF, 2012). Las mediciones se realizaron por duplicado en un equipo TOC-5000A (Shimadzu).

Adicionalmente, se midió la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y la Demanda Bioquímica de Oxígeno ( $DBO_5$ ) de la solución de OFL con concentración 20 mg/L, antes y después de ser sometida a los procesos de adsorción y degradación fotocatalítica con el compuesto de  $g-C_3N_4$ . Se aplicó el Método Estándar 5220 para determinación de Demanda Química de Oxígeno (APHA et al., 2012) y se empleó un espectrofotómetro DR-2800 (HACH ®) para su medición. Para determinar el  $DBO_5$ , se aplicó el Método Estándar 5210 y un equipo de medición de D.B.O. EVO (VELP SCIENTIFICA ®). Cada análisis se realizó por duplicado.

Para la evaluación de la biodegradabilidad se consideró que si el índice de biodegradabilidad ( $DBO_5/DQO$ ) tiene un valor mayor a 0,4, se asume que el contaminante es biodegradable (Chamarro, Marco & Esplugas, 2001).

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS EXPERIMENTALES

#### 4.1. Caracterización del compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

El primer aspecto para destacar de la síntesis del compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es su rendimiento. Se consiguió un rendimiento en peso del tratamiento de pirólisis de urea y oxalato de calcio monohidratado del 3,7 %, esto quiere decir que se obtuvieron 3,7 g de compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir de 100 g de la mezcla de los reactivos precursores. En la Figura 5 se muestra el compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> resultante luego del proceso de lavado, sonificado y secado.



**Figura 5.** Compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintetizado

La diferencia visual entre el oxalato de calcio monohidratado pirolizado, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro y el compuesto producido (ver Figura 6) es, de por sí, un indicio de que materiales diferentes fueron producidos. Es evidente que el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y el compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> son muy diferentes en apariencia y es claramente visible que el tamaño de partículas es mayor en el caso del compuesto. Precisamente ese era uno de los aspectos que se

buscaba mejorar para facilitar la separación de la fase acuosa. El oxalato de calcio monohidratado pirolizado, que se confirmó, se transformó en  $\text{CaCO}_3$  (ver resultados de DRX y FTIR), presentó un color grisáceo, posiblemente debido a ciertas cantidades de carbón que se pudieron haber formado durante el calentamiento en una atmósfera pobre en oxígeno. Esta transformación a  $\text{CaCO}_3$  se esperaba pues, según Skoog, West, Holler & Crouch (2014), al someter oxalato de calcio monohidratado a una temperatura entre 450 y 700 °C, se produce  $\text{CaCO}_3$ . Este  $\text{CaCO}_3$  obtenido mostró una coloración diferente al compósito, lo que sugirió la presencia de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  en este último material.



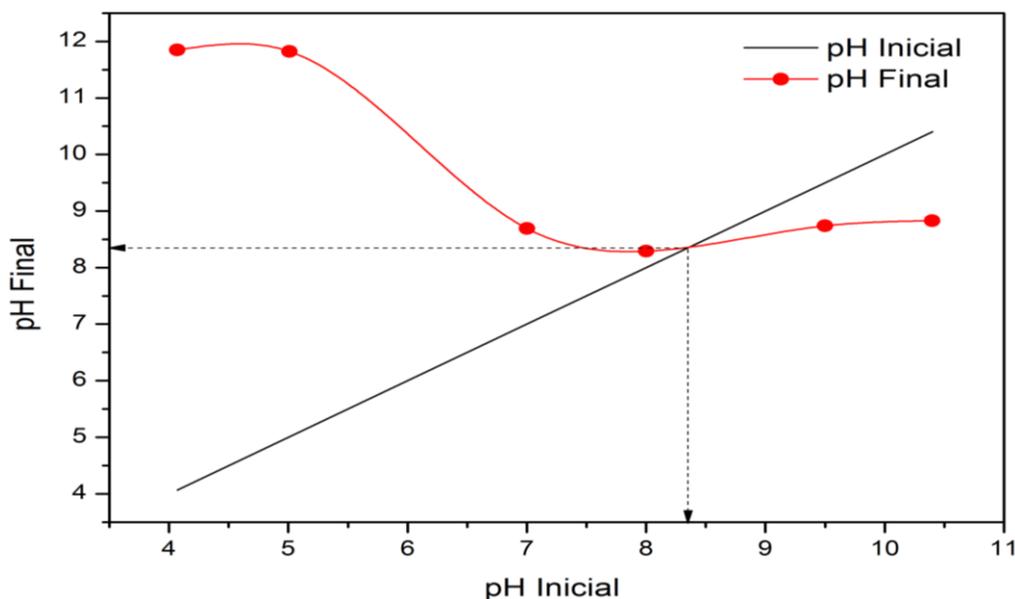
**Figura 6.** Muestras de: a) oxalato de calcio monohidratado pirolizado ( $\text{CaCO}_3$ ), b) compósito de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , c) urea pirolizada ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )

#### 4.1.1. Determinación del punto de carga cero (PZC)

Para determinar el PZC, se construyó un gráfico con los resultados obtenidos después de aplicar la metodología descrita en la subsección 3.2.1. En la Figura 7 se observa el gráfico utilizado para encontrar el PZC. En el eje de las abscisas se colocó el pH inicial de las soluciones acuosas previa la agitación y en el eje de las ordenadas el pH final de las mismas, una vez transcurrido el tiempo de agitación de 24 h. Los datos

utilizados en la elaboración de la gráfica se encuentran en Tabla A1 (Anexo A). El punto en el que se intersectan las curvas permite determinar el PZC (Xie et al., 2016), tal como se muestra en la Figura 7.

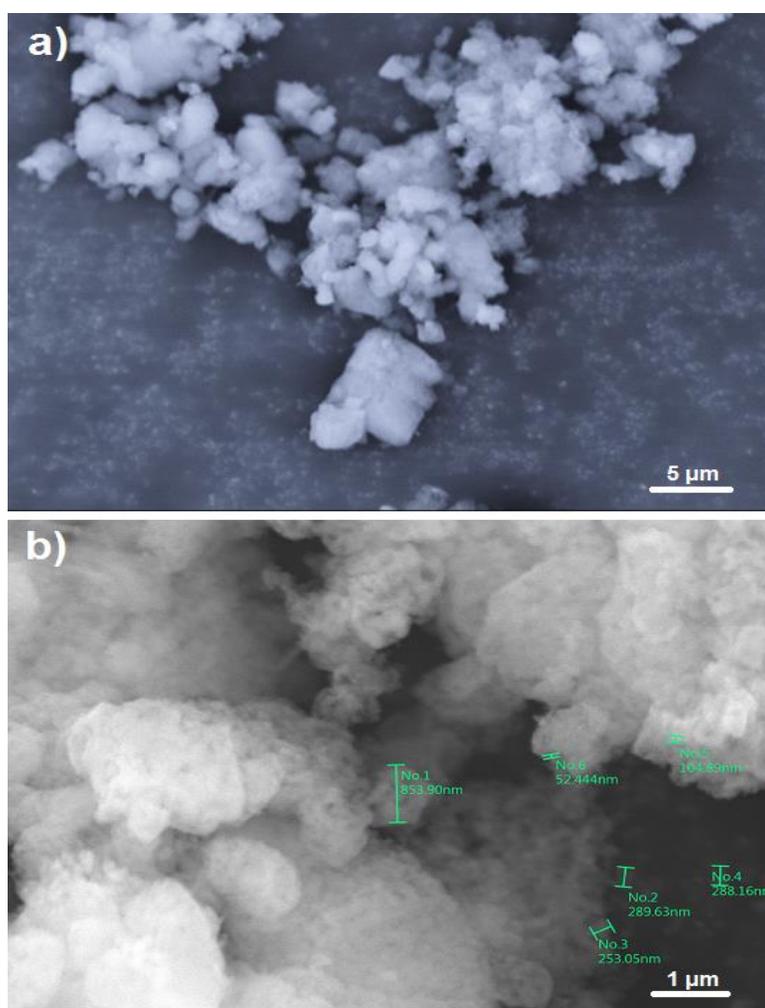
El valor determinado del PZC del compuesto de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  es de 8,35. Este valor de PZC tiene relación con la composición del compuesto de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  pues se verificó que el componente mayoritario de este era carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), cuyo PZC es aproximadamente 8 (Kosmulski, 2018). El PZC del compuesto de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  indica el valor de pH al que la suma de las cargas positivas y la suma de las cargas negativas en la superficie del compuesto son iguales, lo que le da una carga neutra (Xie et al., 2016). A valores de pH por encima del PZC la superficie del catalizador se encuentra cargada negativamente, mientras que está cargada positivamente a valores de pH por debajo del PZC (Kong et al., 2017).



**Figura 7.** Gráfico de pH final vs. pH inicial de las soluciones de OFL equilibradas sobre el compuesto de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . La intersección de ambas líneas señala el PZC del compuesto.

#### 4.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

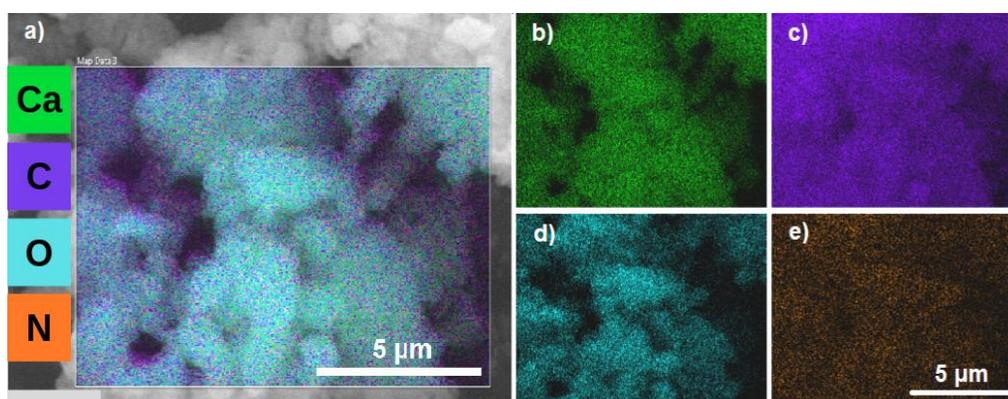
La Figura 8 muestra imágenes SEM que permiten apreciar la morfología del compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintetizado. En la Figura 8a se pueden apreciar partículas con un tamaño de entre 2 y 5 μm. Por otro lado, con un mayor aumento (Figura 8b) se puede apreciar que estas partículas tienen depositados sobre su superficie lo que parecen ser agregados de partículas mucho más pequeñas, posiblemente, en la escala de material nanoparticulado (menor a 100 nm).



**Figura 8.** Imagen SEM del compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con aumento de:  
a) x2700, y b) x13000

### 4.1.3. Espectroscopia de dispersión de energía (EDS)

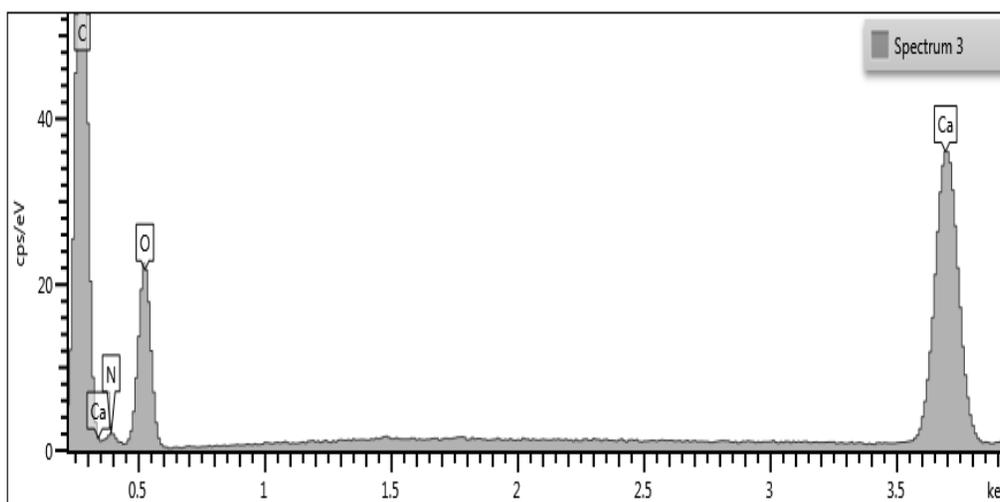
La Figura 9 muestra el mapeo químico del compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, mismo que fue obtenido mediante el análisis EDS. Este análisis permitió confirmar que los elementos que conforman el compuesto son: carbono (C), oxígeno (O), calcio (Ca) y nitrógeno (N). Precisamente el nitrógeno permite confirmar la presencia del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Los puntos de color morado en las Figuras 9a y 9c permiten, además, confirmar que la distribución del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sobre la superficie del soporte de CaCO<sub>3</sub> es homogénea.



**Figura 9.** Análisis EDS del compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: a) mapeo químico, b) calcio, c) carbono, d) oxígeno, y e) nitrógeno

La Figura 10 muestra el espectro de EDS obtenido, mismo que permite inferir la proporción de los elementos presentes en el compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. El carbono es aportado tanto por el soporte de CaCO<sub>3</sub> como del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, y no se puede descartar el aporte de carbón formado durante la pirólisis del oxalato de calcio monohidratado. De acuerdo con Skoog et al. (2014), al calentar oxalato de calcio monohidratado, primero se elimina el agua de hidratación y, posteriormente, el oxalato de calcio se transforma en CaCO<sub>3</sub> con el posible desprendimiento de monóxido de carbono (Freeman & Carroll, 1958). Sin embargo, es posible que las condiciones de reacción imperantes que se

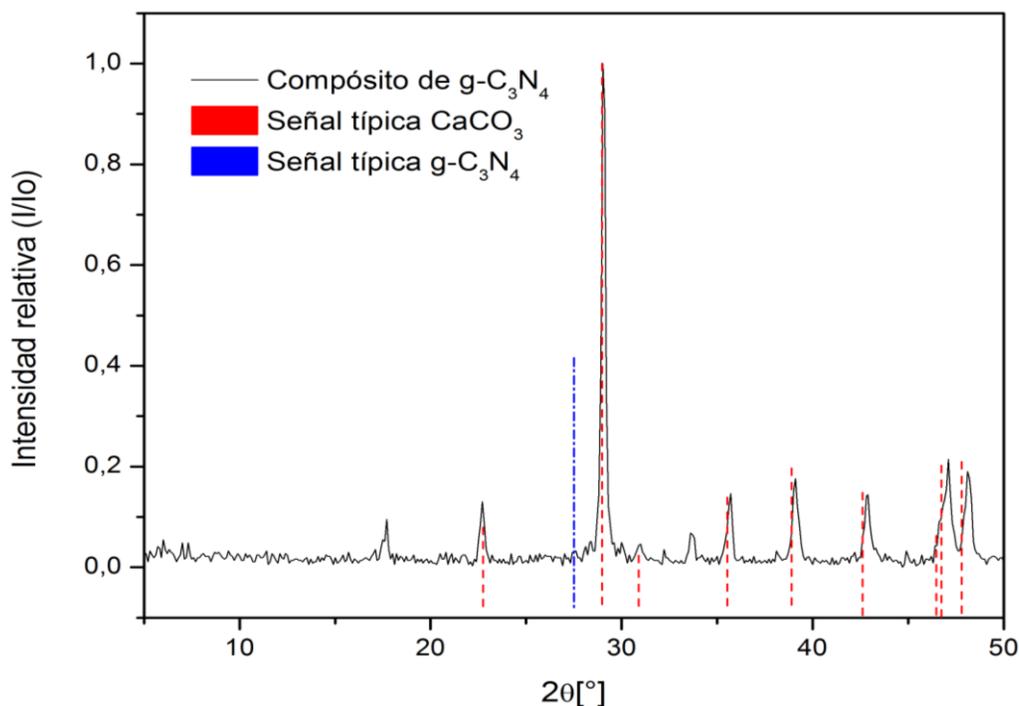
caracterizaron por una casi ausencia de oxígeno promoviesen la formación de carbón. Dicho carbón sería el responsable de la apariencia grisácea del  $\text{CaCO}_3$ , que se sabe que cuando está puro es de color blanco. Este carbón también aportaría a la señal de carbono del espectro de EDS.



**Figura 10.** Espectro de EDS del compuesto de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ : carbono (C), oxígeno (O), calcio (Ca), nitrógeno (N)

#### 4.1.4. Difracción de Rayos X (DRX)

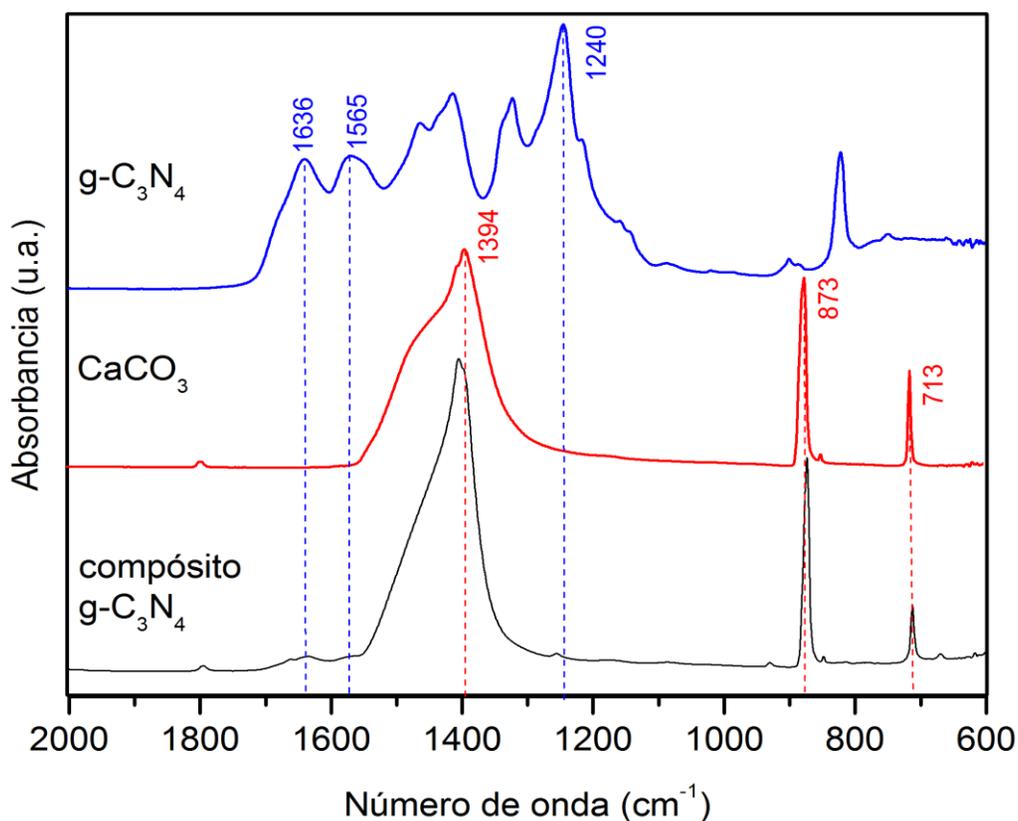
El patrón DRX del compuesto de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  se muestra en la Figura 12. Los picos de difracción que se observan en el patrón concuerdan con las señales características del  $\text{CaCO}_3$  (Ni & Ratner, 2008). Sin embargo, no se distingue la señal típica del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  cercana a los  $27,5^\circ$ . Esto puede deberse a que la cantidad de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  en el compuesto baja en comparación con la correspondiente al  $\text{CaCO}_3$ .



**Figura 11.** Patrón de difracción de compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

#### 4.1.5. Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)

Se realizaron análisis de FTIR para el CaCO<sub>3</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y el compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Para corroborar la identidad de estos compuestos, los espectros obtenidos de CaCO<sub>3</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fueron comparados con los reportados en los estudios de Bosch Reig, Gimeno-Adelantado & Moya Moreno (2002) y Yu et al. (2018), respectivamente. Como se puede observar en la Figura 11, el espectro infrarrojo del compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> presenta las bandas características del CaCO<sub>3</sub> a números de onda de 1404, 873 y 713 cm<sup>-1</sup>, las cuales se atribuyen al estiramiento asimétrico del CO<sub>3</sub>, la deformación asimétrica del CO<sub>3</sub> y la deformación simétrica del CO<sub>3</sub>, respectivamente. También pueden observarse tres señales débiles a 1636, 1565 y 1255 cm<sup>-1</sup>. Estas son señales típicas del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, que corresponden a los heterociclos aromáticos del nitruro de carbono (Cui et al., 2012).



**Figura 12.** Espectros infrarrojo de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro, CaCO<sub>3</sub>, y compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Las líneas entrecortadas muestran las señales características del CaCO<sub>3</sub> (rojo) y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (azul)

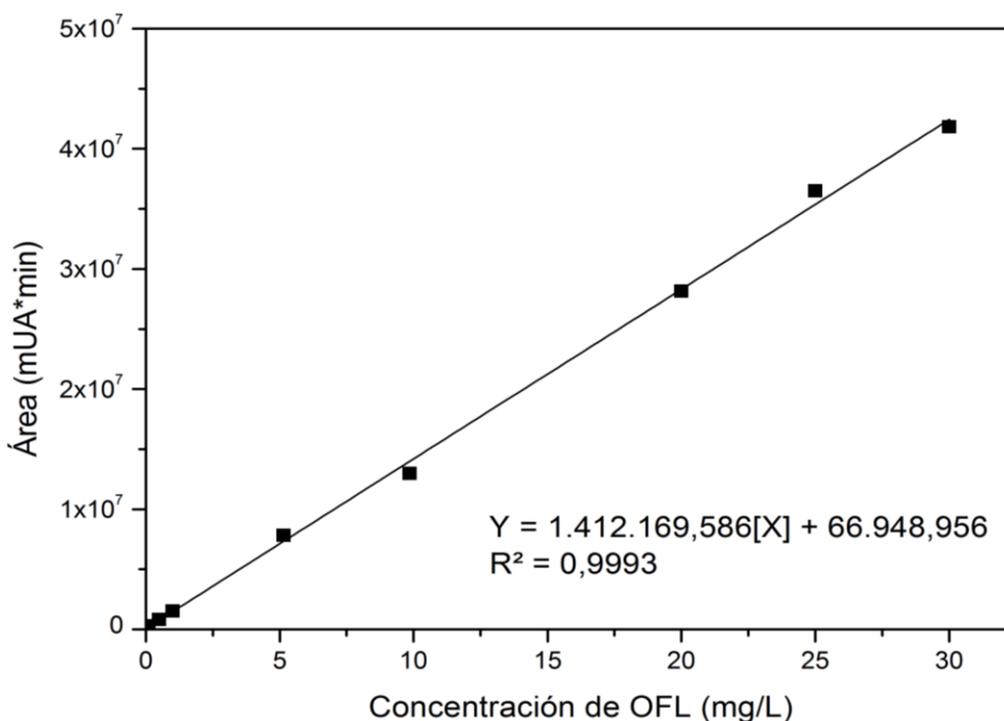
El hecho de que se observen bandas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> débiles en comparación con las bandas de CaCO<sub>3</sub> en el espectro infrarrojo del compuesto, permite confirmar que el componente mayoritario del compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es el CaCO<sub>3</sub>.

## 4.2. Definición de las condiciones de análisis en HPLC para la cuantificación de ofloxacino

### 4.2.1. Linealidad del método y curva de calibración

La Figura 13 muestra la curva de calibración del OFL, misma que relaciona la concentración de las soluciones patrones de OFL (eje de las abscisas) y el área del pico

cromatográfico de OFL (eje de las ordenadas) obtenido en el equipo HPLC. Los datos utilizados para la elaboración de la curva se encuentran en la Tabla B1 (Anexo B).



**Figura 13.** Curva de calibración obtenida para la cuantificación de ofloxacino por HPLC (detector UV  $\lambda=295\text{nm}$ , columna C18 de 150 mm, volumen de inyección 10  $\mu\text{L}$ )

La ecuación de la recta obtenida a partir de la linealización de los datos fue  $Y = 1412169,586 X + 66948,956$ , donde: Y representa el área del pico cromatográfico y X representa la concentración de ofloxacino en la solución patrón. El coeficiente de correlación  $R^2=0,9993$  confirmó que la linealidad lograda era suficiente para cumplir con el parámetro de aceptación farmacéutica referido a la linealidad ( $R^2 \geq 0,999$ ) (Paithankar, 2013).

Se empleó esta curva de calibración para determinar la concentración de OFL en las muestras de agua que fueron analizadas para los estudios de adsorción y

degradación. Se determinó la concentración de OFL a partir del área obtenida para el pico cromatográfico de OFL; se reemplazó el área del pico cromatográfico de OFL obtenido para la muestra analizada en la ecuación de la curva de calibración y se obtuvo el valor numérico de la concentración (en mg/L).

#### **4.2.2. Límite de detección y límite de cuantificación**

Con base en la curva de calibración, se determinó que el límite de detección (LOD) del método cromatográfico para determinación de OFL es 0,80 mg/L, mientras que el límite de cuantificación (LOQ) es 2,44 mg/L. Los detalles del cálculo de estos parámetros, se resumen en el Anexo B.

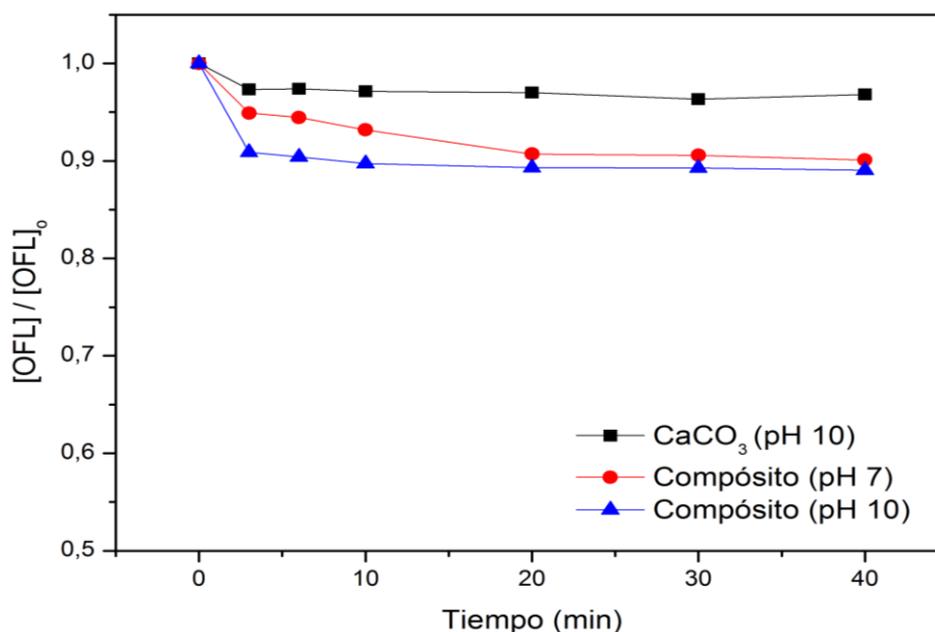
#### **4.3. Adsorción de OFL sobre el compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

##### **4.3.1. Equilibrio de adsorción**

Se realizaron ensayos de adsorción de OFL sobre el compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a pH 7 y 10, con tiempos de contacto en un rango entre 0 y 40 min. Como se puede apreciar en la Figura 14, a un pH inicial de 7, la concentración de OFL en la fase acuosa disminuyó durante los primeros 20 min de agitación y luego se mantuvo constante, es decir, en 20 min se alcanzó el equilibrio de adsorción. Para un pH inicial de 7, con 20 mL de solución (concentración inicial de OFL de 20 mg/L) que se pusieron en contacto con 10 mg de compósito g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la remoción de OFL alcanzada debido solo al proceso de adsorción fue de 9,91 %. Para el mismo volumen y concentración inicial de OFL pero con un pH inicial de 10, se alcanzó el equilibrio de adsorción después de 10 min de agitación y la remoción de OFL debido solo al proceso de adsorción fue de 10,95 %.

Debido a que la caracterización del compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> permitió confirmar la presencia de CaCO<sub>3</sub> y que este compuesto era el de mayor proporción en la estructura del compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, se realizaron ensayos para determinar la influencia del CaCO<sub>3</sub> en la adsorción de OFL. Se aplicó para el oxalato de calcio monohidratado pirolizado la misma metodología aplicada para el compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; se observó que, para un pH inicial de 10, el equilibrio de adsorción se alcanzó a los 3 min de agitación y la remoción fue de 3,18 %. Esto indica que la adsorción de OFL sobre el compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fue fundamentalmente debida a la presencia de partículas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> depositadas sobre el CaCO<sub>3</sub>. Es evidente que el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tiene una notable influencia en la remoción por adsorción observada para el compósito, aun cuando la cantidad presente es baja comparada al CaCO<sub>3</sub>.

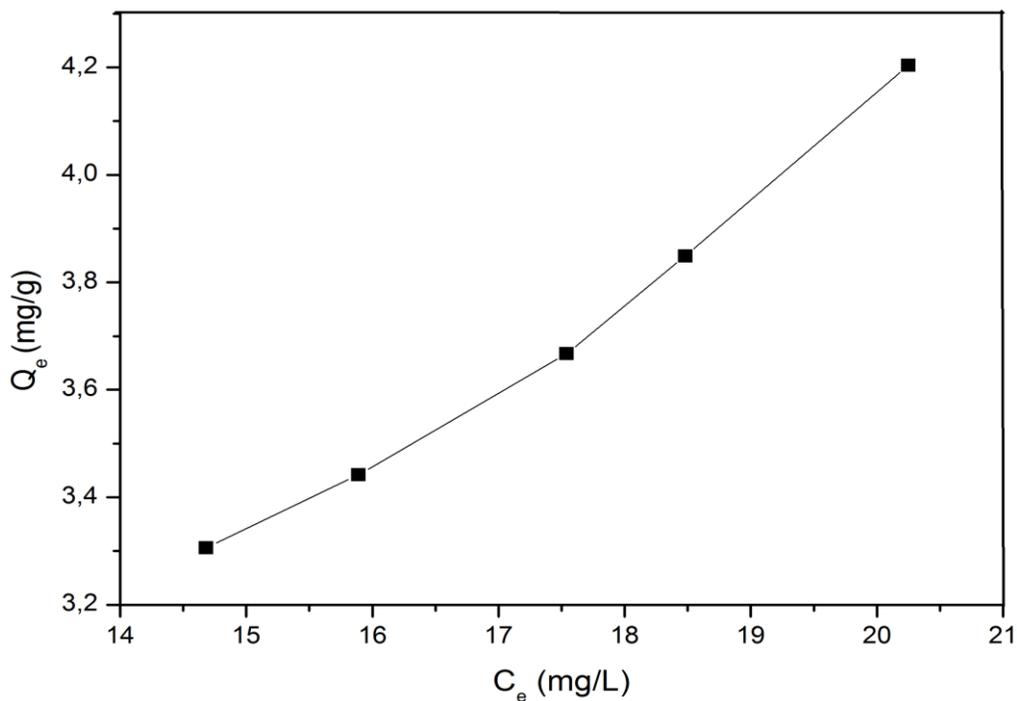
Los datos utilizados para la elaboración del gráfico de adsorción de OFL en función del tiempo para el compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a pH inicial de 7 y 10, y para el CaCO<sub>3</sub> a pH inicial de 10 (Figura 14), se encuentran en las Tablas C1-C3 (Anexo C).



**Figura 14.** Gráfico de adsorción de OFL en función del tiempo para el compuesto de  $g-C_3N_4$  a pH inicial de 7 y 10, y para el  $CaCO_3$  (oxalato de calcio monohidratado pirolizado) a pH inicial de 10

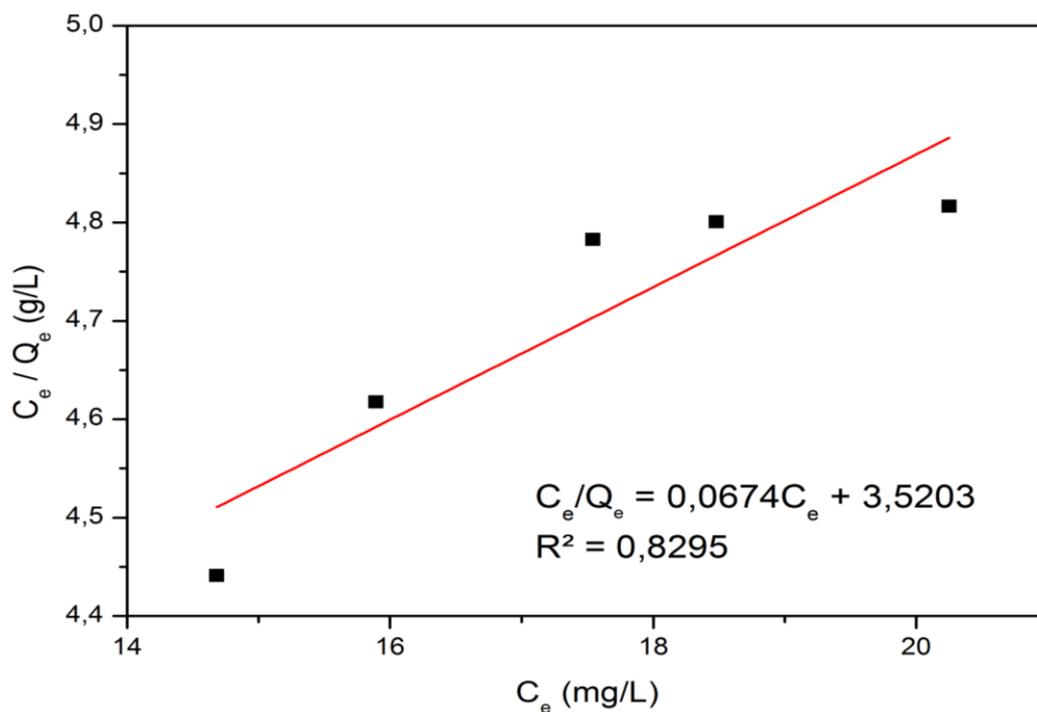
#### 4.3.2. Isoterma de adsorción

Una vez determinado el valor de pH que permitió la mayor adsorción de OFL sobre el compuesto de  $g-C_3N_4$  (pH 10) y el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción (10 min), se procedió a determinar el modelo al que se ajustaba este proceso. Para esto, se equilibraron, en ausencia de luz, soluciones con concentración inicial de 20 mg/L de OFL con masas variables de compuesto de  $g-C_3N_4$ . Las masas de compuesto de  $g-C_3N_4$  usadas para los ensayos fueron 20, 30, 40, 50 y 60 mg. En la Figura 15 se presenta la isoterma de adsorción de OFL sobre el compuesto de  $g-C_3N_4$ , misma que fue graficada a partir de los datos presentados en la Tabla C4 (Anexo C).

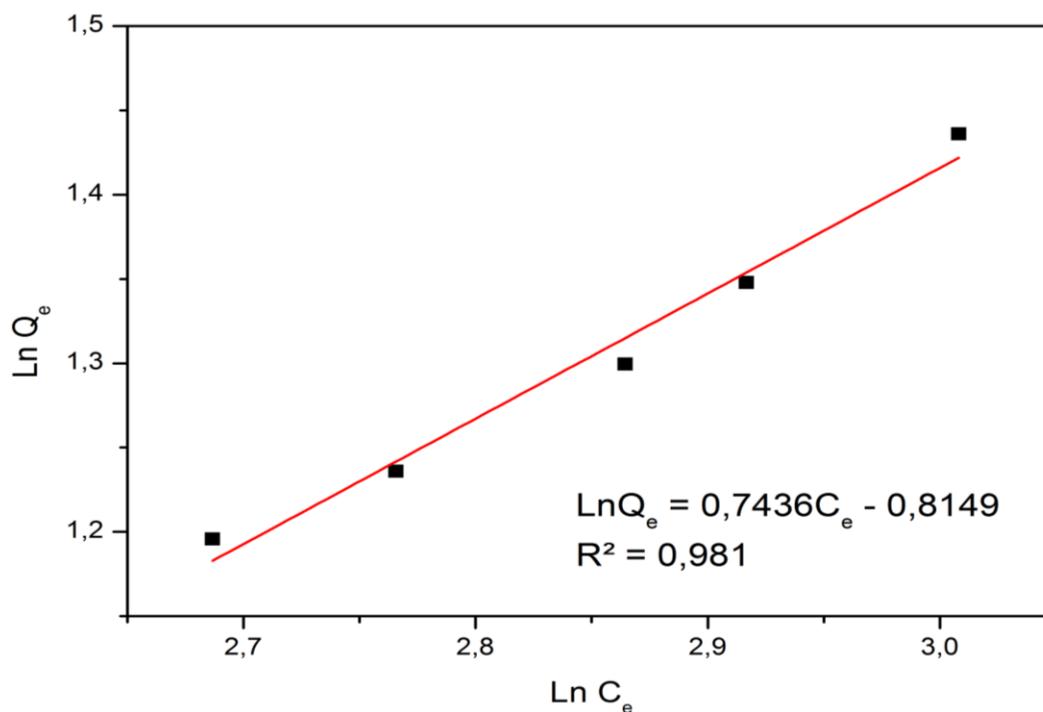


**Figura 15.** Isoterma de adsorción de OFL sobre el compuesto de  $g-C_3N_4$

En las Figuras 16 y 17 se presenta la verificación gráfica del ajuste de los resultados de adsorción a los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich. A partir de los coeficientes de correlación obtenidos queda claro que el modelo de isoterma de Freundlich es el que mejor representa el proceso de adsorción que tiene lugar en este sistema.



**Figura 16.** Linealización de acuerdo al modelo de isoterma de Langmuir de los datos de adsorción de OFL sobre el compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>



**Figura 17.** Linealización de acuerdo al modelo de isoterma de Freundlich de los datos de adsorción de OFL sobre el compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

La Tabla 4 muestra los parámetros determinados para los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich con base a las Ecuaciones 8 y 9, a partir de las linealizaciones correspondientes. Como se mencionó, este proceso de adsorción se ajusta mejor al modelo de Freundlich ( $R^2=0,981$ ). La constante  $1/n$  presentó un valor inferior a 1, lo cual indica que se produjo una adsorción favorable de OFL (Kong et al., 2017).

**Tabla 4**

*Parámetros de los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich, para la adsorción de OFL sobre el compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a pH 10.*

Material	Langmuir			Freundlich		
	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (L/mg)	1/n
Compósito de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,829	14,836	0,01915	0,981	0,443	0,744

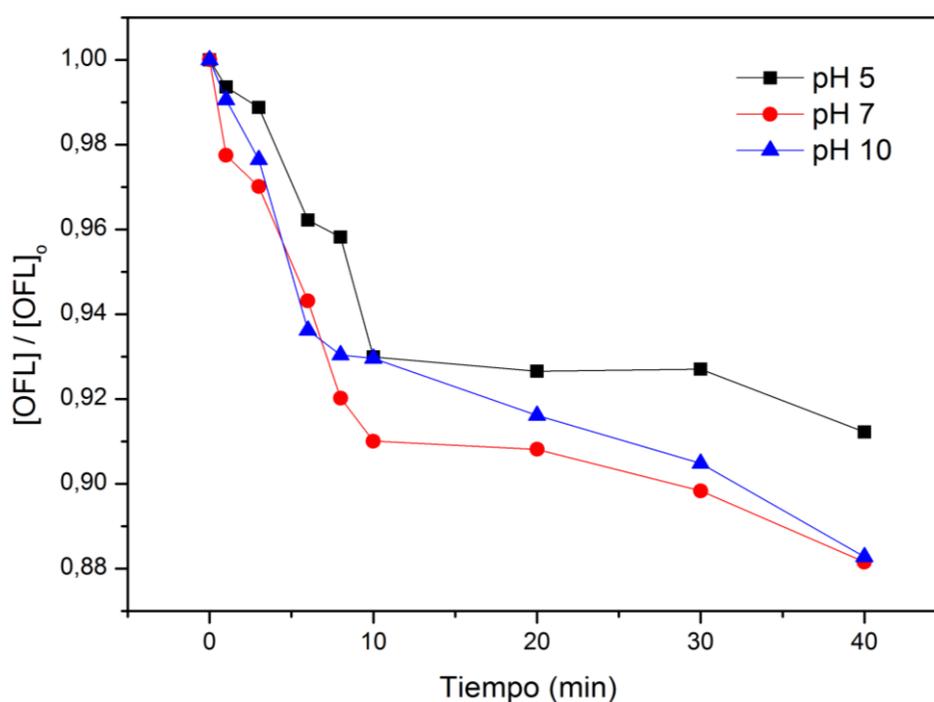
#### 4.4. Análisis de la actividad fotocatalítica del compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en la oxidación de ofloxacino

##### 4.4.1. Efecto del pH

Para determinar el efecto del pH en la degradación de OFL por fotocatalisis heterogénea con el compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, se ensayó el tratamiento a tres niveles de pH: 5, 7 y 10. En la Figura 18 se muestra de forma gráfica la disminución de la concentración de OFL lograda con los tratamientos a los tres niveles de pH propuestos. Transcurridos 40 min de tratamiento, la degradación de OFL alcanzada a pH 7 es similar a la lograda a pH 10, con porcentajes de degradación de 11,85 y 11,72 %, respectivamente. Por otro lado, la degradación alcanzada a pH 5 fue del 8,78%.

Es importante destacar que, para separar la disminución de concentración de OFL debido a la adsorción de aquella producida estrictamente por el proceso fotocatalítico,

primero se agitó en ausencia de luz (lámpara apagada) la solución de OFL con el compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por un tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción, y luego se encendió la lámpara para iniciar el proceso fotocatalítico. Por tanto, la concentración inicial de OFL en la fase acuosa ([OFL]<sub>0</sub>) fue la concentración correspondiente al equilibrio de adsorción; a partir de este valor se obtuvo el cociente de la concentración a cualquier tiempo de reacción y la concentración inicial de OFL ([OFL]<sub>0</sub>/[OFL]). Se consideró como el tiempo 0 min al instante en el que se encendió la lámpara de radiación visible. Los resultados de los ensayos de degradación de OFL a pH 5, 7 y 10 se encuentran en las Tablas D1-D3 (Anexo D).



**Figura 18.** Degradación de OFL mediante fotocatalisis heterogénea con compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y radiación visible, a pH 5, 7 y 10 (t=40 min, T=24°C, λ=481 nm)

Se verificó que la degradación de OFL se ajustó a un modelo cinético de pseudo-primer orden durante los primeros 10 min de reacción, aspecto que se puede observar

en las Figuras E1-E3 (Anexo E). Después de los 10 min de reacción, se observó una desviación del comportamiento esperado para la cinética de pseudo-primer orden, pues la variación de la concentración de OFL era menor. Esto se puede atribuir a la formación de productos de degradación que también son capaces de reaccionar con los radicales hidroxilo y, por tanto, competir con la reacción de degradación del OFL.

Los valores de las constantes de velocidad aparentes para la reacción de degradación de OFL en los tratamientos por fotocatalisis heterogénea con el compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a pH 5, 7 y 10 fueron 0,0068; 0,0081 y 0,0091 min<sup>-1</sup>, respectivamente. De acuerdo con esto, la degradación de OFL a pH 5 presentó la velocidad de reacción más baja de los tres valores de pH evaluados.

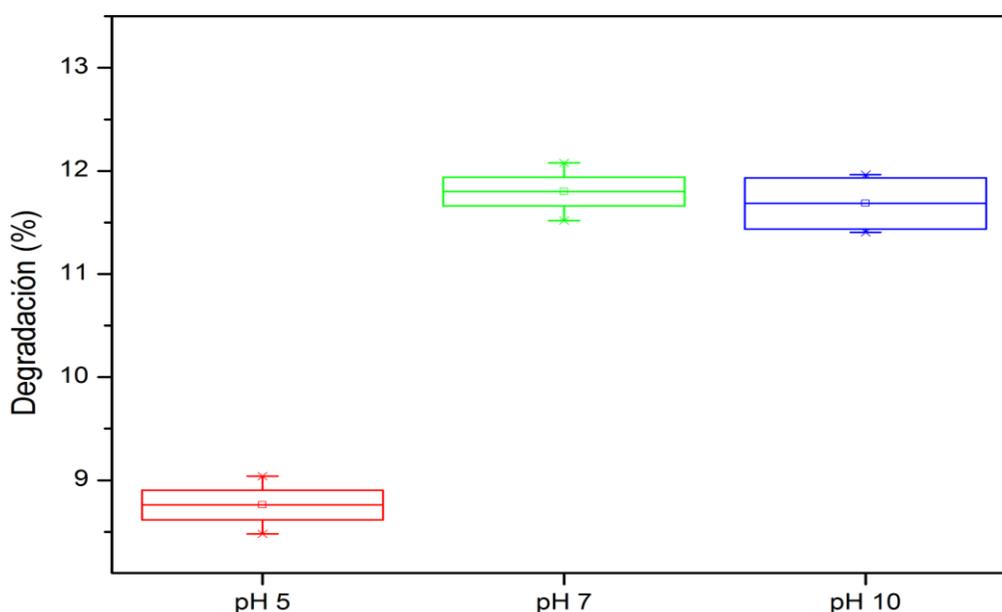
Se realizó un análisis de varianza para comparar estadísticamente los tratamientos llevados a cabo a los tres valores pH ensayados. Los resultados se resumen en la Tabla F1 (Anexo F). De acuerdo con los resultados del análisis estadístico, existe una diferencia significativa entre los tratamientos a pH 5, 7 y 10. Se complementó el análisis de varianza, con una prueba de Diferencia Mínima Significativa (DMS) para determinar que métodos eran estadísticamente diferentes entre sí en función de sus medias. Los resultados de esta prueba se resumen en la Tabla 5.

**Tabla 5**

*Resultados de prueba DMS para los tratamientos de degradación de OFL a pH 5, 7 y 10.*

Tratamiento	Casos	Media (mg/L)	Grupos Homogéneos
pH 5	2	8,78	A
pH 10	2	11,72	B
pH 7	2	11,85	B

De acuerdo con los resultados de la prueba DMS, se determinó que los tratamientos llevados a cabo a pH 7 y 10, con los cuales se alcanzaron porcentajes de degradación de 11,85 y 11,72 %, respectivamente, pertenecen a un mismo grupo homogéneo, es decir, son estadísticamente iguales y, a su vez, son diferentes al tratamiento a pH 5, cuyo porcentaje de degradación alcanzado fue 8,78 %. Este último pertenece a un grupo homogéneo distinto. En la Figura 19 se muestran los resultados del análisis de varianza de forma gráfica.



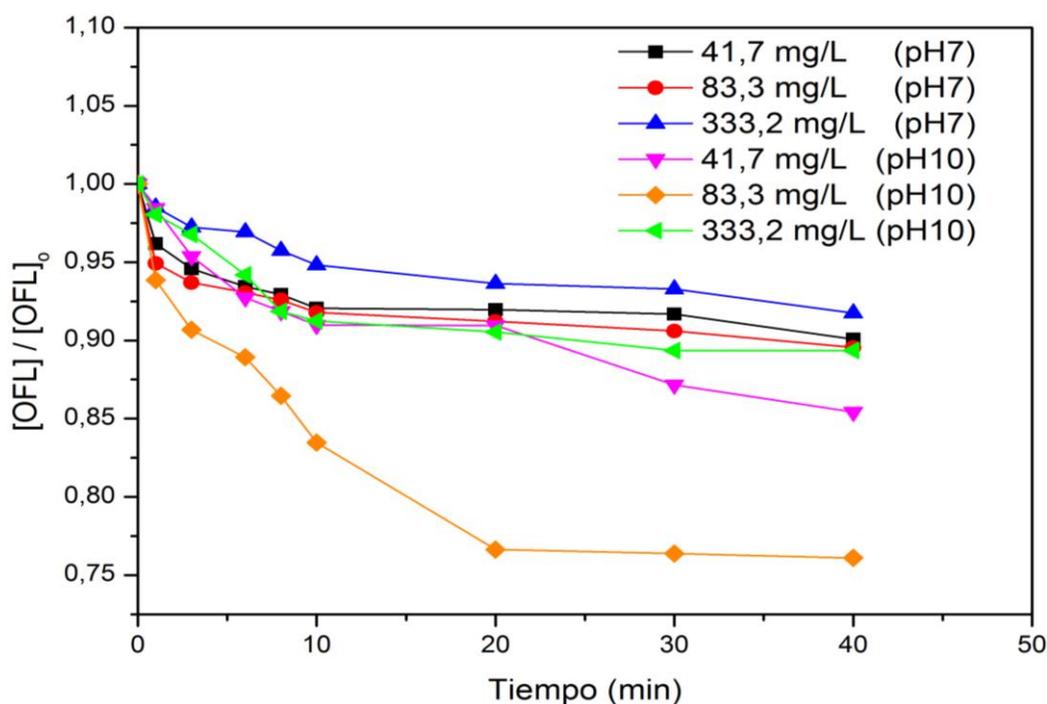
**Figura 19.** Diagrama de cajas y bigotes para la degradación fotocatalítica de ofloxacino alcanzada a pH 5, 7 y 10

#### 4.4.2. Efecto de la adición de peróxido de hidrógeno

A partir de los ensayos para la selección del mejor valor de pH para llevar a cabo la degradación de OFL por fotocátalisis heterogénea con el compuesto de  $g-C_3N_4$  y radiación visible, se encontró que los valores de pH 7 y 10 permitían alcanzar mayores porcentajes de degradación de OFL. En primera instancia, resultaría más apropiado

seleccionar el valor de pH 7 para los tratamientos, pues las soluciones acuosas de OFL tienen este valor de pH de forma natural y no se necesitaría agregar ni ácidos ni bases para regular el pH. Por otro lado, trabajar con una solución de OFL a un valor de pH 10 podría ser apropiado porque el PZC del compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es menor a 10 y esto favorece la adsorción del OFL sobre el compuesto, aspecto que además fue confirmado experimentalmente. Si se mejora la adsorción sobre el fotocatalizador, se puede mejorar el proceso fotocatalítico, no solo desde el punto de vista de la degradación de OFL *per se*, sino también respecto de la mineralización alcanzada.

Por lo expuesto, se realizaron ensayos de degradación de OFL con adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a los valores de pH de 7 y 10. Los ensayos se realizaron con adición de cantidades apropiadas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a la mezcla de la solución y el compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> después de haber alcanzado el equilibrio de adsorción. Las concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ensayadas fueron: 41,7; 83,3 y 333,2 mg/L, que fueron establecidas en base a la cantidad estequiométrica necesaria para mineralizar el OFL. El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se adicionó inmediatamente antes del encendido de la lámpara. En la Figura 20, se representa la degradación de OFL conseguida con las tres dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a pH 7 y 10. Los datos usados para elaborar este gráfico de variación de la concentración de OFL durante los 40 min de reacción para cada tratamiento se encuentran en las Tablas D4-D9 (Anexo D).



**Figura 20.** Degradación de OFL mediante fotocatalisis heterogénea con compuesto de  $g-C_3N_4$  y radiación visible, a pH 7 y 10 con concentraciones de  $H_2O_2$  de 41,7; 83,3 y 333,2 mg/L ( $t=40$  min,  $T=24^\circ C$ ,  $\lambda=481$  nm)

Se observó que, luego de 40 min de reacción, los tratamientos llevados a cabo a pH 7 con concentraciones de  $H_2O_2$  de 41,7; 83,3 y 333,2 mg/L, permitieron alcanzar porcentajes de degradación de OFL de 9,91; 10,44 y 8,24 %, respectivamente. Cabe señalar que estos porcentajes de degradación son similares a los alcanzados con los tratamientos sin adición de  $H_2O_2$  con el mismo tiempo de reacción y también a pH 7. En contraste con los tratamientos a pH 7, la degradación de OFL aumentó cuando los tratamientos se realizaron a pH 10. Después de 40 min de reacción se alcanzó un porcentaje de degradación del 14,57 % con una concentración de  $H_2O_2$  de 41,7 mg/L, y la degradación aumentó a 23,90 % cuando la concentración de  $H_2O_2$  fue 83,3 mg/L. Sin embargo, incrementos en la concentración de  $H_2O_2$  no necesariamente implican mejoras

en la degradación del contaminante, y esto fue evidente cuando el tratamiento a pH 10 fue llevado a cabo con una concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 333,2 mg/L y el porcentaje de degradación fue 10,63 %. Es claro que, para este sistema reaccionante, la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 333,2 mg/L implica un exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y esto ocasiona la disminución en la degradación de OFL. Lo que sucede es que los radicales hidroxilo reaccionan con las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y no con las del contaminante; este fenómeno se conoce como efecto *scavenger* (Michael et al., 2010).

Los resultados obtenidos para la degradación de OFL mediante fotocatalisis heterogénea con el compósito de g- $\text{C}_3\text{N}_4$ , radiación visible y casi todas las concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consideradas, tanto para pH 7 como para 10, se ajustaron a un modelo cinético de pseudo-primer orden durante los primeros 10 min de reacción. La excepción fue el tratamiento a pH 10 y con concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 83,3 mg/L, que mantuvo un comportamiento de pseudo-primer orden hasta los 20 min de reacción. Los gráficos de las linealizaciones que permitieron verificar el comportamiento cinético de pseudo-primer orden son presentados en las Figuras E4-E9 (Anexo E).

Los valores de la constante de velocidad aparente para la reacción de degradación de OFL para los seis tratamientos con adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se presentan en la Tabla 6. La constante de velocidad aparente más alta ( $k = 0,0120 \text{ min}^{-1}$ ) fue observada para el tratamiento a pH 10 y que tuvo una concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 83,3 mg/L.

**Tabla 6**

*Valores de la constante de velocidad aparente de la reacción de degradación de OFL*

por fotocatalisis heterogénea con compuesto de  $g-C_3N_4$ , radiación visible y distintas concentraciones de  $H_2O_2$ , a pH 7 y 10.

Tratamiento	pH	Concentración de $H_2O_2$ (mg/L)	k ( $min^{-1}$ )	$R^2$
1	7	41,7	0,0068	0,814
2	7	83,3	0,0074	0,857
3	7	333,2	0,0046	0,933
4	10	41,7	0,0078	0,861
5	10	83,3	0,0120	0,933
6	10	333,2	0,0091	0,982

Mediante un análisis de varianza completamente al azar se determinó que existe una diferencia significativa entre los tratamientos estudiados. En la Tabla F2 (Anexo F) se resumen los resultados de este análisis estadístico. Para identificar las diferencias entre las medias de los 6 tratamientos evaluados, se realizó una prueba DMS. La Tabla 7 muestra los resultados de la prueba DMS y están ordenados de menor a mayor en función del porcentaje de degradación alcanzado en cada tratamiento.

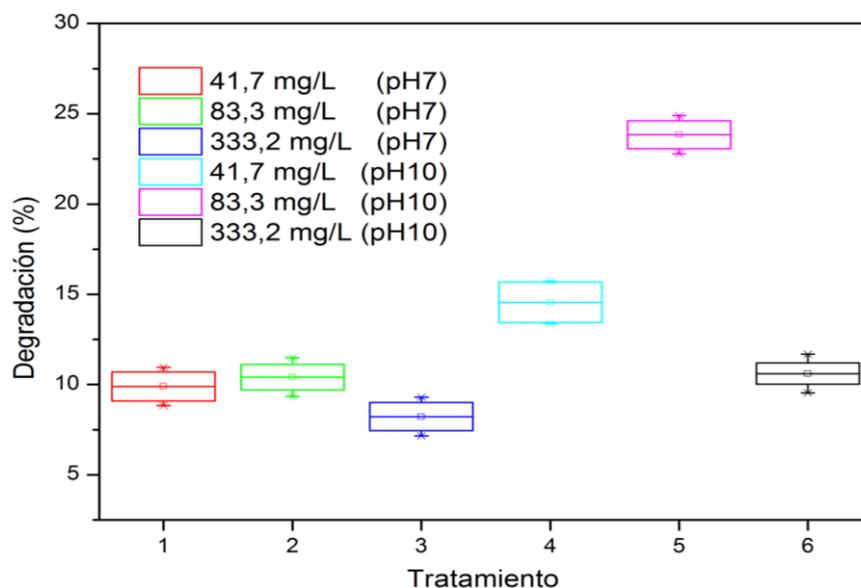
### Tabla 7

Resultados de prueba DMS para los tratamientos de degradación de OFL con tres concentraciones de  $H_2O_2$ , a pH 7 y 10.

Tratamiento	Detalles	Casos	Media (mg/L)	Grupos Homogéneos
3	pH 7-333,2 mg/L $H_2O_2$	2	8,23	A
1	pH 7-41,7 mg/L $H_2O_2$	2	9,89	A B
2	pH 7-83,3 mg/L $H_2O_2$	2	10,41	B
6	pH 10-333,2 mg/L $H_2O_2$	2	10,61	B
4	pH 10-41,7 mg/L $H_2O_2$	2	14,55	C
5	pH 10-83,3 mg/L $H_2O_2$	2	23,90	D

Se identificaron 4 grupos homogéneos con diferencias estadísticamente significativas entre sí. Con base en estos resultados, el tratamiento 5 (pH 10-83,3 mg/L  $H_2O_2$ ), presentó los mejores resultados de degradación de los 6 tratamientos evaluados,

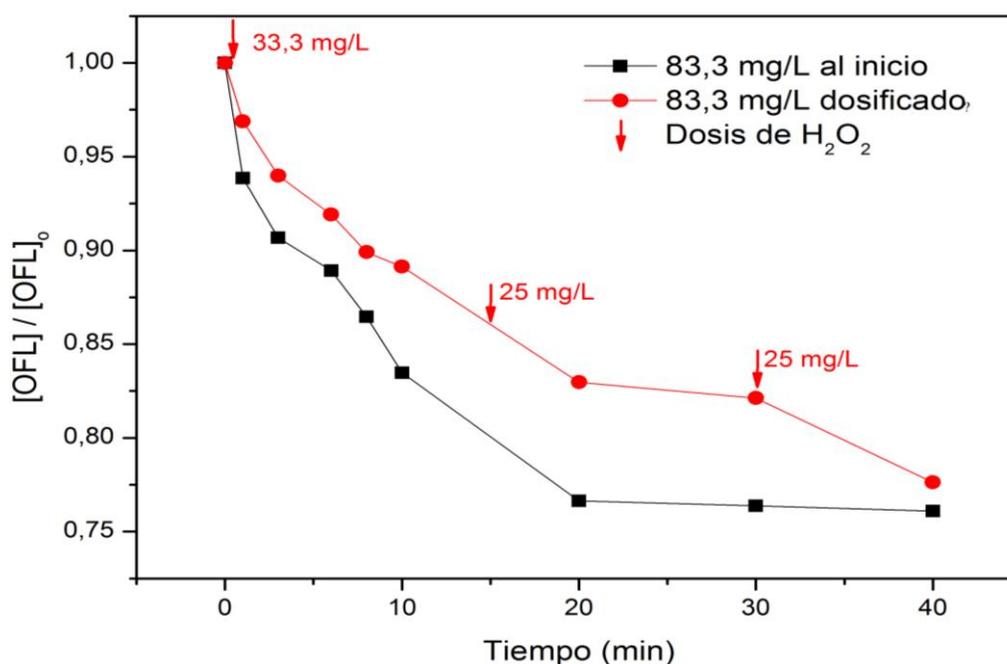
pues permitió alcanzar el mayor porcentaje de degradación de OFL (23,90 %) y es estadísticamente diferente al resto de tratamientos. Los resultados del análisis de varianza se presentan gráficamente en la Figura 21.



**Figura 21.** Diagrama de cajas y bigotes para la degradación fotocatalítica de OFL a pH 7 y 10 con dosis de  $H_2O_2$  de 41,7; 83,3 y 333,2 mg/L

Se determinaron las mejores condiciones de pH y concentración de  $H_2O_2$  para degradar OFL mediante fotocatalisis heterogénea con el compuesto de  $g-C_3N_4$  y radiación visible, sin embargo, se planteó la posibilidad de que la misma cantidad total de  $H_2O_2$  adicionada al principio del tratamiento pudiera ser “dosificada” durante el tratamiento, es decir, el  $H_2O_2$  podría adicionarse a distintos tiempos. Esta es una estrategia que se puede usar, por ejemplo, cuando uno de los reactivos se descompone con facilidad en el medio reaccionante. Para este ensayo, se dividió la cantidad total de  $H_2O_2$  en tres partes: 33,3; 25,0 y 25,0 mg/L. La primera adición de  $H_2O_2$  (33,3 mg/L) fue realizada inmediatamente antes de encender la lámpara (0 min), y dos adiciones posteriores que aportaron cada

una 25,0 mg de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por cada litro de solución fueron agregadas a los 15 y 30 min de iniciado el tratamiento fotocatalítico. Si hubiera efecto “scavenger” relacionado al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> compitiera con la formación de radicales hidroxilo a partir del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la adición por partes del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> resultaría en una mejora en la degradación de OFL, respecto al escenario de una única adición al inicio del tratamiento. Tal mejora no se observó en el transcurso de los 40 min que duraba el proceso, de hecho, la degradación de OFL fue menor, tal como se observa en la Figura 22. Los resultados de este ensayo se presentan en la Tabla D10 (Anexo D).



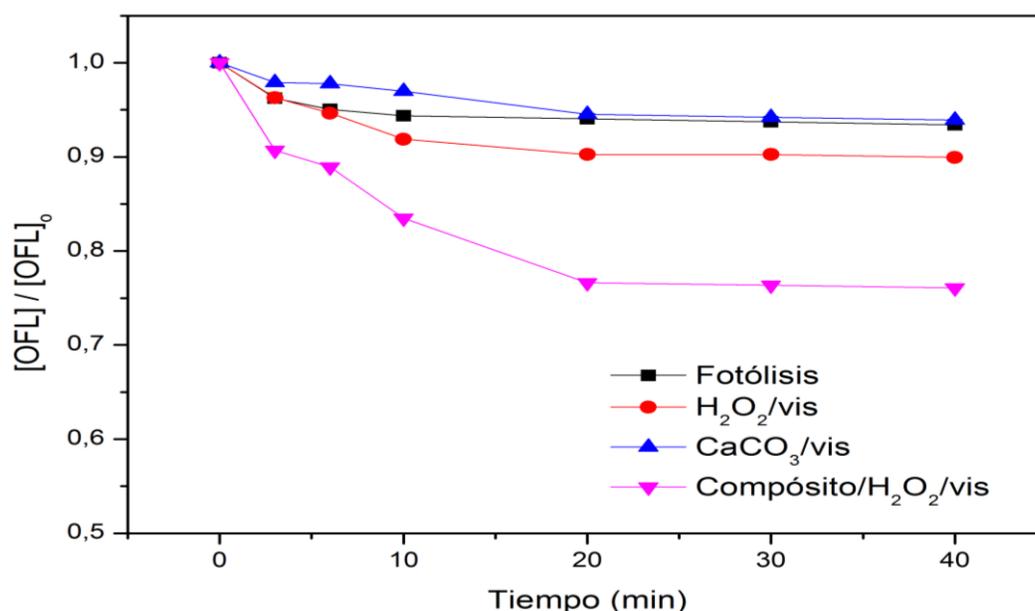
**Figura 22.** Degradación de OFL mediante fotocatalisis heterogénea con compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y radiación visible, y adición de 83,3 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al inicio y dosificado en tres partes durante el proceso (pH=10, t=40 min, T=24°C, λ=481 nm)

La degradación de OFL con ambas estrategias de adición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, durante los primeros 20 min, se ajustó a una cinética de pseudo-primer orden y, posteriormente, se observó la desviación de la cinética mencionada. Se observó que con el tratamiento en

el que se añadió el  $\text{H}_2\text{O}_2$  al inicio, el valor de la constante de velocidad aparente fue de  $0,0120 \text{ min}^{-1}$ . Además, el porcentaje de degradación de OFL fue 23,36 % a los 20 min de reacción y 23,90 % al finalizar el tratamiento (luego de 40 min). Para el tratamiento en el que se dosificó el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en tres porciones, se observó una constante de velocidad aparente de  $0,0082 \text{ min}^{-1}$ , un porcentaje de degradación de 17,03 % a los 20 min de reacción y se alcanzó 22,38 % de degradación de OFL después de 40 min. Claramente, una única adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al inicio del tratamiento produce mejores resultados en términos de degradación de OFL, con el uso de esta dosis de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

La degradación de OFL en los tratamientos estudiados podría también atribuirse, de forma parcial, a factores que surgen de las condiciones experimentales y/o de la misma naturaleza del contaminante. Por esta razón, se realizaron ensayos individuales con la finalidad de discriminar la influencia de la radiación visible, del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en combinación con la radiación visible y el  $\text{CaCO}_3$  en combinación con la radiación visible. La radiación visible podría causar la fotólisis de algunos compuestos orgánicos, mientras que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  es, además de un precursor de radicales hidroxilo, un agente oxidante que podría reaccionar directamente con el OFL. La radiación visible no puede causar la ruptura homolítica del enlace O-O del  $\text{H}_2\text{O}_2$  para producir radicales hidroxilo, pues no posee suficiente energía para una ruptura de estas características; la ruptura del enlace O-O del  $\text{H}_2\text{O}_2$  requiere radiación ultravioleta ( $\lambda=254 \text{ nm}$ ) (Wang, Huang & Wang, 2005). Por otro lado, el  $\text{CaCO}_3$ , que es el componente mayoritario del compuesto de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , podría adsorber el OFL y, por tanto, reducir la concentración de este antibiótico en la fase acuosa. Sin embargo, no se puede descartar que el del  $\text{CaCO}_3$  tenga cierta influencia en

el proceso fotocatalítico. En la Figura 23 se presenta la variación de la concentración de OFL con el tiempo en procesos que implican la exposición de la solución de OFL solo a la radiación visible, la mezcla de la solución de OFL con  $\text{H}_2\text{O}_2$  (83,3 mg/L) en presencia de radiación visible y el uso de oxalato de calcio monohidratado pirolizado ( $\text{CaCO}_3$ ) para el tratamiento de fotocatalisis heterogénea en lugar del compuesto de g- $\text{C}_3\text{N}_4$ . Los ensayos se realizaron con un valor de pH inicial de 10, que fue el pH que permitió alcanzar la mayor degradación. Los tres procesos se compararon con el mejor tratamiento de fotocatalisis heterogénea. Los resultados se resumen en la Tabla G1-G3 (Anexo G).



**Figura 23.** Degradación de OFL debido a: la fotólisis; el tratamiento con  $\text{H}_2\text{O}_2$  y radiación visible (vis); el tratamiento con  $\text{CaCO}_3$  y radiación visible (vis); y el tratamiento con el compuesto de g- $\text{C}_3\text{N}_4$ , radiación visible (vis) y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2=83,3$  mg/L, pH=10,  $T=24$  °C,  $\lambda=481$  nm)

Se observó que, en 40 min de tratamiento, el porcentaje de degradación de OFL por fotólisis fue 6,60 %, mientras que los porcentajes de degradación alcanzados por la acción del  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{CaCO}_3$ , ambos combinados con radiación visible, fueron 10,04 y 6,08

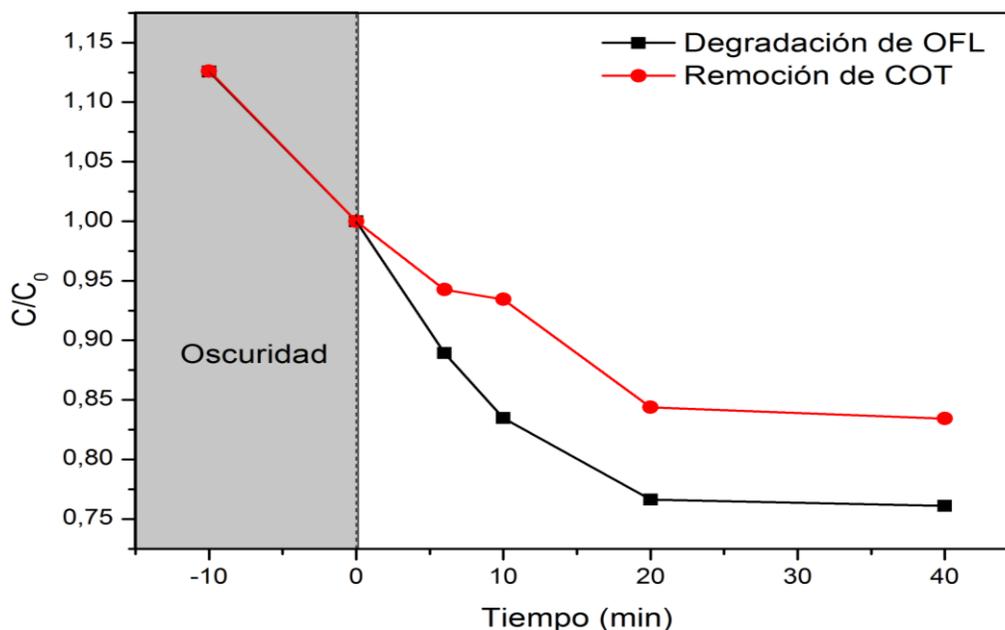
%, respectivamente. Todos los procesos anteriores permitieron alcanzar porcentajes de degradación inferiores al que se alcanzó con la fotocatalisis heterogénea con el compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, radiación visible y concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 83,3 mg/L. Claramente el compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> permite la remoción/degradación de OFL en virtud al g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que contiene que, aun estando en una proporción muy pequeña (ver resultados de caracterización), tiene una influencia considerable sobre la eficiencia del tratamiento.

#### **4.5. Grado de mineralización y biodegradabilidad alcanzados con las mejores condiciones de degradación de OFL**

La disminución del contenido de Carbono Orgánico Total (COT) fue el criterio para evaluar el grado de mineralización de OFL debido al tratamiento por fotocatalisis heterogénea. Fue necesario separar el proceso de adsorción del proceso fotoquímico; mientras que el primero implica la remoción del OFL del agua y su transferencia a la superficie del compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, el segundo implica reacciones químicas que alteran la naturaleza química del OFL y, también, de los productos de degradación, para finalizar (idealmente) en la mineralización del OFL.

Se determinó la variación con el tiempo del contenido de COT de una solución de OFL con concentración inicial de 20 mg/L a pH 10. Esta solución fue inicialmente equilibrada con el compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por 10 min y luego sometida al tratamiento por fotocatalisis heterogénea con el compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, radiación visible y concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 83,3 mg/L, que se determinó fueron las mejores condiciones para la degradación de OFL. Se determinaron los contenidos del COT de la solución inicial y a

los tiempos de reacción de 0, 6, 10, 20 y 40 min. Los resultados se presentan en la Tabla H1 y H2 (Anexo H) y se muestran de forma gráfica en la Figura 24.



**Figura 24.** Cinética de remoción/degradación y mineralización de OFL del tratamiento por fotocatalisis heterogénea con el compuesto de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , radiación visible y adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2=83,3$  mg/L,  $\text{pH}=10$ ,  $T=24^\circ\text{C}$ ,  $\lambda=481$ )

El contenido de COT indica la cantidad de carbono que forma parte de compuestos orgánicos presentes en la solución, por tanto, su variación indica cuánto de la carga orgánica se transformó en los compuestos inorgánicos más estables, en este caso  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Se observó que 11,20 % del COT fue removido durante los 10 min de equilibrio de adsorción. Posteriormente, el proceso fotocatalítico logró una remoción del 16,57 % de COT adicionales.

Se observó que el porcentaje de remoción de COT fue menor al porcentaje de degradación de OFL. Esto puede ser atribuido a la presencia de productos de degradación

que no fueron mineralizados en el tratamiento, pero que siguieron formando parte de la carga orgánica de la solución junto al OFL remanente.

Se determinó el DQO de las soluciones de OFL, tanto antes del tratamiento por fotocátalisis heterogénea como después. Se observó una disminución del 30,83 % del DQO luego de 10 min de adsorción y 40 min de degradación fotocatalítica bajo las mejores condiciones de oxidación. Los resultados se resumen en la Tabla H3 (Anexo H).

No fue factible determinar y evaluar variaciones de  $DBO_5$ , debido a que la concentración de OFL remanente en las muestras, luego de 40 min de tratamiento fotocatalítico, fue de 13,59 mg/L. Esta concentración está muy por encima de la concentración mínima inhibidora, que es la concentración mínima necesaria para impedir el crecimiento microbiano. Para el caso del OFL, la concentración mínima inhibitoria es de 0,008 mg/L (Bengtsson-Palme & Larsson, 2016). Por esta razón, el OFL remanente en las soluciones es capaz de eliminar a las bacterias presentes en el inóculo utilizado para medir el parámetro  $DBO_5$ .

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES

#### 5.1. Conclusiones

- Se evaluó la degradación del antibiótico ofloxacino en agua mediante un proceso de fotocatalisis heterogénea en el que se utilizó como catalizador un nuevo compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintetizado a partir de la pirólisis de una mezcla sólida de urea y oxalato de calcio monohidratado. Se verificó que este compuesto presenta actividad fotocatalítica con radiación visible y es posible usarlo para la degradación de ofloxacino disuelto en agua, por tanto, podría ser usado para el tratamiento de aguas que contienen este antibiótico.
- El punto de carga cero (PZC) determinado para el compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fue 8,35. Esto indica que la superficie del compuesto está cargada negativamente a valores de pH por encima del 8,35, y positivamente en condiciones de pH por debajo de 8,35. Por medio de imágenes SEM se determinó que el compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> consistió de partículas de CaCO<sub>3</sub> de entre 2 y 5 µm sobre las cuales se depositaron agregados de partículas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con un tamaño menor a 100 nm. Mediante el análisis EDS se determinaron los elementos químicos que formaban parte de la composición del compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: carbono (C), oxígeno (O), calcio (Ca) y nitrógeno (N).
- El espectro infrarrojo del compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> permitió confirmar la presencia como componente mayoritario el CaCO<sub>3</sub>; se observaron bandas características del CaCO<sub>3</sub> a 1404, 873 y 713 cm<sup>-1</sup>. También se observaron bandas débiles atribuibles

al g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a 1636, 1565 y 1255 cm<sup>-1</sup>. El patrón DRX del compuesto confirmó la presencia del CaCO<sub>3</sub> como componente mayoritario del compuesto.

- Los ensayos de adsorción de OFL sobre el compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, confirmaron que a pH 10, un valor de pH por encima del PZC de este compuesto, la adsorción era favorecida. La adsorción de OFL sobre el compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> presentó un mejor ajuste al modelo de isoterma de Freundlich que al de Langmuir.
- La degradación de ofloxacino mediante un proceso de fotocatalisis heterogénea con compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y radiación visible se ajustó a un modelo cinético de pseudo-primer orden. Se alcanzaron porcentajes de degradación del 8,78; 11,85 y 11,72 % a los valores de pH de 5, 7, y 10, respectivamente. Los tratamientos a pH 7 y 10 fueron estadísticamente iguales entre sí y, a su vez, diferentes al tratamiento a pH 5. Para el tratamiento a pH 10, la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permitió mejorar la degradación del ofloxacino; con una concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 83,3 mg/L se alcanzó la mayor degradación de ofloxacino (23,90 %).
- Se verificó que el ofloxacino puede sufrir fotólisis con radiación visible y la concentración de este antibiótico puede disminuir en 6,60 % en 40 min debido a esta forma de degradación. Ensayos con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el CaCO<sub>3</sub>, por separado, combinados con radiación visible, permitieron alcanzar porcentajes de degradación de ofloxacino de 10,04 y 6,08 %, respectivamente, valores que son inferiores a los que se alcanzaron con el compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.
- La adsorción de ofloxacino sobre el compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> permitió remover el 11,20 % de COT, mientras que la degradación fotoquímica con el compuesto de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,

radiación visible y con adición de  $H_2O_2$  (las mejores condiciones) fue responsable de la remoción de 16,57 % del COT. En conjunto, la adsorción y el tratamiento fotoquímico, permitieron remover el 30,83 % del DQO. No fue factible determinar y evaluar variaciones de  $DBO_5$  debido a que la concentración de ofloxacino remanente en la solución tratada fue mayor a la concentración mínima inhibidora.

## 5.2. Recomendaciones

- Estudiar condiciones que permitan mejorar la cantidad de  $g-C_3N_4$  sobre el material soporte.
- Estudiar la adición de otro semiconductor en el proceso de síntesis del compuesto para mejorar su actividad fotocatalítica.
- Evaluar la utilización del principio empleado en la síntesis del compuesto, para la inmovilización de  $g-C_3N_4$  sobre materiales sólidos como placas de vidrio o cerámica.
- Evaluar la degradación del antibiótico ofloxacino mediante fotocátalisis heterogénea con el compuesto de  $g-C_3N_4$  y radiación solar.

## BIBLIOGRAFÍA

- Allen, H. K., Donato, J., Wang, H. H., Cloud-Hansen, K. A., Davies, J., & Handelsman, J. (2010). Call of the wild: antibiotic resistance genes in natural environments. *Nature Reviews Microbiology*, 8, 251-259. doi: 10.1038/nrmicro2312
- Al-Omar, M. A. (2009). Ofloxacin. En H. G. Brittain (Ed.), *Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology* (Vol. 34, pp. 265-298): San Diego, USA: Academic Press.
- Andersson, D. I. & Hughes, D. (2014). Microbiological effects of sublethal levels of antibiotics. *Nature Reviews Microbiology*, 12, 465-478. doi: 10.1038/nrmicro3270
- APHA, AWWA & WEF. (2012). *Standard Methods for examination of water and wastewater* (22 ed.). Washington D.C., USA: American Public Health Association.
- Asamblea Constituyente del Ecuador. (2008). Capítulo I, II. *Constitución Política de la República del Ecuador*. Quito, Ecuador
- Asamblea Constituyente del Ecuador. (2017a). Artículo 211. *Código Orgánico del Ambiente*, Registro Oficial Edición Especial N° 983. Quito, Ecuador.
- Asamblea Constituyente del Ecuador. (2017b). Artículo 79, 80. *Ley Orgánica De Recursos Hídricos Usos y Aprovechamiento del Agua*, Registro Oficial Supremo N° 305. Quito, Ecuador.
- Bagheri, S., TermehYousefi, A., & Do, T.-O. (2017). Photocatalytic Pathway toward Degradation of Environmental Pharmaceutical Pollutants: Structure, Kinetics and Mechanism Approach. *Catalysis Science & Technology*, 7, 4548-4569. doi: 10.1039/c7cy00468k

- Baquero, F., Martínez, J.-L. & Cantón, R. (2008). Antibiotics and antibiotic resistance in water environments. *Current Opinion in Biotechnology*, 19 (3), 260-265. doi: doi.org/10.1016/j.copbio.2008.05.006
- Bengtsson-Palme, J., & Larsson, D. G. J. (2016). Concentrations of antibiotics predicted to select for resistant bacteria: Proposed limits for environmental regulation. *Environment International*, 86, 140-149. doi: 10.1016/j.envint.2015.10.015
- Bielen, A., Šimatović, A., Kosić-Vukšić, J., Senta, I., Ahel, M., Babić, S., Jurina, T., González P., J. J., Milaković, M. & Udiković-Kolić, N. (2017). Negative environmental impacts of antibiotic-contaminated effluents from pharmaceutical industries. *Water Research*, 126, 79-87. doi: 10.1016/j.watres.2017.09.019
- Blondeau, J. M. (2004). Fluoroquinolones: mechanism of action, classification, and development of resistance. *Survey of Ophthalmology*, 49 (2, Supplement 2), S73-S78. doi: 10.1016/j.survophthal.2004.01.005
- Bora, L. V. & Mewada, R. K. (2017). Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 1393-1421. doi: 10.1016/j.rser.2017.01.130
- Bosch Reig, F., Gimeno-Adelantado, J. V., & Moya Moreno, M. C. M. (2002). FTIR Quantitative Analysis of Calcium Carbonate (Calcite) and Silica (Quartz) Mixtures Using the Constant Ratio Method. *Application to Geological Samples*. 58, 811-821. doi: 10.1016/S0039-9140(02)00372-7
- Brain, R. A., Hanson, M. L., Solomon, K. R. & Brooks, B. W. (2008). Aquatic plants exposed to pharmaceuticals: effects and risks. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 192, 67-115.

- Brandt, K. K., Amézquita, A., Backhaus, T., Boxall, A., Coors, A., Heberer, T., Lawrence, J. R., Lazorchak, J., Schönfeld, J., Snape, J. R., Zhu, Y., Topp, E. (2015). Ecotoxicological assessment of antibiotics: A call for improved consideration of microorganisms. *Environment International*, 85, 189-205. doi: 10.1016/j.envint.2015.09.013
- Cao, S., Low, J., Yu, J. & Jaroniec, M. (2015). Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride. *Advanced Materials*, 27(13), 2150-2176. doi: 10.1002/adma.201500033
- Carvalho, I. T. & Santos, L. (2016). Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario. *Environment International*, 94, 736-757. doi: 10.1016/j.envint.2016.06.025
- Chamarro, E., Marco, A. & Esplugas, S. (2001). Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, 35(4), 1047-1051. doi: 10.1016/S0043-1354(00)00342-0
- Charuau, L., Jarde, E., Jaffrezic, A., Thomas, M.-F. & Le Bot, B. (2019). Veterinary pharmaceutical residues from natural water to tap water: Sales, occurrence and fate. *Journal of Hazardous Materials*, 361, 169-186. doi: doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.075
- Chen, Y., Lu, W., Wang, X., & Chen, W. (2018). Graphitic carbon nitride embedded in hot-melt adhesive polyester and hydrophilic cellulose blend fibers for the efficient elimination of antibiotics under solar irradiation. *Applied Surface Science*, 453, 110-119. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.04.188

- Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Xu, P., Zhang, C. & Liu, Y. (2016). Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chemical Engineering Journal*, 284, 582-598. doi: 10.1016/j.cej.2015.09.001
- Cui, Y., Ding, Z., Liu, P., Antonietti, M., Fu, X., & Wang, X. (2012). Metal-free activation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under visible light irradiation for the degradation of organic pollutants. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(4), 1455-1462. doi: 10.1039/C1CP22820J
- de Sousa Oliveira, K., de Lima, L. A., Cobacho, N. B., Dias, S. C. & Franco, O. L. (2016). Mechanisms of Antibacterial Resistance: Shedding Some Light on These Obscure Processes? En K. Kon & M. Rai (Eds.), *Antibiotic Resistance* (pp. 19-35): Academic Press
- del Pozo, H. (2015). *Descripción de costos de la administración de antibióticos y características de prescripción en el Hospital de Especialidades de las Fuerzas Armadas del Ecuador (FFAA) HE-1, de la Ciudad de Quito*. (Proyecto de Titulación), Universidad San Francisco de Quito, Quito.
- Dong, G., Zhang, Y., Pan, Q. & Qiu, J. (2014). A fantastic graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 20, 33-50. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2014.04.002
- Durich, O. J. (2000). Resistencia bacteriana a los antibióticos. *Medicina Integral*, 36(10), 367-370.

- Freeman, E.S. & Carroll, B. (1958) The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. *Journal of Physical Chemistry* 62(4), 394-397. <https://doi.org/10.1021/j150562a003>
- Frieri, M., Kumar, K. & Boutin, A. (2017). Antibiotic resistance. *Journal of Infection and Public Health*, 10(4), 369-378. doi: 10.1016/j.jiph.2016.08.007
- Grenni, P., Ancona, V. & Barra Caracciolo, A. (2018). Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review. *Microchemical Journal*, 136, 25-39. doi: 10.1016/j.microc.2017.02.006
- Haiba, E., Lillenberg, M., Kipper, K., Astover, A., Herodes, K., Ivask, M., Kuu, A., Litvin, S., & Nei, L. (2013). Fluoroquinolones and sulfonamides in sewage sludge compost and their uptake from soil into food plants. *African Journal of Agricultural Research*, 8 (23), 3000-3006. doi: 10.5897/AJAR12.153
- Hocquet, D., Muller, A. & Bertrand, X. (2016). What happens in hospitals does not stay in hospitals: antibiotic-resistant bacteria in hospital wastewater systems. *Journal of Hospital Infection*, 93(4), 395-402. doi: 10.1016/j.jhin.2016.01.010
- Ibhadon, O. A. & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts*, 3(1), 189-218. doi: 10.3390/catal3010189
- INEC. (2016). *Módulo de Información Ambiental en Hogares 2016*. Ecuador: Instituto Nacional de Estadísticas y Censos. Recuperado de <http://www.ecuadorencifras.gob.ec/practicas-ambientales-en-los-hogares-2016/>.

- Jia, A., Wan, Y., Xiao, Y. & Hu, J. (2012). Occurrence and fate of quinolone and fluoroquinolone antibiotics in a municipal sewage treatment plant. *Water Research*, 46(2), 387-394. doi: 10.1016/j.watres.2011.10.055
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D. & Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35(2), 402-417. doi: 10.1016/j.envint.2008.07.009
- Kong, Q., He, X., Shu, L. & Miao, M.-s. (2017). Ofloxacin adsorption by activated carbon derived from luffa sponge: Kinetic, isotherm, and thermodynamic analyses. *Process Safety and Environmental Protection*, 112, 254-264. doi: 10.1016/j.psep.2017.05.011
- Kosmulski, M. (2018). The pH dependent surface charging and points of zero charge. VII. Update. *Advances in Colloid and Interface Science*, 251, 115-138. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.10.005>
- Kumar, A. & Pal, D. (2018). Antibiotic resistance and wastewater: Correlation, impact and critical human health challenges. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 52-58. doi: 10.1016/j.jece.2017.11.059
- Kumar, K., Gupta, S. C., Baidoo, S. K., Chander, Y. & Rosen, C. J. (2005). Antibiotic Uptake by Plants from Soil Fertilized with Animal Manure. *Journal of Environmental Quality*, 34(6), 2082-2085. doi: 10.2134/jeq2005.0026
- Kümmerer, K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. *Chemosphere*, 75(4), 417-434. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.11.086
- Larsson, D. G. J. (2014a). Antibiotics in the environment. *Upsala Journal of Medical Sciences*, 119(2), 108-112. doi: 10.3109/03009734.2014.896438

- Larsson, D. G. J. (2014b). Pollution from drug manufacturing: review and perspectives. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 369(1656), 1-7. doi: 10.1098/rstb.2013.0571
- Liu, J., Zhang, T., Wang, Z., Dawson, G. & Chen, W. (2011). Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry*, 21(38), 14398-14401. doi: 10.1039/C1JM12620B
- Liu, X., Steele, J. C. & Meng, X.-Z. (2017). Usage, residue, and human health risk of antibiotics in Chinese aquaculture: A review. *Environmental Pollution*, 223, 161-169. doi: 10.1016/j.envpol.2017.01.003
- Loddo, V., Bellardita, M., Camera-Roda, G., Parrino, F. & Palmisano, L. (2018). Heterogeneous Photocatalysis: A Promising Advanced Oxidation Process. En A. Basile, S. Mozia & R. Molinari (Eds.), *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes* (pp. 1-43): Elsevier.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S. & Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 473-474, 619-641. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.065
- MacGowan, A., & Macnaughton, E. (2017). Antibiotic resistance. *Medicine*, 45(10), 622-628. doi: 10.1016/j.mpmed.2017.07.006
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1-59. doi: 10.1016/j.cattod.2009.06.018

- Mella M., S., Acuña L., G., Muñoz Q., M., Perez C., C., Labarca L., J., Gonzalez R., G., Bello T., H., Dominguez Y., M. & Zemelman Z., R. (2000). Quinolonas: Aspectos generales sobre su estructura y clasificación. *Revista chilena de infectología*, 17(1), 53-66. doi: doi.org/10.4067/S0716-10182000000100008
- Michael, I., Hapeshi, E., Michael, C. & Fatta-Kassinos, D. (2010). Solar Fenton and solar TiO<sub>2</sub> catalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluents: Evaluation of operational and kinetic parameters. *Water Research*, 44(18), 5450-5462. doi: doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.053
- MAE. (2015a). Ministerio de Ambiente del Ecuador. Acuerdo Ministerial N°061, Reforma del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria de Medio Ambiente. Quito, Ecuador.
- MAE. (2015b). Ministerio de Ambiente del Ecuador. Acuerdo Ministerial N°097, Anexo 1 del Libro VI del Texto Unificado de Legislación Secundaria de Medio Ambiente. Quito, Ecuador
- Muhmood, T., Khan, M. A., Xia, M., Lei, W., Wang, F. & Ouyang, Y. (2017). Enhanced photo-electrochemical, photo-degradation and charge separation ability of graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) by self-type metal free heterojunction formation for antibiotic degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 348, 118-124. doi: 10.1016/j.jphotochem.2017.08.032
- Nethaji, S., Sivasamy, A. & Mandal, A. B. (2013). Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from *Juglans regia* shell biomass. *International Journal of*

*Environmental Science and Technology*, 10(2), 231-242. doi: 10.1007/s13762-012-0112-0

Ni, M. & Ratner, B. (2008). Differentiation of Calcium Carbonate Polymorphs by Surface Analysis Techniques - An XPS and TOF-SIMS study. *Surface and interface analysis*, 40, 1356-1361. doi: 10.1002/sia.2904

Nikaido, H. (2009). Multidrug resistance in bacteria. *Annual review of biochemistry*, 78, 119-146. doi: 10.1146/annurev.biochem.78.082907.145923

Paithankar, H. (2013). HPLC method validation for pharmaceuticals: a review. *International Journal of Universal Pharmacy and Bio Sciences* 2(4), 229-240. Recuperado de: <http://www.ijupbs.com/Uploads/21.%20RPA1300143.pdf>

Pashai G., M., Milani M., H. & Ghorbani, M. (2016). Point of zero charge of maghemite decorated multiwalled carbon nanotubes fabricated by chemical precipitation method. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 117-125. doi: 10.1016/j.molliq.2015.12.087

Peleg, A. Y. & Hooper, D. C. (2010). Hospital-acquired infections due to gram-negative bacteria. *The New England journal of medicine*, 362(19), 1804-1813. doi: 10.1056/NEJMra0904124

Pham, P. V. (2018). Medical Biotechnology: Techniques and Applications. En D. Barh & V. Azevedo (Eds.), *Omics Technologies and Bio-Engineering* (pp. 449-469): Academic Press

Picho-Chillán, G., Dante, R. C., Muñoz-Bisesti, F., Martín-Ramos, P., Chamorro-Posada, P., Vargas-Jentsch, P., Sánchez-Arévalo, F. M., Sandoval-Pauker, C., Rutto, D. (2019). Photodegradation of Direct Blue 1 azo dye by polymeric carbon nitride

irradiated with accelerated electrons. *Materials Chemistry and Physics*, 237, 121878. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121878>

Pollard, A. T. & Morra, M. J. (2017). Fate of tetracycline antibiotics in dairy manure-amended soils. *Environmental Reviews*, 26(1), 102-112. doi: 10.1139/er-2017-0041

Proia, L., Anzil, A., Subirats, J., Borrego, C., Farrè, M., Llorca, M., Balcázar, J. L. & Servais, P. (2018). Antibiotic resistance in urban and hospital wastewaters and their impact on a receiving freshwater ecosystem. *Chemosphere*, 206, 70-82. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.163

Qin, D., Lu, W., Wang, X., Li, N., Chen, X., Zhu, Z., & Chen, W. (2016). Graphitic carbon nitride from burial to re-emergence on polyethylene terephthalate nanofibers as an easily recycled photocatalyst for degrading antibiotics under solar irradiation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(39), 25962-25970. doi: 10.1021/acsami.6b07680

Rajapaksha, A. U., Vithanage, M., Lim, J. E., Ahmed, M. B. M., Zhang, M., Lee, S. S. & Ok, Y. S. (2014). Invasive plant-derived biochar inhibits sulfamethazine uptake by lettuce in soil. *Chemosphere*, 111, 500-504. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.04.040

Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G., & Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93(7), 1268-1287. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.07.059

- Rizzo, L. (2011). Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research*, 45(15), 4311-4340. doi: 10.1016/j.watres.2011.05.035
- Rizzo, L., Manaia, C., Merlin, C., Schwartz, T., Dagot, C., Ploy, M. C., Michael, I., Fatta-Kassinos, D. (2013). Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: A review. *Science of The Total Environment*, 447, 345-360. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.01.032
- Scholar, E. (2007). Ofloxacin. En S. J. Enna & D. B. Bylund (Eds.), *xPharm: The Comprehensive Pharmacology Reference* (pp. 1-8). New York, USA: Elsevier.
- Secretaría de Ambiente. (2016). Norma Técnica 002. Ordenanza Metropolitana que establece el sistema de manejo ambiental del distrito metropolitano de Quito. Ordenanza N° 138. Quito, Ecuador.
- Silva-Cevallos, J., Montalvo T, A., Martínez, R., Palma, R. & Delgado, A. (2012). Resistencia bacteriana en infecciones hospitalarias y adquiridas y su relación con hábitos de prescripción de antibióticos. *Tsafiqui*, 3, 9-19. doi: 10.29019/tsafiqui.v0i3.217
- Simonsen, M. E. (2014). Heterogeneous Photocatalysis *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water* (pp. 135-170). Amsterdam: Elsevier.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. & Crouch, S. R. (2015). *Fundamentos de química analítica*: Cengage Learnig.
- Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibañez, P. & Somma, D. I. (2015). Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized

- applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170-171, 90-123. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.12.050
- Sturini, M., Speltini, A., Maraschi, F., Vinci, G., Profumo, A., Pretali, L., Albini, A., Malavasi, L. (2017). g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-promoted degradation of ofloxacin antibiotic in natural waters under simulated sunlight. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(4), 4153-4161. doi: 10.1007/s11356-016-8156-1
- Su, F., Mathew, S. C., Lipner, G., Fu, X., Antonietti, M., Blechert, S., & Wang, X. (2010). mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Catalyzed Selective Oxidation of Alcohols Using O<sub>2</sub> and Visible Light. *Journal of the American Chemical Society*, 132(46), 16299-16301. doi: 10.1021/ja102866p
- Taheran, M., Naghdi, M., Brar, S. K., Verma, M. & Surampalli, R. Y. (2018). Emerging contaminants: Here today, there tomorrow! *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 10, 122-126. doi: 10.1016/j.enmm.2018.05.010
- USP. (2016). Ofloxacin para inyección. In T. U. S. P. Convention (Ed.), *United States Pharmacopeia-N39* (39 ed., Vol. III, pp. 51998-55119). Rockville: USA.
- Valenzuela, T. K. (2016). *Estudio del efecto del dopaje con cobre, hierro y manganeso en el catalizador de nitruro de carbono gráfico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) sintetizado a partir de urea, en la reacción fotocatalítica de oxidación del alcohol bencílico*. (Proyecto de titulación), Escuela Politécnica Nacional, Quito. Recuperado de: <http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/16705>
- Välitalo, P., Kruglova, A., Mikola, A. & Vahala, R. (2017). Toxicological impacts of antibiotics on aquatic micro-organisms: A mini-review. *International Journal of*

*Hygiene and Environmental Health*, 220(3), 558-569. doi:  
10.1016/j.ijheh.2017.02.003

Van Doorslaer, X., Dewulf, J., Van Langenhove, H. & Demeestere, K. (2014). Fluoroquinolone antibiotics: An emerging class of environmental micropollutants. *Science of The Total Environment*, 500-501, 250-269. doi:  
10.1016/j.scitotenv.2014.08.075

Van Hoek, A., Mevius, D., Guerra, B., Mullany, P., Roberts, A. P., & Aarts, H. J. M. (2011). Acquired Antibiotic Resistance Genes: An Overview. *Frontiers in Microbiology*, 2, 203. doi: 10.3389/fmicb.2011.00203

Van Wieren, E. M., Seymour, M. D., & Peterson, J. W. (2012). Interaction of the fluoroquinolone antibiotic, ofloxacin, with titanium oxide nanoparticles in water: Adsorption and breakdown. *Science of The Total Environment*, 441, 1-9. doi:  
10.1016/j.scitotenv.2012.09.067

Villa, M. G., Vintimilla, A. E., López, G. E., Andrade, O. S. & Narváez, J. A. (2017). Detección de antibióticos en canales bovinas faenadas en el camal municipal del cantón Azogues, Ecuador. *Maskana*, 8, 137-139. Recuperado de:  
<https://publicaciones.ucuenca.edu.ec/ojs/index.php/maskana/article/view/1508/11>  
93

Vinueza, C., Narváez-Manosalva, C., Barba, P., Ortega-Paredes, D. & Zurita, J. (2017). *Intensive poultry production: an important hot-spot of multi-resistant Escherichia coli in Ecuador*. Paper presented at the 27 th ECCMID, Vienna, Austria. doi:  
10.13140/RG.2.2.19518.08004

- Voloshenko-Rossin, A., Gasser, G., Cohen, K., Gun, J., Cumbal-Flores, L., Parra-Morales, W., Sarabia, F., Ojeda, F. & Lev, O. (2015). Emerging pollutants in the Esmeraldas watershed in Ecuador: discharge and attenuation of emerging organic pollutants along the San Pedro-Guayllabamba-Esmeraldas rivers. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 17(1), 41-53. doi: 10.1039/C4EM00394B
- Wang, X., Lu, W., Chen, Y., Li, N., Zhu, Z., Wang, G. & Chen, W. (2018). Effective elimination of antibiotics over hot-melt adhesive sheath-core polyester fiber supported graphitic carbon nitride under solar irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 335, 82-93. doi: 10.1016/j.cej.2017.10.061
- Wang, S.-M., Huang, Q.-Z. & Wang, Q.-S. (2005). Study on the synergetic degradation of chitosan with ultraviolet light and hydrogen peroxide. *Carbohydrate Research*, 340(6), 1143-1147. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carres.2005.02.009>
- Wang, X., Maeda, K., Thomas, A., Takanebe, K., Xin, G., Carlsson, J. M., Domen, K. & Antonietti, M. (2008). A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nature Materials*, 8, 76-80. doi: 10.1038/nmat2317
- Wang, X., Wang, A. & Ma, J. (2017). Visible-light-driven photocatalytic removal of antibiotics by newly designed C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-graphene nanocomposites. *Journal of Hazardous Materials*, 336, 81-92. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.04.012
- Wen, J., Xie, J., Chen, X. & Li, X. (2017). A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts. *Applied Surface Science*, 391, 72-123. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.07.030
- Xie, A., Dai, J., Chen, X., He, J., Chang, Z., Yan, Y. & Li, C. (2016). Hierarchical porous carbon materials derived from a waste paper towel with ultrafast and ultrahigh

performance for adsorption of tetracycline. *RSC Advances*, 6(77), 72985-72998.

doi: 10.1039/C6RA17286E

Yang-Kun & Lin, D.-h. (2014). Environmental risks of engineered nanomaterials. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 15(8), 547-551. doi: 10.1631/jzus.A1400219

Yang, Y., Ok, Y. S., Kim, K.-H., Kwon, E. E. & Tsang, Y. F. (2017). Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of The Total Environment*, 596-597, 303-320. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.04.102

Yu, Y., Zhu, Z., Dong, H., Fan, W., Huo, P., Li, C., Liu, Z., Yao, X. (2018). Making of a metal-free graphitic carbon nitride composites based on biomass carbon for efficiency enhanced tetracycline degradation activity. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 89, 151-161. doi: 10.1016/j.jtice.2018.04.034

Zhang, J., Mao, X., Xiao, W. & Zhuang, Y. (2017). Photocatalytic degradation of sulfamethazine by graphitic carbon nitride-modified zinc molybdate: Effects of synthesis method on performance, degradation kinetics, and mechanism. *Chinese Journal of Catalysis*, 38(12), 2009-2020. doi: 10.1016/S1872-2067(17)62935-8

Zhao, J.-L., Liu, Y.-S., Liu, W.-R., Jiang, Y.-X., Su, H.-C., Zhang, Q.-Q., Chen, X.-W., Yang, Y.-Y., Chen, J., Liu, S.-S., Pan, C.-G., Huang, G.-Y. & Ying, G.-G. (2015). Tissue-specific bioaccumulation of human and veterinary antibiotics in bile, plasma, liver and muscle tissues of wild fish from a highly urbanized region. *Environmental Pollution*, 198, 15-24. doi: 10.1016/j.envpol.2014.12.026

Zheng, Y., Liu, J., Liang, J., Jaroniec, M. & Qiao, S. Z. (2012). Graphitic carbon nitride materials: controllable synthesis and applications in fuel cells and photocatalysis. *Energy & Environmental Science*, 5(5), 6717-6731. doi: 10.1039/C2EE03479D