

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE LA SANTÍSIMA CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS



**Facultad de  
Ciencias**

Universidad Católica de la Santísima Concepción

DEGRADACION SOLAR DE FLUMEQUINA CON  $TiO_2$  SOPORTADO  
EN VIDRIO SINTERIZADO

Por

CLAUDIA PATRICIA SALDAÑA BAEZA

Memoria entregada a la Facultad de Ciencias de la Universidad Católica de la Santísima Concepción para optar al Título profesional de Químico Marino Mención Manejo Ambiental y al Grado de Licenciatura en Química.

Profesor Guía: Dr. Javier Fernandez.

Concepción  
2018

## AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme una gran familia y colocar en mi camino a la hermosa gente quien me ha apoyado y querido.

En si hay mucha gente que me ha apoyado en tiempos difíciles y en mis grandes perdidas demostrándome su afecto y cariño entre tantas personas que no olvidare jamás esta usted Profesor Carlos Herrera, Valentina Medina, profesora Elizabeth, Prof. Carlos Franco y a mi profesor Guía Javier Fernández. También quiero agradecer en estas pequeñas líneas ya que sin su confianza hacia mi no hubiese podido terminar mis estudios.

Además quiero agradecer al Profesor Héctor Mansilla por aceptarme como alumna y apoyarme en los momentos mas difíciles de mi vida ya que sin su apoyo no hubiese terminado este proyecto además agradecerle su apoyo Al laboratorio de Recursos Renovables, aquí conocí a grandes personas que me aconsejaron siempre apoyándome leyendo pequeñas frases para que comprendiera los designios de Dios, Giralda, Sra. Elizabeth, Don Oscar los cuales me cobijaron y me quisieron, muchas gracias. También le doy la gracias al resto del laboratorio Sra. Juanita, Sra. Susana, Samuel. Aquí conocí a grandes personas y amigos que espero seguir cultivando vuestra amistad, Andrea, Claudio Pozo, Rosario.

Y un gran amigo, persona Rodrigo Palominos, querido amigo a veces vemos que estamos muy solitos pero ves Dios no permitió que quedaras desamparado te coloco un ángel al lado quien te cuida y quiere. Suerte a ambos muchas gracias por todo.

Esta Tesis la dedico mi madre.

*Hazme oír por la mañana tu misericordia,  
Porque en ti he confiado;  
Hazme saber el camino por donde ande,  
Porque en ti elevado mi alma.  
Líbrame de mis enemigos, OH Jehová;  
En ti me refugio.  
Enséñame hacer tu voluntad,  
Porque tu eres mi Dios; (Salmos 143, 7-10)*

## RESUMEN

El uso de antibióticos en la salmonicultura se ha intensificado en las últimas décadas, no existiendo una regulación clara con respecto a la cantidad usada y sus residuos los cuales son vertidos sin cuidado a los efluentes, ocasionando problemas a la salud humana y daño al medio ambiente, por ser poco biodegradables.

Se estudio la degradación de la Flumequina  $0.8 \times 10^{-4}$  M por medio de fotocátalisis heterogénea solar, en un reactor plano inclinado  $30^\circ$ , con un volumen de solución a tratar de 1 L, el reactor esta compuesto por celdas de vidrio sinterizado con  $\text{TiO}_2$  impregnado por medio de tratamiento térmico, las dos fuentes de iluminación utilizadas son el sol ( $\lambda$  300-400 nm), y solarium comercial de ( $\lambda$  360 nm). La mineralización del antibiótico fue seguida por medio de espectroscopia UV-vis, HPLC, TOC, DQO, y la actividad antibacteriana por medio de la técnica titulación antibacteriana. Además se midieron los efectos de aceptores y donadores de protones como  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

De las sustancias adicionadas en las reacciones el único que se observa un efecto es el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en altas concentraciones. El tratamiento por medio de fotocátalisis heterogénea solar disminuye notablemente la actividad antibacteriana del antibiótico siendo posible un tratamiento biológico luego de los 70 minutos de exposición a la luz solar.

La cinética que sigue la reacción es de pseudo primer orden, se observó que los datos se ajustan al modelo cinético de Langmuir—Hinshelwood.

El tratamiento fotoquímico utilizando los solar y solarium comercial poseen un bajo consumo energético (EE/O) siendo posible el uso de este sistema como tratamiento alternativo para este tipo de residuos.

## INDICE GENERAL

<b>I.- INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>4</b>
I.1.- PROBLEMÁTICA AMBIENTAL.....	4
I.3.- MÉTODOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS.....	11
I.4.- PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POAS).....	12
I.5.- FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	16
I.6.- FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA SOLAR.....	22
I.7.- CARACTERÍSTICAS DEL FOTOCATALIZADOR.....	24
I.8.- TIPOS DE REACTORES.....	26
<b>II.- HIPÓTESIS DE TRABAJO.....</b>	<b>29</b>
<b>III.- OBJETIVOS.....</b>	<b>29</b>
III.1.- OBJETIVO GENERAL.....	29
III.2.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
<b>IV.- METODOLOGIA.....</b>	<b>30</b>
IV.1 MATERIALES Y MÉTODOS: REACTIVOS.....	30
IV.2 INMOVILIZACIÓN DEL TiO <sub>2</sub> EN PLACAS DE VIDRIO SINTERIZADO.....	31
IV.3 ARMADO DEL REACTOR PLANO INCLINADO.....	32
IV.4.- CONDICIONES EXPERIMENTALES.....	33
IV.5.- CINÉTICA DE REACCIÓN.....	36
IV.6.- DETERMINACIÓN DE FLUMEQUINA POR CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA HPLC CON DETECTOR UV-VIS.....	36
IV.7.- DETERMINACIÓN DE FLUMEQUINA POR ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE.....	37
IV.8- DETERMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL (T.O.C.).....	37
IV.9.- DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO.....	39
IV.10- ANÁLISIS MICROBIOLÓGICOS.....	41
<b>V.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>43</b>
V.1.- ENSAYOS PRELIMINARES: CONDICIONES EXPERIMENTALES.....	43
V.2.- TRATAMIENTO FOTOQUÍMICO: SEGUIMIENTO DE LA CINÉTICA POR CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA HPLC CON DETECTOR UV-VIS Y ESPECTROSCOPIA UV-VIS.....	44
V.3.- SEGUIMIENTO CINÉTICO DE EXPOSICIÓN A LA OSCURIDAD POR ESPECTROSCOPIA UV- VIS.....	47
V.4.- FOTÓLISIS.....	48
V.5.- CINÉTICAS DE OXIDACIÓN DE FLUMEQUINA.....	50
V.6.- EFECTO INCIDENCIA DE LUZ SOLAR, SOLARIUM Y OSCURIDAD.....	52
V.7.- EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DEL ANTIBIÓTICO.....	54
V.8.- DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS: CONSTANTE DE VELOCIDAD.....	55
V.9.- CONSTANTE DE ADSORCIÓN DE LANGMUIR HINSHELWOOD.....	56
V.10.- EFECTO DE LOS AGENTES ACEPTORES Y DONADORES DE ELECTRONES: EFECTO DE O <sub>2</sub> Y N <sub>2</sub> .....	59
V.11.- EFECTO DEL AGENTE OXIDANTE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	60
V.12.- EFICIENCIA DEL SISTEMA.....	62
V.13.- ACTIVIDAD ANTIBACTERIANA.....	63
V.14.- DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (D.Q.O.).....	66
V.15.- ANÁLISIS DE FLUMEQUINA POR CARBONO ORGÁNICO TOTAL (TOC).....	68
V.16 ANÁLISIS DE COSTO ENERGÉTICO.....	70

<b>VI.- CONCLUSIONES.</b> .....	<b>72</b>
<b>ANEXOS.</b> .....	<b>75</b>
<b>REFERENCIAS.</b> .....	<b>78</b>
REFERENCIAS LIBROS. ....	86
REFERENCIAS ON LINE.....	87

## INDICE DE FIGURAS

Figura Nº 1. Modelo de la distribución y transferencia de resistencia a los antibióticos en la biósfera. ....	7
Figura Nº 2. Estructura química de la flumequina. ....	9
Figura Nº 3. Procesos redox en la interfase semiconductor-electrolito bajo iluminación. ....	17
Figura Nº 4. Esquema de una partícula de TiO <sub>2</sub> que es irradiada por luz uv. ....	21
Figura Nº 5. Procedimiento de elaboración de celda sinterizada de vidrio pyrex y proceso de impregnación de TiO <sub>2</sub> .....	31
Figura Nº 6. Reactor plano inclinado, diseño piloto. A) Con exposición a luz natural >360nm y B) Luz artificial solarium comercial $\lambda=360$ nm. ....	34
Figura Nº 7. Esquema de trabajo de siembra y análisis de la titulación antibacteriana. ....	42
Figura Nº 8. Seguimiento de la cinética de degradación de flumequina $0,8 \times 10^{-4}$ M (□) HPLC y (■) Espectroscopia UV-VIS, Fuente de iluminación solar. ....	45
FIGURA Nº 9. Cineticas de degradación de flumequina. cromatogramas obtenidos a diferentes tiempos de tratamiento, medidas por medio de HPLC, (A) 0 minutos de irradiación, (B) 60 minutos de irradiación, (C) 150 minutos de irradiación. ....	46
Figura Nº 10. Estudio de la adsorción de (▲) flumequina ( $0,8 \times 10^{-4}$ M) por espectroscopia UV-VIS, fuente de iluminación solar y espectro de adsorción de flumequina, en oscuridad a distintos tiempos. condiciones TiO <sub>2</sub> 0,4gr /celda, concentración inicial $0,8 \times 10^{-4}$ M, PH $\sim 7,0-8,0$ ; 1 L de solución. ....	47
Figura Nº 11. Fotólisis de flumequina en reactor plano inclinado, en vidrio (■) fuente de iluminación solarium. (●) fuente de iluminación solar, concentración de flumequina $0,8 \times 10^{-4}$ M, PH $\sim 8,0$ . ....	48
Figura Nº 12. Variación del pH y de la concentración en el tiempo de exposición a la luz solar. ...	51
Figura Nº 13. Comparación de fuentes luminosas. luz solar (■), absorción (▲), solarium (●). ....	52
Figura Nº 14. Espectro de adsorción de la flumequina, inserto se encuentra la cinética del intermediario que absorbe a los 270 nm.....	53
Figura Nº 15. Efecto de la concentración de flumequina en la cinetica de degradación en presencia de TiO <sub>2</sub> inmovilizado en celdas de vidrio sinterizado, pH inicial $\sim 7,5- 8,0$ , fuente de irradiación solarium. concentraciones iniciales (■) $0,8 \times 10^{-4}$ M, (●) $0,7 \times 10^{-4}$ M, (▲) $0,5 \times 10^{-4}$ M, (□) $0,3 \times 10^{-4}$ M Y (o) $1,0 \times 10^{-4}$ M. ....	54
Figura Nº 16. Determinación de las constantes cinéticas del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para la degradación fotocatalítica solar de flumequina. ....	58

Figura N° 18. Efectos en la mineralización de flumequina en presencia del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (▲) flumequina 0,8X10 <sup>-4</sup> M, (■) flumequina 0,8X10 <sup>-4</sup> M, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,8X10 <sup>-4</sup> M, (●) flumequina 0,8X10 <sup>-4</sup> M, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,4X10 <sup>-4</sup> M, (*) flumequina 0,8X10 <sup>-4</sup> M, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10,15 M.....	61
Figura N° 19. Ensayo continuo de la degradación de flumequina 0,8X10 <sup>-4</sup> M, tiempo de tratamiento 11,6 horas de irradiación por medio de solarium, 500 W/M <sup>2</sup> .....	63
Figura N° 20. Halos de inhibición (▲) iluminación solar, (■) solárium y (●) oscuridad (adsorción). 64	
Figura N° 22. Demanda química de oxígeno, muestras irradiadas con luz solar (□), muestras irradiadas con solarium (■).....	66
Figura N° 23. Disminución del TOC en las soluciones irradiadas por medio de solarium de flumequina en presencia de TiO <sub>2</sub> inmovilizado en celdas de vidrio sinterizado. (■) flumequina 0,8X10 <sup>-4</sup> M, (●) flumequina 0,8X10 <sup>-4</sup> M Y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4X10 <sup>-4</sup> M.....	69

## INDICE DE TABLAS

Tabla N°1. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes en solución acuosa (Blanco et al., 1996). .....	14
Tabla N° 2. Características del reactor plano inclinado. ....	34
Tabla N° 3. Características equipo solarium. ....	35
Tabla N° 4. Condiciones experimentales. ....	35

## I.- INTRODUCCIÓN.

### **I.1.- Problemática Ambiental.**

La necesidad de contar con métodos de bioremediación y preservación del medio ambiente ha llevado a la comunidad científica a buscar nuevas formas de eliminar los compuestos químicos producidos por el hombre en la actividad industrial.

El agua tiene una importancia mundial, ya que es fundamental para que exista la vida. Una de sus características fisicoquímicas es la capacidad de solubilizar la mayor cantidad de compuestos químicos, los que pueden ser transportados por los ríos y arroyos llegando al mar, afectando con ello la vida en el planeta.

El crecimiento mundial de la población genera un gran consumo de recursos naturales para abastecer los requerimientos de alimentos a nivel nacional y mundial, por ello se procede a la producción masiva de productos marinos en forma industrial, tales como: salmonídeos y moluscos entre otros. Para evitar las enfermedades típicas de los cultivos masivos, se ha recurrido al tratamiento de microorganismos, con el uso indiscriminado de antibióticos, plaguicidas y fungicidas, generando como consecuencia contaminación en el medio ambiente.

En Chile la normativa ambiental, Ley Base del Medio Ambiente 19.300 (Ley 19300,1994), plantea normativas concretas sobre las emisiones urbanas e industriales, determinando que toda acción industrial debe realizar un estudio de impacto ambiental. Además establece medidas correctivas y de mitigación en caso de que las emisiones dañen el entorno.

Los residuos producidos en la actividad acuícola, laboratorios de análisis y/o laboratorios productores, son vertidos directamente al medio ambiente o bien, después de algún tipo de tratamiento de depuración. En algunas ciudades existe un tratamiento convencional de depuración de aguas, que por la naturaleza de los polutantes, hace ineficiente el tratamiento biológico, pues los contaminantes no cambian químicamente y persisten en el tiempo (Pouliquen et al., 2009; Khetan y Collins., 2007; Garcés et al., 2014)

## **I.2.- Antibióticos usados en la Salmonicultura y su Impacto Ambiental.**

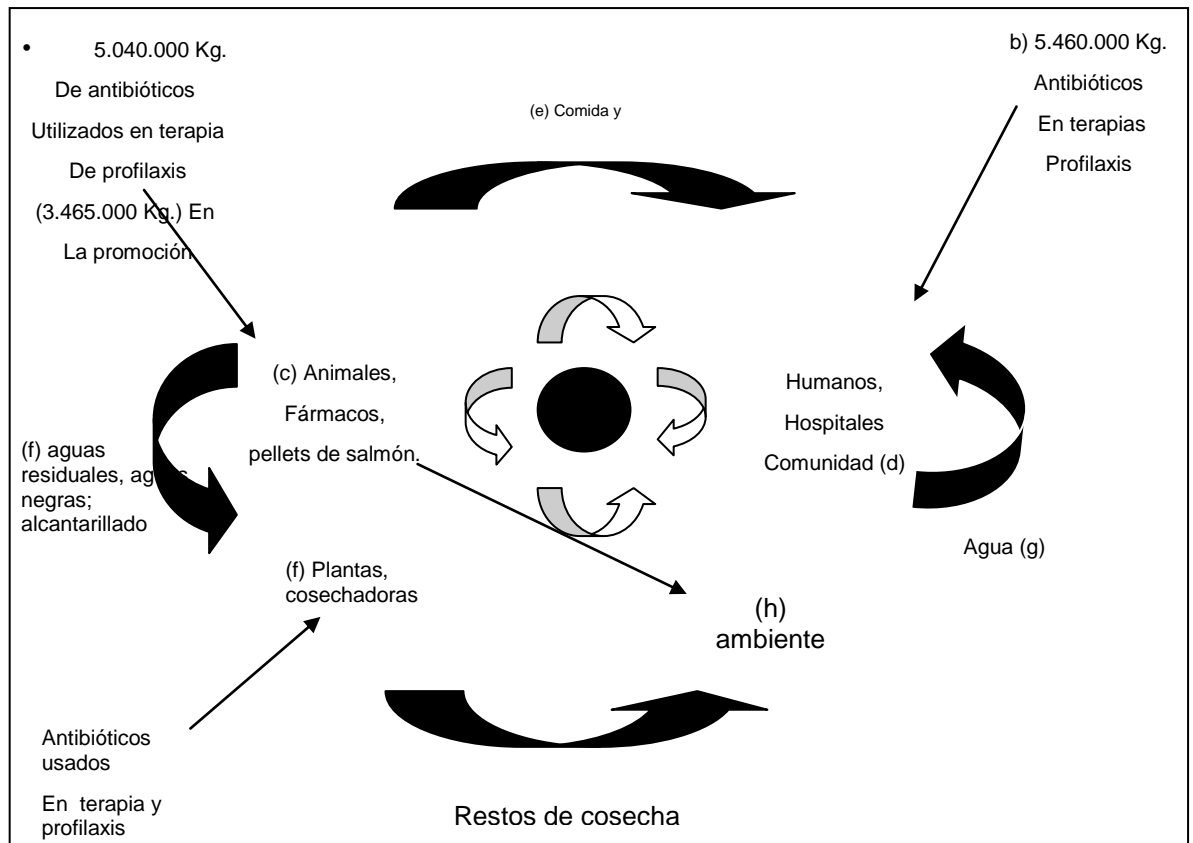
Los procesos de producción de productos marinos, específicamente salmonídeos, involucran múltiples operaciones, utilizando como materias primas para la elaboración de su alimento una mezcla de harina de pescado, vísceras, agua, sangre y esquilones. El alimento extruido, en forma de pellets, es elaborado según la especie a alimentar y estado de madurez de ella. En los procesos de producción las empresas utilizan alimento no medicado, o bien medicado con antibióticos y pesticidas.

El impacto ambiental es importante, ya que los restos no consumidos son vertidos en los efluentes municipales, siendo los tratamientos convencionales ineficientes pues el impacto de estos compuestos persiste a lo largo del tiempo (Acar et al., 2012; Garcés et al. 2014; Bravo et al., 2005; Pack et al., 2012).

Cuando los antibióticos llegan a los cuerpos de agua receptores se acumulan en los sedimentos, donde en función del pH del agua algunos precipitan y otros, dependiendo de su naturaleza, se solubilizan en el agua.

Este hecho constituye un gran problema ya que las bacterias marinas entran en contacto con el antibiótico, generando por una parte la posibilidad de mutación, y por otra, al entrar en contacto con otras de su misma clase, provocando conjugación o transducción, aunque lo que ocurre más a menudo es la mutación (Pack et al., 2012; Kim y Aga, 2007; Tauber, 2001; Acar, 2012; Bravo et al., 2005).

Tanto en estructura como en funcionalidad las bacterias marinas no difieren mucho de las terrestres, lo que implica que si algunas de éstas adquiere resistencia a uno o más antibióticos, ello puede ser transferido a una bacteria terrestre o humana (Kummerer et al., 2004; Kummerer et al., 2008; FAO/OIE/WHO 2003, 2004; Baquero et al., 2008) (Figura N°1)



**Figura N° 1. Modelo de la distribución y transferencia de resistencia a los antibióticos en la biósfera.**

Esto se produce a nivel genético en los microorganismos. Los antibióticos atacan en forma selectiva a los microorganismos, algunos actúan inhibiendo la síntesis de la pared celular bacteriana, otros inhiben la función del ribosoma, y en el caso particular de la Flumequina, opera inhibiendo la síntesis de ADN. La contaminación de la biosfera por antibióticos se representa por la esfera interna de la figura N°1: las flechas indican el flujo de la resistencia (Khetan y Collins., 2007).

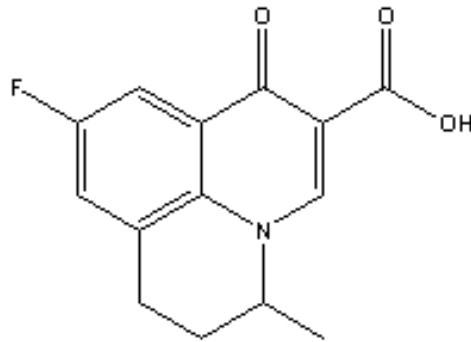
Los agentes quimioterapéuticos son sustancias químicas usadas para el tratamiento de enfermedades infecciosas (quimioterapia), o para la prevención de enfermedades (quimioprofilaxis) (OIE).

En la acuicultura su uso es indiscriminado ya que se utilizan como quimioprofilaxis, medicándose los salmonídeos para evitar las posibles enfermedades. El antibiótico, fungicida o pesticida se aplica al alimento en exceso que es dado a los salmonídeos.

De esta forma los excedentes de antibiótico y alimento se solubilizan en la columna de agua, o precipitan acumulándose en el sedimento marino persistiendo por largo tiempo, seis meses como mínimo (Kethan y Collins., 2007). Luego los residuos de antibióticos que se encuentran en la columna de agua cercanos a la capa superficial se degradan por medio de la luz solar.

Entre los antibióticos permitidos en la acuicultura en Chile se encuentran las Oxitetraciclinas (OTC), el Ácido Oxolínico (OXO), **la Flumequina (FLU)**, y el Florfenicol (FLOR). Por su parte, entre los fungicidas permitidos se cuentan: la Emamectina y el Difluorobenzuron, entre otros.

Esta investigación se centrará en estudiar un tratamiento alternativo fotoquímico, para la degradación de los residuos de Flumequina (9-fluoro-6,7-dihidro-5methyl-1-1-oxo-1H, 5H-benzo [ ]-quinolizine-2- ácido carboxílico). Matriz agua.



**Figura Nº 2. Estructura química de la Flumequina.**

La Flumequina es un compuesto de la familia de las quinolonas derivado de la 4-quinolina. Las quinolonas de primera generación son aquellas moléculas históricamente más antiguas, que definen los núcleos químicos básicos de estos antimicrobianos, entre ellos se encuentran: Ácido Pírimídico, Ácido Nalidíxico, Ácido Oxolínico, Cinoxacina, Ácido Pipemídico y la Flumequina. A excepción de la Flumequina, el resto de los antimicrobianos se caracteriza porque en su estructura no está presente el radical 6-fluoro (Mella et al., 2000; Alós, 2003).

Las quinolonas actúan sobre dos enzimas muy importantes para las bacterias; la ADN girasa y la ADN Topoisomerasa IV. Las topoisomerasas son enzimas que participan en el proceso de replicación del ADN, por desenrollamientos y enrollamientos del ADN cromosómico.

La función más importante de la ADN girasa es mantener un nivel de enrollamiento del ADN que facilite el movimiento hacia los complejos que se forman en la replicación y la transcripción. También libera enrollamientos negativos en un proceso dependiente de ATP<sup>12</sup>.

En la girasa las quinolonas interaccionan con aminoácidos de las alfa hélices cercanas a la tirosina del centro activo, que está implicado en la rotura del ADN (Mella et al., 2000). La actividad antibacteriana de la flumequina es mayor por poseer un flúor en la posición nueve. La solubilidad de la flumequina es alta en soluciones alcalinas y alcohol, e insoluble en agua. La apariencia física es de cristales blancos y posee un punto de fusión entre 253 - 255 °C.

Los residuos de antibióticos, pesticidas, hormonas y otros contaminantes que se generan en los procesos industriales son variados y diversos. La mayoría es de difícil degradación en forma natural, debido a lo cual los métodos de tratamientos de aguas usuales, como por ejemplo el tratamiento biológico, resulten ser ineficientes e inadecuados para eliminar la contaminación ocasionada por estos residuos industriales líquidos (Riles).

Ahí radica la importancia de innovar y desarrollar nuevas formas de tratamientos para las aguas de lavado de envases y residuos de antibióticos, como por ejemplo las POAs (procesos de oxidación avanzada), que aparece como una alternativa viable para mineralizar u oxidar los contaminantes, modificando los compuestos recalcitrantes y dejándolos aptos para un tratamiento biológico posterior.

Chile cuenta con un Programa Sanitario General para uso de Antimicrobianos que especifica el uso de antibióticos y su impacto en el medio ambiente, establecido a través de la Resolución Exenta N° 8228 del 8 de septiembre de 2015. Sin embargo no existe una regulación sobre los residuos de antibióticos en agua de lavado, ni los residuos de vacunas utilizadas en la acuicultura.

En este caso el ente fiscalizador del programa sanitario es Sernapesca (Servicio nacional de Pesca), el cual basa su normativa en la World Organization for Animal Health (OIE).

En países desarrollados como Holanda o Suecia el consumo de los antibióticos esta totalmente legislado. En este sentido, cabe señalar que algunos de los antibióticos utilizados regularmente en la salmonicultura chilena están prohibidos en los mencionados países europeos por considerarse tóxicos, cancerígenos o recalcitrantes, aunque se sabe que el mayor efecto ocasionado por dichos compuestos es el observado es la producción de resistencia bacteriana (Kummerer et al., 2008; Kim y Aga., 2007; Pack et al., 2012; Awad et al., 2012; Baquero et al., 2008).

### **I.3.- Métodos de Tratamiento de Aguas.**

Los tratamientos de aguas, se clasifican en tres grupos principales:

#### **a) Tratamientos Primarios y/o Pre-tratamientos.**

Consisten en procedimientos previos al tratamiento secundario, tratándose principalmente de procesos de: separación física, tratamiento mecánico, equalización, sedimentación, operaciones de oxidación y oxido-reducción, adsorción de partículas (floculación), flotación, filtración, neutralización, decantación y coagulación. Es un acondicionamiento físico de las aguas para un posterior tratamiento secundario.

### b) Tratamiento Secundario.

Consiste en tratar químicamente el ril de manera de reducir la cantidad de sustancias tóxicas o de materia biodegradable presentes y que no fueron retiradas por los procesos anteriores. Algunos de los sistemas utilizados como tratamiento secundario son: biofiltración, lodos activados, lagunas de aireación, cilindros rotatorios y filtros parabólicos, entre otros.

### c) Tratamientos Terciarios o Físico-químicos.

Estos tratamientos corresponden a la parte final del proceso, es decir, cuando se produce la descarga del ril tratado en el lugar de recepción, que puede ser el alcantarillado. La finalidad es obtener una mejor calidad del efluente superior. Las operaciones unitarias que se utilizan en esta etapa son: cloración, nitrificación, carbón activado, intercambio iónico, osmosis reversa, electrodiálisis y métodos de oxidación húmeda o química, procesos de oxidación avanzada (POAs) (Calgon Carbon Corporation, 1996).

#### **I.4.- Procesos de Oxidación Avanzada (POAS).**

El fundamento de las POAs es la generación de radicales libres  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{HOO}^\bullet$ ,  $\text{O}_2^\bullet$ , mediante el poder de la luz ultravioleta y oxidantes químicos, obteniéndose una mineralización del polutante en el agua.

Las POAs se clasifican en dos procesos de oxidación; los químicos y los fotoquímicos, las POAs más comunes son:  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ,  $\text{Fe (III)}/\text{H}_2\text{O}_2$ , fentón,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$  y fotocatalisis.

La incidencia de fotones generan distintos tipos de radicales libres, según Yeber y colaboradores (1998) el más importante es el radical  $\text{OH}^\circ$  (2,8 V), que tiene alto poder oxidante y es poco selectivo, oxida solo a distintos tipos de materia orgánica, siendo solamente posible de comparar con el flúor (3,03 V) (ver tabla N°1).

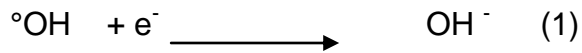
El radical hidroxilo  $\text{OH}^\circ$  es uno de los agentes oxidantes más poderosos (tabla N° 1), ya que no se genera fácilmente en solución, posee vida media corta y es un agente oxidante capaz de extraer el hidrógeno de los compuestos orgánicos, generando otros radicales  $\text{R}^\circ$ . Por otra parte, es capaz de mineralizar compuestos orgánicos hasta dióxido de carbono y agua. Debido a las características del radical hidroxilo, debe ser generado *in situ* en presencia de las sustancias a tratar.

Tabla N°1. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes en solución acuosa (Blanco et al., 1996).

Especie	Potencial de Reducción Estándar E° ( V, 25°C) (*)
Flúor	3,03
Radical Hidroxilo	2,80
Oxígeno Atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de Hidrogeno	1,78
Radical Perhidróxilo	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Ácido Hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

(\*) vs electrodo normal de hidrógeno

En la tabla anterior se observa que el radical hidroxilo posee un gran poder oxidante, que generaría una reacción en cadena en presencia de O<sub>2</sub>. Si se compara con O<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el radical hidroxilo reacciona un billón de veces más rápido, obteniéndose por sí solo menores tiempos de tratamiento.



El potencial de reducción para la reacción anterior es 2,8 volt.

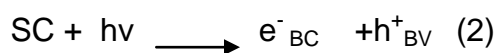
Entre las múltiples ventajas que poseen los procesos antes nombrados por sobre los métodos convencionales podemos destacar:

- Generalmente consiguen la mineralización.
- Son eficaces para tratar contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento.
- Mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- Sirven para el tratamiento de compuestos refractarios, produciéndose compuestos que pueden ser tratados por otros tratamientos biológicos.
- El contaminante a tratar puede encontrarse en bajas concentraciones, del orden de los ppb y ppm.

Entre estos procesos de oxidación avanzada (POAS) se encuentra la Fotocatálisis, que analizaremos a continuación.

### I.5.- Fotocatálisis Heterogénea.

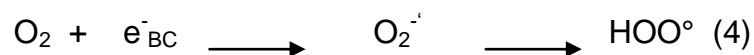
Los procesos de Oxidación Avanzada (POAS), utilizan un semiconductor sólido que al ser iluminado por radiación en el rango de UV-A <380nm genera una amplia variedad de radicales libres, especialmente OH<sup>•</sup>, iniciando así la destrucción de los contaminantes. En el proceso se genera la excitación del electrón desde la banda de valencia (BV) de un semiconductor (SC) a la banda de conducción (BC), conocido como par electrón-hueco (traped hole), e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, teniendo un tiempo de vida media de nanosegundos donde el catalizador no sufre cambio químico (Cromack et al., 1993; Furube et al., 2006).



Los huecos que se generan en la banda de valencia en presencia de agua adsorbida producen radicales OH<sup>•</sup>, de acuerdo a la siguiente reacción:

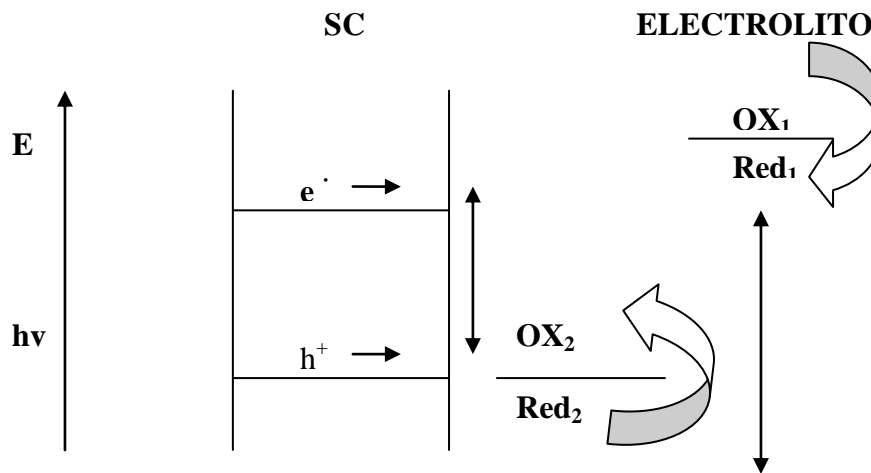
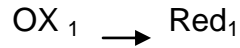


Por otro lado, los electrones de la banda de conducción e-BC del oxígeno adsorbido, generan el anión superóxido y luego otros radicales libres:



Estos procesos ocurren debido a la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial rédox de las especies absorbidas, produciéndose dos desarrollos instantáneos:

1. En los huecos fotogenerados ocurre la oxidación  $\text{Red}_2 \rightarrow \text{OX}_2$
2. Los electrones de la banda de conducción producen la reducción

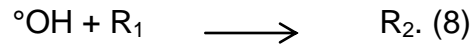
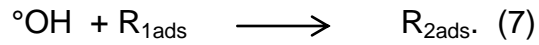
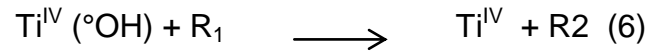
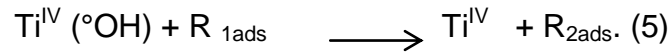


**Figura N° 3. Procesos redox en la interfase semiconductor-electrolito bajo iluminación.**

Lo que ocurre en la superficie del catalizador es la recombinación electrón-hueco, que compiten con la separación de cargas fotogeneradas (Blanco y Malato., 1996).

La fotocatalisis puede suceder por tres formas. La primera es por mecanismo indirecto ( $\text{OH}^\bullet$ ). El radical hidroxilo se produciría por el agua atrapada en la superficie del catalizador. Las moléculas de agua adsorbidas en la superficie del catalizador interactúan con el hueco ( $h^+$ ) que emigra hacia la superficie del catalizador, produciendo el radical hidroxilo que interactúa con los compuestos orgánicos, convirtiéndolos en compuestos intermediarios más pequeños.

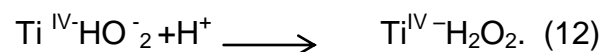
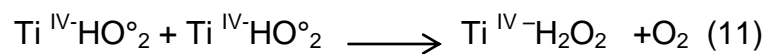
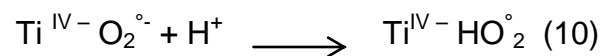
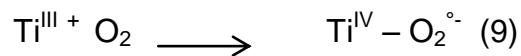
Las ecuaciones que describen este proceso son las siguientes:



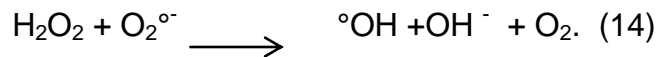
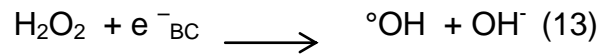
Donde  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  son el sustrato y sustrato oxidado respectivamente.

Los radicales hidroxilo son formados a partir del hueco generado en la banda de valencia y que al entrar en contacto con el agua absorbida en la superficie del  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ , reaccionan generando  $\text{OH}^\bullet$  y  $\text{h}^+$ , también puede ser por vía electrón del oxígeno, el cual solo es adsorbido exclusivamente por los sitios  $\text{Ti}^{\text{III}}$ . El oxígeno disuelto actuaría como secuestrador de electrones para formar iones superóxido, que es el precursor del peróxido de hidrógeno que puede disociarse en radical  $\text{OH}^\bullet$ , así como también en  $\text{HO}_2^\bullet$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

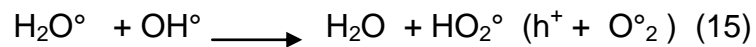
Producción de radicales  $\text{°OH}$  vía  $\text{O}_2$



Se ha encontrado que la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede tener dos efectos: es favorable cuando éste es reducido directamente por los electrones de la banda de conducción o indirectamente vía ión radical súper óxido, generando radical  $^{\circ}\text{OH}$ :



Y, por otra parte, puede ser desfavorable cuando el  $\text{H}_2\text{O}_2$  reacciona con el radical  $\text{OH}^{\circ}$  produciendo la especie  $\text{HO}_2^{\circ}$  siendo ésta menos reactiva que el  $\text{OH}^{\circ}$ :



La otra manera en que  $\text{H}_2\text{O}_2$  afecta la reacción es la competencia con el compuesto orgánico por los sitios activos del catalizador, dependiendo de la naturaleza del polutante, la forma de interacción es afectando la superficie del catalizador.

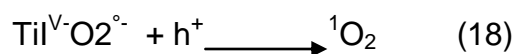
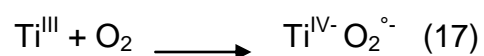
Un mecanismo diferente de la fotocatalisis es la vía directa o hole, que opera del siguiente modo: cuando el electrón excitado es atrapado, queda un hueco en la banda de valencia, donde ocurre la oxidación directa de las moléculas orgánicas en tratamiento.



En la oxidación directa (vía  $\text{h}^+$ ) actúa el  $\text{R}^+$  a través de la transferencia de electrones producto de la oxidación indirecta.

La tercera vía de oxidación es la oxidación combinada donde ocurren los dos procesos simultáneamente. Es decir que la molécula orgánica podría oxidarse con ambas especies el  $h^+$  (hueco) y  $OH^\bullet$ , donde se encuentran los otros compuestos participantes en esta oxidación, a saber: el oxígeno singlete ( $^1O_2$ ) y el Ion radical súperoxido ( $O_2^{\bullet-}$ ).

Formación del oxígeno singlete:



El  $^1O_2$  singlete es muy reactivo ya que sería una especie que podría interactuar con el sustrato para generar peróxidos, pudiendo generar reacciones en cadena.

Una representación gráfica del proceso se muestra en la Figura N° 4 que sigue:

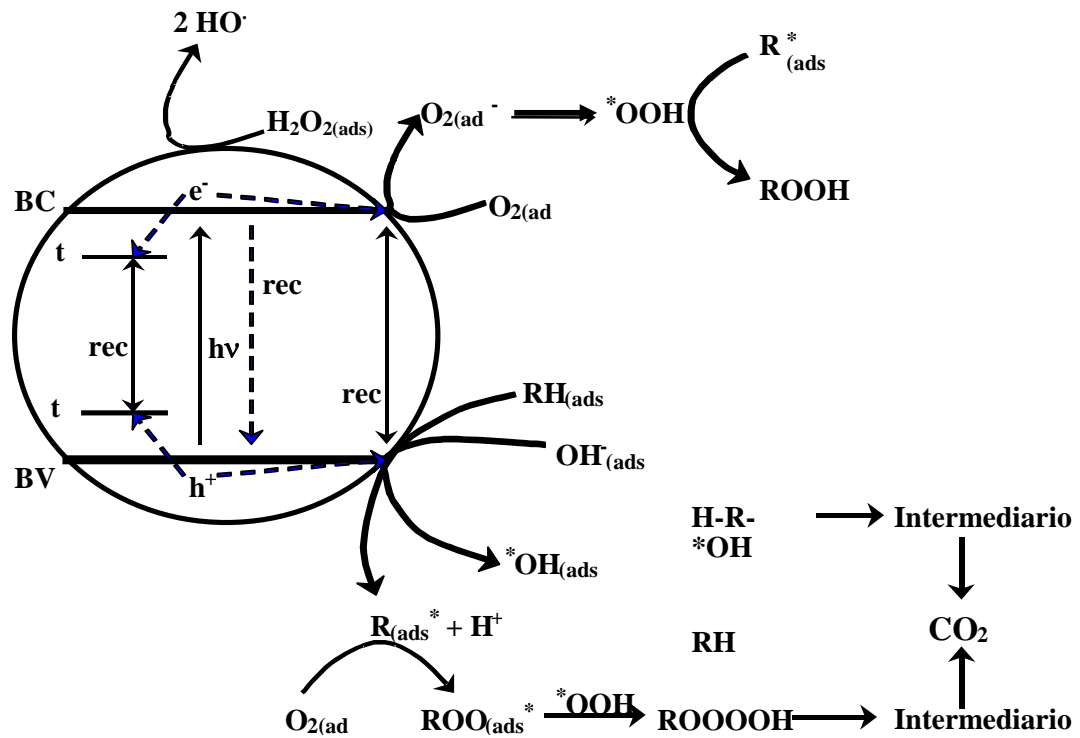


Figura Nº 4. Esquema de una partícula de  $\text{TiO}_2$  que es irradiada por luz UV.

La fotocatalisis heterogénea solar es la que hemos elegido utilizar en el presente trabajo, escogiéndola debido a las virtudes que posee respecto a los otros tratamientos fotoquímicos y no fotoquímicos. A continuación mencionamos algunas de estas ventajas:

- Es capaz de destruir prácticamente cualquier tipo de sustancias orgánicas.
- Se puede utilizar luz solar como fuente de fotones.
- Puede utilizar tanto luz artificial como natural.
- La reacción se realiza a temperatura ambiente.

- Es posible de utilizar solo o en sistemas combinados, como por ejemplo antes del tratamiento biológico. Además, también es factible de usar en procesos primarios y secundarios.
- Se puede utilizar en la reducción de metales pesados como Hg a estados de oxidación menos tóxicos.
- El catalizador es barato y reutilizable.
- Se puede trabajar a un amplio rango de pH.

#### **I.6.- Fotocatálisis Heterogénea Solar.**

El sol genera energía radiante de gran poder energético ya que en el espectro de energía se encuentra energía UV-A, UV-B y UV-C. Algunas de estas formas de energía pueden traspasar la capa de ozono, llegando a nivel de superficie terrestre.

Hoy en día se buscan fuentes de energía que sean de bajo costo y renovables, y es en ese contexto que se enmarca el interés por aprovechar el sol como fuente de fotones, lo cual ha llevado a la realización de distintos ensayos de fotocatálisis alrededor del mundo valiéndose de la luz solar (Agüera et al., 2012, Blanco et al., 2002, De la Cruz et al., 2013, Dionysiou et al., 2016, Spasiano et al., 2015; Plantard et al., 2012).

Como ejemplos se pueden citar la desinfección de aguas con  $\text{TiO}_2$  impregnado en botellas plásticas en Almería (España), la utilización de reactores parabólicos concéntricos para eliminar residuales de pesticidas de aguas de lavados de los envases. También están los reactores planos con  $\text{TiO}_2$  soportado en vidrio como film (Pacheco y Tyner, 1990; Pacheco et al., 1993; Blanco et al., 2002; Boyden et al., 2002; Alfano, 2000).

La luz solar contiene una porción de radiaciones de longitudes de onda menores de 400 nm. El uso del espectro solar, a través de la utilización de fotocatalizadores que utilicen como fuente de fotones el sol para el sistema fotocatalítico, constituye una posibilidad concreta de analizar y ratificar la posibilidad de emplear la energía solar como una fuente natural y barata, prescindiendo del uso de lámparas UV-A, UV-B que aumentan el costo del tratamiento.

La utilización de la radiación solar como fuente de fotones para sistemas fotocatalíticos, ha estado en consistente y creciente desarrollo a través del diseño y utilización de fotoreactores solares con fotocatalizadores impregnados, que eliminan el costo de recuperación, siendo reutilizables sin envenenamiento aparente, aunque hay que tener en cuenta que el fotocatalizador puede perder su actividad por envejecimiento, debido a los procesos de degradación de las estructuras del catalizador en las condiciones de reacción (Blanco et al., 1996; Blanco et al., 2002).

De esta manera, la fotocatalisis heterogénea solar resulta una alternativa interesante para el tratamiento de una gran variedad de contaminantes químicos, cancerígenos, tóxicos, recalcitrantes, tanto para los seres humanos como para el medio ambiente.

### **1.7.- Características del Fotocatalizador.**

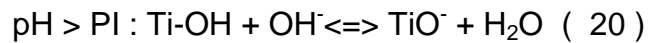
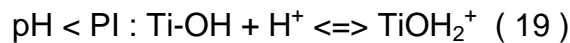
El  $\text{TiO}_2$  es un polvo blanco de tamaño de partículas entre 50 y 100 nm, es estable en el tiempo y en un rango de pH amplio, no es tóxico.

En el medio ambiente se encuentran tres formas de  $\text{TiO}_2$ , anatasa, rutilo y en menor proporción brookita. Pero la forma que posee mayor capacidad fotocatalítica es la anatasa, debido a que posee mayor cantidad de sitios activos comparado con el rutilo. Esto es lo que permite que las moléculas de contaminante se adsorban en mayor proporción en esta forma química del  $\text{TiO}_2$ . (Bahnemann et al., 2006; Amine-Khodja et al., 2005).

El  $\text{TiO}_2$  es una molécula anfotérica, es decir dependiendo del pH del medio varía su actividad foto catalizadora. Los grupos hidroxilo de la superficie se forman de la disociación del agua quimioadsorbida.

Los átomos de  $\text{Ti}^{\text{IV}+}$  de superficie serían centros ácidos de Lewis, de modo que un ligando adsorbente (los puntos de carga más negativos de un sustrato serían los potenciales puntos de adsorción, por ejemplo: los átomos de oxígeno de un grupo carboxilato, o el nitrógeno de un anillo piridínico), desplaza/reemplaza un grupo hidroxilo o una molécula de agua para dar lugar a una coordinación de esfera interna (Boule et al., 2002).

El punto isoeléctrico (PI) de las partículas de un semiconductor se define como el valor de pH al cual las concentraciones de los grupos protonados y desprotonados son iguales. El PI del TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 es de 6,25 (Bahnemann et al., 2006) de modo que su superficie estará cargada más positivamente a valores de pH menores que el PI, y cargada más negativamente a valores de pH mayores que el PI:



En función de lo anterior, el valor del pH tendrá un preponderante efecto en las propiedades de adsorción/desorción de la superficie del catalizador, ya que determinará las fuerzas de atracción o repulsión electrostáticas entre la superficie del TiO<sub>2</sub> y el sustrato.

Al mismo tiempo repercutirá en el estado de ionización de las moléculas orgánicas a degradar fotocatalíticamente, lo cual, a su vez, influye en las interacciones de adsorción del sustrato con la superficie del fotocatalizador.

Un sustrato se adsorbe en la superficie del TiO<sub>2</sub> por medio de dos tipos de interacciones: las denominadas fuerzas de esfera externa, que incluyen atracciones electrostáticas, puentes de hidrógeno, y la coordinación de esfera interna, que implica el reemplazo de las moléculas de agua o grupos OH° de la superficie del catalizador por algún ligando adsorbente del sustrato (por ejemplo: el grupo carboxilato, el OH° o el N de algún anillo).

El catalizador utilizado para la realización del trabajo de esta tesis es el TiO<sub>2</sub> Degussa P25, el que está constituido por una mezcla de anatasa 78% y rutilo 22% (XRD), contando con una superficie específica de 52 m<sup>2</sup>/g (BET), y un tamaño de partícula de 20 -30 nm (TEM) (Herrmann, 2005; Bahnemann et al., 1995; Mora et al., 2006).

### **I.8.- Tipos de reactores.**

Existen distintos tipos de sistemas que son utilizados para realizar las reacciones fotocatalíticas en reactores cilíndricos, parabólicos, en cascada, planos con catalizador impregnado o en suspensión. (Mora et al., 2006; Blanco et al., 2002, Bahnemann et al., 2004; Cytel VII-G, 2001).

Al ser diseñados, los distintos sistemas deben poseer ciertas condiciones como por ejemplo: el tipo de luz que se va a utilizar, ya sea artificial o natural; el costo energético; el tiempo de retención, geometría, velocidad de flujo; el volumen de contaminante a tratar; además, no debe olvidarse que si es un reactor solar se debe conocer la radiación que existe en la zona, así como también es importante la localización geográfica.

Los sistemas que se están aplicando actualmente son reactores solares con el catalizador impregnado, los cuales absorben los fotones emitidos por el sol que generan el inicio de las reacciones fotocatalíticas (Boyden et al., 2000; Blanco et al., 2002; Pacheco et al., 1990; Alfano et al., 2000; Mora et al., 2006).

En el trabajo de esta tesis se diseñó un reactor solar, de plano inclinado en 30°. Se determinó la inclinación de éste de acuerdo a la incidencia de los rayos solares a la ciudad de Concepción, VIII región del Bio-Bio. El sistema se encuentra soportando doce celdas de vidrio sinterizado pyrex, con el catalizador impregnado por medio de proceso térmico como se explica en la metodología (ver apartado IV.2).

Los reactores solares con el catalizador impregnado absorben los fotones emitidos por el sol generando el inicio de las reacciones fotocatalíticas, con colectores de energía radiante y sin colectores, estos reactores utilizan la energía difusa para la oxidación de los compuestos (Blanco et al., 2002; Agüera et al., 2012; Blanco et al., 1996).

Entre los múltiples ensayos que se han realizado alrededor del mundo utilizando el sol, se encuentra la desinfección de aguas con  $\text{TiO}_2$  impregnado en botellas plásticas en Almería (España), la utilización de reactores colectores parabólicos compuestos (CPCR), reactores cilíndricos compuestos, reactores solares con concentración de irradiación, y sin concentración de irradiación y reactores de platos (Blanco et al., 1996; Bandala et al., 2004; Bahnemann et al., 2004).

Cabe destacar que este trabajo sería el primer sistema reportado de celdas de vidrio sinterizado, apuntando con ello a minimizar la evaporación de la solución a tratar.

La capa de solución está en contacto directo con las partículas del catalizador, y la radiación penetraría eficientemente en la capa de agua a tratar ya que se utiliza una capa delgada laminar.

## **II.- HIPÓTESIS DE TRABAJO.**

El sistema fotocatalítico  $\text{TiO}_2$  impregnado en vidrio sinterizado bajo luz visible es capaz de mineralizar soluciones de flumequina disminuyendo su actividad antibacteriana.

### **III.- OBJETIVOS.**

#### **III.1.- Objetivo General.**

Estudiar la degradación de la flumequina por medio de fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  impregnado en vidrio sinterizado bajo luz visible.

#### **III.2.- Objetivos Específicos.**

- Obtener los parámetros cinéticos para la oxidación de flumequina y determinar la cinética de oxidación de flumequina, que se ajusta al modelo de Langmuir –Hinshelwood.
- Determinar el grado de oxidación y mineralización del antibiótico por medio de HPLC TOC; DQO, espectroscopia UV-VIS.
- Estudiar el efecto de sustancias aceptoras de electrones ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) y donantes de electrones ( $\text{N}_2$ ) en el proceso fotocatalítico y eficiencia del sistema (EE/O).
- Determinar la actividad antibacteriana de los productos de oxidación del antibiótico a medida que transcurre el proceso fotocatalítico.

#### IV.- METODOLOGIA.

##### **IV.1 Materiales y Métodos: Reactivos.**

Antibiótico Flumequina 99% de pureza PM: 26,3 gr/mol (Sigma), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> p.a. Merck PM: 140 gr/mol, isopropanol, 99,5% grado HPLC, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH, PM: 60,1gr/mol, (Merck), peróxido de hidrógeno, 30%, (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), PM: 34 gr/mol, (Merck), NaOH 0,1M, HNO<sub>3</sub> 0,1 M, Agua Nanopure, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> C (Merck), K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, acetonitrilo, 99,93% grado HPLC, (CH<sub>3</sub>CN), PM: 41,05 gr/mol, (Merck); ácido trifluoro acético, (CF<sub>3</sub>COOH), PM: 114 gr/mol, (Merck); Mufla, Espectrofotómetro Shimadzu UV-Vis, Cubetas de cuarzo 1 cm, HPLC Bomba Peristáltica, Peachimetro, T.O.C, Termo reactor, Ozonizador, Radiómetro de Longitud de onda fija de 360 nm, Solarium Philips modelo HB 311 posee lámparas "Cleo" 6 x 20 W,  $\lambda = 300-400$  nm, con una potencia de irradiación de 500 W/m<sup>2</sup>, Tubos de vidrio con tapas resistentes al calor, frascos plásticos 30 y 100 mL Ependor de 2mL, jeringas 5 y 15 mL, Fragüe blanco, sistema milipore empleándose filtros de membrana de ésteres de celulosa con un diámetro de poro de 0,20  $\mu$ m. Programas Computacionales: Origin 6.1, Photoshop 6.0.

#### IV.2 Inmovilización del TiO<sub>2</sub> en placas de vidrio sinterizado.

Las placas de vidrio sinterizado CS, se impregnan con TiO<sub>2</sub> Degussa P25 por procedimiento térmico. Se disuelven 3 gramos de TiO<sub>2</sub> Degussa P25 en 42 mL de agua destilada mas 18 mL de alcohol técnico, se sumergen las placas durante 20 minutos en esta solución, dejando secar a temperatura ambiente (25 °C). Las celdas de vidrio de boro silicato pyrex sinterizadas (ver figura N°5) se tratan térmicamente a dos temperaturas; a 400 °C por 180 minutos y después a 280 °C por 240 min. Para eliminar el TiO<sub>2</sub> remanente de las celdas se lavaron y ozonizaron en agua destilada.

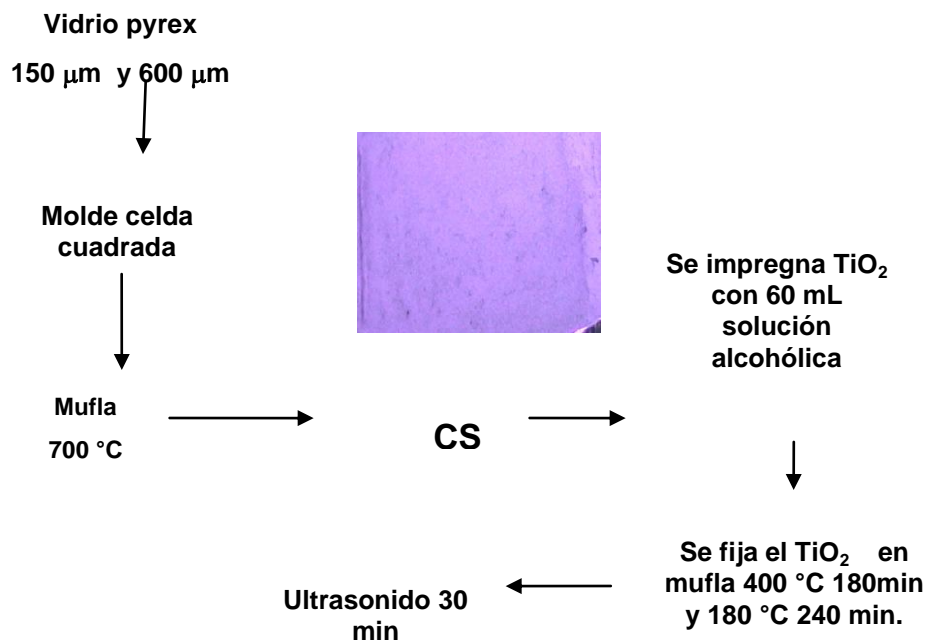


Figura N° 5. Procedimiento de elaboración de celda sinterizada de vidrio pyrex y proceso de impregnación de TiO<sub>2</sub>.

### **IV.3 Armado del Reactor Plano Inclinado.**

El reactor está formado por 12 placas de vidrio sinterizado, que se ubican en el soporte diseñado, con un ángulo de inclinación de 30 grados. Las placas impregnadas con  $\text{TiO}_2$  se unen por medio de un compuesto inorgánico de pH básico, fragüe blanco, utilizado en cerámicas.

De esta forma se obtiene una pieza que es puesta sobre láminas de papel aluminio, lo cual tiene como finalidad evitar la pérdida de solución a tratar.

En la parte superior se añade un tubo difusor de PVC, con entradas laterales de mangueras de silicona que se encuentran unidas a una conexión en T, además esta sumergido en el recipiente que contiene la solución a tratar. La parte inferior consta de una canaleta recolectora de PVC que se encuentra inclinada en 5 grados, unida por una manguera de silicona al recipiente de recirculado (ver figura N° 6).

La solución en estudio es recirculada por una bomba peristáltica ubicada en la manguera que va hacia la canaleta de difusión.

#### **IV.4.- Condiciones Experimentales.**

Preparación de la Solución de Flumequina.

Se pesaron 0,0209 g de Flumequina (Sigma) por medio de una balanza analítica de precisión (OHAUS), que luego fue disuelta en 7mL de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,1M. La solución es ozonizada o agitada por medio de un Vortex la que finalmente es aforada a 1L. El pH se ajusta a 5,6 con  $\text{HNO}_3$  0,1M y/o  $\text{NaOH}$  0,1M.

Tratamiento Fotocatalítico Heterogéneo: solución de flumequina.

La solución de flumequina preparada se recircula por 30 minutos en oscuridad utilizando el reactor plano inclinado, donde el analito se adsorbe en la superficie del catalizador, pasado este tiempo es encendido el solarium o se expone a luz solar por 150 minutos. La iluminación solar que se utiliza es parte de la luz visible, UV-A, y fracción del espectro solar. El otro sistema consta de un solarium comercial y su espectro de irradiación es de UV-A, longitud de onda de 360 nm.

El sistema diseñado es el indicado en la figura 6, contando con una aireación natural, sin agitación.

En la tabla N°2 se muestran las dimensiones y características de los reactores utilizados, en la tabla N°3 se especifican las condiciones experimentales del tratamiento.



(A)



(B)

**Figura N° 6. Reactor plano inclinado, diseño piloto. A) Con exposición a luz natural >360nm y B) luz artificial solarium comercial  $\lambda=360$  nm.**

**Tabla N° 2. Características del reactor plano inclinado.**

Características del reactor	
Largo, ancho	38 cm., 28 cm.
Superficie	1064 cm <sup>2</sup>
Cantidad de Catalizador	0,4gr por celda (12 celdas)
Distancia entre el solarium y reactor	10 cm.

**Tabla N° 3. Características equipo solarium.**

Característica del solarium	
Tipo	Philips HB 311
Lámpara solares	Tipo Philips Cleo 20 W con cebadores tipo Philips S2
Longitud de Onda	UV-A , pequeña cantidad UV-B
Intensidad Luminosa (radiómetro)	500 W/cm <sup>2</sup>

**Tabla N° 4. Condiciones experimentales.**

Condiciones experimentales	
pH ajustado	5,6
pH sistema en equilibrio	7,0- 8,0
Flujo	195 mL min <sup>-1</sup>
Tiempo de exposición	150 min.
Volumen de la solución	1 L
Concentración del analito	0,8 x10 <sup>-4</sup> M

#### **IV.5.- Cinética de Reacción.**

La cinética de reacción se sigue tomando alícuotas de 30mL. Éstas son tomadas a: -30, 0, 5, 15, 30, 70, 120 y 150 minutos. El tiempo total de reacción es de 150 minutos, el tiempo -30 corresponde al tiempo previo de contacto de la solución con la superficie en oscuridad. Las muestras fueron guardadas en frascos plásticos de 30 mL previamente lavados y secados. El análisis cuantitativo se realiza por medio de espectroscopia UV-VIS de doble haz. Las muestras se congelan para posterior análisis: TOC, HPLC, DQO y microbiológicos.

Los datos obtenidos se grafican y se calculan los parámetros de interés tales como: velocidad de reacción, constante de velocidad, y constante de adsorción de Langmuir- Hinshelwood (Castellan., 1998)

#### **IV.6.- Determinación de flumequina por Cromatografía Líquida (HPLC) con detector UV-VIS.**

El equipo utilizado para la medición y cuantificación del analito en estudio está compuesto por: una bomba acoplada a un inyector provisto de un loop de inyección de 20 uL, y la columna analítica LichroCART 250-4 RP-18 (Merck).

Se utilizó un detector UV-VIS siendo la longitud de onda de trabajo de 315 nm. La fase móvil consistió en una mezcla de acetonitrilo, metanol y agua nanopura, en proporción de (30:15:55, v/v). La mezcla se ajustó a pH 1,3 con ácido trifluoro acético (TFA). El flujo utilizado fue de  $1\text{ml min}^{-1}$

Los resultados obtenidos se cuantificaron por medio de una curva de calibración previa (Anexo 1-A).

#### **IV.7.- Determinación de Flumequina por Espectroscopia UV-Visible.**

La cuantificación de Flumequina y compuestos oxidados por medio de fotocatalisis heterogénea solar, se realiza por medio de espectroscopia UV- VIS. El equipo utilizado es un espectrofotómetro de doble haz marca Shimadzu 1601 con celda de cuarzo de 3 ml con paso de luz de 1cm.

Se realizó un barrido desde los 200 a 400 nm generando un espectro de las muestras obtenidas durante la exposición a la luz, la longitud de onda de trabajo para flumequina fue de 331nm (pH: 8,0).

#### **IV.8- Determinación de Carbono Orgánico Total (T.O.C).**

El Carbono Orgánico en muestras de aguas corresponde al carbono en los estados de oxidación más estable de entre los distintos compuestos presentes en la muestra.

La medición del carbono total (C.T.) en una muestra se basa en la transformación de todo el carbono, presente en diferentes formas químicas en la muestra, a Dióxido de Carbono, CO<sub>2</sub>. Esta transformación se lleva a cabo por el arrastre de la muestra mediante aire de alta pureza a un tubo de combustión calentado a 680°C, y que contiene un catalizador de oxidación. En dicho tubo de combustión los compuestos orgánicos son oxidados y los inorgánicos se descomponen, transformándose todos aquellos que contienen carbono a CO<sub>2</sub>.

El CO<sub>2</sub> formado es luego enfriado y deshumidificado, y finalmente pasa a través de un detector NDIR (analizador infrarrojo no dispersivo), específico para este compuesto. Al pasar el CO<sub>2</sub> por el detector, éste genera una señal que se registra como un peak. El área registrada bajo este peak proporciona la información de la cantidad de carbono total presente en la muestra.

Para la medición del carbono inorgánico (C.I.) se utiliza el siguiente método: La muestra se arrastra por la corriente de aire de alta pureza hacia un vaso de reacción IC, el cual contiene una solución acidificada a pH 3 con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, que transforma todo el carbono inorgánico (carbonatos, bicarbonatos, etc.) en ácido carbónico, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en equilibrio con CO<sub>2</sub> disuelto.

La mezcla es luego deshumidificada y secada, con lo cual se transforma toda en CO<sub>2</sub>. En seguida es arrastrada hacia el detector NDIR, el cual genera una señal que se registra también como un peak.

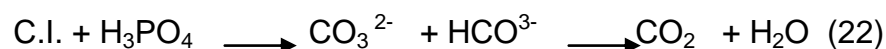
El área registrada bajo el peak obtenido en estas condiciones, representa una medida del carbono inorgánico presente en la muestra.

La diferencia entre ambas determinaciones entrega el resultado de carbono orgánico total. (T.O.C).

Carbono total (C.T.):



Carbono Inorgánico (C.I):



Obteniéndose:

T.O.C: C.T - C.I.

El equipo utilizado en el análisis de las muestras fue TOC Shimadzu 5000 A.

Las muestras que poseen el pH básico son acidificadas por medio de HCl hasta pH 2-3.

Las muestras tomadas al salir del reactor, fueron filtradas con filtros de nitrato de celulosa 0,45  $\mu\text{m}$ , dispuestas en tubos de ensayo sellados con parafilm y llevadas al refrigerador, manteniéndose a 4° C.

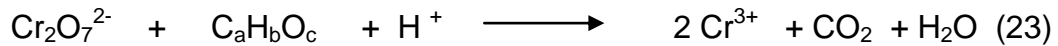
Se analizan por medio del equipo TOC Shimadzu 5000 A, expresándose los resultados en ppm de carbono.

Las muestras iniciales se diluyen antes de iniciar la medición y luego el resultado se multiplica por el factor de dilución correspondiente.

#### **IV.9.- Determinación de la Demanda Química de Oxígeno.**

La demanda bioquímica de oxígeno es una forma de medir cuantitativamente los equivalentes de oxígeno requerido para oxidar toda la materia orgánica presente en la muestra de agua o efluente. La determinación se realiza por oxidación con dicromato de potasio en medio de ácido sulfúrico, convirtiendo el carbono presente en  $\text{CO}_2$ , y el hidrógeno en agua, la cuantificación se realiza por colorimetría. El resultado se expresa en  $\text{mg. de O}_2 \text{ L}^{-1}$ .

Al reaccionar el dicromato con las sustancias presentes en los efluentes, se produce la siguiente reacción:



A 480°C en presencia de Ag, los iones  $\text{Cl}^-$  ;  $\text{Br}^-$  ;  $\text{I}^-$  ; son oxidados por el dicromato, para evitar esta interferencia se adiciona  $\text{HgSO}_4$ .

Para esto se utilizó el procedimiento normalizado de reflujo de la muestra donde ésta es sometida a altas temperaturas en presencia de agentes oxidantes tales como  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{AgSO}_4$ ,  $\text{HgSO}_4$ .

Estos agentes son mezclados por medio de agitación directa del vortex, y luego los tubos de vidrio herméticos son colocados en el termo reactor por dos horas a una temperatura de 480°C.

La cuantificación se realizo por interpolación en una curva de calibración de 0 a 150  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ .

Procedimiento: Fueron vertidos 2,5 mL de muestra a un tubo de vidrio con tapa resistente a altas temperaturas, luego se agregaron 2,5 mL de solución oxidante y 2,5 mL de solución catalizadora. Todo ello se homogenizó por medio de un Vortex, colocándose en el termo reactor por 2 horas a 480 °C.

Transcurridas las dos horas de reflujo de la “muestra” (3 replicas y blanco reactivo), los tubos fueron dispuestos en una gradilla de metal para el enfriamiento de la muestra y posterior análisis espectrofotométrico, donde se lee contra un blanco de reactivos a 600nm.

#### **IV.10- Análisis Microbiológicos.**

La metodología utilizada fue la llamada por titulación antibacteriana, cuantificable por medio de la medición de halo de inhibición.

Para calcular los halos de inhibición se realizó una curva de calibración de flumequina de concentraciones: 5, 10, 15, 20, 25 ppm, los que se sembraron en placas Petri con medio de cultivo agar nutritivo.

La cepa sensibilizada para este antibiótico fue la Echericha Coli 6317, que fue preparada en medio líquido de agar nutritivo mediante un tubo de ensayo incubado a 37°C por 24 horas.

Las placas, con el medio de cultivo, fueron esterilizadas en una autoclave a 105°C por una hora. Las muestras obtenidas a distintos tiempos de irradiación fueron guardadas en tubos Eppendorf de 2 mL refrigeradas a -5°C hasta su tratamiento.

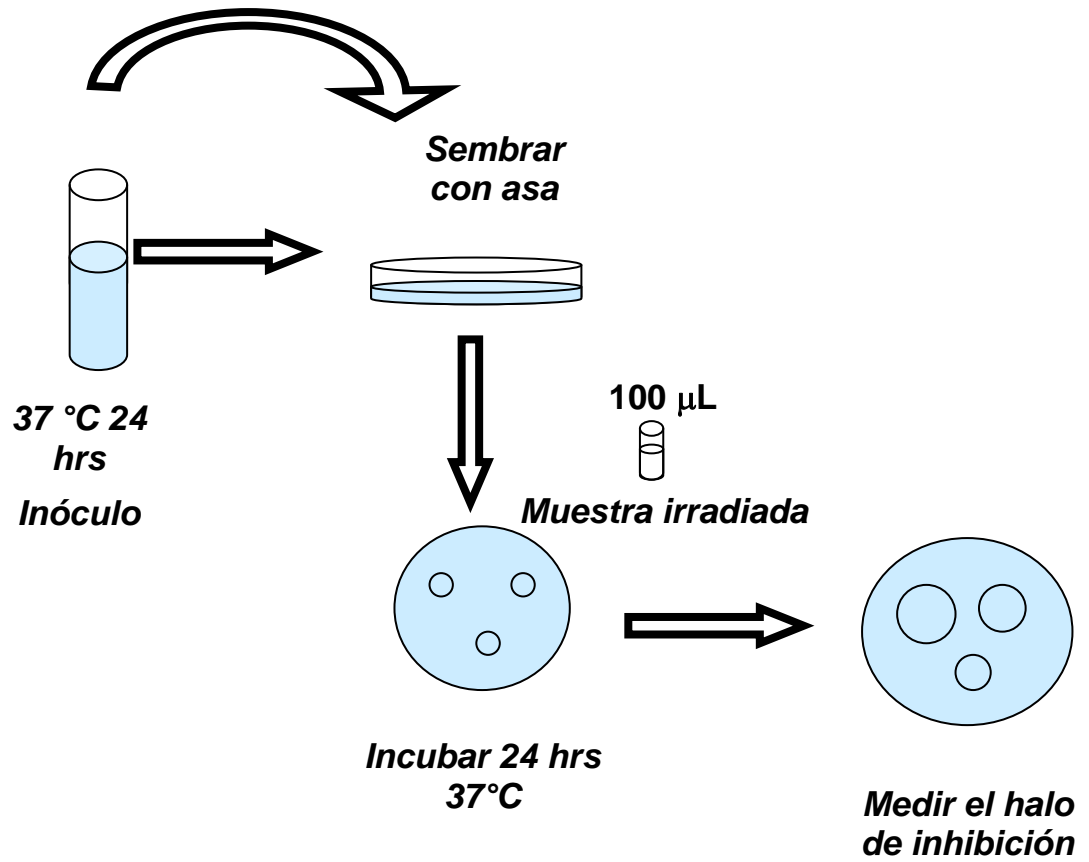


Figura Nº 7. Esquema de trabajo de siembra y análisis de la titulación antibacteriana.

## V.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Para poder obtener un buen estudio de la degradación del antibiótico flumequina se realizaron estudios preliminares, los que permitieron obtener parámetros cinéticos como velocidad de reacción y constante de adsorción de Langmuir-Hinshelwood. Además estos estudios permitieron determinar las condiciones de trabajo y los análisis subsecuentes, tales como HPLC, TOC, DQO y ensayos microbiológicos.

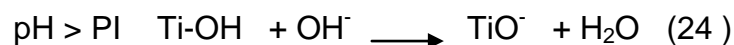
### V.1.- Ensayos Preliminares: Condiciones Experimentales.

Se estudió la oxidación de Flumequina a una concentración inicial  $0,8 \times 10^{-4}$  M, en un reactor plano inclinado en  $30^\circ$ , volumen de solución a tratar 1 L. Se utiliza  $\text{TiO}_2$  impregnado 0,4 gr x celda.

La solución se expone a dos fuentes luminosas: artificial, solarium comercial  $<360\text{nm}$  y luz natural, sol, radiación UV- VIS directa e indirecta  $>380\text{nm}$ .

Para la determinación del pH de trabajo, se mide la variación de longitud de onda ( $\lambda$ ). Al variar en una unidad el pH ( $\text{HNO}_3$  0,1 M y  $\text{NaOH}$  0,1 M), esta  $\lambda$  va en aumento. En el presente ensayo la medición de pH se realizó a la salida del reactor. Como resultado de este proceso la longitud de trabajo  $\lambda$  331 nm a pH  $\sim 8,0$ .

La superficie del catalizador, es modificada dependiendo del pH de trabajo:



Según lo anterior la superficie del fotocatalizador interactúa posiblemente por medio de puentes de hidrógeno con la flumequina adsorbida.

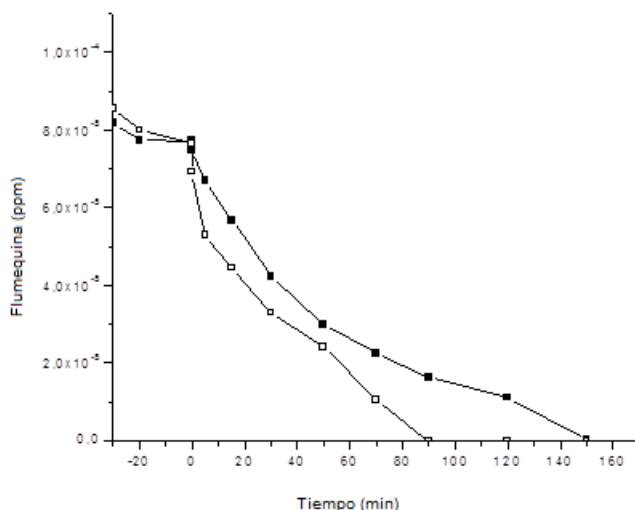
Se monitorea la reacción en la oscuridad con la finalidad de obtener el porcentaje de adsorción de flumequina en el fotocatalizador TiO<sub>2</sub> Degussa P25.

En el Figura N°9 se calcula el porcentaje de adsorción y se determina el tiempo necesario de oscuridad, para que ocurra la interacción entre la flumequina y el fotocatalizador. El porcentaje de adsorción en la oscuridad es de un ~ 18 %. El tiempo necesario de oscuridad es de 30 minutos.

#### **V.2.- Tratamiento Fotoquímico: Seguimiento de la Cinética por Cromatografía Líquida HPLC con Detector UV-VIS y Espectroscopia UV-VIS.**

Los dos instrumentos analíticos utilizados para este estudio tienen sensibilidad y precisión. La solución de flumequina es expuesta a irradiación solar, los datos obtenidos son cuantificados por ambas técnicas.

La figura (N° 8) nos muestra que la cinética seguida por HPLC decae a cero en menor tiempo. La figura demuestra que las concentraciones obtenidas por ambos métodos son comparables, lo cual permite comparar metodologías de análisis.



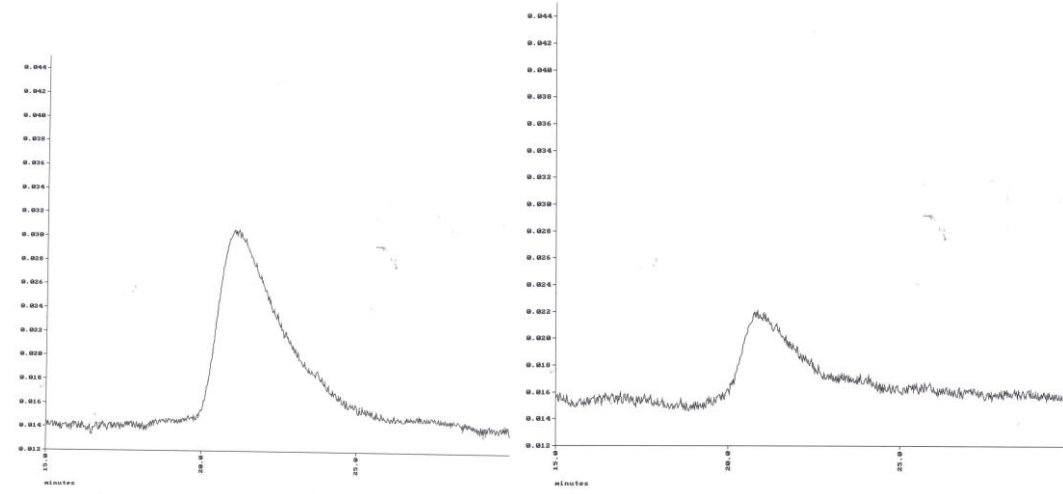
**Figura N° 8. Seguimiento de la cinética de degradación de Flumequina  $0,8 \times 10^{-4}$  M (□) HPLC y (■) espectroscopia UV-Vis, fuente de iluminación solar.**

El HPLC con detector UV-Vis utilizado, tiene baja sensibilidad y no es posible medir concentraciones bajas del antibiótico, es factible medir hasta los 70 minutos de irradiación por este sistema analítico.

Lo anterior permite deducir que si se encontrara un equipo con detector de fluorescencia, se obtendrían las concentraciones en el orden de los ppb.

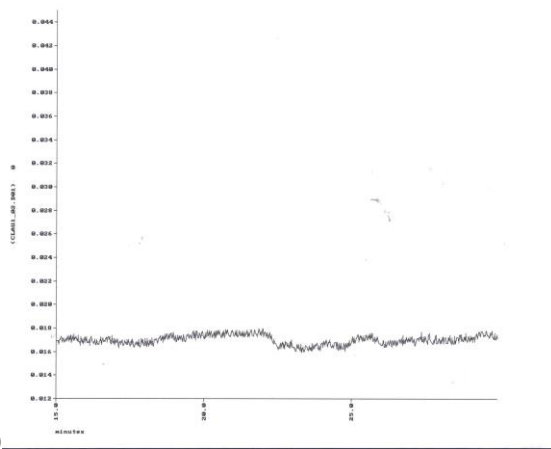
La finalidad de este análisis fue comparar los dos sistemas analíticos y probar que el método analítico espectroscopia UV-Vis es confiable, mostrando además no requiere insumos de alto costo, que se obtiene un análisis rápido, y con un fácil manejo del equipo.

En los cromatogramas mostrados de la figura N°9 se puede observar que el peak, correspondiente al analito en estudio, decae hasta desaparecer a los 150 minutos de exposición a la luz solar.



(a)

(b)



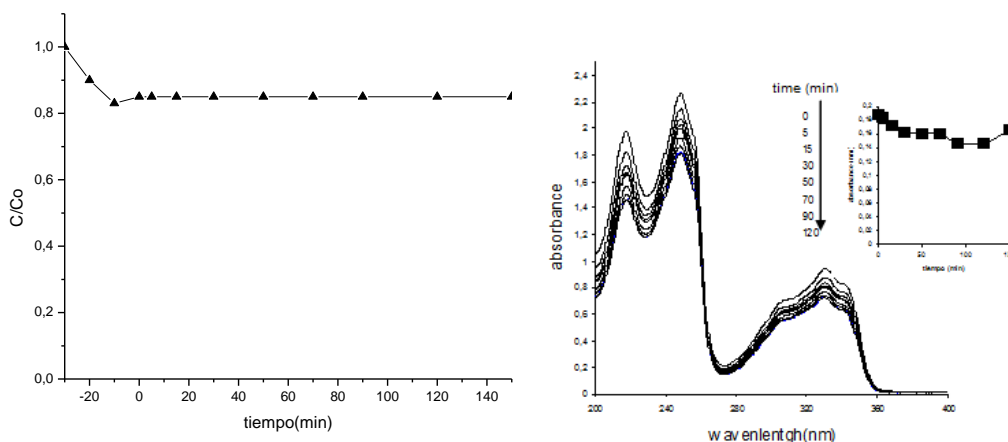
(c)

**Figura Nº 9. Cinéticas de degradación de flumequina. Cromatogramas obtenidos a diferentes tiempos de tratamiento, medidas por medio de HPLC, (a) 0 minutos de irradiación, (b) 60 minutos de irradiación, (c) 150 minutos de irradiación.**

### V.3.- Seguimiento Cinético de exposición a la Oscuridad por Espectroscopia UV- VIS.

Como se dijo anteriormente, la adsorción es necesaria para poder realizar el proceso de fotocatalisis heterogénea.

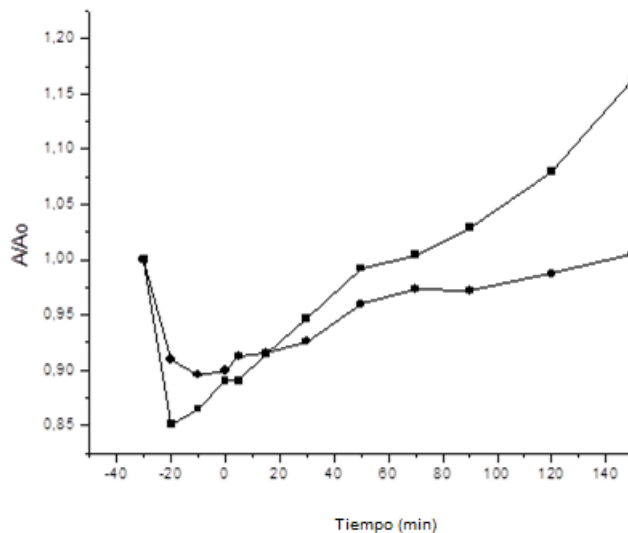
Se determina según la Figura N° 10, que son necesarios 30 minutos de oscuridad, para que los sitios activos del fotocatalizador sean ocupados por la flumequina adsorbida, después de los 30 minutos de exposición a oscuridad no se adsorbe más compuesto, por lo anterior se determina utilizar 30 minutos de oscuridad en los siguientes experimentos. En el proceso de oscuridad no hay reacción química.



**Figura N° 10. Estudio de la adsorción de (▲) Flumequina ( $0,8 \times 10^{-4}$  M) por espectroscopia UV-Vis, fuente de iluminación solar y espectro de adsorción de Flumequina, en oscuridad a distintos tiempos. Condiciones  $\text{TiO}_2$  0,4gr /celda, concentración inicial  $0,8 \times 10^{-4}$  M, pH ~ 7,0-8,0; 1 L de solución.**

#### V.4.- Fotólisis.

En la figura N°11 se observa la adsorción inicial del antibiótico es cercana a un ~ 15- 18 % en ausencia de catalizador. Al iluminar la solución del antibiótico sin catalizador con ambas fuentes de iluminación se observó que la solución pasa de incolora a amarillo pálido y a tiempos superiores de exposición a la luz la solución va adquiriendo una tonalidad más oscura, indicando la existencia de nuevos grupos cromóforos que al colorearse tienen una absorbancia mayor que la muestra inicial siendo mayor el efecto con luz solar observando que decae un 25% por fotólisis solar.



**Figura N° 11. Fotólisis de Flumequina en Reactor Plano inclinado, en vidrio (■) fuente de iluminación Solarium. (●) fuente de Iluminación Solar, Concentración de Flumequina  $0,8 \times 10^{-4}$  M, pH ~8,0.**

Estos resultados difieren si se comparan con los obtenidos por Mora (2006), quien reporta que la fotólisis decae un 5% en reactor tubular.

La fotólisis genera una coloración mayor de la solución de flumequina. Esto se debe a que además de la incidencia normal de fotones que provee el sol como fuente de iluminación, produce calor aumentando solo la temperatura de la solución entre dos y tres grados Celsius, produciendo efectos notorios en este ensayo. Esto se puede comprobar según la teoría de Arrhenius, en la que se señala que al aumentar la temperatura, aumentando el valor de la constante de velocidad, y por lo tanto la velocidad de reacción es mayor.

La ecuación que describe este proceso es la siguiente:

$$k=A*\exp(-Ea/R*T)$$

Donde:

k: constante de velocidad

A: factor preexponencial

Ea: energía de activación

R: constante universal de los gases

T: temperatura absoluta

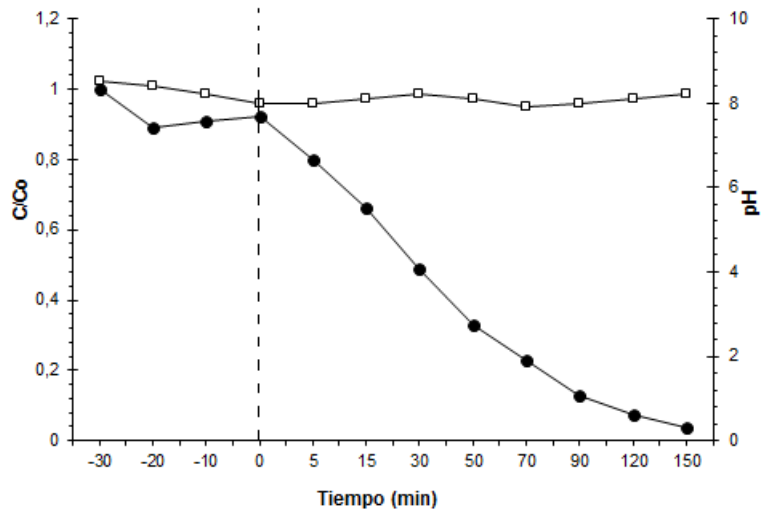
La regla utilizada por muchos fisicoquímicos es que al incrementar la temperatura en diez grados celsius se aumentaría la constante de velocidad en un factor de 1,7 (Castellan, 1998).

### **V.5.- Cinéticas de Oxidación de Flumequina.**

Las POAS, han demostrado ser eficaces en la eliminación de contaminantes recalcitrantes de difícil mineralización. Debido a lo anterior hemos decidido utilizar la fotocatalisis heterogénea y una variante de las POAs, ya que muestra ventajas comparativas como su bajo costo, accesibilidad, y validación de sus resultados por distintos autores Agüera et al (2012), Arancibia et al (2004); Bahnemann et al (2015); Blanco et al (2002) y Caussyn et al (2013).

En la figura N°12 se observa el decaimiento de la concentración versus el tiempo, realizándose además el seguimiento del pH de la solución de flumequina, cuyo pH se mantiene durante el periodo de exposición a la luz solar. Se supone que el compuesto utilizado, llamado fragüe, de naturaleza inorgánico funcionaría como tampón básico durante la reacción de oxidación de la flumequina. De esta manera el proceso se efectuaría por esfera interna, donde los grupos OH° de la superficie del catalizador son reemplazados por grupos carboxilatos o el N del anillo piridínico (Araña et al., 2006).

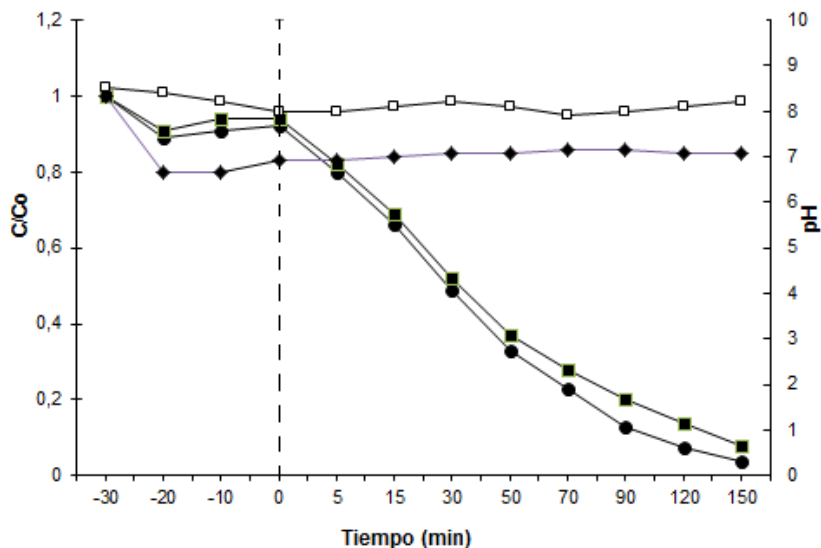
La solución de antibiótico fue expuesta a irradiación artificial solarium para determinar su cinética, y se trabajó a un solo pH, debido a la limitante del pegamento utilizado para unir las celdas de vidrio. Es por esto que el pH de las soluciones no puede ser variado, ya que el sistema siempre llega a un equilibrio siendo el pH de trabajo en un rango de 7,0 y 8,0 (Rodríguez y Morin., 1999).



**Figura N° 11. Variación del pH (□) y de la concentración  $C/C_0$  (●) en el tiempo de exposición a la luz solar.**

Tal como lo muestra el gráfico N°12, se observa que el pH de la solución se mantenido en el rango de entre 7,0 – 8,0.

## V.6.- Efecto Incidencia de Luz Solar, Solarium y Oscuridad.



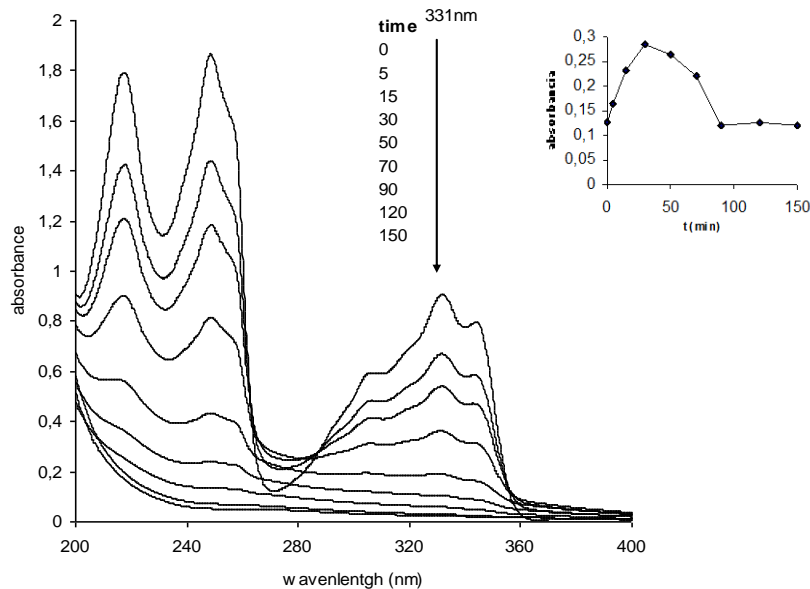
**Figura N° 12. Comparación de fuentes luminosas. Luz solar (●), absorción (◆), solarium (■), pH (□)**

Se puede observar en la figura N°13, la luz solar (potencia de irradiación de 478 W/m<sup>2</sup>) produce un decaimiento mayor al compararla con la cinética de la solución irradiada con luz artificial solarium comercial (potencia de 500 W/m<sup>2</sup>).

Aunque las potencias de irradiación son distintas y por magnitud la potencia del solarium es un poco mayor, se esperaría que al exponer la solución con el polutante se oxide en mayor porcentaje que con la otra fuente lumínica, pero la longitud de onda de las lámparas oscilan entre 300-400 nm.

En la figura N°14 se observa el espectro de absorción de la flumequina (a pH 7,5 -8,0). A tiempos de irradiación superiores a 50 min., se modifica, y el peak observado a los 331nm disminuye hasta desaparecer. Además, aparece un peak a los 270 nm, las muestras iniciales no absorben a esa longitud de onda,

no así las muestras con tiempo de exposición intermedio. Esto indicaría la formación de algún intermediario que a los 150 minutos desaparece, los grupos que absorben en esa longitud de onda son compuestos aromáticos, cetonas y ácidos carboxílicos (Silverstein et al., 1987).



**Figura N° 13. Espectro de adsorción de la flumequina, inserto se encuentra la cinética del intermediario que absorbe a los 270 nm.**

Las moléculas intermedias en la reacción de oxidación de flumequina se pueden determinar por análisis de espectrometría de masa, este análisis permitiría determinar cuáles son los compuestos que se estarían formando como intermediarios. Una hipótesis sería la hidroxilación del anillo aromático, por ataque del radical hidroxilo, reportado por Mora (2006).

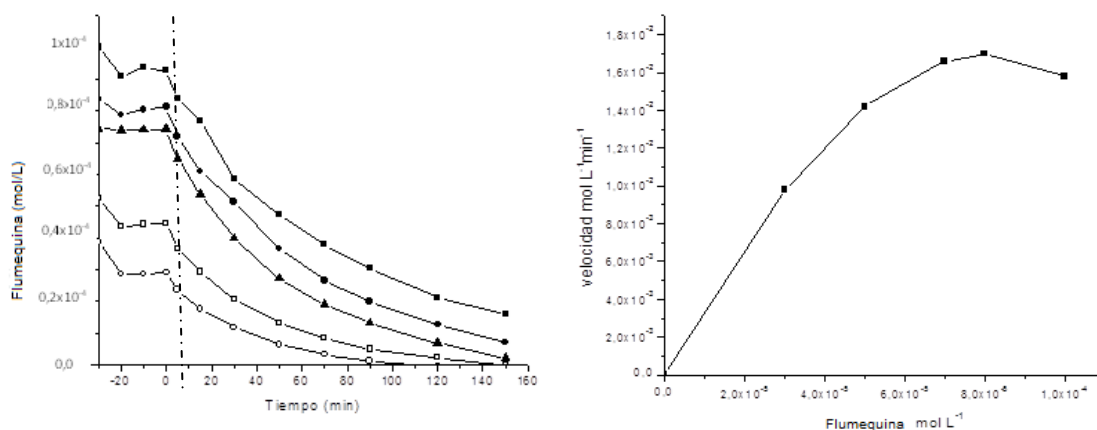
Se ha reportado que la solución de flumequina, cuando es expuesta a lámparas de 254 nm, presenta una reacción de oxidación (Mora, 2006), y que el decaimiento de la concentración de flumequina es mayor.

El efecto observado al exponer la muestra a irradiación solar  $\geq 380$  nm, se podría deber a que existen dos tipos de irradiación solar, la difusa y la directa, y que en consecuencia serían éstas las que promoverían la incidencia de fotones en el sistema bajo estudio.

Al pasar la energía solar a través de la capa de ozono, una parte de ella es disipada en calor y la otra parte en energía radiante. Teniendo esto en cuenta, si se pudiera colorear el catalizador con sustancias que absorban más energía, la degradación del antibiótico ocurriría en menos tiempo.

### V.7.- Efecto de la Concentración Inicial del Antibiótico.

En las figura N°15 se observan las cinéticas de degradación de flumequina a diferentes concentraciones a mayor concentración de flumequina menor es la degradación y a concentraciones menores de antibiótico se obtuvo mayor decaimiento.



**Figura N° 14. Efecto de la concentración de flumequina en la cinetica de degradación en presencia de TiO<sub>2</sub> inmovilizado en celdas de vidrio sinterizado, pH inicial ~7,5- 8,0, fuente de irradiación Solarium. Concentraciones iniciales (■) 0,8x10<sup>-4</sup> M, (●) 0,7x10<sup>-4</sup> M, (▲) 0,5x10<sup>-4</sup> M, (□) 0,3x10<sup>-4</sup> M y (○) 1,0 x10<sup>-4</sup> M.**

Otros autores han determinado que a altas concentraciones de polutantes, como azocolorantes, la cinética que se observa es de orden cero (Solís et al., 2002; Shankar et al., 2005).

#### **V.8.- Determinación de Parámetros Cinéticos: Constante de Velocidad.**

Los parámetros cinéticos permiten determinar cómo es la velocidad de degradación de la Flumequina en el tiempo. Los resultados se ajustan a la ecuación de pseudo primer orden, a saber:

Ecuación:

$$\text{Log}(C/C_0) = \text{Log}(A/A_0) = kt$$

Donde:

C, C<sub>0</sub>, A, A<sub>0</sub> son las concentraciones y/o absorbancia final e inicial

k = constante de velocidad

t: tiempo (min.)

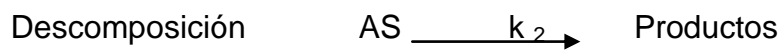
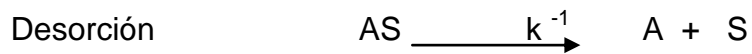
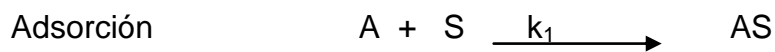
Los datos se normalizan y se grafican obteniéndose las velocidades iniciales de cada cinética, éstas son graficadas versus la concentración, permitiendo obtener la concentración óptima de trabajo, que para este sistema fue de  $(0,8 \times 10^{-4} \text{ M})$ .

Figura N°15. ( Ver anexos)

### V.9.- Constante de Adsorción de Langmuir Hinshelwood.

Este parámetro es el que permite determinar la importancia del tiempo de sombra es decir la adsorción del antibiótico en las partículas del catalizador soportado en las celdas.

La adsorción es importante siendo la unión física entre la Flumequina y el  $\text{TiO}_2$  una fisisorción, lo cual se explica en las siguientes ecuaciones:



Donde A es el catalizador y S es el sustrato.

Este modelo cinético toma las consideraciones de la descomposición simple de una molécula en una superficie y la reacción entre la molécula del reaccionante y el sitio activo del catalizador libre en la superficie de éste (Castellan,1998).

De este modo la molécula se puede desorber sin ninguna modificación, o puede descomponerse en productos oxidados y/o reducidos.

La mayoría de los estudios de fotocatalisis analizan el ajuste de los datos al modelo cinético de Langmuir Hinshelwood, (Solis (2002), Mora (2006), Palominos y colaboradores, (2007)).

Mediante la ecuación:

$$\frac{Dc}{dt} = -k * \theta ; \quad \theta = \frac{KC}{(1 + KC)}$$

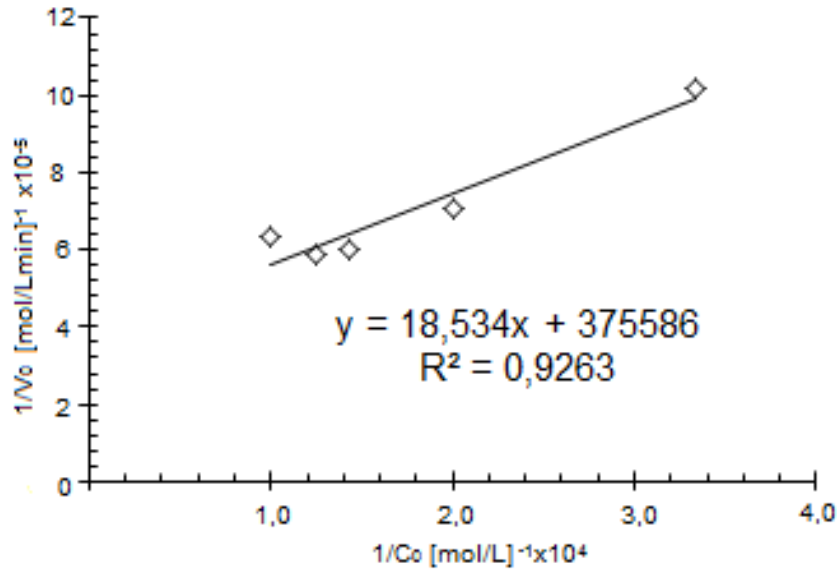
Donde  $k$  es la constante de velocidad de la reacción,  $\theta$  proporción de superficie del catalizador en la que se adsorbe el contaminante.  $K$  constante de adsorción,  $t$  es el tiempo en minutos y  $C$  es la concentración del contaminante.

Integrando la ecuación anterior se tiene que  $dC/dt$  equivale a la velocidad de reacción del proceso fotocatalítico transformándose la ecuación:

$$\frac{-1}{r_0} \equiv \frac{1}{k K_{L-H} C_0} + \frac{1}{k}$$

El signo negativo de la velocidad indicaría el decrecimiento de la concentración en el tiempo.

Para obtener los valores de la constante de velocidad y la constante de absorción  $K_{L-H}$  se grafica el inverso de la velocidad inicial versus el inverso de la concentración, siendo el intercepto la constante de velocidad  $k$ , y el intercepto dividido por la pendiente el valor de la  $K_{L-H}$ . La línea recta obtenida en el gráfico N°16 de la degradación de Flumequina presenta un  $r^2$  de 0,9263, lo cual indica que los datos se ajustan al modelo de Langmuir Hinshelwood.



**Figura N° 15. Determinación de las constantes cinéticas del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para la degradación fotocatalítica solar de flumequina.**

Los valores de la constante de velocidad para este sistema fotocatalítico son  $k = 2,66 \times 10^{-6} \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,  $K_{L-H} = 2,03 \times 10^4 \text{ mol}^{-1}$ . La constante de velocidad es pequeña comparada con la constante de adsorción, lo cual indicaría que la degradación ocurre principalmente en la superficie del catalizador.

Los valores obtenidos de  $K_{L-H}$  y  $k$  se pueden comparar con los obtenidos por Mora (2006), quien utilizó el sistema CVS (cilindros de vidrio sinterizado), degradando Flumequina obteniendo los siguientes resultados ( $k = 3,6 \times 10^{-6} \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,  $K_{L-H} = 2,1 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}$ ).

Por otra parte, Palominos y colaboradores (2007) trabajando en sistema  $\text{TiO}_2$  en suspensión, degradando flumequina, obtuvo a su vez los siguientes resultados ( $k = 1,97 \times 10^{-5} \text{ mol/L min}$ ,  $K_{L-H} = 1,35 \times 10^4 \text{ mol}^{-1}$ ).

En estos tres casos el sustrato a tratar es el mismo, pero cambian los sistemas  $\text{TiO}_2$  inmovilizado en cilindros de vidrio, en suspensión y en celdas de vidrio sinterizado.

Al comparar los valores de las constantes, evidenciamos que el sistema estudiado en este trabajo presenta menor velocidad de reacción pero mayor constante de adsorción, ratificando la importancia de la adsorción del antibiótico en la superficie del catalizador.

#### **V.10.- Efecto de los Agentes Aceptores y Donadores de Electrones: Efecto de $\text{O}_2$ Y $\text{N}_2$ .**

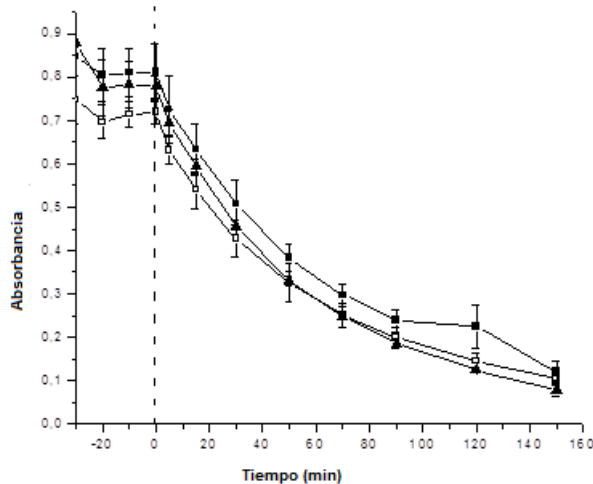
En muchos procesos se estudia la presencia de agentes que pueden modificar la velocidad de degradación de los compuestos a tratar, en este caso se utilizaron  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ , con el propósito de verificar si había efectos en la velocidad de reacción.

En la figura N°17 se observa que no se producen efectos positivos ni negativos en la degradación del antibiótico flumequina, siendo innecesario el añadir estos compuestos a la solución, estos fueron incorporados haciendo burbujear el gas respectivo en la solución.

Al burbujear el  $\text{N}_2$  en la botella ámbar que contiene la solución de Flumequina (sistema cerrado), la que luego es recirculada en el sistema indicado en la figura N°6, el efecto esperado que es la eliminación del  $\text{O}_2$  del sistema, comoceptor de electrones, no es factible por ser un sistema abierto.

Al burbujear  $\text{O}_2$  en el sistema antes mencionado (sistema cerrado), se realiza la recirculación del líquido irradiándose el antibiótico por medio de luz.

Sin embargo, como el sistema con el cual se está trabajando es abierto, el  $O_2$  consumido en las reacciones de producción de radicales libres es proporcionado por el medio ambiente.



**Figura N° 16. Efecto de Agentes Aceptores y donadores de electrones (■)  $O_2$  Flumequina  $0,8 \times 10^{-4}$  M, (○)  $N_2$ , Flumequina  $0,8 \times 10^{-4}$  M y (▲) Flumequina  $0,8 \times 10^{-4}$  M.**

En conclusión sólo la aireación natural, al recircular la solución en estudio por el sistema, entregaría la cantidad de  $O_2$  necesario para la oxidación del polutante. Por tanto se establece que el hecho de agregar estos gases  $N_2$  y  $O_2$  significa una elevación de los costos de tratamientos, sin efectos en la oxidación de la flumequina.

### V.11.- Efecto del Agente Oxidante $H_2O_2$ .

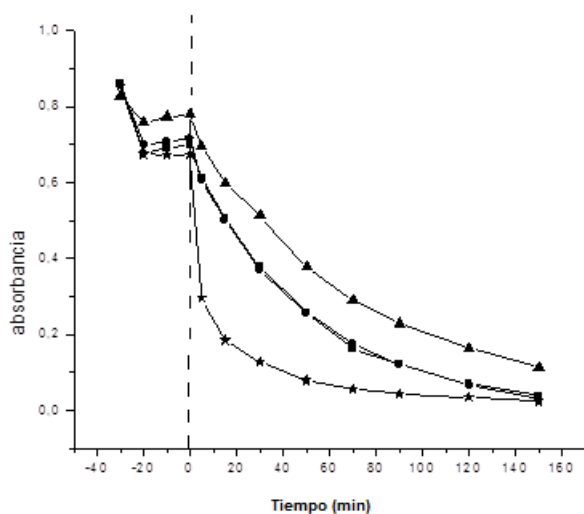
Con la finalidad de aumentar la oxidación de flumequina se adiciona a la solución  $H_2O_2$  a diferentes concentraciones  $0,8 \times 10^{-4}$ ;  $0,4 \times 10^{-4}$  y  $10.15$  M.

Las reacciones que pueden ocurrir en presencia de  $H_2O_2$  son las siguientes:



En la figura N°18, se muestra que para la dosis  $0,8 \times 10^{-4}$  M y  $0,4 \times 10^{-4}$  M de  $H_2O_2$  se produce un leve aumento en la mineralización de flumequina. La concentración de flumequina decrece, llegando a valores menores que cuando se esta en ausencia de este agente oxidante.

Por su parte, al añadir 10,15 M de  $H_2O_2$  a la solución de antibiótico se observa que el decaimiento es más notorio, siguiendo una cinética de pseudo primer orden. La velocidad de degradación inicial es mayor pero al transcurrir el tiempo de irradiación la cinética pasa a ser de pseudo primer orden, llegando a los mismos valores de concentración obtenidos a bajas concentraciones de  $H_2O_2$ .



**Figura N° 17. Efectos en la mineralización de Flumequina en presencia del  $H_2O_2$**   
 (▲) Flumequina  $0,8 \times 10^{-4}$  M, (■) Flumequina  $0,8 \times 10^{-4}$  M,  $H_2O_2$   $0,8 \times 10^{-4}$  M, (●) Flumequina  $0,8 \times 10^{-4}$  M,  $H_2O_2$   $0,4 \times 10^{-4}$  M, (\*) Flumequina  $0,8 \times 10^{-4}$  M,  $H_2O_2$  10,15 M.

En función de lo anterior se constata un efecto positivo al adicionar  $H_2O_2$  a la solución a tratar por medio de fotocátalisis heterogénea solar. No se observaron efectos negativos por lo cual se propone realizar más ensayos con concentraciones superiores de  $H_2O_2$ , manteniendo las mismas condiciones de tiempo de irradiación y concentración del antibiótico.

#### **V.12.- Eficiencia del Sistema.**

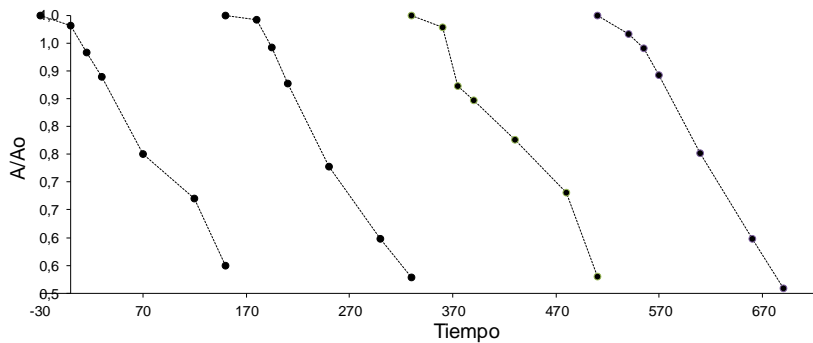
Los sistemas en que se utiliza el catalizador impregnado pueden ocasionar ciertos fenómenos en los sitios activos del catalizador, generando pérdida en la eficiencia en la degradación del antibiótico, lo cual motivó que se realizaran ensayos sucesivos.

La finalidad del ensayo es comprobar que todo el analito, flumequina, que es adsorbido en los sitios activos del catalizador, es oxidado y degradado. Además se analizó la existencia de un envenenamiento del catalizador, generando una disminución en la eficiencia del sistema aplicado a este estudio.

Las cinéticas deben ser similares en este ensayo continuo. Si no es así, el sistema tendría pérdida de carga o sufriría envenenamiento siendo necesario el lavado del sistema entre cada reacción.

Se puede observar en la figura N°19 que las cinéticas son similares, las variaciones pueden deberse al pH del sistema. También pudimos inferir que el sistema no sufre envenenamiento, y todo el antibiótico adsorbido en la superficie del catalizador es degradado, por lo cual los productos de degradación no afectan a las reacciones sucesivas.

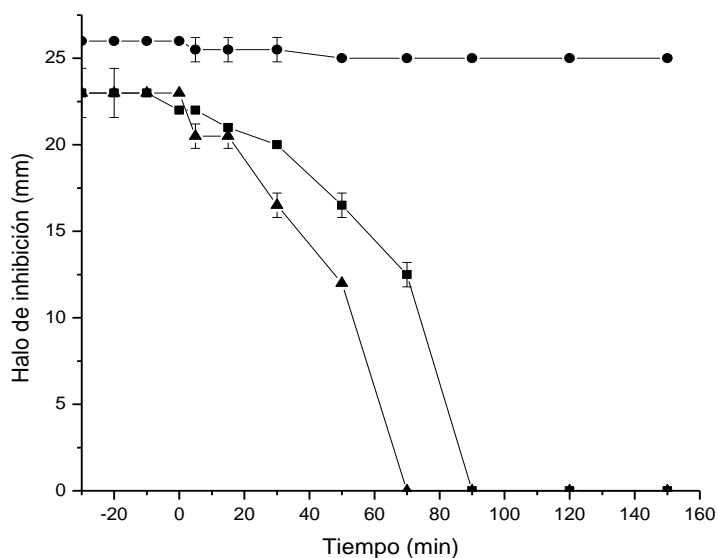
Esta constatación tiene una gran relevancia ya que en un sistema real es poco factible estar lavando el sistema entre reacciones.



**Figura N° 19. Ensayo continuo de la degradación de Flumequina  $0,8 \times 10^{-4}$  M, tiempo de tratamiento 11,6 horas de irradiación por medio de solarium,  $500 \text{ W/m}^2$ .**

### **V.13.- Actividad Antibacteriana.**

Las muestras irradiadas por medio de luz UV son analizadas a través de titulación antibacteriana. En la figura N°19 se observa que a la hora de irradiación la solución pierde su actividad antibacteriana X% y X% con luz solar y solárium correspondiente, consecuentemente que el tratamiento fotocatalítico sea discontinuo y pase la solución de flumequina a otro tratamiento biológico para su degradación final.

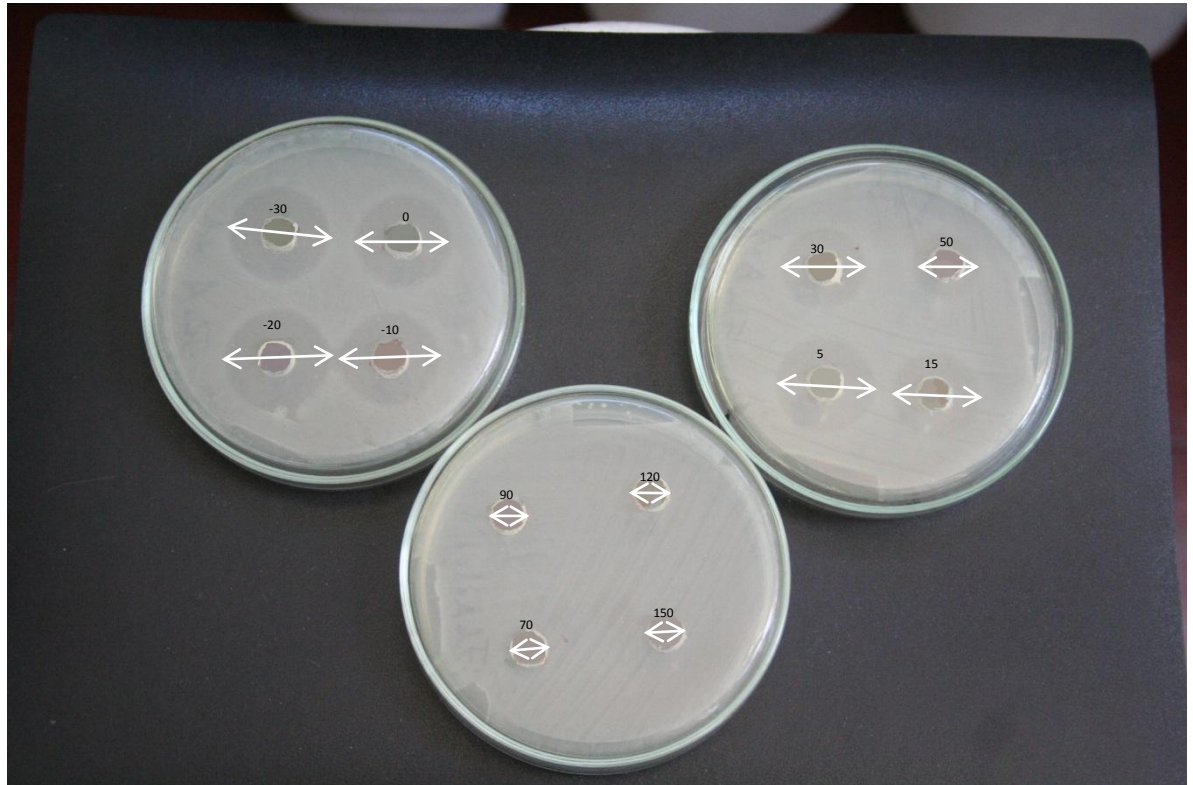


**Figura N° 20. Halos de inhibición (▲) iluminación solar, (■) solárium y (●) oscuridad (adsorción).**

Esto concuerda con los resultados obtenidos por Mora (2006) y por Palominos y colaboradores (2007), quienes plantean que dependiendo del tipo de luz al que es expuesta la muestra o analito en estudio, la actividad antibacteriana decae a cero en tiempos de exposiciones menores a los obtenidos por este sistema fotocatalítico.

En la figura anterior se observa el decaimiento de la actividad antibacteriana a cero, a los 70 minutos de exposición a iluminación solar y 90 minutos de iluminación artificial solárium lo cual era el objetivo de esta tesis. Sin embargo, como se mencionó en la introducción, estos compuestos generan mutación a muy bajas concentraciones, del orden de los ppb, razón por la que se propone la realización de ensayos de mutación y de carcinogenicidad con el fin de verificar la eficiencia del proceso fotocatalítico.

La Figura N°21 se observa como disminuye el halo de inhibición de la muestra flumequina irradiada por medio de luz solar, observando a los 70 minutos de irradiación el halo de inhibición es cero, los productos de degradación o intermediarios no poseen la actividad antibacteriana.



**Figura N°21. Disminución de los halos de inhibición, en placas Petri, con tiempos de irradiación de -30, -20,-10, 0, 5, 15, 30, 50, 70, 90, 120, 150, muestras irradiadas por medio de luz solar.**

La figura N°21 ratifica para ambas fuentes de iluminación que el sistema de degradación fotocatalítica con  $\text{TiO}_2$  impregnado en fritas de vidrio sinterizado es eficiente en la oxidación, la flumequina y sus productos de oxidación no poseen efecto bactericida, no se observa inhibición de crecimiento celular de la bacteria cepa E Coli.6317 pasado los 70 y 90 minutos de exposición a luz solar y artificial de la solución de flumequina  $0,8 \times 10^{-4}$  M.

#### V.14.-Demanda Química de Oxígeno (D.Q.O.).

La norma chilena determina ciertos parámetros fisicoquímicos para la eliminación de los residuos en los cuerpos de agua, uno de ellos es el DQO.

La cuantificación del proceso se realiza por colorimetría, el resultado se expresa en mg. de  $\text{O}_2/\text{L}$ , entregando como información una estimación de la cantidad de materias que son oxidables químicamente en la solución que contiene el analito.

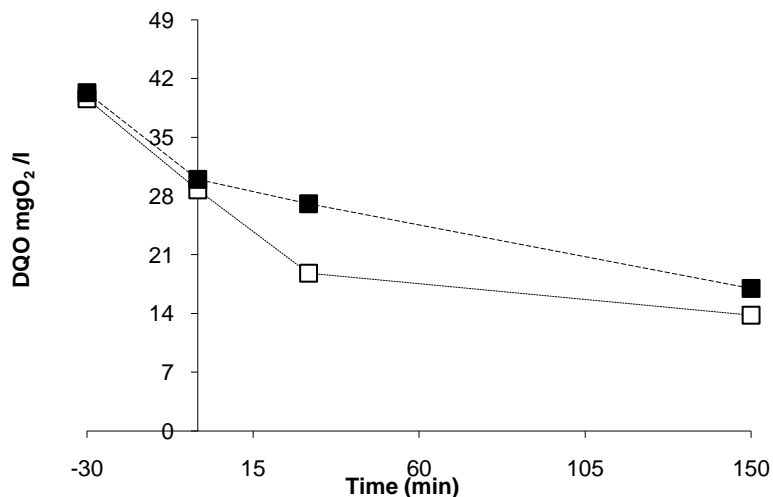


Figura N° 22. Demanda Química de Oxígeno, muestras irradiadas con luz solar (□), muestras irradiadas con solarium (■).

En la figura N°22 Se observa que las muestras de flumequina que tienen una concentración inicial de  $0,8 \times 10^{-4}$  M, presenta valores de DQO similares siendo estos 39,6 y 40,3 sol y solarium respectivamente. El DQO teórico calculado es de 37,76 mg O<sub>2</sub>/L. Se observa que la DQO decae con el tiempo, hasta llegar a 13,8 mg O<sub>2</sub>/L para la solución que fue expuesta a irradiación solar, y a 17 mg O<sub>2</sub>/L para la solución expuesta a irradiación artificial solárium, es decir con irradiación solar se logra un 35,1% y con irradiación artificial (solárium) 42,2% de remoción siendo mayor la oxidación con iluminación artificial.

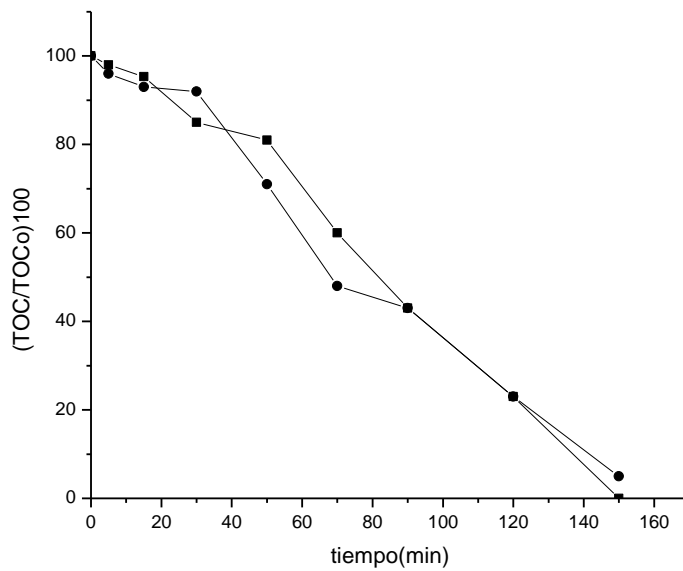
El otro parámetro que exige la norma para ver si el efluente es biodegradable es la DBO<sub>5</sub>, el que mide el oxígeno disuelto que requieren los microorganismos acuáticos naturales para oxidar la materia orgánica. Existen diversas variantes de la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno, la más frecuente es la DBO<sub>5</sub> que se realiza a los 5 días de incubación. En este caso particular no se realizó esta determinación, ya que la naturaleza de la solución hace que no sean confiables los resultados. No obstante, se podría realizar en las muestras con tiempos de irradiación mayores. Para nuestro caso, al no medir este parámetro no es posible calcular el factor de biodegradabilidad.

### **V.15.- Análisis de Flumequina por Carbono Orgánico Total (TOC).**

Los análisis anteriores permiten observar la oxidación del antibiótico flumequina.

La fotocatalisis heterogénea solar tiene como finalidad la oxidación de los compuestos orgánicos, hasta la transformación de la molécula compleja a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y ácidos minerales. Es por lo anterior que se midió el carbono orgánico total de las soluciones irradiadas en distintas temporalidades. Se constata que a los 70 minutos de irradiación el carbono orgánico total en la solución disminuye en un 50 %, y a los 150 minutos de reacción se obtiene una mineralización de 90%.

Se realizó el análisis de T.O.C para el experimento sin y con la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $4 \times 10^{-4}$  M. En la figura N°23 se observa el efecto de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la disminución del TOC en el tiempo, obteniéndose una remoción del 90% en ausencia de aquel oxidante y de un 100% en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a los 150 min.



**Figura Nº 23. Disminución del TOC en las soluciones irradiadas por medio de solarium de Flumequina en presencia de TiO<sub>2</sub> inmovilizado en celdas de vidrio sinterizado. (■) Flumequina 0,8x10<sup>-4</sup> M, (●) Flumequina 0,8x10<sup>-4</sup> M y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4x10<sup>-4</sup> M.**

La adición de sustancias oxidantes como el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, encarece el proceso, razón por lo cual se estima innecesaria su adicción, ya que por sí sola la fotocatalisis heterogénea solar, es eficiente en la disminución de la concentración del antibiótico llegando el TOC a un 90% comprobándose así la oxidación del compuesto.

Si comparamos lo anterior con el 100% obtenido al agregar una concentración 4x10<sup>-4</sup>M. de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre la concentración del analito a oxidar, advertimos que para obtener un aumento de sólo un 10% en la oxidación de la flumequina, es un gasto de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es considerado innecesario, ya que eleva los costos de tratamiento y agrega una posible contaminación en el medio ambiente.

En este sentido sería preferible utilizar el tratamiento fotocatalítico heterogéneo Solar, que se oxida hasta lograr un 90% de conversión del carbono inicial de flumequina.

#### **V.16 Análisis de Costo Energético.**

Los procesos fotocatalíticos son muy efectivos en la mineralización de distintos polutantes, pero algunos sistemas poseen altos costos de armado y funcionamiento haciendo poco factible económicamente el sistema. Por lo anterior es necesario buscar alguna relación que permita determinar el costo energético para ver la factibilidad del proceso implementado.

El consumo eléctrico de un sistema se puede calcular por medio de la energía eléctrica por orden de magnitud por metro cúbico (EE/O). Esto se define como la energía necesaria para degradar el contaminante y se mide en Kilowatt hora, aunque posee ciertas restricciones, ya que la concentración del polutante a tratar debe ser baja, y debe seguir una cinética de pseudo primer orden.

El cálculo de energía se define por medio de la siguiente ecuación:

$$EE/O = \frac{P * t * 1000}{V * 60 * \text{Log} (C_i/C_f)}$$

Donde:

P: potencia de la lámpara (KW)

t : tiempo de tratamiento (h)

V: volumen de la solución a tratar (m<sup>3</sup>)

C<sub>i</sub>; C<sub>f</sub>: concentración inicial y final de la solución respectivamente

Al graficar el logaritmo del porcentaje de remanente del polutante versus la dosis de UV (Kwh/m<sup>3</sup>) se obtiene la EE/O.

La relación EE/O es inversamente proporcional al consumo eléctrico, es decir que mientras menor sea el valor la eficiencia del sistema en la degradación del polutante, será mayor.

Los valores obtenidos de EE/O para la degradación de flumequina en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4x10<sup>-4</sup> M es de 3,55kWh/m<sup>3</sup>; en tanto, para el sistema fotocatalítico solar el valor es de 3,64 kWh/m<sup>3</sup>. Ambos valores son bajos concluyendo que la eficiencia del sistema es mayor y el consumo eléctrico es menor.

## VI.- CONCLUSIONES.

1. Es posible utilizar la fotocatalisis heterogénea solar con  $\text{TiO}_2$  inmovilizado en fritas de vidrio PYREX sinterizadas, para el sistema en estudio se lográndose la oxidación de flumequina en un 90%.
2. La cinética de reacción para este antibiótico es de pseudo- primer orden.
3. Los datos se ajustan a la isoterma de Langmuir Hinshelwood, es decir, la degradación de flumequina ocurre en la superficie del catalizador, siendo fundamental el tiempo de sombra (adsorción), el que para este sistema tiene una duración de 30 minutos.
4. La adición de compuestos aceptores, y donadores de electrones no mejoran la eficiencia del sistema ya que éste se encuentra abierto, y el oxígeno requerido para inhibir la recombinación par electrón–hueco se adquiere del ambiente.
5. El sistema fue utilizado en forma continua durante 11,6 horas, indicando que el sistema no pierde la eficiencia en la oxidación de flumequina. En ensayos continuos, no es necesario lavar la superficie entre reacciones consecutivas, ya que todo el antibiótico que se adsorbe en su superficie, se desorbe posteriormente y se transforma en productos de oxidación, que no afectan la reacción siguiente.
6. La solución de flumequina tratada pierden actividad antibacteriana, frente a células vegetativas de *E. Coli*. 6317, permitiendo acoplar un sistema biológico para la total mineralizaron de flumequina,

7. No hay efecto observable en bajas concentraciones del peróxido de hidrógeno, en cambio se observa que a altas concentraciones de peróxido de hidrógeno, la oxidación del antibiótico es más rápida lográndose concentraciones cercanas a cero, no obstante esto encarece el proceso. Esto puede deberse al poder oxidante del peróxido, y al hecho que ocurre sinergismo en presencia de Titanio (Degussa P25), obteniéndose mineralizaron del polutante en un 10% mayor a las obtenidas en ausencia de él. Tal porcentaje, sin embargo, no resulta muy significativo debido al encarecimiento de utilizar el  $H_2O_2$  en altas concentraciones. Por lo anterior se establece que el sistema fotoquímico es por sí solo efectivo.
  
8. La utilización del  $TiO_2$  Degussa P25, inmovilizado en las fritas de vidrio Pyrex sinterizado, resulta ser un método efectivo desde el punto de vista de recuperación del catalizador, eliminándose el problema de separación de éste con la muestra al finalizar la reacción.

9. Al utilizar como fuente de iluminación el sol se tiene una mineralización del polutante en menor tiempo, lo cual es observado tanto en los ensayos microbiológicos como en las cinéticas. Esto ocurre porque, si bien con los otros métodos de iluminación se obtienen fuentes de fotones, la energía del sol proporciona tanto las fuentes de fotones como calor, haciendo posible utilizar el sistema en ambientes donde la radiación solar es alta.

Por lo anterior se concluye que la solución de flumequina tratada por iluminación solar es mas efectiva que la irradiación artificial y no se requiere ninguna adición de agentes oxidantes.

10. A mayor tiempo de exposición solar, menor es la concentración remanente del antibiótico Flumequina.

11. El costo energético del sistema obtenido para el proceso fotocatalítico es de  $3,64 \text{ kWh/m}^3$ , y el costo energético para el proceso fotocatalítico- $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $4 \times 10^{-4} \text{ M H}_2\text{O}_2$ ) obtenido fue de  $3,55 \text{ kWh/m}^3$ . Los valores obtenidos son bajos, concluyendo que a bajo EE/O, la eficiencia del sistema es mayor.

## ANEXOS.

- **Curvas de Calibración**

La curva de calibración se realiza en un rango de concentraciones desde  $0,3 \times 10^{-4}$  M hasta  $1,0 \times 10^{-4}$  M. Se realiza la cuantificación por dos métodos instrumentales: espectroscopia UV-vis y HPLC con detector UV-Vis.

Los datos cuantificados se grafican, ajustándose a una línea recta por regresión lineal (anexo figuras A y B) los  $r^2$ : son 0,999 y 0,998 respectivamente.

Las ecuaciones obtenidas son:

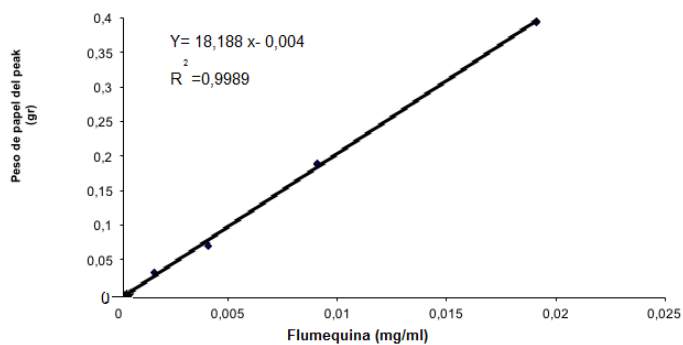
a)  $y = 10725,40X - 0,00389$

b)  $y = 18,188 X - 0,004$

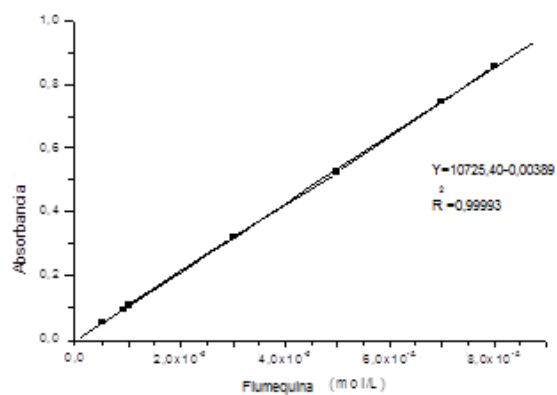
Se realiza la comparación de técnicas analíticas HPLC con UV-vis y espectroscopia UV-Vis. Los datos obtenidos del decaimiento de la concentración de flumequina a exposición de luz solar, se miden por medio de estas técnicas.

La cuantificación por medio de HPLC con detector UV- vis se realiza a 315 nm y por espectroscopia UV- Vis a 331nm.

- **curva de calibración de Flumequina en HPLC.**

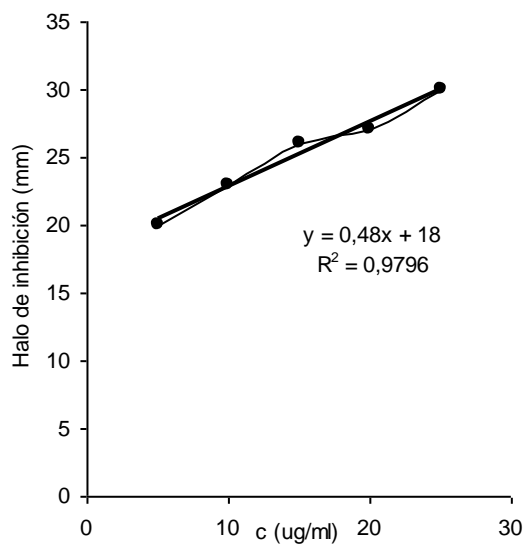


- **curva de calibración Flumequina espectrofotometría UV-VIS.**  
**( $\lambda = 331\text{nm}$ )**



Nota: tiempo de retención 20min

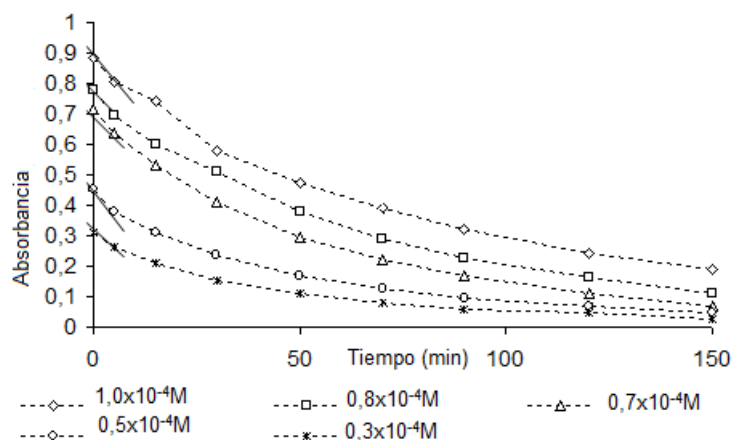
- Curva de calibración para la FLU con la cepa *E. coli* ATCC.



- **Determinación de Parámetros Cinéticos**

- a) Determinación de las velocidades iniciales

Método utilizado trazado de tangentes a la curva de degradación de flumequina.

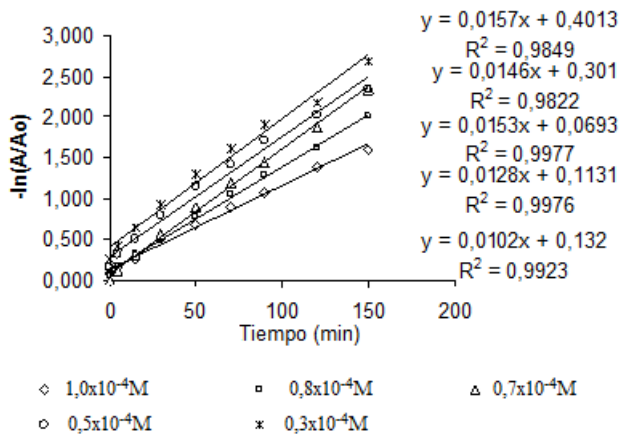


$r_{o1} = 1,58 \times 10^{-2}$  mol /L min.  $C_o$  flumequina  $1,0 \times 10^{-4}$ M;  $r_{o2} = 1,7 \times 10^{-2}$  mol /L min.  $C_o$  flumequina  $0,8 \times 10^{-4}$ M;  $r_{o3} = 1,66 \times 10^{-2}$  mol /L min.  $C_o$  flumequina  $0,7 \times 10^{-4}$ M;  $r_{o4} = 1,42 \times 10^{-2}$  mol /L min.  $C_o$  flumequina  $0,5 \times 10^{-4}$ M;  $r_{o5} = 9,8 \times 10^{-3}$  mol /L min.  $C_o$  flumequina  $0,3 \times 10^{-4}$ M.

A partir de los datos de este gráfico se determina las constantes de velocidad, es posible calcular la constante de adsorción  $K_{L-H}$ .

b) Determinación de las constantes de velocidad k (mol /L min.)

La gráfica tiene un comportamiento lineal indicando que el orden de la reacción es de pseudo primer orden. El orden de la reacción indicaría la dependencia entre de la velocidad de reacción con la concentración de flumequina.



Las constantes cinéticas k correspondería a la pendiente de la curva:

$C_0$   $1,0 \times 10^{-4}$ M;  $k = 1,57 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ , coeficiente de determinación  $r^2 = 0.9849$ .

$C_0$   $0,8 \times 10^{-4}$ M;  $k = 1.46 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ , coeficiente de determinación  $r^2 = 0.9822$ .

$C_0$   $0,7 \times 10^{-4}$ M;  $k = 1.53 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ , coeficiente de determinación  $r^2 = 0.9977$ .

$C_0$   $0,5 \times 10^{-4}$ M;  $k = 1.28 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ , coeficiente de determinación  $r^2 = 0.9976$ .

$C_0$   $0,3 \times 10^{-4}$ M;  $k = 1.02 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ , coeficiente de determinación  $r^2 = 0.9923$ .

- Calculo del % de Error DQO

a) DQO teórico de la flumequina

Formula química de la flumequina  $C_{14}H_{12}FNO_3$  PM:261,25 g/mol. C=12,01 g/mol  
 H= 1,01g/mol; F= 19g/mol ; N =14,02g/mol; O =16g/mol

DQO Teórico: 37,76 mg de  $O_2/L$

Calculo % de Error

$$\% \text{ Error} = \frac{\text{Valor Experimental}-\text{valor teórico}}{\text{Valor teórico}} \times 100$$

$$\begin{aligned} \% \text{ error DQO sol} &= \frac{39,6-37,76}{37,76} \times 100 \\ &= 4,9\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ error DQO solarium} &= \frac{40,3 -37,76}{37,76} \times 100 \\ &= 6,7 \% \end{aligned}$$

## REFERENCIAS.

- Abramović B., Comor M., Despotovi V., Jankovi I., Radoi M., Saponjic Z., Savic T., Sojic D.(2013). The role of surface defect sites of titania nanoparticles in the photocatalysis: Aging and modification. *Applied Catalysis B: Environmental*. **138-139**:122-127
- Acar J.F, Moulin G, Page SW. Pastoreit P-P. (2012). Antimicrobial Resitance in Animal and Public Health. Introduction and classification of antimicrobial agents. *Review Scientific Technical Off int Epiz*. **31(1)**, 15-21.
- Aguera A, Blanco J, Cuevas S. M, Ibañez P. F, Oller I, Malato S., Rodríguez L. P. (2012). Optimization of Mild Solar TiO<sub>2</sub> Photocatalysis as a Tertiary Treatment for Municipal Wastewater Treatment Plant Effluents. *Applied Catalysis B: Environmental*. **128**, 119-125.
- Alder, A.C., Giger, W., Golet, E.M., Siegrist, H. y Xifra, I. (2003). Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil. *Environment Science Technology*. **37(15)**: 3243-3249.
- Alfano O.M., Bahnemann D., Cassano A.E., Dillert R., Goslich R., (2000). Photocatalysis in water environments using artificial and solar light, *Catalysis Today*, **58**, 299-230
- Alós J. (2003). Quinolonas. *Enfermedades Infecciosas Microbiología Clínica*. **21(5)**,261-268.
- Amine-Khodja A., Boulkamh A., Richard C. (2005). Phototransformation of metobromuron in the presence of TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B. Environmental* **59**, 147-154.
- Anandan S., Arabindoo B., Murugesan V., Shankar M., Ventakatachala N. (2005). Fine route fo an efficien removal of 2,4- dochlorophenoxyaceic acid (2,4-D) by Zeolite- supporte TiO<sub>2</sub>. *Chemosphere*. **63-6**,1014-1021.
- Arancibia- Bulnes C., Bandala E., Estrada C., Orozco S., Solar C. (2004). Photoreactors Comparation Base on Oxalic acid Photocatalytic Degradation. *Solar Energy*. **77**, 503-512.

- Araña J., Rodríguez J., González O., Herrera J., Fernández C., Pérez J. (2006). The effect of acetic acid on the photocatalytic degradation of catechol and resorcinol. *Applied Catalysis A: General*. **299**, 274-284.
- Baeza J., Fernández J., Freer J., Kiwi J., Lizama C., Mansilla H.D. (2004). Orange II photocatalysis on immobilised TiO<sub>2</sub> Effect of the pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental* **48** 205–211
- Bahnemann D., Di Valentin C., Etacheri V., Pillai S. C., Schneider J. (2015). Review: Visible- Light activation of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Advances in Theory and Experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. **25**, 1-29.
- Bahnemann D., Mohamed H., (2012). The role of electron transfer in photocatalysis: Fact and fictions. *Applied Catalysis B: Environmental*. **128**:91-104
- Bahnemann D. (2004). Photocatalytic Water Treatment: Solar energy Applications. *Solar Energy*. **77**, 445-459.
- Bahnemann D., Choi W., Hoffmann M. R., y Martin S. T. (1995) Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*. **95** (1), 69-96.
- Bahnemann D., Friedmann D., Mendiv C. (2010) TiO<sub>2</sub> for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*. **99**:398-406.
- Bahnemann D., Qamar M., Muneer M. (2006). Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions. *Journal of Environmental Management* **80**, 99–106.
- Baquero F., Martínez J.L., Cantón R. (2008). Antibiotics and Antibiotics resistance in water Environments. *Environmental Biotechnology*. **19** (3), 260-265.
- Blanco J., Malato S., Richter C., Vidal A. (2002). Review. Photocatalysis with Solar Energy at a Pilot- Plant Scale: an Overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, **37**, 1-15.

- Blanco J.G., Malato S.R. (1996). Tecnología de Fotocatálisis Solar. *Cuadernos Monográficos 31. Instituto de Estudios Almerienses de la Diputación de Almería CIEMAT, Almería. España.*
- Boule P., Subba Rao K. V., Subrahmanyam M., Srinivas B. (2002). Heterogeneous Photocatalysis. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* **77**, 568-575.
- Boyden B.H., Feitz A.J., Waite T.D. (2000). Evaluation of Two Solar Pilot Scale Fixed-Bed Photocatalytic Reactors. *Water Research*, **34(16)**, 3927-3932.
- Bravo S., Dolz H., Silva M. T., Lagos C., Millanao A., Urbina M. (2005). Diagnostico del Uso de Fármacos Y otros Productos Químicos en la Acuicultura. Universidad Austral de Chile. **Proyecto N°2003-28.**
- Caussyn M., Demeestere K., Devlieghere F., Dewulf J., Heynderickx P., Van Doorslaer X., Van Langenhove H., Vermeulen A. (2013). Heterogeneous Photocatalysis of Moxifloxacin: Identification of degradation Products and Determination of Residual antibacterial Activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, **138-139**, 333-341.
- CYTED VIII-G (2001). Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. *Monografías colectivas de la red CYTED VIII.*
- Cromack K., Micic O., Thurnawer M., Trifunac A., Zhang Y. (1993). Trapped Hole on TiO<sub>2</sub> Colloids Studied by electron Paramagnetic Resonance. *Journal Physica Chemistry*, **97**, 7277-7283.
- De la Cruz N., Dantas R.F., Giménez J., Esplugas S. (2013). Photolysis and TiO<sub>2</sub> Photocatalysis of the Pharmaceutical Propranolol: Solar and Artificial Light. *Applied Catalysis B: Environmental*, **130-131**, 249-256.
- Dionysiou D., Fagan R., McCormack D., Pillai S., (2016). A review of solar and visible light active TiO<sub>2</sub> photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. *Materials Science in Semiconductor Processing.* **42**, 2-14.
- Fao/OIE/WHO, (2003, 2004). Expert Workshop on Non- Human Antimicrobial Usage and Antimicrobial resistance: Scientific assessment / Management Options. *Expert Meeting on Critically Important Antimicrobials. Geneva, Switzerland.* **1-5.**

- Furube A., Hara K., Katoh R., Murai M., Tachiya M., Tamaki Y. (2006) Direct Observation of Reactive Trapped Holes in TiO<sub>2</sub> Undergoing Photocatalytic Oxidation of Adsorbed Alcohols: Evaluation of the Reaction Rates and Yields. *Journal of the American Chemical Society*, **128** (2), 416-417.
- Garcés L., Mejía E., Santamaría J. (2004). La Fotocatálisis como Alternativa para el Tratamiento de aguas Residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, **1**, 83-95
- Herrmann J. (2005), Characterization of photocatalytic materials used for water treatment. *Topics in Catalysis*, **34** (1-4), 49-65.
- Kim S., Aga, D. (2007). Potential Ecological and Human Health Impacts of antibiotics and antibiotic-resistant bacteria from wastewater treatment plants. *Journal Toxicology Environment Health*, **10**, 559-573.
- Kostich, M.S. y Lazorchak, J. (2008). Risks to aquatic organisms posed by human pharmaceutical use. *Science Total Environment*. **389**: 329-339.
- Kümmerer K. (2004). Resistance in the environment. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, **54**, 311–320.
- Kümmerer K. (2008). Pharmaceuticals in the Environment. Sources, fate, effects and Risks. 3<sup>rd</sup> Edn. Springer- Verlag, Heidelberg, Berlin.
- Kassinos. D., Klavarioti. M., Mantzanivinos D. (2009) Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*. **35**; 402-417.
- Mella S., Acuña G., Muñoz M., Pérez C., Labarca J., González G., Bello H., Domínguez M., Zemelman R. (2000). Quinolonas: Aspectos Generales sobre su Estructura y Clasificación. *Revista Chilena Insectología*, **17**, **81**, 53-66.
- Mills. A., Ollis. D., Wang. J. (2006). Dependence of the Kinetics of liquid-phase photocatalyzed reactions on oxygen concentration and light intensity. *Journal of Catalysis* **10**:1016
- Mo J., Xu Q., Yang R., Zhang Y. (2009). Effect of TiO<sub>2</sub>/adsorbent hybrid photocatalysts for toluene decomposition in gas phase. *Journal of Hazardous Materials* **168**: 276–281

- Mora A. (2006). Degradación Fotocatalizada de Flumequina en Reactor con TiO<sub>2</sub> Inmovilizado. *Tesis de Grado Químico Marino. Universidad Católica de la Santísima Concepción.*
- Mora<sup>a</sup>, A., Pincheira<sup>a</sup> C., Mondaca<sup>b</sup> M.A., Marcato<sup>c</sup> P.D., Durán<sup>c</sup> N., Mansilla<sup>a</sup> H.D. (2007). New photocatalytic reactor with TiO<sub>2</sub> coated on sintered glass cylinders. *Applied Catalysis B: Environmental*. **76**: 57-63
- Pack Y. H., Hwang S.Y., Hong M.K., Kwon K.H (2012). Use of Antimicrobial Agents in Aquaculture. *Review Scientific Technical Off int Epiz*, **31 (1)**, 189-197.
- Pacheco J., Tyner E. (1990) Enhancement of processes for solar photocatalytic detoxification of water. *Solar Engineering*, 163-169.
- Pacheco K., Turchi C.S., Watt A.S. (1993).Solar Detoxification of Water: Outdoor Testing of Prototype Photoreactors, *ASME/ASES Joint Solar Energy Conference, Allan Kirkpatrick y William Worek (eds.)*, 43-49.
- Palominos R. (2007). Degradación Oxidativa de flumequina y tetraciclina mediante fotocátalisis Solar. *Tesis de grado de Bioquímico. Universidad de Concepción.*
- Plantard G., Janin T., Goetz V., Brosillon S. (2012). Review. Solar Photocatalysis Treatment of Phytosanitary Refuses: Efficiency of Industrial Photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **115-116**, 38-44.
- Pouliquen H., Delépée R., Thorin C., Haury J., Larhantec- Verdier M., Morvan M., Le Brist H. (2009). Comparison Of Water, Sediment, and Plants for The Monitoring of Antibiotics: a Case Study on River Dedicated to Fish Farming. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **28(3)**, 496-502.
- Robert, D; Piscopo, A; Weber J. (2004). Selective Solar Photodegradation of Organopollutant Mixtures in Water. *Solar Energy* **77**. 553-558
- Solis C. (2002). Fotocátalisis Heterogénea del Colorante Textil RO-16. Efecto de sustancias Aceptores y Donantes de Electrones. *Tesis de grado Químico Marino, Universidad Católica de la Santísima Concepción. Concepción.*

- Spasiano D., Marotta R., Malato S., Fernández P., Di Somma I. (2015). Review. Solar Photocatalysis: Materials, Reactors, Some Commercial, and Pre-Industrialized Applications. A Comprehensive Approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, **170-171**, 90-123.
- Khetan\* S.K., Collins\* T.J. (2007) Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry. *Chemistry. Review.* **107**, 2319-2364.
- Teuber M. (2001). Veterinary Use and Antibiotic Resistance. *Current Opinion in Microbiology*, **4**, 493-499.
- Yeber, M.C., Freer, J., Baeza, J., Mansilla, H.D., (1998). TiO<sub>2</sub> and ZnO thin film formation on glass. In: Proceedings of the Second International Conference on Advanced Wastewater Treatment Recycling and Reuse, Milano, Italy. 907-910.

#### REFERENCIAS LIBROS.

- Castellan G. W. (1998). Físicoquímica. 2da Edición. *Editorial Addison Wesley Longman*, **Pág 918-919**.
- González V.J., González M. J., González M. M<sup>o</sup>., Gutiérrez O. J., Gutiérrez O. M. (1999). Cinética Química Aplicada. *Editorial Síntesis*. **Pág. 178-238**
- Rodríguez Mellado J.M., Marin Galvin R. (1999). Físicoquímica de Aguas. *Ediciones Díaz de Santos S.A. Madrid España*. **Pág. 381-407**.
- Silverstein R.M, Clayon Bassler G, Morrill T.C. (1987) Identificación Espectrometría de Compuestos Orgánicos. 3era Edición.
- The AOT Handbook Calgon Carbon Oxidation Technologies. (1996). *Calgon Carbon Vol 1. N° 1*.

## REFERENCIAS ON LINE.

- Ley Base del Medio Ambiente 19.300 Diario Oficial de la Republica de Chile, Santiago, Chile 03 de nov 2010. Disponible en: <http://www.leychile.cl/Navegar?idNorma=30667> Consultado el 20 de junio 2016.
- Programa Sanitario Para uso de Antimicrobianos en la Salmonicultura y otros Peces de Cultivo. Resolución Exenta N° 8228, Valparaíso 8 de Sept. 2015. Disponible en: [https://www.sernapesca.cl/index.php?option=com\\_remository&Itemid=246&unc=fileinfo&id=14517](https://www.sernapesca.cl/index.php?option=com_remository&Itemid=246&unc=fileinfo&id=14517) Consultado el 20 de junio 2016..
- World Organisation for Animal Health. Disponible en: <http://www.oie.int/es/> Consultado el 19 de abril del 2016.