

Universidad Católica de Santa María
Escuela de Postgrado
Doctorado en Ciencias Ambientales



Degradación de ceftriaxona en medio acuoso
por el proceso fotocatalítico UV/TiO₂

Tesis presentada por la Maestro:

Delgado Alvarado, Liliana Ysabel

ORCID: 0000-0002-3212-3609

Para optar el grado académico de Doctor en Ciencias Ambientales

Asesor (a):

Ph D. Villanueva Salas, José Antonio

ORCID: 0000-0001-6050-0101

Arequipa - Perú

2025

UCSM-ERP

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA
ESCUELA DE POSTGRADO
DICTAMEN APROBACIÓN DE BORRADOR DE TESIS

Arequipa, 18 de Diciembre del 2024

Dictamen: 013941-C-EPG-2024

Visto el borrador del expediente 013941, presentado por:

2014005482 - DELGADO ALVARADO LILIANA YSABEL

Titulado:

**DEGRADACIÓN DE CEFTRIAXONA EN MEDIO ACUOSO POR EL PROCESO FOTOCATALÍTICO
UV/TIO₂**

Nuestro dictamen es:

APROBADO

**29229000 - CHOCANO ROSAS DE VIZCARRA TERESA JESUS
DICTAMINADOR**



**29285302 - GUTIERREZ ARANIBAR ROXANA JACQUELINE CANDELARIA
DICTAMINADOR**



**29278441 - PACHECO OVIEDO ABRAHAM ARTURO
DICTAMINADOR**



**16423061 - FERNANDEZ FERNANDEZ FERNANDO ALBERTO
DICTAMINADOR**



Degradación de ceftriaxona en medio acuoso por el proceso fotocatalítico UV/TiO₂

INFORME DE ORIGINALIDAD

10%

INDICE DE SIMILITUD

10%

FUENTES DE INTERNET

5%

PUBLICACIONES

6%

TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

1	repositorio.ugto.mx Fuente de Internet	2%
2	www.epa.gov Fuente de Internet	1%
3	repositorio.uncp.edu.pe Fuente de Internet	1%
4	Submitted to Universitat Politècnica de València Trabajo del estudiante	1%
5	dspace.esPOCH.edu.ec Fuente de Internet	1%
6	www.ptolomeo.unam.mx:8080 Fuente de Internet	1%
7	Submitted to Universidad Autónoma de Ciudad Juárez Trabajo del estudiante	1%
8	link.springer.com Fuente de Internet	1%

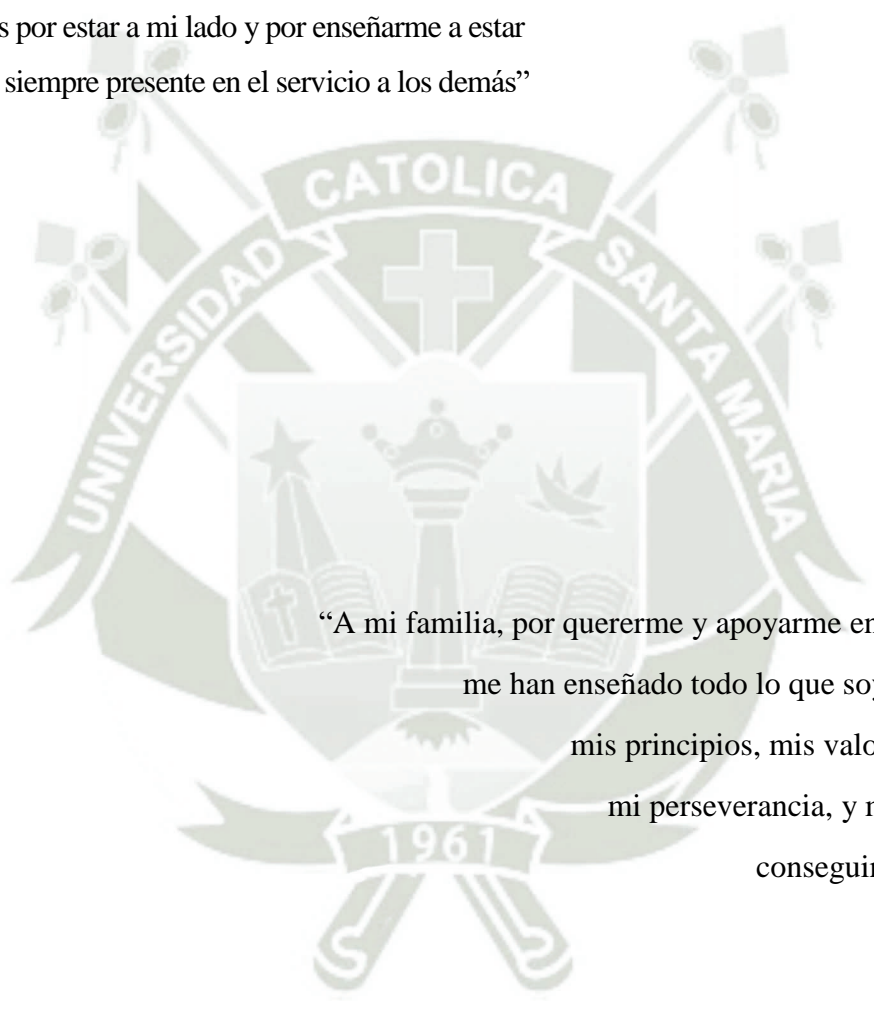


**29440909 - MOLINA RODRIGUEZ FREDY NICOLAS
DICTAMINADOR**



DEDICATORIA

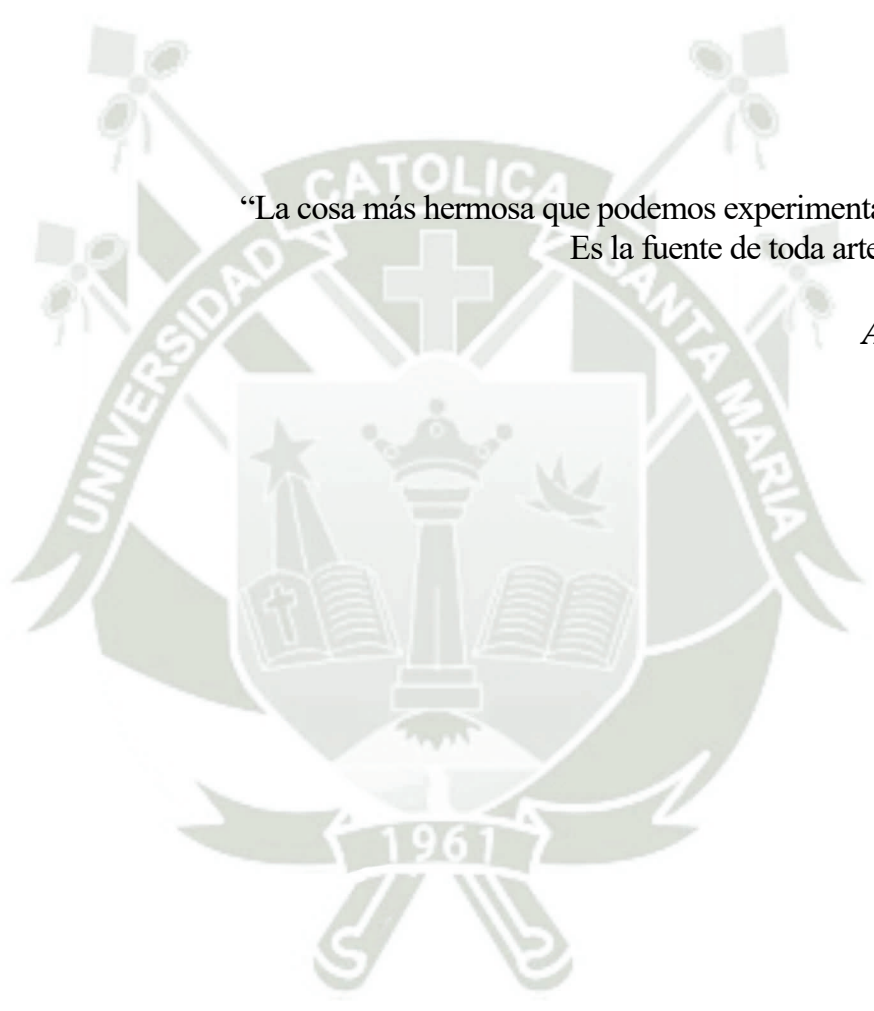
“A Dios por estar a mi lado y por enseñarme a estar
siempre presente en el servicio a los demás”



“A mi familia, por quererme y apoyarme en todo momento,
me han enseñado todo lo que soy como persona,
mis principios, mis valores, mi empeño,
mi perseverancia, y mi fortaleza para
conseguir mis objetivos.”

AGRADECIMIENTO

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento
a los docentes del Doctorado de Ciencias Ambientales
de la Universidad Católica de Santa María,
por las enseñanzas impartidas,
y a las personas que han hecho posible la realización del
presente trabajo de investigación, en especial al
Dr. José Antonio Villanueva Salas,
Director de la Escuela de Postgrado de la UCSM,
por su permanente asesoría y apoyo,
y al Mg. Mayron Candia Puma
Docente de la Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y
Biotecnológicas de la UCSM,
por su apoyo incondicional.



“La cosa más hermosa que podemos experimentar es el misterio.
Es la fuente de toda arte y toda ciencia”

Albert Einstein

RESUMEN

El presente estudio fue desarrollado para evaluar la degradación de la ceftriaxona en medio acuoso por el proceso fotocatalítico UV/TiO₂. Se evaluó un método espectrofotométrico para determinar la ceftriaxona en solución acuosa. El rendimiento del proceso fotocatalítico de degradación de ceftriaxona por TiO₂, se examinó en función de los parámetros operativos que incluyen la concentración del catalizador, pH del medio, capacidad de degradación, nivel de iluminación, velocidad de agitación de y tiempo de irradiación. Además, se evaluó la cinética de la reacción y el nivel de mineralización a través de la medición del carbono orgánico total.

El método espectrofotométrico se trabajó a una λ_{\max} de 275 nm, obteniéndose una rango dinámico lineal y precisión adecuados, los LOD y LOQ fueron 0.05 y 0.17 mg L⁻¹, respectivamente. Las condiciones óptimas de degradación de ceftriaxona mediante la fotocatalisis UV/TiO₂ fueron concentración del catalizador de 50 mg L⁻¹, pH alcalino, capacidad de degradación de 431.35 mg g⁻¹, nivel de iluminación de 600 lx, velocidad de agitación de 200 rpm y tiempo de irradiación de 120 minutos. Se determinó una correlación de los datos obtenidos en el proceso con el modelo Langmuir-Hinshelwood con un R² de 0.9934, el k_r fue de 0.399 mg L⁻¹ min⁻¹ y el K fue de 0.021 L mg⁻¹. Los valores de carbono orgánico total se redujeron a los 120 minutos volviéndose constantes lo que demuestra la mineralización de la ceftriaxona y se podría indicar que posiblemente no se forman productos nocivos al completar el proceso de fotodegradación con TiO₂.

Por lo tanto, este trabajo demuestra que el proceso fotocatalítico con TiO₂ es efectivo para la degradación de ceftriaxona en medio acuoso, por lo que sería una alternativa prometedora y efectiva para la descontaminación de agua contaminadas por tóxicos orgánicos como la ceftriaxona.

Palabras clave: Ceftriaxona, fotocatalisis, degradación, TiO₂.

ABSTRACT

The present study was developed to evaluate the degradation of ceftriaxone in aqueous medium by the UV/TiO₂ photocatalytic process. A spectrophotometric method was evaluated to determine ceftriaxone in aqueous solution. The performance of the photocatalytic process for the degradation of ceftriaxone by TiO₂ was examined as a function of operational parameters that include the concentration of the catalyst, pH of the medium, degradation capacity, illumination level, stirring speed and irradiation time. In addition, the kinetics of the reaction and the level of mineralization were evaluated through the measurement of total organic carbon.

The spectrophotometric method was worked at a λ_{max} of 275 nm, obtaining an adequate linear dynamic range and precision, the LOD and LOQ were 0.05 and 0.17 mg L⁻¹, respectively. The optimal conditions for degradation of ceftriaxone by UV/TiO₂ photocatalysis were catalyst concentration of 50 mg L⁻¹, alkaline pH, degradation capacity of 431.35 mg g⁻¹, illumination level of 600 lx, stirring speed of 200 rpm. and irradiation time of 120 minutes. A correlation of the data obtained in the process with the Langmuir-Hinshelwood model was determined with an R² of 0.9934, the k_r was 0.399 mg L⁻¹ min⁻¹ and the K was 0.021 L mg⁻¹. The total organic carbon values were reduced after 120 minutes, becoming constant, which shows the mineralization of ceftriaxone and it could be indicated that no harmful products are possibly formed when completing the photodegradation process with TiO₂.

Therefore, this work shows that the photocatalytic process with TiO₂ is effective for the degradation of ceftriaxone in aqueous medium, so it would be a promising and effective alternative for the decontamination of water contaminated by organic toxins such as ceftriaxone.

Keywords: Ceftriaxone, photocatalysis, degradation, TiO₂.

ÍNDICE

DEDICATORIA

AGRADECIMIENTO

EPIGRAFE

RESUMEN

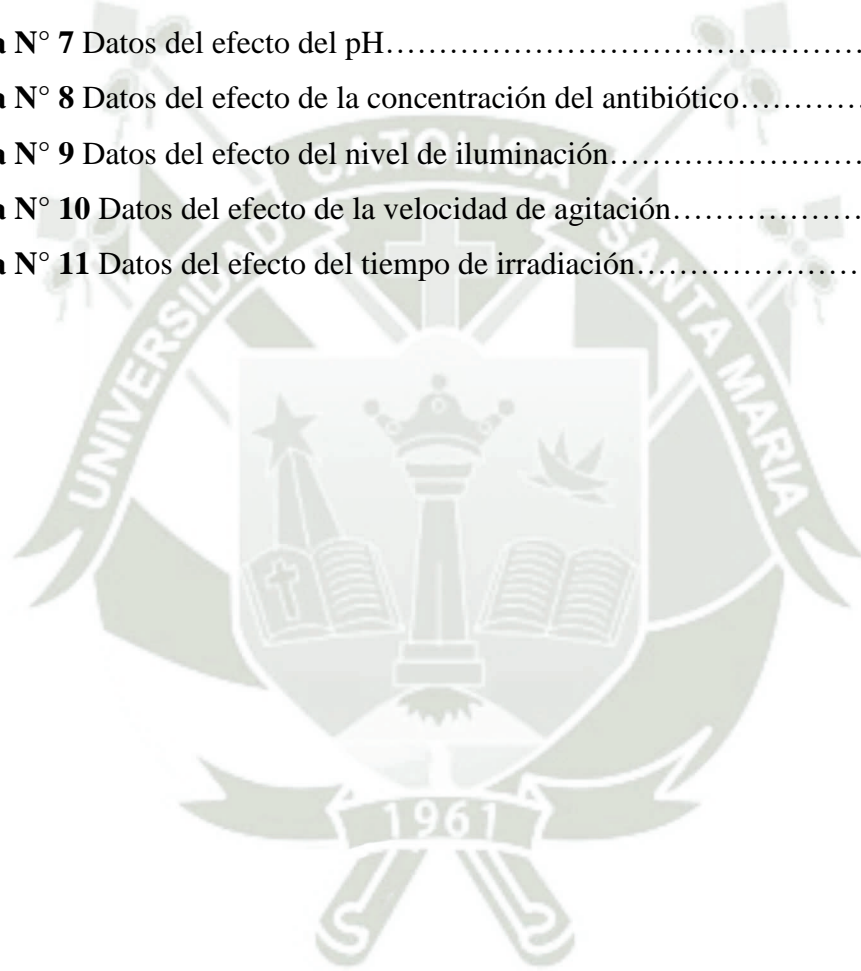
ABSTRACT

INTRODUCCIÓN.....	1
HIPÓTESIS	3
OBJETIVOS	4
CAPÍTULO I	5
MARCO TEÓRICO	5
1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA.....	5
1.1. Clasificación de la contaminación del agua	6
1.1.1. Según la fuente	6
1.1.2. Según el modo de ocurrencia	6
1.1.3. Según la naturaleza de la actividad	6
1.2. Contaminantes emergentes	8
1.2.1. Productos farmacéuticos.....	10
1.2.2. Pesticidas, biocidas y antibióticos	11
1.2.3. Productos de cuidado personal	11
1.2.4. Compuestos disruptores endocrinos	12
1.2.5. Retardantes de llama.....	12
1.2.6. Compuestos perfluorados	12
1.2.7. Edulcorantes artificiales	13
1.3. Contaminación de agua y salud	13
2. CEFTRIAXONA	14
3. MÉTODOS PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUA	15
3.1. Métodos fisicoquímicos.....	16
3.1.1. Cloración	16
3.1.2. Ultrafiltración	16
3.1.3. Inmovilización.....	17
3.1.4. Procesos de oxidación avanzado	17
CAPÍTULO II.....	31
METODOLOGÍA	31
1. MATERIALES	31
2. REACTIVOS.....	31
3. EQUIPOS	31
4. MÉTODOS	32
4.1. Determinación de ceftriaxona.....	32
4.1.1. Determinación de la λ_{\max}	32
4.1.2. Validación del método.....	33

4.2.	Degradación fotocatalítica UV/TiO ₂ de ceftriaxona	34
4.2.1.	Efecto de la concentración del catalizador	35
4.2.2.	Efecto del pH	35
4.2.3.	Efecto de la concentración del antibiótico.....	35
4.2.4.	Efecto del nivel de iluminación	36
4.2.5.	Efecto de la velocidad de agitación	37
4.2.6.	Efecto del tiempo de irradiación.....	37
4.2.7.	Cinética.....	37
4.2.8.	Mineralización	38
CAPÍTULO III	39
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
1.	DETERMINACIÓN DE CEFTRIAXONA	39
1.1.	Determinación de la λ_{max}	39
1.2.	Validación del método.....	40
1.2.1.	Linealidad	40
1.2.2.	Precisión	41
1.2.3.	Límite de detección y límite de cuantificación.....	43
2.	DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA UV/TiO ₂ DE CEFTRIAXONA.....	44
2.1.	Efecto de la concentración del catalizador	44
2.2.	Efecto del pH.....	45
2.3.	Efecto de la concentración del antibiótico.....	47
2.4.	Efecto del nivel de iluminación	49
2.5.	Efecto de la velocidad de agitación	50
2.6.	Efecto del tiempo de irradiación.....	51
2.7.	Cinética.....	52
2.8.	Mineralización	54
CONCLUSIONES	56
RECOMENDACIONES	57
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1 Propiedades fisicoquímicas de la ceftriaxona sódica.....	14
Tabla N° 2 Parámetros farmacocinéticos de la ceftriaxona sódica.....	15
Tabla N° 3 Mediciones repetidas de una concentración determinada.....	41
Tabla N° 4 Prueba t para valores teóricos y prácticos de las mediciones repetidas...	42
Tabla N° 5 Absorbancias de diferentes concentraciones de ceftriaxona.....	71
Tabla N° 6 Datos del efecto de la concentración inicial del catalizador.....	71
Tabla N° 7 Datos del efecto del pH.....	71
Tabla N° 8 Datos del efecto de la concentración del antibiótico.....	72
Tabla N° 9 Datos del efecto del nivel de iluminación.....	72
Tabla N° 10 Datos del efecto de la velocidad de agitación.....	72
Tabla N° 11 Datos del efecto del tiempo de irradiación.....	73



INDICE DE FIGURAS

Fig. 1 Estructura de la ceftriaxona.....	14
Fig. 2 Diferentes tipos de materiales.....	23
Fig. 3 Esquema de la formación de los portadores de carga fotogenerados (electrón y hueco) tras la absorción de los fotones.....	24
Fig. 4 Esquema de las estructuras cristalinas de los polimorfos de TiO ₂ , a) anatasa y b) rutilo.....	26
Fig. 5 Esquema de los dos fenómenos simultáneos inducidos por fotocatalisis con TiO ₂	27
Fig. 6 Disoluciones de 1, 5, 10, 15, 20 y 25 mg L ⁻¹ de ceftriaxona sódica.....	32
Fig. 7 Equipo para la degradación fotocatalítica UV/TiO ₂ de ceftriaxona.....	34
Fig. 8 Medición del nivel de iluminación por medio de un luxómetro.....	36
Fig. 9 Espectro de absorción de la ceftriaxona a diferentes concentraciones.....	39
Fig. 10 Curva de correlación entre absorbancia y concentración de ceftriaxona.....	40
Fig. 11 Curva de correlación entre desviaciones estándar de las respuestas y concentraciones de ceftriaxona.....	43
Fig. 12 Efecto de la concentración inicial del catalizador sobre la degradación de la ceftriaxona por el TiO ₂	45
Fig. 13 Efecto del pH sobre la degradación de la ceftriaxona por el TiO ₂	46
Fig. 14 Estructura de la ceftriaxona y valores de pKa.....	47
Fig. 15 Efecto de la concentración de ceftriaxona sobre su degradación por el TiO ₂	48
Fig. 16 Efecto del nivel de iluminación sobre la degradación de la ceftriaxona por el TiO ₂	49
Fig. 17 Efecto de la velocidad de agitación sobre la degradación de la ceftriaxona por el TiO ₂	51
Fig. 18 Cinética de la degradación de la ceftriaxona por el TiO ₂	52
Fig. 19 Gráfico de Langmuir-Hinshelwood de degradación fotocatalítica UV/TiO ₂ de Ceftriaxona.....	53
Fig. 20 Remoción de carbono orgánico total durante la fotocatalisis de ceftriaxona....	54
Fig. 21 Posibles productos intermedios y las posibles vías de degradación de la ceftriaxona sódica por el fotocatalizador TiO ₂ bajo irradiación UV.....	55

INTRODUCCIÓN

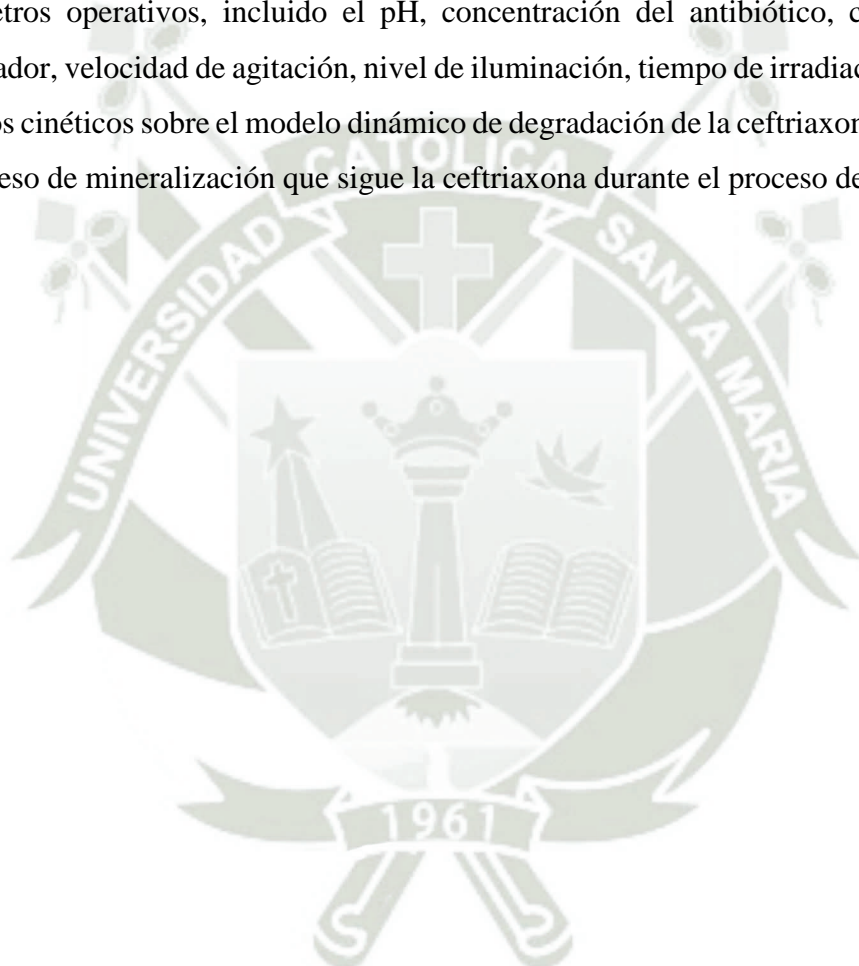
La contaminación ambiental y la escasez de energía afectan significativamente la supervivencia y la salud de los seres humanos¹. Se han observado compuestos farmacéuticos que incluyen antibióticos en el medio acuoso. Estos compuestos se han observado en aguas superficiales, aguas subterráneas, efluentes de aguas residuales e incluso en agua potable²⁻⁴. Los compuestos farmacéuticos pueden llegar al medio acuático a través de diversas fuentes, como la industria farmacéutica, los efluentes hospitalarios y la excreción de seres humanos y ganado⁵. Entre todos los compuestos farmacéuticos que provocan la contaminación del medio ambiente, los antibióticos ocupan un lugar importante por su alto índice de consumo tanto en medicina humana como veterinaria. Un problema que puede crearse por la presencia de antibióticos en baja concentración en el medio ambiente es el desarrollo de bacterias resistentes a los antibióticos⁶.

La ceftriaxona es uno de los antibióticos más utilizados, se ha empleado ampliamente en el tratamiento humano y animales debido a su capacidad antimicrobiana de amplio espectro, que da como resultado su liberación en las aguas residuales, lo que causa problemas ecológicos, ambientales y de salud; y alteración de las poblaciones microbianas autóctonas^{7,8}. Por otro lado, la eficiencia disminuida de los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales para la degradación de la ceftriaxona ha obligado a los investigadores a encontrar un enfoque nuevo y prometedor para tratar los antibióticos antes de descargarlos al medio ambiente⁹. Recientemente se han utilizado varios métodos como la adsorción, la biosorción, la oxidación química, la filtración por membranas y el tratamiento biológico para remover o eliminar a la ceftriaxona y otros compuestos peligrosos de los medios acuáticos^{10,11}. Dado que las tecnologías recientemente utilizadas con alta toxicidad, estabilidad y resistencia biológica de los antibióticos no representaban una eficiencia deseable, la química moderna tiene como objetivo reconocer procesos fotocatalizadores destacados y prometedores para mineralizar a la ceftriaxona o degradarlo a compuestos no tóxicos¹².

La fotocatalisis heterogénea, que es un tipo de proceso de oxidación avanzado, ha recibido mayor atención por la descomposición de productos farmacéuticos. Entre todos los

fotocatalizadores, generalmente se considera que el dióxido de titanio (TiO_2) posee el mayor rendimiento. Los contaminantes pueden oxidarse directamente por los agujeros de la banda de valencia o indirectamente por los radicales $\bullet\text{OH}$ y otras especies oxidativas reactivas (ROS)¹³.

El presente estudio tuvo como objetivo examinar la degradación de la ceftriaxona en medio acuoso por el proceso fotocatalítico UV/ TiO_2 , considerando la influencia de los parámetros operativos, incluido el pH, concentración del antibiótico, concentración del catalizador, velocidad de agitación, nivel de iluminación, tiempo de irradiación; se evaluarán estudios cinéticos sobre el modelo dinámico de degradación de la ceftriaxona y se investigara el proceso de mineralización que sigue la ceftriaxona durante el proceso de fotocátalisis con TiO_2 .





HIPÓTESIS

Dado que existe evidencia bibliográfica del uso de métodos fotocatalíticos para la degradación de fármacos, es probable que el proceso de fotocátalisis UV/TiO₂ pueda degradar la ceftriaxona en medio acuoso.

OBJETIVOS

1. Validar un método espectrofotométrico para la determinación de la ceftriaxona.
2. Determinar las condiciones óptimas de degradación de ceftriaxona mediante la fotocatalisis UV/TiO₂.
3. Determinar la cinética de degradación de la ceftriaxona mediante el proceso fotocatalítico UV/TiO₂.
4. Evaluar el nivel de mineralización de la ceftriaxona durante el proceso fotocatalítico UV/TiO₂.

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

1. Contaminación del agua

El agua es un compuesto fundamental para la supervivencia de la vida en la tierra. Sus propiedades fisicoquímicas únicas son una bisagra para el metabolismo bioquímico en cualquier forma de biota¹⁴. Por ello, el agua se considera la base de la vida y, sin duda, el requisito más importante para el desarrollo económico social. La mayor parte de la superficie de la tierra está cubierta de agua (70-72%), pero los recursos de agua dulce accesibles para las necesidades humanas directas son < 1%, esta es el agua que se encuentra en lagos, ríos, arroyos y acuíferos subterráneos¹⁵. Del total de agua disponible en la tierra, solo el 2,8% está disponible para el consumo humano. El otro 97,2% está en los océanos y presenta una elevada salinidad para usarla en la mayoría de los propósitos. La mayor parte del agua dulce de la Tierra está congelada en casquetes polares, icebergs y glaciares¹⁶.

Los recursos de agua dulce de la tierra disminuyen rápidamente. Esto se produce principalmente por la contaminación del agua, debido a la presencia de desechos industriales y comerciales, prácticas agrícolas y actividades antropogénicas. Algunos de los principales factores responsables de la contaminación del agua son el crecimiento de la población, la rápida industrialización y urbanización, el uso de la ciencia y la tecnología y las prácticas agrícolas modernas¹⁷. La variedad y el número de contaminantes aumenta anualmente a medida que se sintetizan nuevos compuestos. Todos los días, millones de toneladas de aguas residuales, desechos industriales y agrícolas se vierten al agua en nuestro planeta, mientras que la cantidad de aguas residuales producidas anualmente se estima en aproximadamente $1,5 \times 10^3 \text{ Km}^3$, seis veces más agua que la que existe en todos los ríos del mundo¹⁸. Contaminantes como herbicidas, pesticidas, fertilizantes y productos químicos peligrosos de la agricultura y la industria se descargan en nuestros recursos de agua dulce, lo que lleva a cambios perjudiciales¹⁹.

1.1. Clasificación de la contaminación del agua

1.1.1. Según la fuente

Dependiendo de la fuente, la contaminación se puede caracterizar en dos tipos, puntuales y difusos. La contaminación de fuentes puntuales es una única fuente localizada identificada que es relativamente fácil de identificar, cuantificar y controlar. Las fuentes puntuales de contaminación del agua incluyen la descarga de la planta municipal de tratamiento de aguas residuales y la planta industrial²⁰. Mientras que, las fuentes no puntuales se caracterizan por múltiples puntos de descarga. Este tipo de contaminación no se puede rastrear hasta un solo punto de descarga, es difícil de monitorear y controlar e incluye la contaminación de fuentes difusas, como el uso de la tierra por parte del hombre, los cambios de uso de la tierra y la escorrentía de áreas agrícolas que drenan en un cuerpo de agua²¹.

1.1.2. Según el modo de ocurrencia

Según su modo de ocurrencia, los contaminantes se clasifican en²²:

- Contaminantes Físicos: Temperatura (calor residual de las industrias), color (tintes y pigmentos) y materia suspendida y flotante (partículas de suelo, caucho y cuero, restos de madera, residuos sólidos municipales).
- Contaminantes Químicos: Inorgánicos (N, P, Cl, F, metales pesados, detergentes, plásticos) y orgánicos (pesticidas, hidrocarburos).
- Contaminantes Biológicos: Patogénicos (microorganismos) y organismos molestos (algas).

1.1.3. Según la naturaleza de la actividad

Prácticamente todas las actividades humanas producen algún tipo de perturbación ambiental que contaminan las aguas circundantes. Comer (desechos corporales), jardinería (pesticidas y escurrimiento de sedimentos) y muchas otras actividades crean subproductos que pueden ingresar al ciclo del agua²³. Asimismo, se

asignar la gran mayoría de las fuentes de contaminación del agua a tres amplias categorías de desechos.

1.1.3.1. Desechos industriales

Los desechos de la industria son la principal fuente de contaminación del agua. En muchos países en desarrollo, más del 70% de los desechos industriales se vierten sin tratar al agua, lo que contamina el suministro de agua que de otro modo sería utilizable. Las industrias manufactureras como la química, la refinación de petróleo, el acero, etc., contribuyen con muchos de los contaminantes más tóxicos, incluida una variedad de productos químicos orgánicos y metales pesados que son altamente reactivos y tóxicos. Otras industrias tienen un impacto potencial menor, pero aún se consideran altamente problemáticas en lo que respecta a la contaminación. Estas industrias incluyen las industrias de textiles, curtido de cuero, pinturas, plásticos, farmacéutica y papel²⁴. Los desechos químicos industriales solo pueden tratarse mediante el uso de plantas especiales de tratamiento de desechos, ya que no pueden ser tratados por plantas de tratamiento de aguas residuales. Los metales pesados que constituyen una parte importante de los desechos industriales son los contaminantes más extendidos y de gran preocupación ambiental, ya que no son degradables, tóxicos y persistentes con graves ramificaciones ecológicas en la ecología acuática²⁵.

1.1.3.2. Desechos agrícolas

Estos se generan por el cultivo de cultivos y la cría de animales. A nivel mundial, la agricultura es la principal fuente de contaminación por sedimentos que incluye el arado y otras actividades que eliminan la cubierta vegetal y perturban el suelo. La sedimentación debido a la escorrentía de áreas agrícolas afecta la calidad del agua²⁶. Disminuye la capacidad de los cuerpos de agua dulce y también disminuye la penetración de la luz en el agua debido a que se altera la flora submarina. Por lo tanto, los peces y otra fauna que se alimenta de esa flora también se ven afectados y toda la cadena alimentaria se ve afectada. Las partículas de sedimento también se adhieren a las branquias de los peces y causan la muerte de

los peces. Los contaminantes como pesticidas, nutrientes y productos químicos peligrosos se transportan y acumulan debido a la sedimentación²⁷.

La agricultura también es un importante contribuyente de productos químicos orgánicos, especialmente pesticidas. Los pesticidas se utilizan ampliamente en la agricultura moderna en la mayoría de los países del mundo y en una amplia gama de entornos. Pero el monitoreo ambiental indica cada vez más que hay trazas de pesticidas presentes en cuerpos de agua superficiales y subterráneos, lejos de los sitios de aplicación de pesticidas. A nivel mundial, anualmente se rocían 4,6 millones de toneladas de pesticidas químicos en el medio ambiente y se filtran a los cuerpos de agua. Los plaguicidas causan una contaminación generalizada de varios cuerpos de agua dulce como ríos, lagos y estuarios²⁸.

1.1.3.3. Desechos domésticos

Estos son los desechos que producen los hogares. La mayoría de los desechos domésticos provienen de aguas residuales o fugas de fosas sépticas que terminan en aguas naturales. Estos provienen no solo de los desechos humanos, sino también de los fertilizantes que se utilizan ampliamente en el césped y los jardines domésticos. Hoy en día, muchas personas arrojan su basura a arroyos, lagos, ríos y mares, lo que convierte a los cuerpos de agua en el destino final de latas, botellas, plásticos y otros productos domésticos. La mayoría de los productos de limpieza actuales son detergentes sintéticos y provienen de la industria petroquímica²⁹. La mayoría de los detergentes y polvos para lavar contienen fosfatos, que se utilizan para ablandar el agua, entre otras cosas. Estos y otros productos químicos contenidos en los detergentes en polvo afectan la salud de todas las formas de vida en el agua. El agua vertida por aguas residuales no tratadas o tratadas de forma inadecuada que va a ríos, lagos, pozos, etc. provoca enfermedades infecciosas graves como tifoidea, cólera, disentería y otras enfermedades de la piel³⁰.

1.2. Contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes son productos químicos sintéticos o naturales o cualquier microorganismo que no se monitorea comúnmente en el medio ambiente, pero

que tienen el potencial de ingresar al medio ambiente y causar efectos adversos conocidos o sospechados sobre la salud humana o ecológica. Consisten en productos farmacéuticos, pesticidas, productos químicos industriales, tensioactivos y productos para el cuidado personal que se encuentran constantemente en aguas subterráneas, aguas superficiales, aguas residuales municipales, agua potable y fuentes de alimentos. También incluyen compuestos que alteran el sistema endocrino, analgésicos, antibióticos, hormonas y una amplia gama de otros compuestos farmacéuticos, incluidos fármacos antiinflamatorios, antidiabéticos y antiepilépticos. La amenaza radica en el hecho de que la toxicología ambiental y humana de la mayoría de estos compuestos aún no se ha estudiado y en el hecho de que muchos de estos compuestos no se pueden analizar o no se pueden analizar en los sistemas de agua municipales³¹.

La gran cantidad de contaminantes emergentes plantea un desafío para las agencias reguladoras. ¿Cómo priorizar la investigación sobre contaminantes emergentes? ¿Cómo priorizar la definición de criterios o normas de calidad para todas estas nuevas sustancias de las que, en general, tenemos un conocimiento escaso sobre su comportamiento en el medio ambiente o sobre sus efectos tóxicos sobre la salud humana o el medio ambiente?³²

Es imperativo que antes de que los impactos perjudiciales del cambio climático obliguen a las comunidades a reutilizar el agua sin las salvaguardias adecuadas, se adopten buenas prácticas respaldadas por políticas científicamente sólidas para mitigar los posibles riesgos para la salud humana y el medio ambiente. La incapacidad de gestionar adecuadamente los contaminantes emergentes en el agua corre el riesgo de desperdiciar la oportunidad de utilizar de forma rentable uno de los últimos recursos hídricos disponibles y en gran parte no comprometidos para muchas áreas urbanas. Identificar las tendencias tecnológicas y las lagunas de conocimiento en relación con la remoción de contaminantes emergentes en el agua es una prioridad que debe abordarse para informar a la comunidad científica hacia la adopción de mejores prácticas para asegurar el uso de agua potable para la comunidad³³.

El número de grupos químicos que constituyen los contaminantes emergentes es grande y sigue creciendo a medida que se identifican nuevos productos químicos para formar parte de esta clasificación. Con los avances en la industria química, se espera que la variedad de compuestos que se liberan al medio ambiente y que son potencialmente

dañinos para los seres humanos y el ecosistema a largo plazo aumente significativamente a lo largo de los años³⁴. En los últimos años, los investigadores han mostrado un mayor interés en el seguimiento de los contaminantes emergentes, pero existe poco acuerdo sobre la lista de sustancias que deberían controlarse³⁵.

1.2.1. Productos farmacéuticos

Los productos farmacéuticos son un grupo importante de contaminantes emergentes y su presencia en el agua potable ha generado preocupaciones importantes con respecto al riesgo de efectos estrogénicos y otros efectos adversos en los seres humanos y la fauna. Se estima que aproximadamente 3000 sustancias diferentes se utilizan como ingredientes farmacéuticos, incluidos analgésicos, antibióticos, antidiabéticos, betabloqueantes, anticonceptivos, reguladores de lípidos, antidepresivos y medicamentos para la impotencia³⁶. Solo un pequeño subconjunto de estos contaminantes emergentes se ha investigado en estudios ambientales. El uso a gran escala de productos farmacéuticos también ha aumentado su presencia en aguas superficiales, aguas subterráneas, aguas residuales y escorrentías de aguas pluviales en áreas urbanas³⁷.

Los grupos terapéuticos más comúnmente detectados en el agua son: (i) antiinflamatorios y analgésicos (paracetamol, ácido acetilsalicílico, ibuprofeno y diclofenaco); (ii) antidepresivos (benzodiazepinas); (iii) Antiepilépticos (carbamazepina); (iv) fármacos hipolipemiantes (fibratos); (v) bloqueadores beta (atenolol, propanolol y metoprolol); (vi) medicamentos antiulcerosos y antihistamínicos (ranitidina y famotidina); (vii) antibióticos (tetraciclinas, macrólidos, b-lactámicos, penicilinas, cefalosporinas, quinolonas, sulfonamidas, fluoroquinolonas, cloranfenicol y derivados de imidazol); (viii) otras sustancias (cocaína, barbitúricos, metadona, anfetaminas, opiáceos, heroína y otros narcóticos)³⁸.

La contaminación producida por productos farmacéuticos en aguas superficiales y subterráneas ha sido reconocida por muchos países como un problema ambiental. La industria farmacéutica utiliza la designación ingredientes farmacéuticos activos para describir productos que son farmacológicamente activos, resistentes a la degradación, altamente persistentes en medio acuoso y potencialmente capaces de

producir eventos adversos en organismos acuáticos y tener un impacto negativo en la salud humana³⁹.

Después de su administración, los productos farmacéuticos pueden excretarse sin transformarse o pueden metabolizarse mediante reacciones bioquímicas en dos rutas: una primera ruta en la que tienen lugar reacciones de oxidación, reducción, hidrólisis y alquilación; y una segunda ruta en la que los conjugados de glucurónido o sulfato se forman y excretan por la orina o la bilis en forma de derivados más polares e hidrófilos, como metabolito o como una mezcla de múltiples metabolitos⁴⁰. Estos compuestos ingresan al medio ambiente de dos formas: por su inclusión en basureros normales, lo cual es evitable; y a través de las heces u orina después de su consumo por humanos y animales, lo que evidentemente es más difícil de prevenir³⁸.

1.2.2. Pesticidas, biocidas y antibióticos

La principal preocupación en relación con los antibióticos, biocidas y plaguicidas es el desarrollo de resistencia bacteriana después de su liberación al medio ambiente⁴¹ y el efecto perjudicial sobre la biodegradación de los materiales vegetales, que altera la cadena alimentaria primaria en los ecosistemas acuáticos⁴². El término "plaguicida" se refiere a los productos químicos utilizados con fines agrícolas, mientras que el término "biocida" se refiere a los productos químicos utilizados en entornos urbanos. Los biocidas se utilizan principalmente en membranas bituminosas de sellado de techos y fachadas externas o para el manejo de césped y control de malezas. Durante los eventos de lluvia, los biocidas y pesticidas se incorporan en las aguas superficiales y subterráneas a través de la escorrentía de aguas pluviales⁴³.

1.2.3. Productos de cuidado personal

Estos productos químicos se encuentran ampliamente en entornos urbanos e incluyen fragancias, protectores solares, repelentes de insectos y agentes antifúngicos. Dado que estos compuestos están diseñados para uso externo, no ocurren cambios metabólicos en su estructura química y se liberan fácilmente en ambientes acuáticos. Su presencia en la escorrentía urbana y las aguas subterráneas también ha aumentado significativamente en los últimos años⁴⁴.

1.2.4. Compuestos disruptores endocrinos

Desde la década de 1990, se ha acumulado evidencia de que ciertos químicos sintéticos y naturales en el medio ambiente pueden alterar el sistema hormonal (endocrino) de los organismos expuestos al imitar o bloquear la acción de las hormonas. La exposición puede provocar efectos adversos para la salud, denominados colectivamente "alteración endocrina", relacionados con todo tipo de procesos corporales controlados por hormonas, como el crecimiento, el desarrollo, la fertilidad y la reproducción⁴⁵.

1.2.5. Retardantes de llama

Los retardantes de llama son una clase de productos químicos que se usan ampliamente en plásticos, textiles y espumas para muebles, como computadoras, televisores, ropa y sofás para disminuir la inflamación en caso de incendio. Como tales, se supone que han contribuido considerablemente a la reducción de los riesgos de incendios. En el pasado, se usaban principalmente bifenil-polibromados y difenil-éteres-polibromados para este propósito. Estos compuestos son estructuralmente similares a contaminantes "convencionales" como los bifenilos policlorados, y lo mismo ocurre con su comportamiento en el medio ambiente. Los retardantes de llama bromados se detectan estructuralmente en los tejidos, la sangre y la leche materna de la vida silvestre y los seres humanos. Esto es preocupante, ya que los últimos años se han obtenido pruebas convincentes de que estos compuestos y sus productos de degradación tienen varias propiedades potencialmente tóxicas, como la capacidad de alterar los sistemas de hormonas tiroideas, androgénicas y estrogénicas; toxicidad para el sistema nervioso y también pueden ser cancerígenos⁴⁶.

1.2.6. Compuestos perfluorados

Los compuestos perfluorados como el ácido perfluorooctanoico y el ácido perfluorooctano sulfónico son compuestos con propiedades químicas extraordinarias; repelen el agua, los lípidos y el aceite. Se utilizan como revestimientos y aerosoles repelentes al agua, la suciedad o la grasa para cuero, textiles y en utensilios de cocina antiadherentes (Teflón). La preocupación por los compuestos perfluorados va en

aumento, ya que parecen ser persistentes; se acumulan en organismos y tienen una amplia gama de propiedades tóxicas, que incluyen interferencia en el desarrollo y carcinogenicidad⁴⁷.

1.2.7. Edulcorantes artificiales

El consumo de edulcorantes artificiales se ha convertido en un hábito de estilo de vida, ya que son productos bajos en calorías. A diferencia del azúcar, estos compuestos no provocan una respuesta insulínica y pueden ser consumidos por diabéticos. Tampoco son fermentados por microbios que causan placas dentales. Estos productos químicos son omnipresentes en las aguas superficiales e incluyen sacarina, ciclamato, aspartamo y sucralosa. Alrededor del 98% de la sucralosa consumida por el ser humano se excreta sin sufrir ningún cambio y con una vida media de varios años, puede ser muy persistente en el medio acuático⁴⁸.

1.3. Contaminación de agua y salud

Numerosas enfermedades transmitidas por el agua están prosperando en los seres humanos. Las precipitaciones intensas asociadas con las inundaciones están relacionadas con el clima severo y creando diversas enfermedades en diferentes regiones. Más del 10% de la población mundial confía en alimentos que se cultivan en aguas contaminadas. Muchas enfermedades infecciosas transmitidas por el agua están relacionadas con la contaminación fecal de las fuentes de agua⁴⁹.

El riesgo para la salud relacionado con el agua contaminada incluye una amplia variedad de enfermedades, a saber, enfermedades respiratorias, diarreicas, cáncer, trastornos neurológicos y enfermedades. La tasa de mortalidad por cáncer es más alta en las áreas rurales que en las áreas urbanas porque los habitantes urbanos usan agua tratada para beber, mientras que la población rural no tiene instalaciones de agua tratada y usa agua no procesada⁵⁰.

El agua contaminada tiene enormes impactos adversos para las mujeres expuestas a contaminantes tóxicos durante el embarazo; conduce a una mayor tasa de bajo peso al nacer como resultado de que la salud fetal se ve afectada. La calidad degradada del agua

daña el rendimiento de los cultivos y contamina los alimentos. Los contaminantes tienen un impacto negativo en la cadena alimentaria⁵¹.

2. Ceftriaxona

La ceftriaxona es un antibiótico del grupo de las cefalosporinas de tercera generación, que a su vez pertenecen a los β -lactámicos (**Fig. 1**):

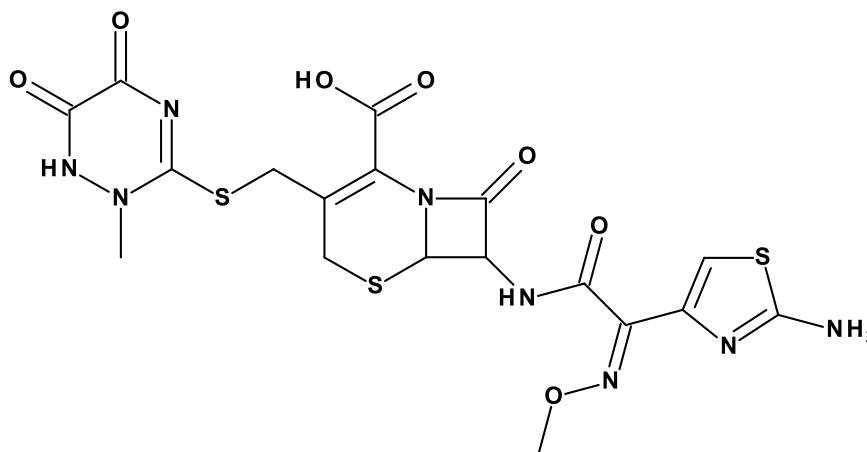


Fig. 1 Estructura de la ceftriaxona

Este antibiótico inhibe la síntesis de la pared celular bacteriana, proceso que da lugar a la lisis celular. En comparación con la primera y segunda generación de cefalosporinas, la ceftriaxona es más activo frente a bacterias gran-negativas y menos activa frente a gran-positivas⁵². Algunas propiedades fisicoquímicas de la ceftriaxona se observan en la **Tabla N° 1**⁵³:

Tabla N° 1 Propiedades fisicoquímicas de la ceftriaxona sódica.

Propiedades fisicoquímicas	
Estado físico	Sólido (cristales)
Color	Ligeramente amarillo
Valor pH (solución acuosa 12%)	6 – 8
Solubilidad en Agua	Soluble
Estabilidad en solución	Al menos 6 horas (T° ambiente) y 24 horas (4°C)
pKa	3(COOH), 3.2 (NH ₃ ⁺) y 4.1 (OH enólico)

Su farmacocinética incluye una vida media prolongada, la excelente penetración en los fluidos que rodean las células y la unión del fármaco a proteínas séricas. Los parámetros farmacocinéticos de consenso de ceftriaxona se proporcionan en la **Tabla N° 2** ⁵⁴.

Tabla N° 2 Parámetros farmacocinéticos de la ceftriaxona sódica.

Parámetros	Adultos
Tiempo de vida media	5.8-8.7 h
Volumen de distribución	5.78-13.5 L
Aclaramiento plasmático	0.58-1.45 L/h
Fracción excretada sin cambios en la orina (%)	33-67 %
Unión a proteínas	Concentración dependiente

Éste fármaco atraviesa la barrera hematoencefálica y alcanza concentraciones terapéuticas a nivel del sistema nervioso central (SNC)⁵². Por otro lado, las principales vías de excreción de este fármaco son renal y biliar⁵⁵, además, se conoce que el promedio total de la recuperación urinaria de ceftriaxona no modificada varía de 40 – 65 % de la dosis administrada⁵³.

Las fuentes de antibióticos en los sistemas de agua natural pueden ser las operaciones de fabricación en la industria farmacéutica y el uso terapéutico de los mismos para humanos y animales. Después de la administración a humanos y animales, hasta el 90% de los antibióticos pueden excretarse a través de la orina y las heces en las aguas residuales. Además, recientes estudios indican que los antibióticos, entre ellos la ceftriaxona, han sido encontrados en aguas superficiales y en los efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales. Estos resultados indican que los antibióticos no pueden ser completamente eliminados durante el tratamiento biológico, por lo tanto, son emitidos a los sistemas receptores de agua. En un aspecto ambiental, el efecto más prominente de los antibióticos es el efecto tóxico que ejercen sobre los organismos acuáticos, pudiéndose dar una alteración en el equilibrio ecológico. Además, la presencia de antibióticos en los sistemas naturales puede provocar el desarrollo de cepas multirresistentes de bacterias⁵⁶.

3. Métodos para la eliminación de contaminantes emergentes en agua

Los contaminantes emergentes son principalmente sustancias químicas orgánicas sintéticas que se han aparecido recientemente en hábitats naturales. Los contaminantes

emergentes son un grupo grande y relativamente nuevo de compuestos no regulados que podrían derivarse de diversas fuentes. En su mayoría se identifican y detectan en aguas residuales metropolitanas, artículos domésticos del día a día, plantas de producción farmacéutica, aguas residuales, hospitales, vertederos y medio ambiente acuático natural⁵⁷.

Varios contaminantes emergentes se liberan en ambientes acuáticos, principalmente por efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales porque no son completamente removidos por tecnologías de tratamiento convencionales. Las tecnologías de tratamiento de agua no convencionales han cambiado con el tiempo como resultado del desarrollo de nuevas técnicas. Estos tratamientos se pueden dividir a grandes rasgos en procesos fisicoquímicos, biológicos y avanzados⁵⁸.

3.1. Métodos fisicoquímicos

3.1.1. Cloración

Las especies menos reactivas como el cloro (cloro gaseoso e hipoclorito) y el bromo se han utilizado en el tratamiento de aguas residuales. El efecto del cloro sobre la eliminación de algunos contaminantes emergentes como fármacos y su derivados⁵⁹. Además, el cloro y el dióxido de cloro son potentes oxidantes que pueden producir algunos subproductos durante el tratamiento de aguas residuales, y el grado de mineralización alcanzado no es aceptable³⁸.

3.1.2. Ultrafiltración

Los procesos de separación por membranas, como la ultrafiltración, son tecnologías cada vez más utilizadas en el campo de los tratamientos de aguas y aguas residuales, y producen agua clara apta para diferentes aplicaciones. Sin embargo, la ultrafiltración a veces es ineficaz para la eliminación de la mayoría de estos contaminantes emergentes debido a la capacidad de retención limitada de las membranas de ultrafiltración, así como al ensuciamiento de la membrana. Es por ello que los procesos de filtración por membranas deben combinarse con pretratamientos o postratamientos para producir un permeado que se pueda reutilizar, como las etapas de coagulación y adsorción, que permitan remociones adicionales de compuestos

orgánicos que juegan un papel importante en los fenómenos de incrustaciones. Específicamente, el carbón activado en polvo y el carbón activado granular en combinación con ultrafiltración son tecnologías prometedoras para el agua⁶⁰.

3.1.3. Inmovilización

Los métodos de inmovilización se desarrollan para facilitar la recuperación y reutilización de las enzimas y para aumentar la estabilidad enzimática. Los métodos de unión a portadores, como la adsorción física y la unión covalente o iónica, inmovilizan las enzimas en un material de soporte. La adsorción se produce por medio de interacciones electrostáticas, fuerzas de van der Waals e incluso enlaces de hidrógeno entre las enzimas y la superficie del portador. La inmovilización de enzimas para el tratamiento de aguas residuales es un método que se está realizando recientemente con resultados favorables⁶¹.

3.1.4. Procesos de oxidación avanzado

Los procesos de oxidación avanzados (AOP) son alternativas prometedoras a las tecnologías convencionales de tratamiento de agua, particularmente en términos de una amplia gama de aplicabilidad, alta velocidad y conversión mayoritariamente completa de contaminantes en productos finales inofensivos en lugar de solo una transformación de fase⁶². Los AOP se caracterizan generalmente por la generación de radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) y en algunos procesos más recientes de radicales sulfato ($\text{SO}_4\bullet^-$), comúnmente conocidos como HR-AOP y SR-AOP, respectivamente. Tanto el $\bullet\text{OH}$ como el $\text{SO}_4\bullet^-$ son radicales altamente oxidantes que causan la degradación exitosa de la mayoría de los contaminantes del agua, especialmente en el caso del $\bullet\text{OH}$ ⁶³.

Los métodos de oxidación química como la ozonización/ H_2O_2 , la fotólisis UV/ H_2O_2 y los procesos de foto-Fenton han sido reportados como procesos eficaces para la eliminación de pesticidas, betabloqueantes y productos farmacéuticos. El proceso de oxidación avanzado (AOP) puede ser la mejor opción cuando se requiere la mineralización completa de un componente orgánico. Las reacciones ecoquímicas se han empleado con éxito para la degradación de diversos contaminantes⁶³.

3.1.4.1. Procesos de oxidación avanzada químicos

3.1.4.1.1. Proceso Fenton

El término "reactivo de Fenton" se asigna a una combinación de H_2O_2 y Fe^{2+} . Se ha descubierto que el reactivo de Fenton es un agente eficaz para la destrucción de una variedad de compuestos orgánicos del agua. En 1894, Henry John Horstman Fenton descubrió que el ácido tartárico podía ser oxidado por H_2O_2 en presencia de Fe^{2+} . Tiempo después, la mezcla de H_2O_2 y Fe^{2+} se aplicó de manera fructífera para la oxidación de una gran variedad de compuestos orgánicos y se denominó "reactivo de Fenton". En 1934, Haber y Weiss sugirieron que la activación de H_2O_2 por sales ferrosas da como resultado la formación de $\bullet\text{OH}$ altamente reactivo⁶⁴. Además, se informa que el proceso de Fenton da los mejores y más eficientes resultados hacia la eliminación de cualquier contaminante objetivo del agua en condiciones de pH ácido (es decir, a pH aproximadamente 3.0). Definitivamente, en condiciones ácidas, el proceso de Fenton puede progresar mediante las propiedades catalíticas del par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. También es importante mencionar que solo se necesita una ligera concentración de Fe^{2+} porque actúa como catalizador y, por tanto, se regenera en el sistema de reacción⁶⁵.

3.1.4.1.2. Proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$

El acoplamiento de ozono (O_3) con H_2O_2 , comúnmente conocido como peroxona, es uno de los métodos más eficientes para producir $\bullet\text{OH}$. Se ha informado que el proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ es más efectivo que el O_3 solo, ya que el H_2O_2 tiene un efecto positivo en la velocidad de descomposición del O_3 en medios acuosos, lo que llevó a la producción de $\bullet\text{OH}$. Aunque el H_2O_2 es el que produce un proceso eficaz para la degradación de compuestos orgánicos a través de la formación de $\bullet\text{OH}$, se ha encontrado que su activación es muy lenta en condiciones ácidas. Como resultado, el proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ generalmente se realiza en condiciones de pH más alto debido a la rápida activación de O_3 por la forma desprotonada de H_2O_2 ⁶⁶.

3.1.4.1.3. Sonólisis

El uso de ultrasonido en AOP ha recibido mucha atención debido a la propiedad única de esta técnica para producir $\bullet\text{OH}$ y otras especies reactivas, para aumentar la tasa de transferencia de masa y la tasa de degradación de contaminantes orgánicos. Este proceso también podría reducir la utilización de productos químicos y la formación de lodos residuales. Los AOP son siempre una opción para la descontaminación del medio acuático, y cuando se combinan con ultrasonidos se convierten en opciones de tratamiento aún más efectivas⁶⁷.

Cuando una solución de reacción se somete a radiación de ultrasonido (300-1000 kHz), comúnmente llamado "ultrasonido de efectos sonoquímicos", tiene lugar la formación, el crecimiento y el colapso de las burbujas de cavitación. El proceso está asociado con reacciones químicas catalizadas a muy alta temperatura y alta presión generadas por burbujas de cavitación. Además de la generación de alta temperatura y alta presión, el colapso de las burbujas de cavitación da como resultado la pirólisis de moléculas de agua que conducen a la producción de $\bullet\text{OH}$ y $\text{H}\bullet$ ⁶⁸.

3.1.4.1.4. Irradiación de rayos gamma

El mecanismo básico de esta técnica de tratamiento consiste en la reacción de los productos de la radiólisis del agua provocada por las radiaciones ionizantes con los contaminantes del agua. Los AOP basados en la irradiación de rayos gamma implican la producción de diferentes radicales libres, incluidos electrones hidratados altamente reactivos, iones H_3O^+ y moléculas neutras. La fuente de rayos gamma es generalmente ^{60}Co y ^{137}Cs ⁶⁹.

3.1.4.2. Procesos de oxidación avanzada fotoquímicos

3.1.4.2.1. Fotólisis directa

El tratamiento fotolítico con radiación ultravioleta ha sido ampliamente estudiado para la eliminación eficaz de compuestos aromáticos

clorados y nitrados, fenoles, alifáticos halogenados, productos finales de las industrias del petróleo y la pesca y otros desechos tóxicos presentes en el agua. La fotólisis directa de un compuesto orgánico es el resultado de la absorción de la radiación UV que transforma las moléculas en estado fundamental (S_0) a sus estados excitados. Inicialmente, se producen moléculas en estado excitado singlete (S_1), que se convierten rápidamente en el estado excitado triplete relativamente estable (T_1). Las moléculas en estado excitado triplete podrían sufrir degradación directa (ruta 1) y/o interacción con oxígeno disuelto. La interacción con oxígeno disuelto podría ser fotooxidación tipo I (transferencia de electrones de T_1 a oxígeno disuelto y al anión radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) (ruta 2)) o fotooxidación tipo II (transferencia de energía de T_1 a oxígeno disuelto para la formación de oxígeno singlete (ruta 3)). Se ha reportado que $O_2^{\bullet-}$ podría conducir a la producción de H_2O_2 durante la fotólisis de contaminantes orgánicos. El H_2O_2 puede conducir además a la formación de $\bullet OH$ ⁷⁰.

3.1.4.2.2. Proceso UV/ H_2O_2

La irradiación UV en el rango de 200-300 nm puede ser absorbida por el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), lo que resulta en la rotura homolítica del enlace O-O y por lo tanto se produce la formación de $\bullet OH$. Cabe mencionar que existen diversos parámetros que son responsables de la formación de radicales libres como las características de las lámparas UV (espectro de emisión, potencia) y las propiedades fisicoquímicas del medio (pH, transmisión de radiación UV, turbidez). La velocidad de reacción del proceso UV/ H_2O_2 generalmente se documenta que es más alta en medio alcalino (pH > 10) y la razón es que el anión HO_2^- es un buen absorbedor de la radiación UV y, por lo tanto, se da la producción efectiva de radicales libres ($\bullet OH$ y $HO_2\bullet$)⁷¹.

3.1.4.2.3. Procesos UV/persulfato y UV/peroximonosulfato

Los AOP basados en radicales de sulfato (SR-AOP), que emplean persulfato y peroximonosulfato como oxidantes precursores para la generación de radicales sulfato ($SO_4^{\bullet-}$), se han utilizado ampliamente para la eliminación de contaminantes ambientales en el agua. El persulfato y peroximonosulfato son

oxidantes relativamente baratos y se ha demostrado que son capaces de degradar eficazmente los contaminantes objetivo. Además, la naturaleza muy estable de estos hace que los procesos sean una de las primeras opciones para tratamientos de oxidación química *in situ*⁷².

3.1.4.2.4. Proceso UV/O₃

El ozono en el medio acuático tiene un coeficiente de absorción molar máximo (ϵ_{\max}) de 3600 L mol⁻¹ cm⁻¹ a 253,7 nm. Debido a que el ϵ_{\max} para el O₃ es mucho más alto que para el UV/H₂O₂ a 253,7 nm (19,6 L mol⁻¹ cm⁻¹), la técnica UV/O₃ podría ser más eficaz que la UV/H₂O₂ a 253,7 nm. Por lo tanto, en comparación con otros AOP, el UV/O₃ se ha investigado ampliamente para el tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes orgánicos⁷³.

3.1.4.2.5. Sistema Foto-Fenton

El rendimiento de eliminación del proceso clásico de Fenton podría mejorarse al ayudarlo con fotones/luz, lo que aumenta la tasa de regeneración de Fe²⁺ acompañada de la formación de más •OH. A pH de 2.8-3.5, la forma predominante de Fe²⁺ es el ion Fe(OH)²⁺, que desempeña un papel vital en el proceso de foto-Fenton. Sin embargo, se ha desarrollado un enfoque alternativo utilizando la luz solar ($\lambda > 300$ nm). para su activación y el proceso se denomina proceso foto-Fenton solar⁷⁴.

3.1.4.3. Procesos de oxidación avanzada fotocatalíticos

3.1.4.3.1. Fotoelectrocatalisis

La fotoelectrocatalisis es la colaboración de la luz, la electroquímica y la catálisis para diversos procesos y aplicaciones, como la generación de combustibles solares, la síntesis orgánica y la purificación de aire y agua. El sistema fotoelectrocatalítico (PEC) es un sistema híbrido que consta de sistemas fotocatalíticos (PC) y electroquímicos (EC). El sistema PEC combina simultáneamente los procesos de recolección de luz y electrocatálisis en el

mismo fotoelectrodo (comúnmente fotoanodo). El sistema PEC consta de dos electrodos, uno de los cuales debe ser un fotoanodo o fotocátodo semiconductor, sumergido en electrolitos adecuados. En este sistema se pueden lograr reacciones redox termodinámicamente espontáneas y no espontáneas que podrían conducir a la producción de varios ROS como $\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2\bullet^-$ y H_2O_2 ⁷⁵.

3.1.4.3.2. Fotocatálisis

La catálisis se refiere a un proceso por el cual una sustancia (el catalizador) acelera una reacción termodinámicamente favorecida pero cinéticamente lenta y el catalizador se regenera completamente al final de cada ciclo catalítico. Cuando los fotones también están implicados en el proceso, la fotocatálisis se define sin la implicación de algún mecanismo especial o específico como la aceleración de la velocidad de una fotorreacción por la presencia de un catalizador. El catalizador puede acelerar la fotorreacción mediante la interacción con un sustrato en su estado fundamental o en su estado excitado y/o con el fotoproducto primario, dependiendo del mecanismo de la fotorreacción⁷⁶.

La fotocatálisis incluye reacciones que tienen lugar utilizando luz y un semiconductor. El sustrato que absorbe la luz y actúa como catalizador de reacciones químicas se conoce como fotocatalizador. Todos los fotocatalizadores son básicamente semiconductores. La fotocatálisis es un fenómeno en el que se genera un par electrón-hueco al exponer un material semiconductor a la luz⁷⁷.

Las reacciones fotocatalíticas se pueden clasificar en dos tipos en función de la apariencia del estado físico de los reactivos:

- Fotocatálisis homogénea: cuando tanto el semiconductor como el reactivo están en la misma fase, es decir, gas, sólido o líquido, dichas reacciones fotocatalíticas se denominan fotocatálisis homogénea⁷⁷.

- Fotocatálisis heterogénea: cuando tanto el semiconductor como el reactante se encuentran en fases diferentes, dichas reacciones fotocatalíticas se clasifican como fotocatalisis heterogénea⁷⁷.

La diferencia de energía entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) se conoce como banda prohibida (E_g). Sobre la base de la banda prohibida, los materiales se clasifican en tres categorías básicas (**Fig. 2**)⁷⁷:

- Metal o conductor: $E_g < 1.0$ eV
- Semiconductor: $E_g 1,5 - 3,0$ eV
- Aislante: $E_g > 5,0$ eV

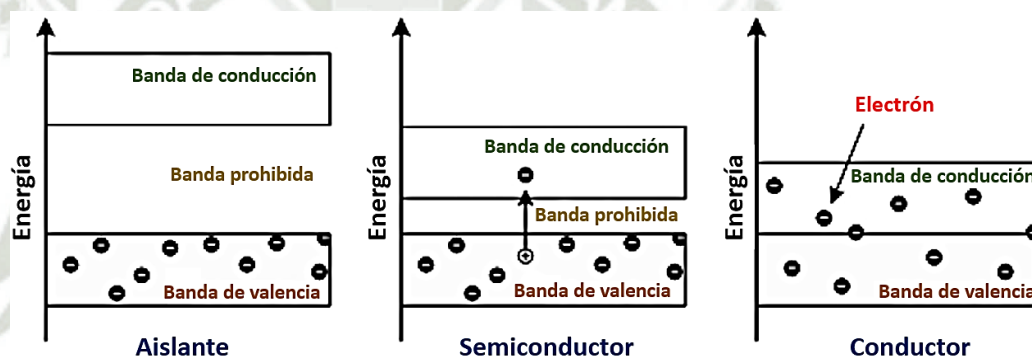


Fig. 2 Diferentes tipos de materiales⁷⁷.

Los semiconductores son capaces de conducir electricidad incluso a temperatura ambiente en presencia de luz y, por lo tanto, funcionan como fotocatalizadores. Cuando un fotocatalizador se expone a la luz de la longitud de onda deseada (energía suficiente), la energía de los fotones es absorbida por un electrón (e^-) de la banda de valencia y se excita a la banda de conducción. En este proceso, se crea un agujero (h^+) en la banda de valencia. Este proceso conduce a la formación de un estado de fotoexcitación y se genera un par de e^- y h^+ . Este electrón excitado se utiliza para reducir un aceptor en el que se utiliza un agujero para la oxidación de moléculas donantes. La importancia de la fotocatalisis radica en el hecho de que un fotocatalizador proporciona tanto oxidación como un entorno de reducción y esto se pueda producir simultáneamente⁵⁴.

Las reacciones fotoinducidas son activadas por la energía de los fotones ($h\nu$) igual o superior a la brecha energética del catalizador⁷⁸. Como se observa en la **Ecuación (1)**, la energía de los fotones conduce a una separación de la carga debido al paso de un electrón (e^-) desde la banda de valencia (es la banda de orbitales que presentan una menor energía en comparación a la banda de conducción y que normalmente están ocupados) del catalizador semiconductor a la banda de conducción (es la banda de orbitales que presentan una alta energía y generalmente están vacíos), generando un agujero (h^+) en la banda de valencia (**Fig. 3**)⁷⁹.

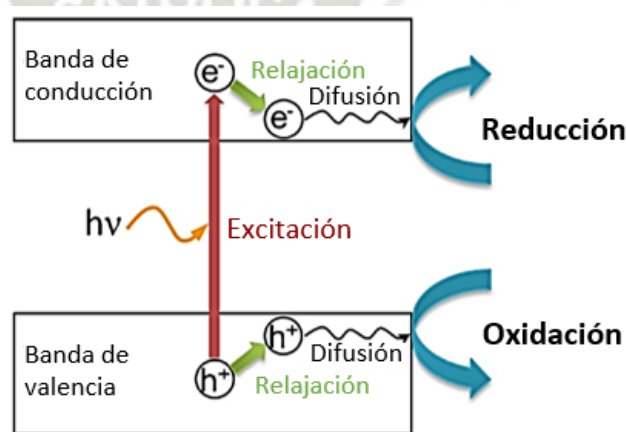


Fig. 3 Esquema de la formación de los portadores de carga fotogenerados (electrón y hueco) tras la absorción de los fotones⁸⁰.



Los agujeros fotogenerados en la banda de valencia se difunden en la superficie del catalizador semiconductor y reaccionan con moléculas de agua u OH^- , formando radicales hidroxilos ($\bullet OH$), quienes son oxidantes extremadamente potentes, tal como se muestra en la siguiente ecuación⁸¹:

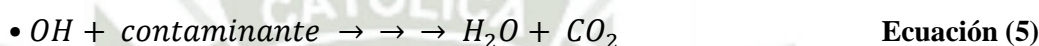


Mientras tanto, los electrones de la banda de conducción participan normalmente en procesos de reducción, los cuales reaccionan con el oxígeno

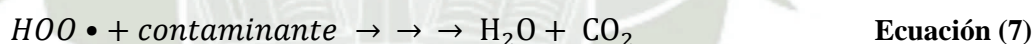
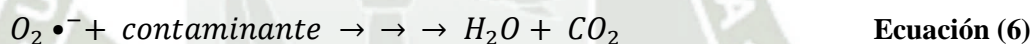
molecular en el aire produciendo aniones de radicales superóxido ($O_2 \bullet^-$)⁸², quien puede reaccionar con H^+ , para generar radicales hidropéroxil ($HOO\bullet$)



Posteriormente, los radicales hidroxilos pueden oxidar compuestos orgánicos hasta su mineralización, produciendo sales minerales, CO_2 y agua⁸³.



Las especies reactivas de oxígeno mostradas en las ecuaciones 3 y 4; también podrían contribuir a las vías oxidativas como es el caso de la degradación de diversos contaminantes⁸³.



El catalizador semiconductor más utilizado en los procesos fotoinducidos es el dióxido de titanio (TiO_2), porque es inerte (químicamente y biológicamente), fotocatalíticamente estable, relativamente fácil de producir y utilizar, capaz de catalizar reacciones eficazmente, de bajo costo y sin riesgos para el medio ambiente o los seres humanos⁷⁸. El TiO_2 presenta ventajas en su uso práctico en comparación a otros semiconductores (WO_3 , Fe_2O_3 , ZnO , CdS , ZnS , SnO_2 , $SrTiO_3$, etc.), los cuales pueden presentar solubilidad en el agua o toxicidad⁸⁴.

El TiO_2 se encuentra en la naturaleza en tres modificaciones cristalinas: anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal) y brookita (ortorrómbico)⁸⁵. El fotocatalizador comercial más utilizado es el Degussa P-25, un polvo que contiene tanto cristales de anatasa y rutilo, en una proporción de 3:1,

respectivamente (**Fig. 4**)⁸⁶. Se sabe que la mezcla de fases de diferentes polimorfos tiene efectos sinérgicos y presenta una mayor actividad fotocatalítica en comparación con las fases puras⁸⁷. Sin embargo, se ha observado que entre las fases puras, la anatasa exhibe una actividad fotocatalítica mayor en comparación con el rutilo⁸⁸.

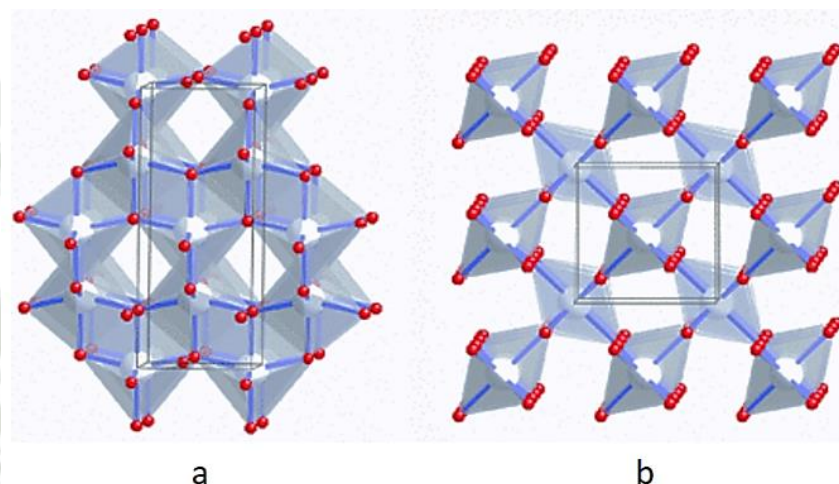


Fig. 4 Esquema de las estructuras cristalinas de los polimorfos de TiO_2 , a) anatasa y b) rutilo⁸⁹.

La energía requerida que tiene que ser suministrada por los fotones para la promoción de los electrones depende de la brecha energética de cada semiconductor. La brecha energética es la diferencia de energía entre el nivel de energía más alto permitido para el electrón en la banda de valencia y el nivel de energía más bajo permitido en la banda de conducción. En otras palabras, la brecha energética es la energía mínima de luz requerida para hacer que el material sea eléctricamente conductivo⁹⁰.

La fotocatalisis con TiO_2 produce dos fenómenos simultáneos: a) Descomposición oxidativa: el fuerte poder de oxidación del hueco produce una reacción con el agua, lo que provoca la formación del radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Además, el oxígeno puede actuar como un aceptor de electrones, y ser reducido por el electrón promovido en la banda de conducción, provocando la formación del ion superóxido ($\text{O}_2\bullet^-$). El ion superóxido es una partícula altamente reactiva, capaz de oxidar moléculas orgánicas. b) Superhidrofilicidad: El grado de repelencia al agua sobre una superficie de un material específico puede medirse

por el ángulo de contacto con el agua. Una superficie hidrofóbica tiene un ángulo de contacto con el agua que es mayor que con una superficie hidrofílica. Para el vidrio y otros materiales inorgánicos, el ángulo de contacto con el agua está entre 20° y 30° . Casi ninguna superficie presenta un ángulo de contacto de agua inferior a 10 grados; sin embargo, el ángulo de contacto con el agua de la superficie iluminada del TiO_2 es inferior a 1 grado⁹¹. La superhidrofilicidad del TiO_2 se forma cuando su superficie es expuesta a la luz UV, y después de cierto tiempo de iluminación el ángulo de contacto con el agua se aproxima a cero. Este proceso conduce a la expulsión de átomos de oxígeno y la creación de vacantes de oxígeno en la superficie del TiO_2 . Estas vacantes son cubiertas por moléculas de agua que forman grupos OH^- que crean el efecto superhidrofílico⁹². Estos fenómenos se muestran en la Fig. 5.

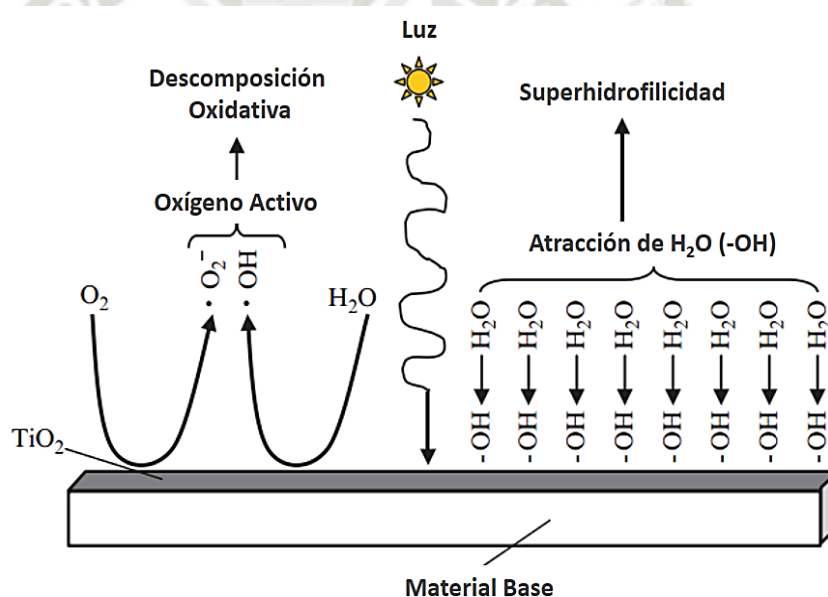


Fig. 5 Esquema de los dos fenómenos simultáneos inducidos por fotocatalisis con TiO_2 ⁹¹.

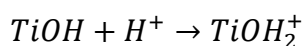
La concentración de TiO_2 en el tratamiento fotocatalítico del agua afecta la velocidad global de la reacción de fotocatalisis, ya que la cantidad de TiO_2 es directamente proporcional a la velocidad global de la reacción de fotocatalisis⁹³. Generalmente, en cualquier aplicación fotocatalítica dada, se debe determinar la concentración óptima del catalizador, para evitar el exceso del mismo y asegurar la absorción total de fotones eficientes⁹⁴. Un exceso en la concentración de TiO_2 provoca una dispersión de luz desfavorable y una reducción de la penetración de luz en la solución⁹⁵.

Los efectos fotoquímicos de las fuentes de luz que emiten diferentes rangos de longitudes de onda, tienen una profunda consecuencia sobre la velocidad de la reacción de fotocatalisis. El fotocatalizador comercial TiO₂ Degussa P-25, presenta una activación fotónica a longitudes de onda menores a 380nm⁹⁶. La fase cristalina de rutilo tiene una menor brecha energética que la anatasa, 3.02 y 3.20eV, respectivamente. Esto indica que el rutilo puede activarse con una luz de longitud de onda hasta 400nm⁹³.

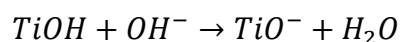
En la radiación UV, su espectro electromagnético puede clasificarse como UV-A, UV-B y UV-C, de acuerdo a la longitud de onda de emisión. La radiación UV-A tiene longitudes de onda de 315 a 400 nm (3.94-3.10eV), la radiación UV-B tiene un rango de longitudes de onda de 280-315nm (4.43-3.94 eV) y la radiación UV-C varia de 100-280nm (12.40-4.43eV)⁹⁷. En la mayoría de los estudios realizados sobre fotocatalisis, se muestra que la luz UV-A proporciona fotones suficientes para la activación fotónica del catalizador⁹⁸.

La intensidad de luz es uno de los parámetros que afectan a la reacción fotocatalítica sobre compuestos organicos⁹⁹. Para conseguir una alta velocidad de reacción fotocatalítica, particularmente en el tratamiento de agua, se requiere una intensidad de luz relativamente alta, para proveer la suficiente energía de fotones a cada uno de los sitios activos de la superficie del TiO₂¹⁰⁰. Desafortunadamente, sólo el 5% de la luz solar irradiada tiene suficiente energía para causar una fotosensibilización efectiva¹⁰¹. Asimismo, el TiO₂ es un óxido metálico que en un régimen heterogéneo no puede absorber toda la radiación debido a la refracción¹⁰².

Un parámetro importante en las reacciones fotocatalíticas es el pH de la solución, ya que este influye en las propiedades de carga superficial del fotocatalizador y el tamaño de los agregados que forma¹⁰³. Bajo condiciones ácidas o alcalinas, la superficie del titanio puede protonarse o desprotonarse de acuerdo a las siguientes reacciones⁹³:



Ecuación (8)

**Ecuación (9)**

Por lo tanto, la superficie de titanio permanecerá cargada en medio ácido ($\text{pH} < 6.9$) y cargada negativamente en medio alcalino ($\text{pH} > 6.9$). Se ha reportado que el TiO_2 presenta una alta capacidad oxidante a pH bajos, pero el exceso de H^+ puede decrecer la velocidad de reacción¹⁰⁴. El efecto del pH sobre las reacciones fotocatalíticas de los compuestos orgánicos y la adsorción sobre la superficie de TiO_2 ha sido ampliamente estudiada¹⁰⁵. El cambio en el pH puede aumentar la eficiencia de fotoremovición de contaminantes orgánicos en presencia de TiO_2 sin afectar la velocidad de la reacción¹⁰⁶. Sin embargo, durante la reacción de fotocátalisis, se puede dar la formación de subproductos que pueden presentar diferentes grupos funcionales y afectar el pH del medio¹⁰⁷.

Diversos estudios se han realizado sobre la influencia de la temperatura sobre la reacción de fotocátalisis^{108,109}. Se ha reportado que un aumento en la temperatura de la reacción de fotocátalisis ($> 80\text{ }^\circ\text{C}$) favorece la recombinación de los portadores de carga y desfavorece la adsorción de compuestos orgánicos sobre la superficie de TiO_2 , resultando en una disminución de la actividad fotocatalítica⁹³.

Se ha visto que la velocidad de oxidación fotocatalítica no se ve muy afectada por cambios de temperatura menores¹¹⁰. La dependencia de la velocidad de degradación sobre la temperatura está reflejada por la baja energía de activación requerida en comparación de las reacciones térmicas ordinarias. Esto es causado por la baja energía térmica, que no tiene casi ninguna contribución a la energía de activación del TiO_2 ¹¹¹. Por otro lado, los cambios en las posiciones relativas del nivel de Fermi del TiO_2 a temperaturas entre $21\text{-}75\text{ }^\circ\text{C}$ han sido reportados como relativamente pequeñas (0.04eV). Pero aún se ha observado, que la cinética de transferencia de electrones interfaciales mejora cuando la temperatura aumenta¹¹².

Las moléculas orgánicas que pueden adherirse eficazmente a la superficie del fotocatalizador son más susceptibles a la oxidación directa¹¹³. La degradación fotocatalítica de los compuestos aromáticos depende del grupo

sustituyente. Se ha observado que el nitrofenol se absorbe en mayor medida que el fenol, y por lo tanto se degrada más rápidamente¹¹⁴. En la degradación de cloroaromáticos, se ha visto que el fenol monoclorado se degrada más rápidamente que los diclorados o triclorados¹¹⁵. En general se ha observado que moléculas con grupos aceptores de electrones como el nitrobenzono y el ácido benzoico absorben significativamente en la oscuridad, en comparación con las moléculas que tienen grupos donadores de electrones¹¹⁶. Bajo condiciones de operatividad similares, una variación en la concentración inicial de los contaminantes del agua, provocaría diferentes tiempos de irradiación para lograr la mineralización completa¹¹⁷. Debido a la naturaleza fotónica de la reacción de fotocátalisis, se sabe que una concentración excesivamente alta de compuestos orgánicos, satura la superficie del TiO_2 y reduce la eficiencia fotónica, lo que provoca la desactivación del fotocatalizador¹¹⁸.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA

1. Materiales

- Celdas de cuarzo de 1 cm
- Matraz aforado 50 y 100 mL
- Pipetas 1, 5 y 10 mL
- Placas Petri
- Barras magnéticas
- Soporte elevador
- Vasos de precipitado 50, 100 y 250 mL
- Baguetas de vidrio

2. Reactivos

- Ceftriaxona sódica, estándar secundario (Merck)
- Dióxido de titanio P25® (Degussa)
- Buffer Britton–Robinson 0.1 M
- Agua ultrapura

3. Equipos

- Espectrofotómetro UV/VIS (Cary 60 Agilent Technologies)
- Balanza Analítica (Sartorius™)
- Lámpara UV 365 nm (OEM)
- Agitador magnético (Biosan)
- pH metro (Metrohm)
- Luxómetro (Traceable®)
- Monitor de TOC A10® (Merck)

4. Métodos

4.1. Determinación de ceftriaxona

La determinación de la ceftriaxona se realizó por medio de un método espectrofotométrico, el cual se desarrolló de forma directa en el rango UV, sin realizar un proceso de derivatización, ya que solo se estudió muestras que contienen ceftriaxona sin interferentes.

La solución madre del patrón se preparó pesando con precisión el estándar secundario de ceftriaxona sódica (ceftriaxona disódica hemiheptahidratada) y transfiriéndolo a un matraz aforado de 100 mL. Se añadieron aproximadamente 25 mL de agua ultrapura y el contenido del matraz se solubilizó por agitación. La solución en el matraz se diluyó a volumen con agua ultrapura, siendo la concentración final de 50 mg L^{-1} . A partir de la solución madre se prepararon disoluciones de 1, 5, 10, 15, 20 y 25 mg L^{-1} (**Fig. 6**).



Fig. 6 Disoluciones de 1, 5, 10, 15, 20 y 25 mg L^{-1} de ceftriaxona sódica.

4.1.1. Determinación de la λ_{max}

Se estableció la longitud de onda de máxima absorción (λ_{max}) de la ceftriaxona, para lo cual se realizó un barrido con todas las disoluciones ($1, 5, 10, 15, 20$ y 25 mg L^{-1}) en un rango de $200 - 600 \text{ nm}$.

4.1.2. Validación del método

El método para la determinación de ceftriaxona se validó considerando ciertos parámetros mencionados y definidos por la Farmacopea de los Estados Unidos (USP-37)¹¹⁹.

4.1.2.1. Linealidad

La linealidad es la capacidad del procedimiento analítico de obtener resultados proporcionales a la concentración del analito en un determinado intervalo. Por otro lado, el rango es el intervalo de la mínima y máxima concentración de analito, para su determinación con una adecuada linealidad, precisión y exactitud.

La evaluación de este parámetro, se efectuará determinando las absorbancias de diferentes concentraciones de ceftriaxona para luego construir una curva “concentración versus absorbancia” y determinar el coeficiente de correlación (R^2).

4.1.2.2. Precisión

La precisión se refiere al grado de concordancia de los resultados de pruebas individuales, cuando se realiza varias repeticiones de una muestra homogénea. La determinación de la precisión se realizó mediante la medición de 10 veces una solución de 10 mg L^{-1} , con el fin de determinar el grado de similitud entre ellas. Además, para evaluar si existe diferencia significativa entre concentración teórica y la concentración determinada (práctica) se realizó la prueba t para medias de dos muestras emparejadas.

4.1.2.3. Límite de detección y límite de cuantificación

El límite de detección (LOD) es la mínima cantidad de analito que se puede detectar en una muestra y no necesariamente presenta una adecuada precisión y

exactitud. Por otro lado, el límite de cuantificación (LOQ) es la menor cantidad de analito cuantificable con una adecuada precisión y exactitud.

La determinación de estos parámetros se realizará empleando la **Ecuación 10** y **Ecuación 11**, donde: “b” y “ Y_{bl} ” corresponden a la pendiente y el intercepto con el eje de las ordenadas, respectivamente; ambos obtenidos a partir de los datos de linealidad. Además, con los mismos datos, se construirá una curva entre la concentración de ceftriaxona y su desviación estándar para luego hallar el intercepto con eje de las ordenadas “ S_{bl} ”. El valor “n”, corresponde al número de conjunto de datos para construir la curva mencionada.

$$\text{LOD} = \frac{Y_{bl} + (3 \times S_{bl})}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}} \quad \text{Ecuación (10)}$$

$$\text{LOQ} = \frac{Y_{bl} + (10 \times S_{bl})}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}} \quad \text{Ecuación (11)}$$

4.2. Degradación fotocatalítica UV/TiO₂ de ceftriaxona

El estudio de la degradación fotocatalítica UV/TiO₂ de ceftriaxona, se realizó utilizando equipos de agitación magnética con los que se homogenizó la reacción de degradación de ceftriaxona en presencia del catalizador TiO₂ P25® (mezcla ~80% de anatasa y ~20% de rutilo) y se expuso a una luz UV artificial de 365 nm de longitud de onda emitido por una lámpara (**Fig. 7**).



Fig. 7 Equipo para la degradación fotocatalítica UV/TiO₂ de ceftriaxona.

El presente proyecto evaluó diversos factores que modifican el proceso de degradación del antibiótico, tales como: el tiempo de radiación con luz UV, el pH óptimo de la reacción, la concentración de TiO_2 , la concentración inicial de ceftriaxona, el nivel de iluminación y velocidad de agitación. Todos estos factores fueron evaluados considerando el porcentaje de degradación del antibiótico, de acuerdo a la **Ecuación (12)**; donde: C_0 y C_f son las concentraciones inicial y final, respectivamente, de ceftriaxona. Además, todos los ensayos planteados se realizarán por triplicado.

$$\text{Degradación (\%)} = 100\% - \left(\frac{C_f \times 100\%}{C_0} \right) \quad \text{Ecuación (12)}$$

4.2.1. Efecto de la concentración del catalizador

El efecto de la concentración del TiO_2 , se realizó con las siguientes condiciones: concentración inicial de ceftriaxona = 25 mg L^{-1} , volumen de solución = 0.10 L , velocidad de agitación = 200 rpm , $T = 293.15\text{-}296.15 \text{ K}$, tiempo de contacto = 2 h , $\text{pH} = 7$, nivel de iluminación = 600 lx . La variable a evaluar fue la concentración del catalizador en un rango de $10 - 60 \text{ mg L}^{-1}$. Posteriormente, se construyó una curva de concentración de TiO_2 versus porcentaje de degradación de ceftriaxona.

4.2.2. Efecto del pH

El efecto del pH, se realizó con las siguientes condiciones: concentración inicial de ceftriaxona = 25 mg L^{-1} , volumen de solución = 0.10 L , velocidad de agitación = 200 rpm , $T = 293.15\text{-}296.15 \text{ K}$, tiempo de contacto = 2 h , nivel de iluminación = 600 lx , concentración del catalizador 50 mg L^{-1} . La variable a evaluar fue el pH en un rango de $2 - 12$. Los diferentes pH estudiados se regularon con el buffer Britton–Robinson 0.1 M . Posteriormente, se construyó una curva de pH versus porcentaje de degradación de ceftriaxona.

4.2.3. Efecto de la concentración del antibiótico

El efecto de la concentración del antibiótico, se realizó con las siguientes condiciones: volumen de solución = 0.10 L , velocidad de agitación = 200 rpm , $T =$

293.15-296.15 K, tiempo de contacto = 2 h, nivel de iluminación = 600 lx, concentración del catalizador 50 mg L⁻¹, pH = 7. La variable a evaluar fue la concentración del antibiótico en un rango de 5 – 55 mg L⁻¹. Posteriormente, se construyó una curva de concentración del antibiótico y capacidad de degradación versus porcentaje de degradación de ceftriaxona. La cantidad de degradada por unidad de catalizador (q_e) expresada en mg de ceftriaxona por g de TiO₂, fue calculado de acuerdo a un balance de masa sobre la concentración de la ceftriaxona con la **Ecuación (13)**; donde: C_0 y C_f son las concentraciones inicial y final de ceftriaxona, respectivamente, V es el volumen de solución y m es la masa del catalizador en g.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f) \times V}{m}$$

Ecuación (13)

4.2.4. Efecto del nivel de iluminación

El efecto del nivel de iluminación, se realizó con las siguientes condiciones: concentración inicial de ceftriaxona = 25 mg L⁻¹, volumen de solución = 0.10 L, velocidad de agitación = 200 rpm, $T = 293.15-296.15$ K, tiempo de contacto = 2 h, concentración del catalizador 50 mg L⁻¹, pH = 7. La variable a evaluar fue el nivel de iluminación en un rango de 300 - 700 lx. La iluminancia se modificó alterando la altura de incidencia de la lámpara UV y se reguló con apoyo de un luxómetro (**Fig. 8**). Posteriormente, se construyó una curva de nivel de iluminación versus porcentaje de degradación de ceftriaxona.



Fig. 8 Medición del nivel de iluminación por medio de un luxómetro.

4.2.5. Efecto de la velocidad de agitación

El efecto de la velocidad de agitación, se realizó con las siguientes condiciones: concentración inicial de ceftriaxona = 25 mg L⁻¹, volumen de solución = 0.10 L, T = 293.15-296.15 K, tiempo de contacto = 2 h, concentración del catalizador 50 mg L⁻¹, pH = 7, nivel de iluminación 600 lx. La variable a evaluar fue la velocidad de agitación 0 – 400 rpm, la cual se controló con el agitador magnético. Posteriormente, se construyó una curva de la velocidad de agitación versus porcentaje de degradación de ceftriaxona.

4.2.6. Efecto del tiempo de irradiación

El efecto del tiempo de irradiación o contacto, se realizó con las siguientes condiciones: concentración inicial de ceftriaxona = 25 mg L⁻¹, volumen de solución = 0.10 L, T = 293.15-296.15 K, concentración del catalizador 50 mg L⁻¹, pH = 7, nivel de iluminación 600 lx, velocidad de agitación 200 rpm. La variable a evaluar fue el tiempo de contacto = 0 – 180 minutos. Posteriormente, se construyó una curva del tiempo de contacto versus porcentaje de degradación de ceftriaxona.

4.2.7. Cinética

Según un gran número de investigadores, la influencia de la concentración inicial del soluto sobre la velocidad de degradación fotocatalítica en la mayoría de compuestos orgánicos, se describe mediante una cinética de pseudo-primer orden, la cual puede ser expresada en términos del modelo de Langmuir-Hinshelwood, Este modelo se aplica a menudo para obtener los parámetros cinéticos de las reacciones que ocurren en una interfaz sólido-líquido durante la fotocatalisis¹²⁰. El modelo L-H está dada por la **Ecuación 14**.

$$r_o = \frac{k_r K C_o}{1 + K C_o} \quad \text{Ecuación (14)}$$

Donde r_o es la velocidad inicial de desaparición del sustrato, C_o es la concentración inicial del sustrato, k_r es un coeficiente de reactividad relacionado con

los eventos de oxidación en la superficie del catalizador y K es la constante de pseudoequilibrio relacionada con la adsorción superficial. Los parámetros cinéticos aparentes k_r y K pueden obtenerse de una gráfica de $1/r_o$ frente a $1/C_o$. Esta ecuación puede ser utilizada cuando los datos demuestran linealidad en la **Ecuación 15**¹²¹.

$$\frac{1}{r_o} = \frac{1}{k_r K C_o} + \frac{1}{k_r} \quad \text{Ecuación (15)}$$

La cinética de degradación de la ceftriaxona mediante el proceso fotocatalítico con TiO_2 , se estudió mediante el uso de una cinética de pseudo-primer orden, la cual puede ser expresada en términos del modelo de Langmuir-Hinshelwood, el cual permitirá obtener las constantes de velocidad y de equilibrio del proceso, estableciendo el ajuste al modelo matemático mediante el cálculo del coeficiente de correlación (R^2). Para este estudio se utilizarán los parámetros óptimos del proceso (volumen de solución = 0.10 L, $T = 293.15\text{-}296.15$ K, tiempo de contacto = 2 h, concentración del catalizador 50 mg L^{-1} , $\text{pH} = 7$, nivel de iluminación 600 lx , velocidad de agitación 200 rpm , concentración inicial de ceftriaxona = $5 - 55 \text{ mg L}^{-1}$).

4.2.8. Mineralización

Se determinó el carbono orgánico total (TOC) para medir la cantidad de carbono que se encuentra en la ceftriaxona en solución que se degrada a CO_2 (mineralización) durante degradación fotocatalítica con TiO_2 . La eficiencia de mineralización se calculó estimando el carbono orgánico total de las muestras de suspensión filtradas y diluidas, que fueron obtenidas luego de evaluar el efecto del tiempo de irradiación, usando un monitor de carbono orgánico total A10[®]. Todas las pruebas se repitieron tres veces.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Determinación de ceftriaxona

1.1. Determinación de la λ_{\max}

En la **Fig. 9** se observa el espectro de absorción en un rango de 200 – 600 nm, de distintas concentraciones de ceftriaxona en solución acuosa (1, 5, 10, 15, 20 y 25 mg L⁻¹). La λ_{\max} fue de 275 nm.

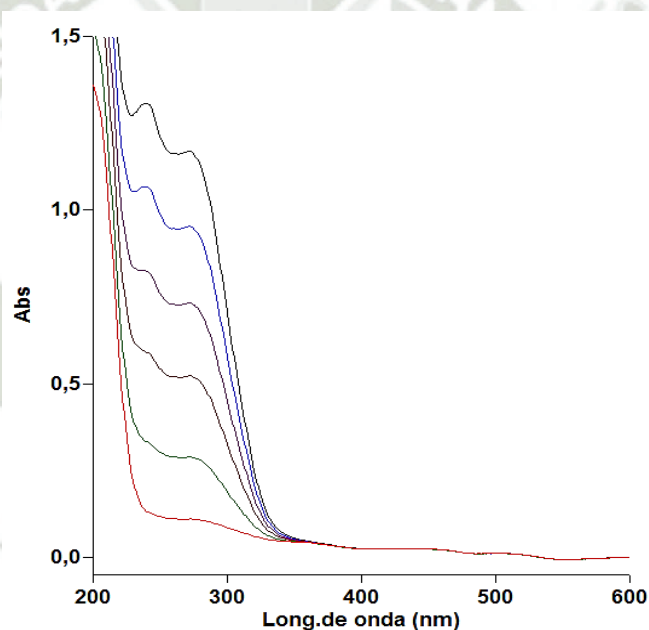


Fig. 9 Espectro de absorción de la ceftriaxona a diferentes concentraciones.

Se ha informado de varios métodos analíticos para determinar la ceftriaxona, que incluyen cromatografía líquida de alta resolución, electroforesis capilar, electroquímica, quimioluminiscencia, fluorimetría y espectrofotometría¹²². En cuanto a los métodos espectrofotométricos incluyen el uso de la derivatización con p-dimetilaminobenzaldehído, ácido vanadofosfórico, cloro-7-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazol, etc.¹²³. Sin embargo, en el presente estudio no se utilizó la derivatización debido a que se trabajó con soluciones de ceftriaxona sin interferentes, lo que permitió su determinación en el rango UV.

Se ha reportado un método espectrofotométrico para la determinación de la calidad de la ceftriaxona sódica en polvo liofilizado para inyección, en el cual analizan a la ceftriaxona directamente y la λ_{\max} fue de 241 nm¹²⁴, en contraste a este resultado, como se muestra en la **Fig. 9**, el espectro de la ceftriaxona muestra dos picos de adsorción a 243 y 275 nm, de estos dos picos se eligió el de 275 nm como λ_{\max} , debido a que este no se altera cuando se disminuye la concentración. Asimismo, en un método TLC densitométrico de ceftriaxona, su detección se realizó a una λ_{\max} de 280 nm¹²⁵.

1.2. Validación del método

1.2.1. Linealidad

En la **Fig. 10** se realizó con las absorbancias obtenidas por triplicado para las diferentes concentraciones de ceftriaxona (1, 5, 10, 15, 20, 25 mg L⁻¹). Con estos datos se realizó una gráfica de regresión lineal. Por medio de la elaboración de grafico se puedo obtener el coeficiente de correlación (R^2) con un valor de 0.9997 y la ecuación de regresión lineal fue $y = 0.0438x + 0.0037$.

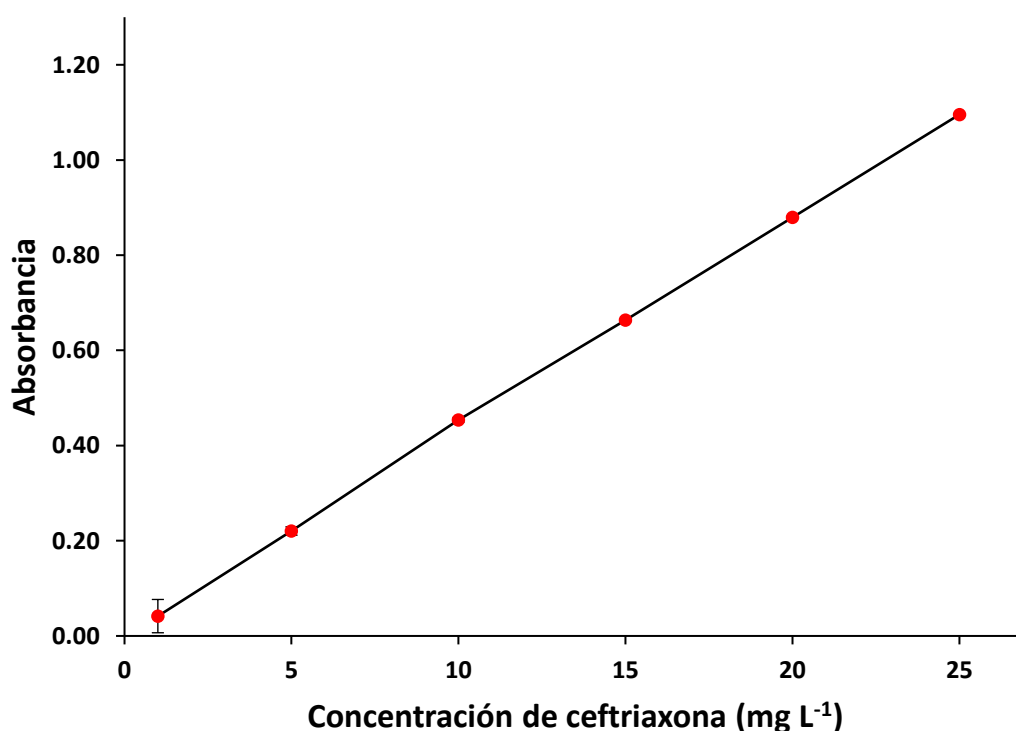


Fig. 10 Curva de correlación entre absorbancia y concentración de ceftriaxona

La linealidad es la suposición de que existe una relación lineal entre las variables de entrada (x) y salida (y) que se pueden escribir matemáticamente mediante la expresión $y = f(x)$, si la línea recta cruza el origen o por la expresión $y = f(x) + \delta$ si la línea recta no cruza el origen¹²⁶. La ecuación obtenida de $y = 0.0438x + 0.0037$ en este trabajo refiere que la línea recta no cruza el origen.

Además, es una práctica común comprobar la linealidad de una curva de calibración mediante la inspección del coeficiente de correlación r^2 . Un coeficiente de correlación cercano a la unidad ($r^2=1$) se considera evidencia suficiente para concluir que el experimentador tiene una calibración lineal perfecta¹²⁷. De acuerdo a ello, los resultados muestran que dentro del rango de concentración probado ($1 - 25 \text{ mg L}^{-1}$) hubo una fuerte correlación entre la absorbancia y la concentración de la ceftriaxona, ya que se obtuvo un R^2 de 0.9997.

1.2.2. Precisión

Las determinaciones repetidas de una solución 10 mg L^{-1} , se detallan en la **Tabla N° 3**. Se obtuvo una desviación estándar de 0.10 y un coeficiente de variación de 0.01 para las mediciones.

Tabla N° 3 Mediciones repetidas de una concentración determinada

Número de lecturas	Concentración Teórica (ppm)	Concentración práctica (ppm)
1	10	10.12
2	10	10.06
3	10	10.21
4	10	9.93
5	10	10.14
6	10	9.89
7	10	10.13
8	10	10.11
9	10	9.96
10	10	10.03
Promedio	10	10.06
σ	-	0.10
CV	-	0.01

La prueba t para medias de dos muestras emparejadas permitió comparar las concentraciones teóricas y prácticas de la ceftriaxona (**Tabla N° 4**), demostrándose que no existe diferencia estadísticamente significativa entre ellas, estableciéndose que el método es preciso.

La determinación de este parámetro es uno de los pasos básicos en el proceso de lograr repetibilidad y reproducibilidad en la validación de métodos. La precisión asegura que la variabilidad de los resultados permanezca constante en idénticas condiciones y también que factores como analista, procedimientos, condiciones instrumentales, laboratorios y tiempo tengan una contribución insignificante a la variabilidad de los resultados¹²⁸. Por lo que, el método establecido en esta investigación permite establecer que no va ser afecto por los factores mencionados.

Tabla N° 4 Prueba t para valores teóricos y
prácticos de las mediciones repetidas

Parámetros	Concentración práctica (mg L⁻¹)	Concentración teórica (mg L⁻¹)
Media	10.06	10.00
Varianza	0.01	0.00
Observaciones	10	10
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	9	
Estadístico t	1.77	
Valor crítico de t (dos colas)	2.26	

La determinación de este parámetro es uno de los pasos básicos en el proceso de lograr repetibilidad y reproducibilidad en la validación de métodos. Evaluar la precisión implica expresar numéricamente el error aleatorio o el grado de dispersión de un conjunto de medidas individuales mediante la desviación estándar, la varianza o el coeficiente de variación.

1.2.3. Límite de detección y límite de cuantificación

De acuerdo a la **ecuación 10**, el Y_{bl} es el estimado de la respuesta del blanco, el S_{bl} es la desviación estándar del blanco y b es la pendiente de la curva de calibrado. El Y_{bl} se obtiene de la curva de calibración, a un valor de concentración 0 ppm, obteniéndose 0.0037.

El S_{bl} se obtiene mediante la construcción de otra recta tomando como eje de ordenadas las desviaciones estándar de las respuestas y como eje de abscisas las concentraciones estudiadas (**Fig. 11**), considerándose que la desviación estándar de las respuestas S_{bl} corresponderá al valor de la ordenada de origen de esta recta (en el valor 0 = intercepto). El S_{bl} obtenido fue de 0.0016. Por lo tanto, el límite de detección fue de 0.0792 mg L^{-1} . En cuanto al límite de cuantificación se determinó con la **ecuación 11** obteniéndose el valor de 0.1836 mg L^{-1} .

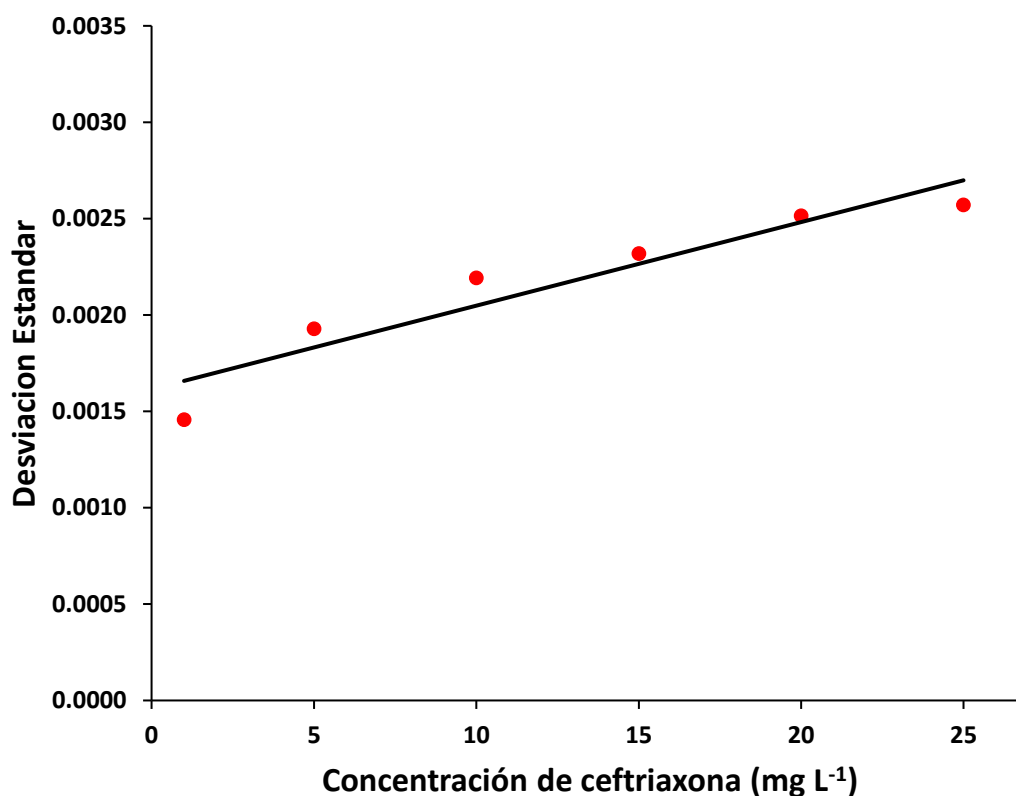


Fig. 11 Curva de correlación entre desviaciones estándar de las respuestas y concentraciones de ceftriaxona.

Se reportó el límite de detección en la determinación espectrofotométrica de ceftriaxona con un valor de 0.05 mg L^{-1} y el límite de cuantificación de 0.17 mg L^{-1} ¹²⁹, estos valores son cercanos a los obtenidos en la presente investigación. Asimismo, se debe tener en cuenta que el LOD es la cantidad más baja de analito en una muestra que se puede detectar de manera confiable pero no necesariamente cuantificar y el LOQ es la concentración más baja de analito que puede determinarse con un nivel aceptable de precisión y exactitud. Además, cabe recalcar que aún no se han establecido los límites máximos permisibles de las cefalosporinas en medios acuosos a nivel mundial.

2. Degradación fotocatalítica UV/TiO₂ de ceftriaxona

2.1. Efecto de la concentración del catalizador

En el proceso fotocatalítico, la concentración del catalizador puede jugar un papel importante que puede afectar la tasa de degradación. La **Fig. 12** muestra los datos obtenidos al evaluar el efecto de la concentración inicial del TiO₂. Como puede observarse, el porcentaje de degradación se incrementa proporcionalmente a la concentración del catalizador. Para la eliminación económica de la ceftriaxona en agua contaminadas, es necesario encontrar la cantidad óptima de catalizador para una degradación eficiente.

El TiO₂ P25® es un catalizador altamente fotorreactivo entre muchos tipos diferentes de TiO₂, que generalmente se atribuye a tener una tasa de recombinación de agujeros de electrones lenta¹³⁰. Cuando aumenta la concentración de TiO₂, el catalizador absorbe más fotones, lo que a su vez conduce a concentraciones más altas de radicales hidroxilo y otras especies reactivas que aceleran el proceso de degradación. El nivel de degradación disminuye a una concentración de TiO₂ superior a 50 mg L^{-1} puede explicarse tanto por un efecto de pantalla del exceso de partículas que enmascara parte de la superficie fotosensible como por la dispersión de la luz que reduce la cantidad de fotones que deben ser absorbidos por el catalizador¹³¹.

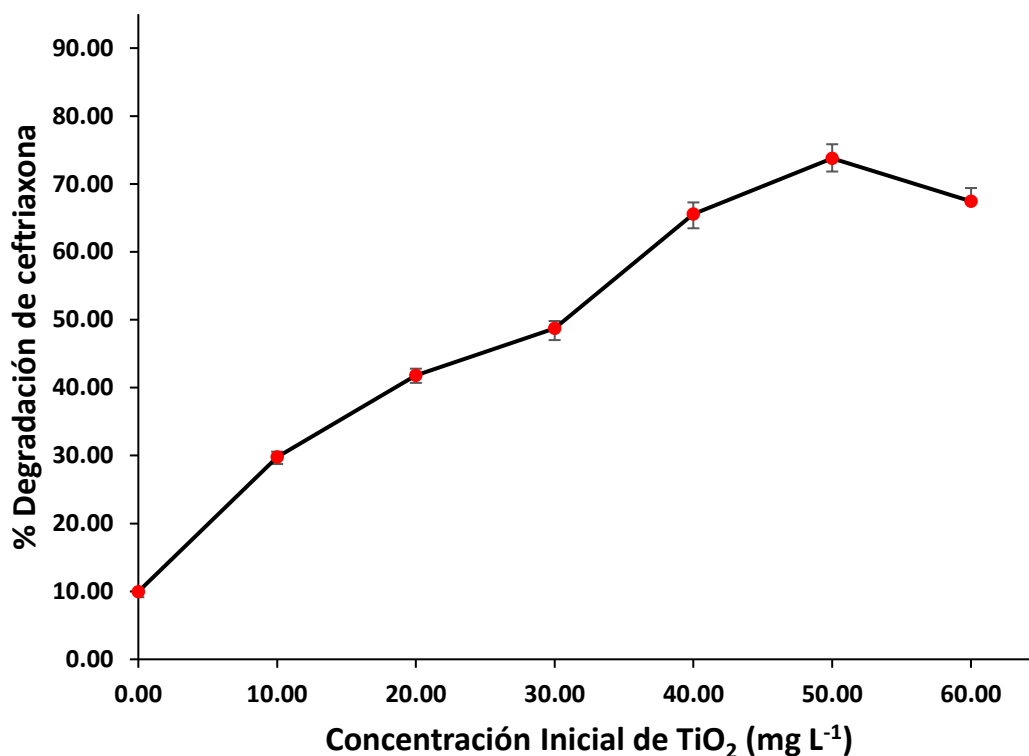


Fig. 12 Efecto de la concentración inicial del catalizador sobre la degradación de la ceftriaxona por el TiO_2 (condiciones experimentales: C_0 de antibiótico= 25 mg L^{-1} , Volumen de solución= 0.10 L , velocidad de agitación= 200 rpm , $T= 293.15\text{-}296.15 \text{ K}$, tiempo de contacto= 2 h , $\text{pH}= 7$, nivel de iluminación= 600 lx , concentración del catalizador= $10 - 60 \text{ mg L}^{-1}$; las barras de error representan el CV a $n= 3$).

Los hallazgos obtenidos con respecto a la presente investigación no son directamente comparables con otras investigaciones reportadas que utilizaron $\text{TiO}_2 \text{ P25}^\circledast$, en los que se señala que este material presenta como máxima concentración un rango de $100 - 5000 \text{ mg L}^{-1}$ ¹³². Esto se debe a que se empleó diferentes condiciones experimentales, incluido el flujo de fotones, la concentración del componente a degradar y la relación de concentración de catalizador a sustrato.

2.2. Efecto del pH

Dado que el pH es un parámetro importante que influye en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos¹³³, su investigación sobre la fotocatalisis es relevante. La **Fig. 13** presenta los datos obtenidos al evaluar el efecto del pH. Se puede ver que la eficiencia de fotodegradación de la ceftriaxona aumenta en medio alcalino.

Generalmente, el pH óptimo para la degradación de contaminantes orgánicos es el pH ácido. En condiciones ácidas, la superficie de TiO_2 está cargada positivamente. Como resultado, la condición es beneficiosa para que el TiO_2 absorba compuestos orgánicos con carga negativa; se espera que ocurra una alta actividad fotocatalítica como resultado de una alta adsorción¹³⁴.

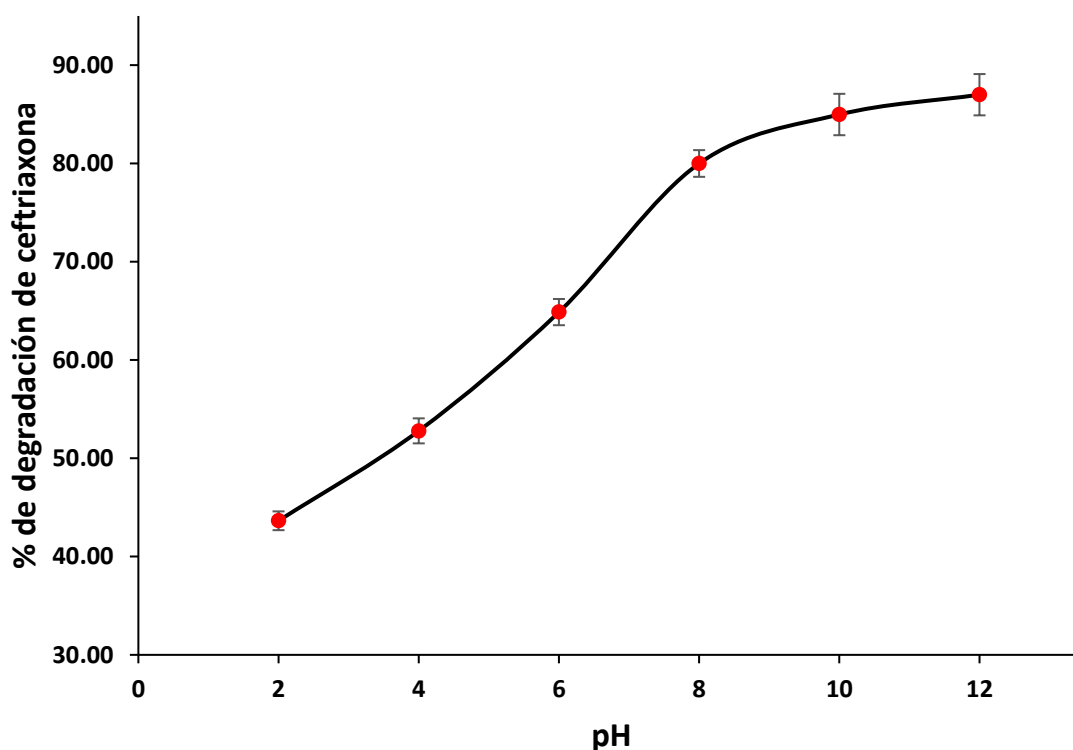


Fig. 13 Efecto del pH sobre la degradación de la ceftriaxona por el TiO_2 (condiciones experimentales: C_0 de antibiótico= 25 mg L^{-1} , Volumen de solución= 0.10 L , velocidad de agitación= 200 rpm , $T= 293.15\text{-}296.15 \text{ K}$, tiempo de contacto= 2 h , nivel de iluminación= 600 lx , concentración del catalizador = 50 mg L^{-1} , pH= 2-12; las barras de error representan el CV a $n= 3$).

Como se ve claramente, el aumento del pH tiene un efecto sobre la degradación de la ceftriaxona y esto puede estar asociado con los estados de ionización tanto del sustrato como del catalizador. Como se ve en la **Fig. 14**, la ceftriaxona tiene dos valores de pKa en 2.50 ± 0.50 y 7.90 ± 1.70 ¹³⁵. La ceftriaxona está cargada positivamente a pH alcalino y también la superficie del $\text{TiO}_2 \text{ P25}^\circledR$, cuyo punto de carga cero es 6.7 ¹³⁶. Por otro lado, ambos están cargados negativamente en condiciones ácidas. Por lo tanto, ninguno de los pH parece favorecer la atracción electrostática entre la ceftriaxona y la superficie del catalizador.

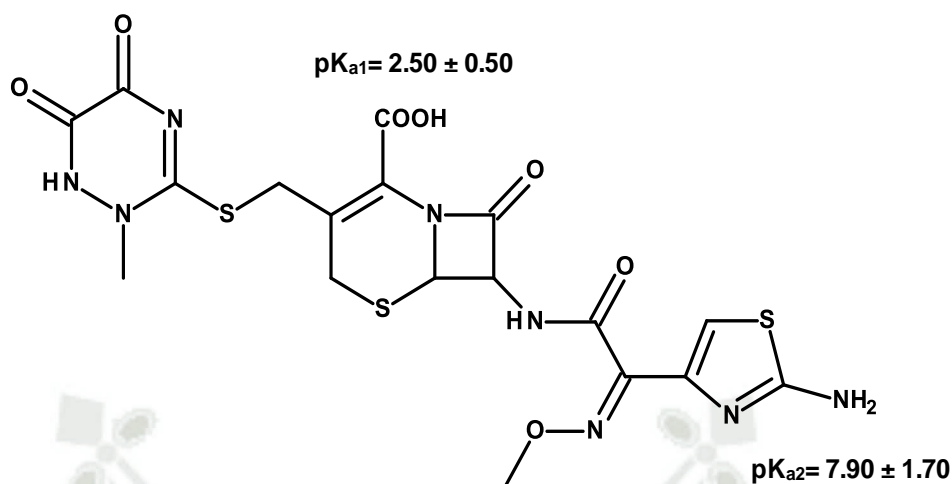
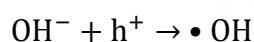


Fig. 14 Estructura de la ceftriaxona y valores de pKa.

Sin embargo, la formación de $\bullet\text{OH}$ es la condición necesaria para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos. En medio alcalino, la formación de estos productos es favorable (**Ecuación 16**)¹³⁷. Además, el aumento del pH aumenta los iones OH^- , entonces aumentará la cantidad de $\bullet\text{OH}$. Por lo que la degradación de la ceftriaxona en condiciones alcalinas es mejor que en condiciones ácidas¹³⁸. Resultados similares se obtuvieron en una investigación que estudio la degradación de la ceftriaxona con nanopartículas de TiO_2 , evidenciado que la degradación de este antibiótico se ve favorecida en pH alcalino¹³⁹.



Ecuación (16)

2.3. Efecto de la concentración del antibiótico

La fotocatalisis depende de la adsorción del contaminante en la superficie del fotocatalizador. Al proceso de fotocatalisis, contribuye la cantidad del contaminante adsorbida en la superficie del fotocatalizador y no la que está en la mayor parte de la solución. La adsorción del contaminante depende de la concentración inicial de contaminante. En términos generales, el porcentaje de degradación disminuye al aumentar la concentración del contaminante, mientras se mantiene una cantidad fija de catalizador¹⁴⁰.

La **Fig. 15** revela que, con el aumento en la concentración de la ceftriaxona, la tasa de degradación aumenta hasta un cierto límite. Un comportamiento similar de otros compuestos orgánicos degradados por fotocatalisis con TiO_2 se han reportado¹⁴¹⁻¹⁴³. Además, se evaluó el proceso de degradación en términos de cantidades de ceftriaxona degradada por el catalizador (q_e) expresadas en mg g^{-1} , obteniendo una capacidad de degradación promedio de 431.35 mg g^{-1} .

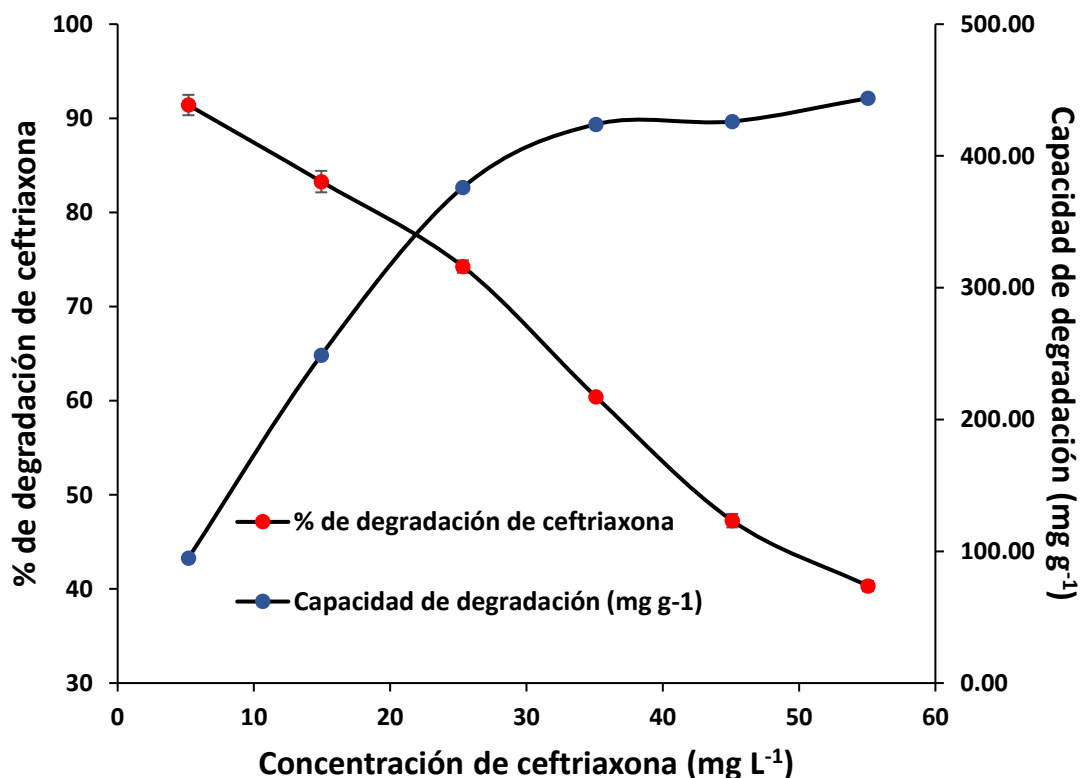


Fig. 15 Efecto de la concentración de ceftriaxona sobre su degradación por el TiO_2 (condiciones experimentales: volumen de solución= 0.10 L, velocidad de agitación= 200 rpm, $T= 293.15\text{-}296.15 \text{ K}$, tiempo de contacto= 2 h, nivel de iluminación= 600 lx, concentración del catalizador = 50 mg L^{-1} , $\text{pH}= 7$, C_0 de antibiótico= $5 - 55 \text{ mg L}^{-1}$; las barras de error representan el CV a $n= 3$).

Un aumento adicional en la concentración de ceftriaxona condujo a una disminución en la tasa de degradación, después de lo cual, se nivela. La disminución de la tasa de degradación a concentraciones más altas se atribuye al hecho de que la luz absorbida por la ceftriaxona es mayor que la del TiO_2 . Por tanto, la luz absorbida por la ceftriaxona no es eficaz para llevar a cabo la degradación. Además, la adsorción en equilibrio de la ceftriaxona en el sitio de superficie activa del catalizador aumenta y se adsorben más y

más moléculas de ceftriaxona en la superficie del catalizador. Por lo tanto, la adsorción competitiva de OH^- en el mismo sitio disminuye y, en consecuencia, la cantidad de $\bullet\text{OH}$ en la superficie del catalizador disminuye. Dado que la generación de $\bullet\text{OH}$ no aumenta, la probabilidad de que las moléculas de la ceftriaxona reaccionen con $\bullet\text{OH}$ disminuye, por lo tanto, se observa que la capacidad de la degradación se vuelve constante¹⁴³.

2.4. Efecto del nivel de iluminación

Se investigó la dependencia de la fotocatalisis de la ceftriaxona por el TiO_2 con respecto al nivel de iluminación en el rango de 300 a 700 lx. Como era de esperar, se encontró que la eficacia de la fotocatalisis es reforzada con el aumento de la intensidad de la luz UV.

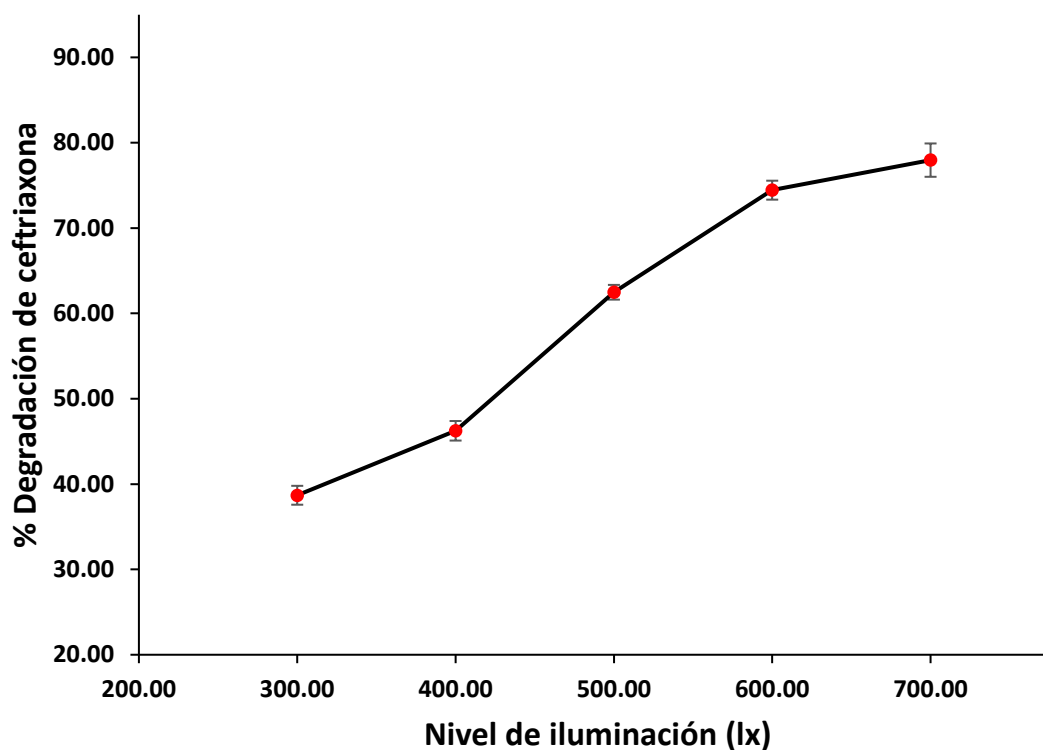


Fig. 16 Efecto del nivel de iluminación sobre la degradación de la ceftriaxona por el TiO_2 (condiciones experimentales: C_0 de antibiótico= 25 mg L^{-1} , volumen de solución= 0.10 L, velocidad de agitación= 200 rpm, $T= 293.15\text{-}296.15$ K, tiempo de contacto= 2 h, concentración del catalizador = 50 mg L^{-1} , pH= 7, nivel de iluminación= 300 - 700 lx; las barras de error representan el CV a $n= 3$).

La relación entre la eficiencia de fotodegradación de la ceftriaxona y el nivel de iluminación se muestra en la **Fig. 16**. Se puede ver que la eficiencia de fotodegradación de la ceftriaxona aumenta con el incremento del nivel de iluminación. Resultados similares se han reportado para otros contaminantes donde el nivel de iluminación UV favorece los procesos de degradación¹⁴⁴⁻¹⁴⁶.

Se cree que la reacción de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos se produce en la superficie del TiO_2 , y el O_2 y H_2O son necesarios para la degradación fotocatalítica. Bajo iluminación ultravioleta, se crean pares de agujeros de electrones en la superficie de TiO_2 . El oxígeno adsorbido en la superficie de TiO_2 evita la recombinación de pares de electrones-huecos al atrapar electrones; se forman así iones de radicales superóxido. Los radicales $\bullet\text{OH}$ se forman a partir de agujeros que reaccionan con H_2O u OH^- adsorbido en la superficie de TiO_2 ¹⁴⁷.

2.5. Efecto de la velocidad de agitación

Se llevó a cabo una serie de experimentos variando la velocidad de agitación. Se observó que la fotodegradación de la ceftriaxona aumenta cuando se incrementa la velocidad de agitación de 0 a 400 rpm.

En la **Fig. 17** se grafica la relación entre el porcentaje de degradación y la velocidad de agitación. Se puede ver que la eficiencia de fotodegradación de la ceftriaxona aumenta con el incremento de la velocidad de agitación. En un estudio reportado que describe la fotocatalisis de la tetraciclina usando TiO_2 P25® se encontró también que la velocidad de agitación favorece la degradación fotocatalítica de este antibiótico¹⁴⁸.

El aumento de la velocidad de agitación conduce a una alta transferencia de masa y luego a una alta tasa de degradación de la ceftriaxona. Además, el aumento de la velocidad de agitación puede promover la transferencia de oxígeno en la fase líquida, y de ese modo aumentar la cinética de degradación¹⁴⁹.

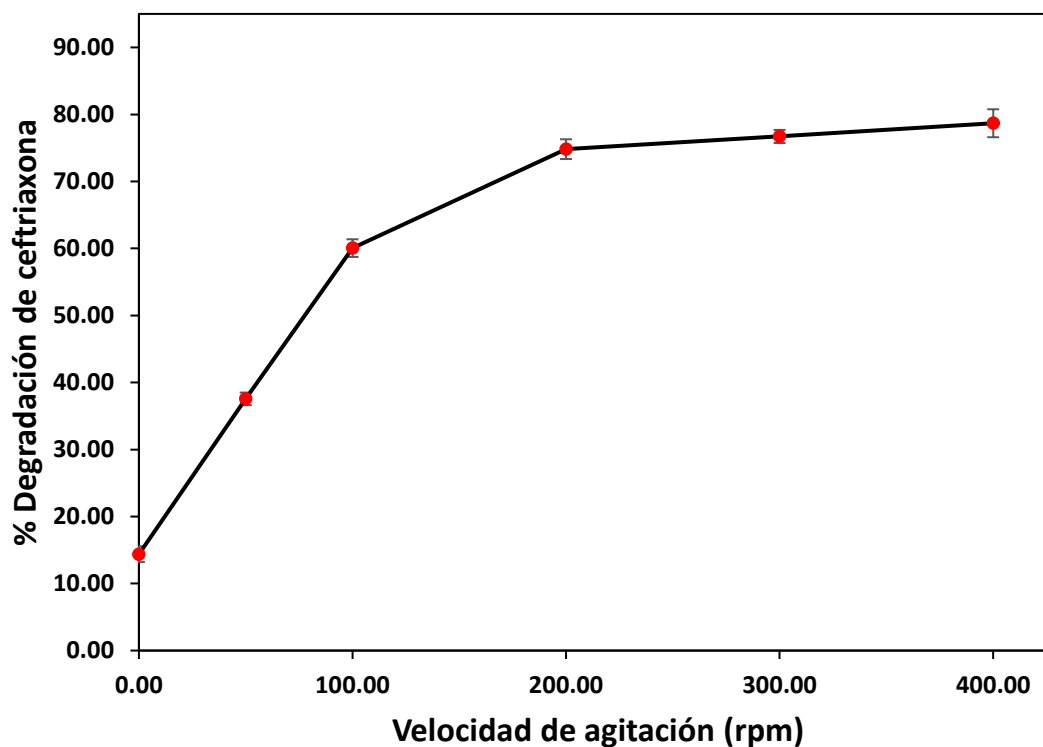


Fig. 17 Efecto de la velocidad de agitación sobre la degradación de la ceftriaxona por el TiO_2 (condiciones experimentales: C_0 de antibiótico= 25 mg L^{-1} , volumen de solución= 0.10 L, $T= 293.15\text{-}296.15$ K, tiempo de contacto= 2 h, concentración del catalizador = 50 mg L^{-1} , $\text{pH}= 7$, nivel de iluminación= 600 lx, velocidad de agitación= 0-400 rpm; las barras de error representan el CV a $n= 3$).

2.6. Efecto del tiempo de irradiación

El efecto del tiempo de irradiación es un parámetro que afecta normalmente de forma significativa la degradación por procesos fotocatalíticos, afectando la formación de radicales $\bullet\text{OH}$, debido a que su concentración está relacionada con el tiempo de contacto de la irradiación UV con el catalizador. La **Fig. 18** muestra el porcentaje de degradación de la ceftriaxona por el TiO_2 relacionado con el tiempo de reacción.

La fotodegradación de la ceftriaxona aumentó con el incremento del tiempo de irradiación. La fotodegradación se encontró como máximo a partir de 120 minutos de irradiación de luz UV.

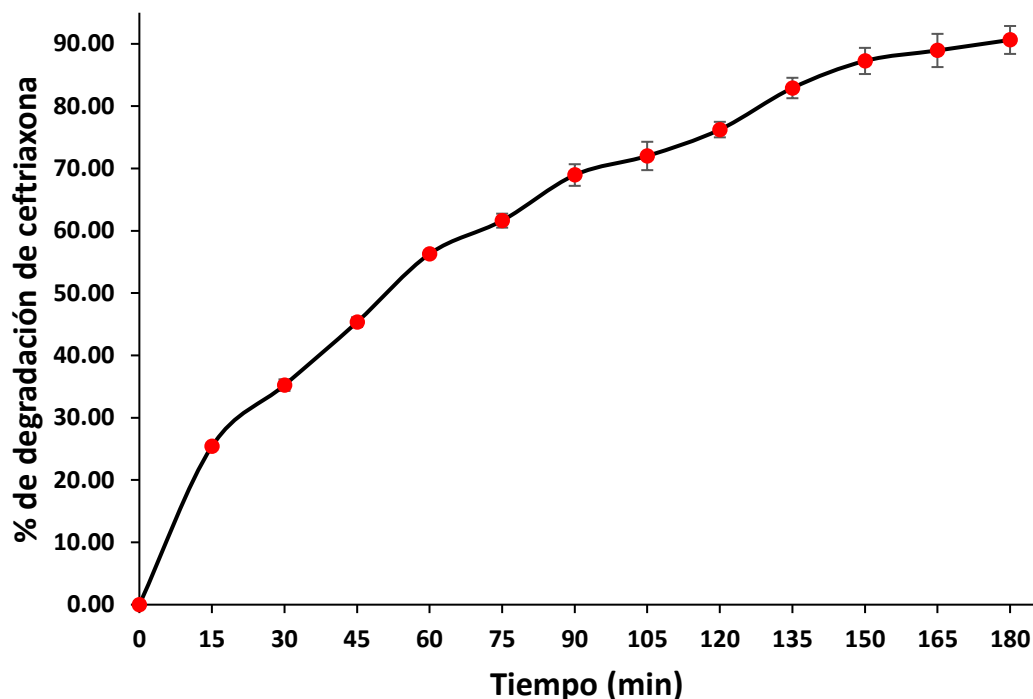


Fig. 18 Cinética de la degradación de la ceftriaxona por el TiO_2 (condiciones experimentales: C_0 de antibiótico= 25 mg L^{-1} , volumen de solución= 0.10 L , $T= 293.15\text{-}296.15 \text{ K}$, concentración del catalizador = 50 mg L^{-1} , $\text{pH}= 7$, nivel de iluminación= 600 lx , velocidad de agitación= 200 rpm ; tiempo de contacto= $0 - 180 \text{ min}$, las barras de error representan el CV a $n= 3$).

Esto se debe a la interacción de la ceftriaxona con la superficie del fotocatalizador. El tiempo de irradiación aumentó la interacción de la ceftriaxona con la superficie del fotocatalizador. Por lo tanto, se incrementó la eficiencia de fotodegradación del fotocatalizador¹⁵⁰.

2.7. Cinética

El modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) se utilizó para explicar la cinética de la degradación fotocatalítica de la ceftriaxona utilizando como catalizador TiO_2 . En este modelo, la velocidad de reacción es proporcional a la fracción de superficie cubierta por el sustrato.

En la **Fig. 19** se graficó el $1/r_0$ versus $1/C_0$, a partir del cual se obtuvieron los parámetros cinéticos k_r (coeficiente de reactividad relacionado con los eventos de oxidación en la superficie del catalizador) y K (constante de pseudo-equilibrio

relacionada con la adsorción superficial). Se obtuvo un coeficiente de determinación (R^2) de 0.9934, lo que indica que existe una buena correlación de los datos obtenidos en el proceso con el modelo L-H. La ecuación de la curva fue $y = 116.83x + 2.5059$. El intercepto (2.5059) es igual a $1/k_r$, por lo que el k_r tiene un valor de $0.399 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ($0.60 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$). La pendiente (116.83) es igual a $1/K_r K$, así se obtiene que el valor de K es 0.021 L mg^{-1} ($14.16 \text{ L mmol}^{-1}$).

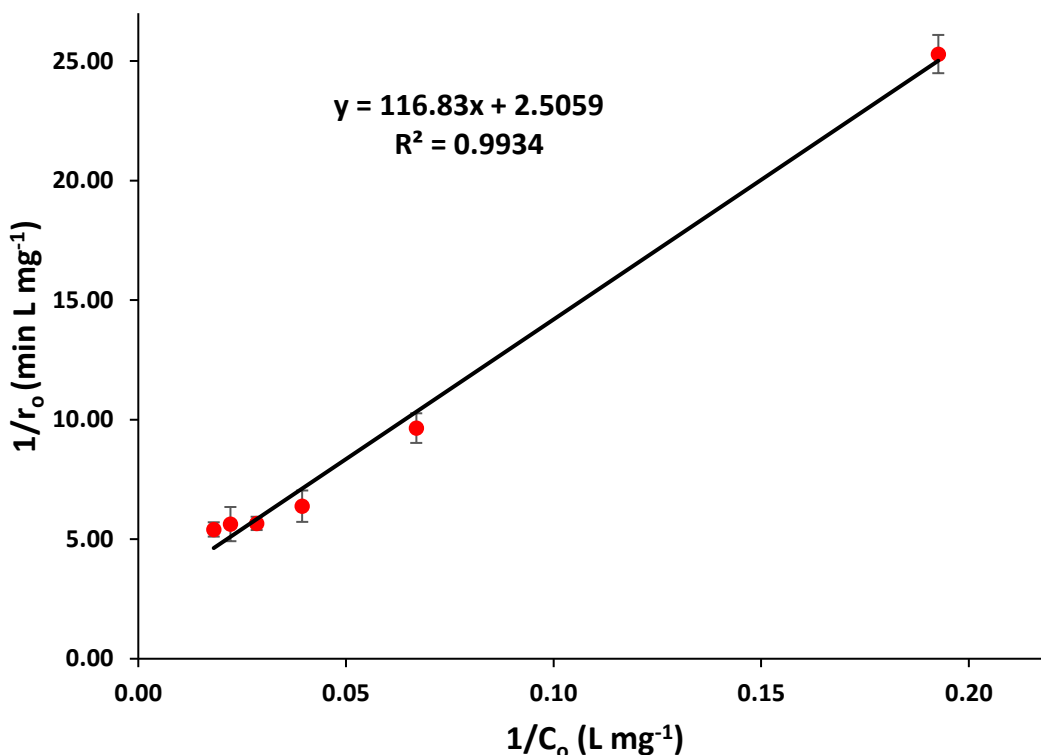


Fig. 19 Gráfico de Langmuir-Hinshelwood de degradación fotocatalítica UV/TiO₂ de Ceftriaxona. Condiciones: volumen de solución= 0.10 L, velocidad de agitación= 200 rpm, T= 293.15-296.15 K, tiempo de contacto= 2 h, nivel de iluminación= 600 lx, concentración del catalizador = 50 mg L⁻¹, pH= 7, C₀ de antibiótico= 5 - 55 mg L⁻¹; las barras de error representan el CV a n= 3.

La k_r es la constante de velocidad verdadera, que toma en cuenta varios parámetros como la masa del catalizador, flujo de fotones eficiente, capa de O₂, etc., la K es la constante de equilibrio de adsorción de $L - H^{151}$. Estos valores de las constantes obtenidas son del mismo orden de magnitud que los reportados en la literatura sobre la fotocatalisis de contaminantes orgánicos¹⁵²⁻¹⁵⁴.

2.8. Mineralización

Además de evaluar la capacidad de degradación fotocatalítica de la ceftriaxona por parte del TiO_2 , también es importante investigar el grado de mineralización de los catalizadores hacia contaminantes orgánicos. El TOC de la ceftriaxona se redujo gradualmente a medida que avanzaba la reacción fotocatalítica (**Fig. 20**). Después de 120 min, las reducciones en los valores de TOC se volvieron relativamente constantes. Se encontraron valores similares de TOC en la degradación de otros contaminantes, señalándose la falta de formación de productos nocivos al completar las reacciones de fotodegradación^{155,156}.

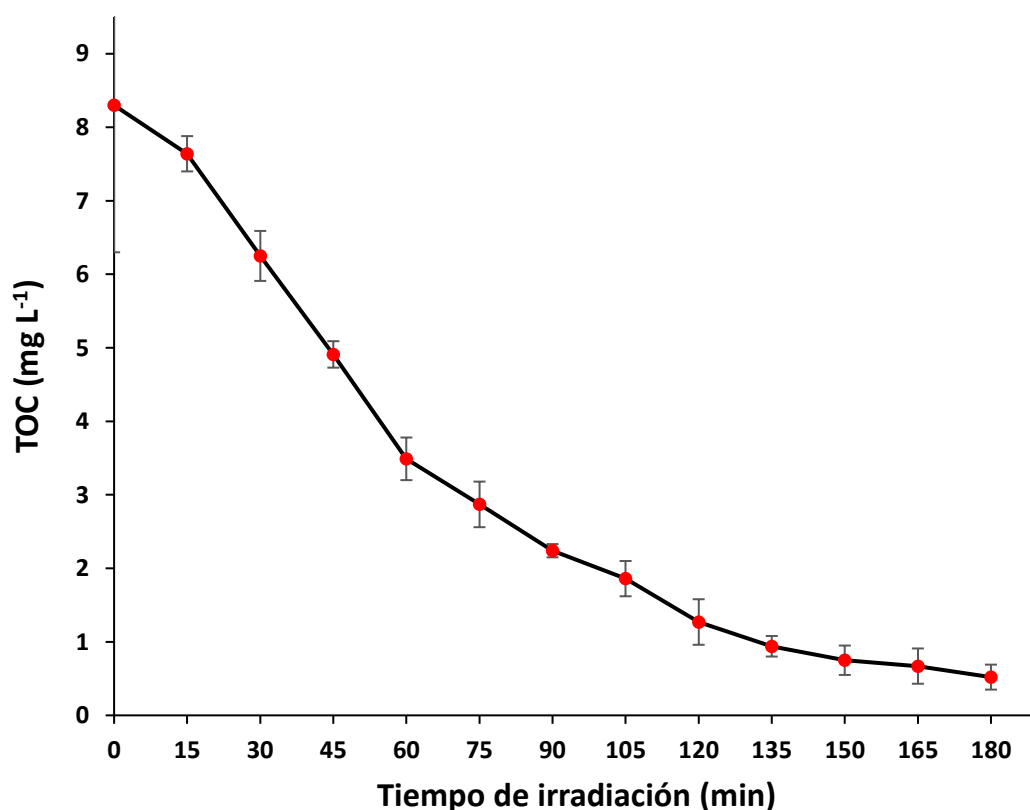


Fig. 20 Remoción de carbono orgánico total durante la fotocatalisis de ceftriaxona.

En el proceso de degradación fotocatalítica de la ceftriaxona por el TiO_2 , se generan diferentes productos intermedios antes de mineralizarse y formar CO_2 y H_2O . Los posibles productos intermedios y vías de degradación se detallan en la **Fig. 21**¹⁵⁷.

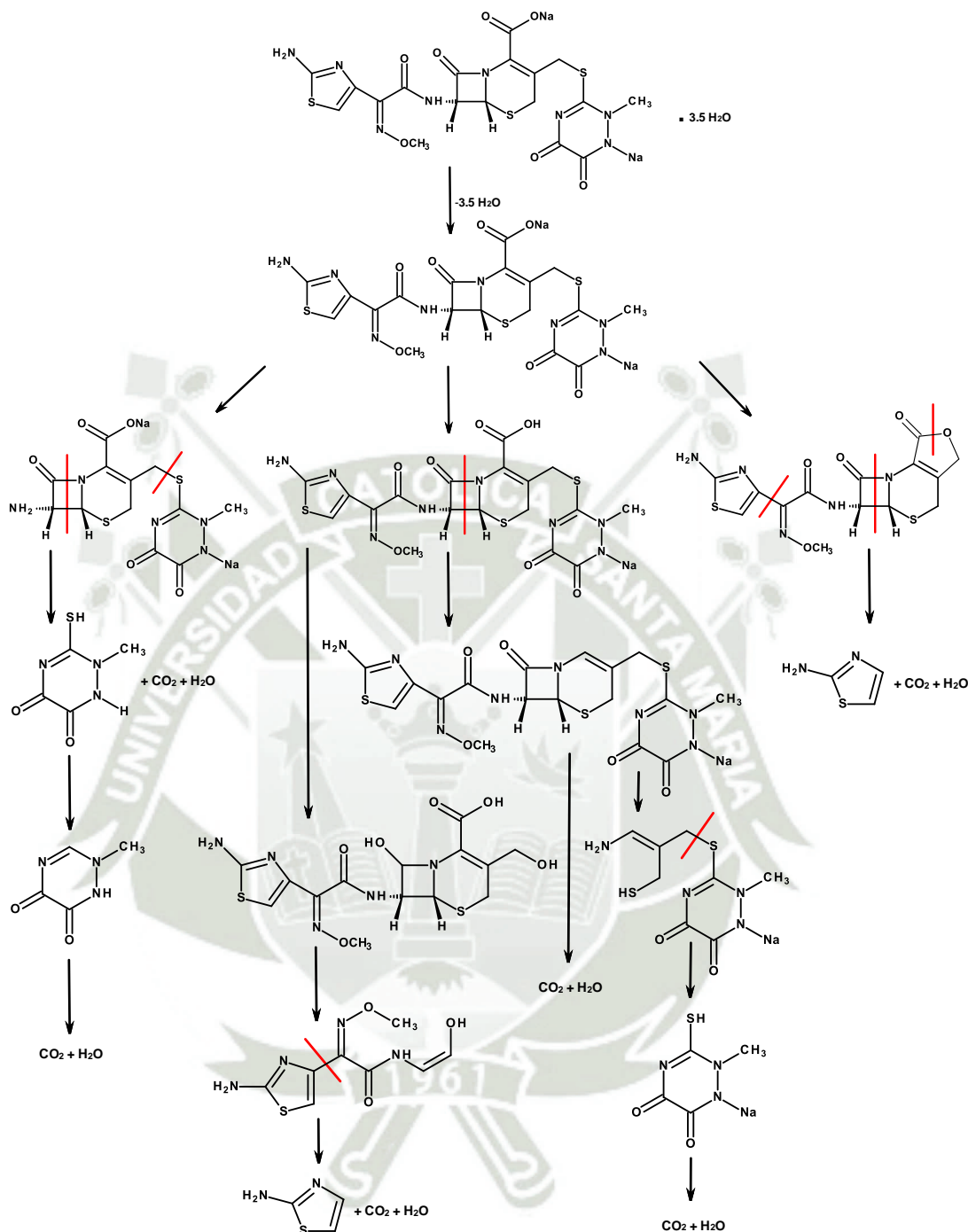


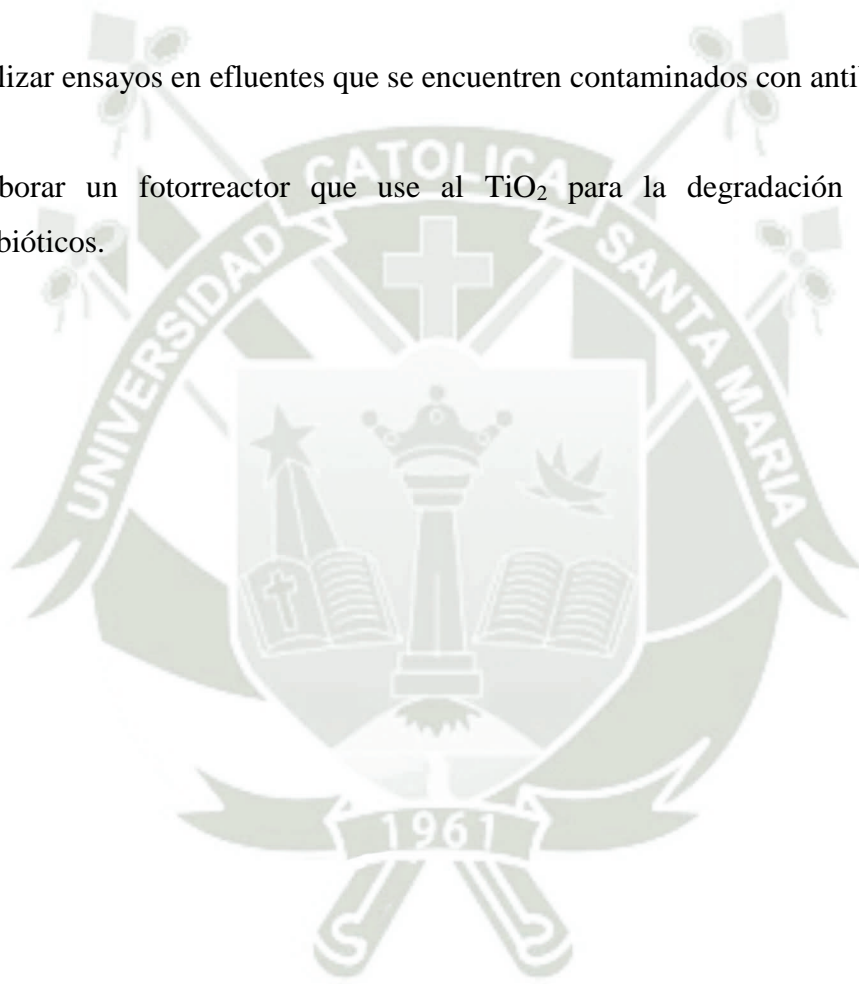
Fig. 21 Posibles productos intermedios y las posibles vías de degradación de la ceftriaxona sódica por el fotocatalizador TiO₂ bajo irradiación UV¹⁵⁷.

CONCLUSIONES

1. El método espectrofotométrico validado para la determinación de la ceftriaxona se trabajó a una λ_{\max} de 275 nm; se obtuvo un rango dinámico lineal y precisión adecuados; los LOD y LOQ fueron 0.05 y 0.17 mg L⁻¹, respectivamente.
2. Las condiciones óptimas de degradación de ceftriaxona mediante la fotocatalisis UV/TiO₂ fueron concentración del catalizador de 50 mg L⁻¹, pH alcalino, capacidad de degradación de 431.35 mg g⁻¹, nivel de iluminación de 600 lx, velocidad de agitación de 200 rpm y tiempo de irradiación de 120 minutos.
3. Existe correlación de los datos obtenidos en el proceso con el modelo Langmuir-Hinshelwood, con un R² de 0.9934, el k_r fue de 0.399 mg L⁻¹ min⁻¹ y el K fue de 0.021 L mg⁻¹.
4. Los valores de carbono orgánico total se redujeron a los 120 minutos, volviéndose constantes lo que demuestra la mineralización de la ceftriaxona y se podría indicar que posiblemente no se forman productos nocivos al completar el proceso de fotodegradación con TiO₂.

RECOMENDACIONES

1. Identificar los posibles intermediarios, productos finales y posible mecanismo de la degradación de ceftriaxona utilizando espectrometría de masas.
2. Estudiar la degradación fotocatalítica de diferentes antibióticos con TiO_2 y otros catalizadores.
3. Realizar ensayos en efluentes que se encuentren contaminados con antibióticos.
4. Elaborar un fotorreactor que use al TiO_2 para la degradación fotocatalítica de antibióticos.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lee C-C, Yuan Z. Impact of energy poverty on public health: A non-linear study from an international perspective. *World Dev* [Internet]. 2024 Feb;174:106444. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0305750X23002620>
2. Mahmood AR, Al-haideri HH, Hassan FM. Detection of Antibiotics in Drinking Water Treatment Plants in Baghdad City, Iraq. *Adv Public Heal*. 2019;1–10.
3. Lyu J, Yang L, Zhang L, Ye B, Wang L. Antibiotics in soil and water in China—a systematic review and source analysis. *Environ Pollut*. 2020;115147.
4. Deng W, Li N, Zheng H, Lin H. Occurrence and risk assessment of antibiotics in river water in Hong Kong. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2016;125:121–7.
5. Zhang L, Bai J, Zhang K, Zhai Y, Wang Y, Liu H, et al. Spatial variability, source identification and risks assessment of antibiotics in multimedia of North China's largest freshwater lake using positive matrix factorization and Monte Carlo simulation. *J Hazard Mater* [Internet]. 2023 Sep;457:131751. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389423010348>
6. Li S, Ondon BS, Ho S-H, Zhou Q, Li F. Drinking water sources as hotspots of antibiotic-resistant bacteria (ARB) and antibiotic resistance genes (ARGs): Occurrence, spread, and mitigation strategies. *J Water Process Eng* [Internet]. 2023 Jul;53:103907. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214714423004269>
7. Cai C, Liu H, Wang B. Performance of microwave treatment for disintegration of cephalosporin mycelial dreg (CMD) and degradation of residual cephalosporin antibiotics. *J Hazard Mater*. 2017;331:265–72.
8. Guo X, Wan J, Yu X, Lin Y. Chemosphere Study on preparation of SnO₂ - TiO₂/Nano-graphite composite anode and electro-catalytic degradation of ceftriaxone sodium. *Chemosphere*. 2016;164:421–9.
9. Michael I, Rizzo L, Mcardell CS, Manaia CM, Merlin C, Schwartz T, et al. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. *Water Res*. 2013;47(3):957–95.
10. Mahdavi H, Bagherifar R. Cellulose acetate/SiO₂-poly (2-Acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) hybrid nanofiltration membrane: application in removal of ceftriaxone sodium. *J Iran Chem Soc*. 2018;15(12):2839–49.
11. Badi MY, Azari A, Pasalari H, Esrafil A, Farzadkia M. Modification of Activated

- Carbon with Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticle Composite for Removal of Ceftriaxone from Aquatic Solutions. *J Mol Liq.* 2018;262:146–54.
12. Hashemi SY, Badi MY, Pasalari H, Azari A, Arfaeinia H, Kiani A. Degradation of Ceftriaxone from aquatic solution using a heterogeneous and reusable O₃/UV/Fe₃O₄@TiO₂ systems: operational factors, kinetics and mineralisation Degradation of Ceftriaxone from aquatic solution using and mineralisation. *Int J Environ Anal Chem.* 2020;1–17.
 13. Shetty R, Chavan VB, Kulkarni PS, Kulkarni BD, Kamble SP. Photocatalytic Degradation of Pharmaceuticals Pollutants Using N-Doped TiO₂ Photocatalyst: Identification of CFX Degradation Intermediates Photocatalytic Degradation of Pharmaceuticals Pollutants Using N-Doped TiO₂ Photocatalyst: Identification of CFX Deg. *Indian Chem Eng.* 2016;59(3):177–99.
 14. Edo GI, Samuel PO, Jikah AN, Yousif E, Onyibe PN, Opiti AR, et al. Sensitivity ecology and evolution, toxicology organism assessment model in the use of chemical applications for the management of toxic substances. *Ecol Front [Internet].* 2024 Oct;44(5):890–908. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2950509724000649>
 15. Mishra RK, Dubey SC. Fresh Water Availability and It's Global Challenge. *Int J Eng Sci Invent Res Dev.* 2015;2(4):351–407.
 16. Viman O V, Oroian I, Fleşeriu A. Types of water pollution: Point source and nonpoint source. *Aquac Aquarium, Conserv Legis.* 2010;3(5):393–7.
 17. Haseena M, Malik MF, Javed A, Arshad S, Asif N, Zulfiqar S, et al. Water pollution and human health. *Environ Risk Assess Remediat.* 2017;1(3):223–230.
 18. UN WWAP. United Nations world water assessment programme. world water Dev Rep 1 Water people, water life. 2003;Paris:UNESCO.
 19. Smical I, Mihaly-Cozmuța L, Costin D. Research concerning the influence of several factors on Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions adsorption by natural zeolite tuff from Maramureș county, Northern Romania. *Adv Environ Sci - Int J Bioflux Soc.* 2010;2(2):171–80.
 20. Oana V, Oroian I. Damaging Effects of Overall Water Pollution. *ProEnvironment.* 2010;3:113–5.
 21. Halder J, Islam N. Water Pollution and its Impact on the Human Health. *J Environ Hum.* 2015;2(1):36–46.
 22. Sharma R, Capoor A. Seasonal Variations in Physical, Chemical and Biological

- Parameters of Lake Water of Patna Bird Sanctuary in Relation to Fish Productivity. *World Appl Sci J.* 2010;8(1):129–32.
23. McKinney ML, Schoch RM. *Environmental science: Systems and solutions.* London: Jones & Bartlett.; 2003.
 24. Raja G, Venkatesan P. Assessment of Groundwater Pollution and its Impact in and around Punnam Area of Karur District, Tamilnadu, India. *E-journal Chem.* 2010;7(2):473–8.
 25. Jumbe AS, Nandini N. Heavy Metals Analysis and Sediment Quality Values in Urban Lakes. *Am J Environ Sci.* 2009;5(6):678–87.
 26. Szklarek S, Wagner I, Jurczak T, Zalewski M. Sequential Sedimentation-Biofiltration System for the purification of a small urban river (the Sokolowka, Lodz) supplied by stormwater. *J Environ Manage.* 2018;205:201–8.
 27. Mgbenu CN, Egbueri JC. The hydrogeochemical signatures, quality indices and health risk assessment of water resources in Umunya district, southeast Nigeria. *Appl Water Sci.* 2019;9(22):1–19.
 28. Fiorenza R, Di A, Cantarella M, Iaria C, Maria E, Violetta M, et al. Preferential removal of pesticides from water by molecular imprinting on TiO₂ photocatalysts. *Chem Eng J.* 2020;379:1–13.
 29. Suprayogi S, Marfai MA, Cahyadi A, Latifah R, Fatchurohman H. Analyzing the Characteristics of Domestic Wastes in Belik River , the Special Region of Yogyakarta , Indonesia. *ASEAN J Sci Technol Dev.* 2019;36(3):97–102.
 30. Mousavi SA, Khodadoost F. Effects of detergents on natural ecosystems and wastewater treatment processes: a review. *Environ Sci Pollut Res.* 2019;1–10.
 31. Rosenfeld PE, Feng LGH. Emerging Contaminants. In: *Risks of Hazardous Wastes.* Elsevier; 2011. p. 215–22.
 32. Sauvé S, Desrosiers M. A review of what is an emerging contaminant. *Chem Cent J.* 2014;8(15):1–7.
 33. Rodriguez-Narvaez OM, Peralta-Hernandez JM, Goonetilleke A, Bandala ER. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chem Eng J.* 2017;323:361–80.
 34. McElroy CR, Constantinou A, Jones LC, Summerton L, Clark JH. Towards a holistic approach to metrics for the 21st century pharmaceutical industry. *Green Chem.* 2015;17(5):3111–21.
 35. Zgheib S, Moilleron R, Saad M, Chebbo G. Partition of pollution between dissolved

- and particulate phases: What about emerging substances in urban stormwater catchments? *Water Res.* 2011;45(2):913–25.
36. Wilkinson JL, Hooda PS, Barker J, Barton S, Swinden J. Ecotoxic pharmaceuticals, personal care products, and other emerging contaminants: A review of environmental, receptor-mediated, developmental, and epigenetic toxicity with discussion of proposed toxicity to humans. *Crit Rev Environ Sci Technol.* 2016;46(4):336–81.
 37. Singh PK, Kumar U, Kumar I, Dwivedi A, Singh P, Mishra S, et al. Critical review on toxic contaminants in surface water ecosystem: sources, monitoring, and its impact on human health. *Environ Sci Pollut Res [Internet].* 2024 Sep 13;31(45):56428–62. Available from: <https://link.springer.com/10.1007/s11356-024-34932-0>
 38. Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Ferro-García MÁ, Prados-Joya G, Ocampo-Pérez R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere.* 2013;93(7):1268–87.
 39. Snyder SA. Occurrence, treatment, and toxicological relevance of EDCs and pharmaceuticals in water. *Ozone Sci Eng.* 2008;30(1):65–9.
 40. Cunningham VL, Buzby M, Hutchinson T, Mastrocco F, Parke N, Roden N. Effects of human pharmaceuticals on aquatic life: next steps. *Environ Sci Technol.* 2006;40(11):3456–62.
 41. Xu J, Xu Y, Wang H, Guo C, Qiu H, He Y, et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a sewage treatment plant and its effluent-receiving river. *Chemosphere.* 2015;119:1379–85.
 42. Richardson SD, Ternes TA. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal Chem.* 2018;90(1):398–428.
 43. Matos C, Bento R, Bentes I. Urban Land-Cover, Urbanization Type and Implications for Storm Water Quality: Vila Real as a Case Study. *J Hydrogeol Hydrol Eng.* 2015;4(2):1–7.
 44. Birch GF, Drage DS, Thompson K, Eaglesham G, Mueller JF. Emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, a food additive and pesticides) in waters of Sydney estuary, Australia. *Mar Pollut Bull J.* 2015;97(1):56–66.
 45. Houtman CJ. Emerging contaminants in surface waters and their relevance for the production of drinking water in Europe. *J Integr Environ Sci.* 2010;7(4):271–95.
 46. Shi Z, Zhang L, Li J, Wu Y. Legacy and emerging brominated flame retardants in China: A review on food and human milk contamination, human dietary exposure and

- risk assessment. *Chemosphere*. 2018;198:522–36.
47. Riva F, Castiglioni S, Fattore E, Manenti A, Davoli E, Zuccato E. Monitoring emerging contaminants in the drinking water of Milan and assessment of the human risk. *Int J Hyg Environ Health*. 2018;221(3):451–7.
 48. Mawhinney DB, Young RB, Vanderford BJ, Borch T, Snyder SA. Artificial sweetener sucralose in U.S. drinking water systems. *Environ Sci Technol*. 2011;45(20):8716–22.
 49. Wittler RR. Foodborne and Waterborne Illness. *Pediatr Rev [Internet]*. 2023 Feb 1;44(2):81–91. Available from: <https://publications.aap.org/pediatricsinreview/article/44/2/81/190481/Foodborne-and-Waterborne-Illness>
 50. Currie J, Graff Zivin J, Meckel K, Neidell M, Schlenker W. Something in the water: Contaminated drinking water and infant health. *Can J Econ*. 2013;46(3):791–810.
 51. Qadri H, Ahmad R, Mohammad B, Mehmood A, Hamid G. *Fresh Water Pollution Dynamics and Remediation*. Fresh Water Pollution Dynamics and Remediation. Springer; 2020.
 52. PubChem. Ceftriaxone. Compound Summary for CID 5479530.
 53. Balant L, Dayer P, Auckenthaler R. Clinical Pharmacokinetics of the Third Generation Cephalosporins. *Clin Pharmacokinet*. 1985;10(2):101–43.
 54. Cardona M, Yu P. *Fundamentals of semiconductors. Physics and Materials Properties*. Springer; 2010.
 55. Goto K, Sato Y, Yasuda N, Hidaka S, Suzuki Y, Tanaka R, et al. Pharmacokinetics of ceftriaxone in patients undergoing continuous renal replacement therapy. *J Basic Clin Physiol Pharmacol*. 2016;1:1–7.
 56. Balcioğlu IA, Ötker M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. Vol. 50, *Chemosphere*. 2003. p. 85–95.
 57. Gogoi A, Mazumder P, Tyagi VK, Tushara Chaminda GG, An AK, Kumar M. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundw Sustain Dev*. 2018;6:169–80.
 58. Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale RM, Guwy AJ. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Res*. 2008;42(13):3498–518.
 59. Acero JL, Benitez FJ, Real FJ, Roldan G, Rodriguez E. Chlorination and bromination kinetics of emerging contaminants in aqueous systems. *Chem Eng J*. 2013;219:43–

- 50.
60. Varjani SJ, Chaithanya Sudha M. Treatment Technologies for Emerging Organic Contaminants Removal from Wastewater. In: Water remediation. Singapore: Springer; 2018. p. 91–115.
61. Bilal M, Adeel M, Rasheed T, Zhao Y, Iqbal HMN. Emerging contaminants of high concern and their enzyme-assisted biodegradation – A review. *Environ Int.* 2019;124:336–53.
62. Ribeiro AR, Nunes OC, Pereira MFR, Silva AMT. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environ Int.* 2015;75:33–51.
63. Khan JA, Sayed M, Khan S, Shah NS, Dionysiou DD, Boczka G. Advanced oxidation processes for the treatment of contaminants of emerging concern. In: *Contaminants of Emerging Concern in Water and Wastewater: Advanced Treatment Processes*. Elsevier Inc.; 2020. p. 299–365.
64. Goldstein S, Meyerstein D, Czapski G. The fenton reagents. *Free Radic Biol Med.* 1993;15(4):435–45.
65. Bokare AD, Choi W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *J Hazard Mater.* 2014;275:121–35.
66. Wu JJ, Muruganandham M, Chang LT, Yang JS, Chen SH, Wu JJ, et al. Ozone-based advanced oxidation processes for the decomposition of N-methyl-2-pyrrolidone in aqueous medium. *Ozone Sci Eng.* 2007;29(3):177–83.
67. Ince NH, Ziylan A. Single and Hybrid Applications of Ultrasound for Decolorization and Degradation of Textile Dye Residuals in Water. In: *Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater*. Scrivener Publishing LLC; 2015. p. 261–93.
68. Ince NH. Ultrasound-assisted advanced oxidation processes for water decontamination. *Ultrason - Sonochemistry.* 2018;40:97–103.
69. Sayed M, Khan JA, Shah LA, Shah NS. Degradation of quinolone antibiotic, norfloxacin, in aqueous solution using gamma-ray irradiation. *Environ Sci Pollut Res.* 2016;23:13155–68.
70. Chen Y, Hu C, Qu J, Yang M. Photodegradation of tetracycline and formation of reactive oxygen species in aqueous tetracycline solution under simulated sunlight irradiation. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2008;197:81–7.
71. Zhang R, Sun P, Boyer H, Zhao L, Huang C. Degradation of Pharmaceuticals and Metabolite in Synthetic Human Urine by UV, UV/H₂O₂ and UV/PDS. *Environ Sci*

- Technol. 2015;49(5):1–42.
72. Wang J, Wang S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chem Eng J.* 2018;334:1–72.
 73. Wang Y, Li H, Yi P, Zhang H. Degradation of clofibric acid by UV, O₃ and UV/O₃ processes: Performance comparison and degradation pathways. *J Hazard Mater.* 2019;379:120771.
 74. Cabrera-Reina A, Miralles-Cuevas S, Cornejo L, Pomares L, Polo J, Oller I, et al. The influence of location on solar photo-Fenton: Process performance, photoreactor scaling-up and treatment cost. *Renew Energy.* 2020;145:1890–900.
 75. Yadav YM HAA, Mathe BMMVL. Photoelectrocatalytic degradation of sugarcane factory wastewater using - WO₃/ZnO thin films. *J Mater Sci Mater Electron.* 2018;5:3808–38160.
 76. Serpone N. Photocatalysis. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons; 2000. p. 1–17.
 77. Ameta R, Solanki MS, Benjamin S, Ameta SC. Photocatalysis. *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology.* Elsevier; 2018. 135–175 p.
 78. Carp O, Huisman CL, Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog Solid State Chem.* 2004;32(1–2):33–177.
 79. Van Gerven T, Mul G, Moulijn J, Stankiewicz A. A review of intensification of photocatalytic processes. *Chem Eng Process.* 2007 Sep;46(9):781–9.
 80. Nakata K, Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev.* 2012;13(3):169–89.
 81. Keane DA, McGuigan KG, Ibáñez PF, Polo-López MI, Byrne JA, Dunlop PSM, et al. Solar photocatalysis for water disinfection: materials and reactor design. *Catal Sci Technol.* 2014;4(5):1211.
 82. Fujishima A, Zhang X, Tryk D. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf Sci Rep.* 2008 Dec 15;63(12):515–82.
 83. Pelaez M, Nolan NT, Pillai SC, Seery MK, Falaras P, Kontos AG, et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Appl Catal B Environ.* 2012;125:331–49.
 84. Prihod'ko R V., Soboleva NM. Photocatalysis: Oxidative Processes in Water Treatment. *J Chem.* 2013;1:1–8.

85. Ohsaka T, Izumi F, Fujiki Y. Raman spectrum of anatase, TiO₂. *J Raman Spectrosc.* 1978;7(6):321–4.
86. Ohno T, Sarukawa K, Tokieda K, Matsumura M. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *J Catal.* 2001;203(1):82–6.
87. Scanlon DO, Dunnill CW, Buckeridge J, Shevlin SA, Logsdail AJ, Woodley SM, et al. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nat Mater.* 2013;12(9):798–801.
88. Liu L, Zhao H, Andino JM, Li Y. Photocatalytic CO₂ reduction with H₂O on TiO₂ nanocrystals: Comparison of anatase, rutile, and brookite polymorphs and exploration of surface chemistry. *ACS Catal.* 2012;2(8):1817–28.
89. Arroyo M, Morales A, Taravillo M. DFT+U calculations of crystal lattice, electronic structure, and phase stability under pressure of TiO₂ polymorphs. *J Chem Phys.* 2011;135(5):1–9.
90. Benedix R, Dehn F, Quaas J, Orgass M. Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials. *Lacer.* 2000;3:157–68.
91. Ohama Y, Van Gemert D. Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials. 5th Ed. Dordrecht: Springer; 2011. 1–45 p.
92. Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, Chikuni M, Kojima E, Kitamura A, et al. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature.* 1997;388:431–2.
93. Gaya UI, Abdullah AH. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev.* 2008;9(1):1–12.
94. Saquib M, Muneer M. TiO₂ mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. *Dye Pigment.* 2003;56(1):37–49.
95. Tong M-H, Chen Y-X, Lin S-W, Zhao H-P, Chen R, Jiang X, et al. Synchronous electrochemical anodization: A novel strategy for preparing cerium doped TiO₂ nanotube arrays toward visible-light PEC water splitting. *Electrochim Acta* [Internet]. 2023 Sep;463:142793. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468623009696>
96. Herrmann J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal Today.* 1999;53(1):115–29.
97. Rincón AG, Pulgarin C. Comparative evaluation of Fe³⁺ and TiO₂ photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water. *Appl Catal B Environ.*

- 2006;63:222–31.
98. Ochuma IJ, Fishwick RP, Wood J, Winterbottom JM. Optimisation of degradation conditions of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene in water and reaction kinetics analysis using a cocurrent downflow contactor photocatalytic reactor. *Appl Catal B Environ.* 2007;73(3):259–68.
 99. Qamar M, Muneer M, Bahnemann D. Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide. *J Environ Manage.* 2006;80(2):99–106.
 100. Chong M, Jin B, Chow C, Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.* 2010;44(10):2997–3027.
 101. Wilke K, Breuer HD. The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania. *J Photochem Photobiol A Chem.* 1999;121(1):49–53.
 102. Serpone N, Sauvé G, Koch R, Tahiri H, Pichat P, Piccinini P, et al. Standardization protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: relative photonic efficiencies ζ_r . *J Photochem Photobiol A Chem.* 1996;94:191–203.
 103. Haque MM, Muneer M. Photodegradation of norfloxacin in aqueous suspensions of titanium dioxide. *J Hazard Mater.* 2007;145:51–7.
 104. Sun J, Wang X, Sun J, Sun R, Sun S, Qiao L. Photocatalytic degradation and kinetics of Orange G using nano-sized Sn(IV)/TiO₂/AC photocatalyst. *J Mol Catal A Chem.* 2006;260:241–6.
 105. Lu N, Lu Y, Liu F, Zhao K, Yuan X, Zhao Y, et al. H3PW12O₄₀/TiO₂ catalyst-induced photodegradation of bisphenol A (BPA): Kinetics, toxicity and degradation pathways. *Chemosphere.* 2013;91(9):1266–72.
 106. Shourong Z, Qingguo H, Jun Z, Bingkun W. A study on dye photoremoval in TiO₂ suspension solution. *J Photochem Photobiol A Chem.* 1997;108:235–8.
 107. Styliidi M, Kondarides DI, Verykios XE. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Appl Catal B Environ.* 2003;40:271–86.
 108. Evgenidou E, Fytianos K, Poullos I. Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO₂ and ZnO as catalysts. *Appl Catal B Environ.* 2005;59:81–9.
 109. Soares E, Lausarin M, Moro C. A study of process variables for the photocatalytic

- degradation of Rhodamine B. *Brazilian J Chem Eng.* 2007;24(1):29–36.
110. Fox MA, Dulay MT. Heterogeneous Photocatalysis. *Chem Rev.* 1993;93:341–57.
 111. Matthews RW. Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide. *J Phys Chem.* 1987;91(25):3328–33.
 112. Kiwi J. Direct observation of the variation of energy levels in powdered TiO₂ as a function of temperature. Beneficial effects for energy conversion through semiconductor devices. *J Phys Chem.* 1985;89(12):2437–9.
 113. Tariq MA, Faisal M, Muneer M, Bahnemann D. Photochemical reactions of a few selected pesticide derivatives and other priority organic pollutants in aqueous suspensions of titanium dioxide. *J Mol Catal A Chem.* 2007;265:231–6.
 114. Bhatkhande DS, Kamble SP, Sawant SB, Pangarkar VG. Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light. *Chem Eng J.* 2004;102:283–90.
 115. Hügül M, Erçağ E, Apak R. Kinetic studies on UV-photodegradation of some chlorophenols using TiO₂ catalyst. *J Environ Sci Heal.* 2002 Mar 18;37(3):365–83.
 116. Palmisano G, Addamo M, Augugliaro V, Caronna T, Di Paola A, López EG, et al. Selectivity of hydroxyl radical in the partial oxidation of aromatic compounds in heterogeneous photocatalysis. *Catal Today.* 2007;122:118–27.
 117. Friesen D a, Morello L, Headley J V, Langford CH. Factors influencing relative efficiency in photo-oxidations of organic molecules by Cs₃PW₁₂O₄₀ and TiO₂ colloidal photocatalysts. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2000;133:213–20.
 118. Araña J, Martínez Nieto J, Herrera Melián J, Doña Rodríguez J, González Díaz O, Pérez Peña J, et al. Photocatalytic degradation of formaldehyde containing wastewater from veterinarian laboratories. *Chemosphere.* 2004;55:893–904.
 119. United State Pharmacopeia. <1225> Validation of Compendial Procedures. In: *The United States Pharmacopoeia XXXVII: The National Formulary XXXII.* 37th ed. 2014. p. 1–5.
 120. Zheng S, Cai Y, Shea KEO. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry TiO₂ photocatalytic degradation of phenylarsonic acid. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2010;210:61–8.
 121. Liu B, Zhao X, Terashima C, Fujishima A, Nakata K. Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems. *Phys Chem Chem Phys.* 2014;16:8751–60.
 122. Shahrouei F, Elhami S, Tahanpesar E. Highly sensitive detection of Ceftriaxone in

- water, food, pharmaceutical and biological samples based on gold nanoparticles in aqueous and micellar media. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2018;203:287–93.
123. Adegoke OA, Quadri MO. Novel spectrophotometric determinations of some cephalosporins following azo dye formation with p-dimethylaminobenzaldehyde. *Arab J Chem.* 2012;9:S1272–82.
 124. Vidal de Aléssio P, Kogawa AC, Nunes Salgado HR. Quality of Ceftriaxone Sodium in Lyophilized Powder for Injection Evaluated by Clean, Fast, and Efficient Spectrophotometric Method. *J Anal Methods Chem.* 2017;1–4.
 125. Dąbrowska M, Starek M, Pikulska S. Simultaneous identification and quantitative analysis of eight cephalosporins in pharmaceutical formulations by TLC-densitometry. *J Planar Chromatogr - Mod TLC.* 2011;24(1):23–9.
 126. Araujo P. Key aspects of analytical method validation and linearity evaluation. *J Chromatogr B Anal Technol Biomed Life Sci.* 2009;877(23):2224–34.
 127. Ravisankar P, Naga Navya C, Pravallika D, Sri DN. A review on step-by-step analytical method validation. *IOSR J Pharm.* 2015;5(10):2250–3013.
 128. Peters FT, Drummer OH, Musshoff F. Validation of new methods. *Forensic Sci Int.* 2007;165:216–24.
 129. Amin AS, Ragab GH. Spectrophotometric determination of certain cephalosporins in pure form and in pharmaceutical formulations. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2004;60(12):2831–5.
 130. Muneer M, Singh HK, Bahnemann D. Semiconductor-mediated photocatalysed degradation of two selected priority organic pollutants, benzidine and 1,2-diphenylhydrazine, in aqueous suspension. *Chemosphere.* 2002;49(2):193–203.
 131. Lin Y, Ferronato C, Deng N, Chovelon JM. Study of benzylparaben photocatalytic degradation by TiO₂. *Appl Catal B Environ.* 2011;104(4):353–60.
 132. Lair A, Ferronato C, Chovelon JM, Herrmann JM. Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2008;193(3):193–203.
 133. Chen D, Cheng Y, Zhou N, Chen P, Wang Y, Li K, et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. *J Clean Prod.* 2020;268:1–11.
 134. Lu D, Yang M, Fang P, Li C, Jiang L. Applied Surface Science Enhanced photocatalytic degradation of aqueous phenol and Cr (VI) over visible-light-driven

- TbxOy loaded TiO₂-oriented nanosheets. *Appl Surf Sci.* 2017;399:167–84.
135. Panderi I, Malamos Y, Machairas G, Zaharaki S. Investigation of the Retention Mechanism of Cephalosporins by Zwitterionic Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography. *Chromatographia.* 2016;1–8.
 136. Fernández-Ibáñez P, Blanco J, Malato S, De Las Nieves FJ. Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. *Water Res.* 2003;37(13):3180–8.
 137. Florêncio MH, Pires E, Castro AL, Nunes MR, Borges C, Costa FM. Photodegradation of Diquat and Paraquat in aqueous solutions by titanium dioxide: evolution of degradation reactions and characterisation of intermediates. *Chemosphere.* 2004;55(3):345–55.
 138. Diantoro M, Kusumaatmaja A, Triyana K. Study on photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticle in various pH condition. *J Phys Conf Ser.* 2018;1011(1):1–8.
 139. Rostami MS, Khodaei MM, Benassi E. Surface modified of chitosan by TiO₂@MWCNT nanohybrid for the efficient removal of organic dyes and antibiotics. *Int J Biol Macromol* [Internet]. 2024 Aug;274:133382. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141813024041874>
 140. Reza KM, Kurny ASW, Gulshan F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. *Appl Water Sci.* 2017;7(4):1569–78.
 141. Elmolla ES, Chaudhuri M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Desalination.* 2010;252(1–3):46–52.
 142. Xekoukoulotakis NP, Drosou C, Brebou C, Chatzisyneon E, Hapeshi E, Fattakassinos D, et al. Kinetics of UV-A/TiO₂ photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices. *Catal Today.* 2011;161(1):163–8.
 143. Naeem K, Feng O. Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂. *J Environ Sci.* 2009;21:527–33.
 144. Sobana N, Swaminathan M. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of acid red 18 by ZnO. *Sep Purif Technol.* 2007;56:101–7.
 145. Wang R, Ren D, Xia S, Zhang Y, Zhao J. Photocatalytic degradation of Bisphenol A (BPA) using immobilized TiO₂ and UV illumination in a horizontal circulating bed photocatalytic reactor (HCBPR). *J Hazard Mater.* 2009;169:926–32.

146. Dunlop PSM, Byrne JA, Manga N, Eggins BR. The photocatalytic removal of bacterial pollutants from drinking water. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2002;148:355–63.
147. da Costa Filho BM, Araujo AL, Padrão SP, Boaventura RA, Dias MM, Lopes JCB, et al. Effect of catalyst coated surface, illumination mechanism and light source in heterogeneous TiO₂ photocatalysis using a mili-photoreactor for n-decane oxidation at gas phase. *Chem Eng J.* 2019;366:560–8.
148. Ikhlef-taguelmimt T, Hamiche A, Yahiaoui I, Bendellali T, Lebik-elhadi H, Ait-amar H. Tetracycline hydrochloride degradation by heterogeneous photocatalysis using TiO₂(P25) immobilized in biopolymer (Chitosan) under UV irradiation. *Water Sci Technol.* 2020;2:1–9.
149. Merabet S, Bouzaza A, Wolbert D. Photocatalytic degradation of indole in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process — Influence of some operating parameters. *J Hazard Mater.* 2009;166:1244–9.
150. Kumar A, Pandey G. The photocatalytic degradation of methyl green in presence of visible light with photoactive NiO. 10: LaO. 05: TiO₂ nanocomposites. *IOSR-JAC.* 2017;10(9):31–44.
151. Kumar KV, Porkodi K, Rocha F. Langmuir – Hinshelwood kinetics – A theoretical study. *Catal Commun.* 2008;9:82–4.
152. Velegraki T, Mantzavinos D. Conversion of benzoic acid during TiO₂ -mediated photocatalytic degradation in water. *Chem Eng J.* 2008;140:15–21.
153. Calvete MJF, Piccirillo G, Vinagreiro CS, Pereira MM. Hybrid materials for heterogeneous photocatalytic degradation of antibiotics. *Coord Chem Rev.* 2019;395:63–85.
154. Wu S, Hu H, Lin Y, Zhang J, Hu YH. Visible light photocatalytic degradation of tetracycline over TiO₂. *Chem Eng J.* 2020;382:1–10.
155. Bilal M, Rasheed T, Iqbal HMN, Li C, Wang H, Hu H, et al. Photocatalytic degradation, toxicological assessment and degradation pathway of C.I. Reactive Blue 19 dye. *Chem Eng Res Des.* 2018;(129):384–90.
156. Lin J, Luo Z, Liu J, Li P. Materials Science in Semiconductor Processing Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous solution by using ZnO-SnO₂ nanocomposites. *Mater Sci Semicond Process.* 2018;87(20):24–31.
157. Dima IC, Grabara J, Modrak V. Sustainable logistics and business competitiveness. *Int Lett Soc Humanist Sci.* 2014;15(2):148–56.

ANEXOS

Tablas de recolección de datos

Tabla N° 5 Absorbancias de diferentes concentraciones de ceftriaxona

Concentración de ceftriaxona (mg L ⁻¹)	Absorbancia			Promedio	σ	CV
	1	2	3			
1	0.0400	0.0428	0.0421	0.0416	0.0015	0.0350
5	0.2197	0.2227	0.2191	0.2205	0.0019	0.0087
10	0.4521	0.4564	0.4535	0.4540	0.0022	0.0048
15	0.6609	0.6637	0.6655	0.6634	0.0023	0.0035
20	0.8785	0.8822	0.8774	0.8794	0.0025	0.0029
25	1.0946	1.0984	1.0935	1.0955	0.0026	0.0023

Tabla N° 6 Datos del efecto de la concentración inicial del catalizador.

Ensayo	Conc. (mg L ⁻¹)	Ceftriaxona sin catalizador					Ceftriaxona con catalizador						
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	Promedio Abs	C ₀ (mg L ⁻¹)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Promedio Abs	C _f (mg L ⁻¹)	% Degradación	CV
1	0.0	1.1013	1.1022	1.1031	1.1022	25.08	0.9921	0.9975	0.9886	0.9927	22.58	9.97	0.45
2	10	1.0934	1.0959	1.0954	1.0949	24.91	0.7689	0.7645	0.7769	0.7701	17.50	29.77	0.82
3	20	1.0934	1.0959	1.0954	1.0949	24.91	0.6431	0.6315	0.6422	0.6389	14.50	41.79	1.01
4	30	1.1045	1.1022	1.1029	1.1032	25.10	0.5631	0.5646	0.5744	0.5674	12.87	48.73	1.08
5	40	1.1045	1.1022	1.1029	1.1032	25.10	0.3879	0.3751	0.3844	0.3825	8.65	65.55	1.73
6	50	1.1102	1.1145	1.1052	1.1100	25.26	0.2943	0.2998	0.2876	0.2939	6.63	73.77	2.08
7	60	1.1102	1.1145	1.1052	1.1100	25.26	0.3558	0.3694	0.3658	0.3637	8.22	67.46	1.94

Tabla N° 7 Datos del efecto del pH.

Muestra	pH	Ceftriaxona sin catalizador					Ceftriaxona con catalizador						
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	Promedio Abs	Co (ppm)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Promedio Abs	C _f (ppm)	% Degradación	CV%
1	2	1.1149	1.1168	1.1104	1.1140	25.35	0.6311	0.6345	0.6228	0.6295	14.29	43.64	0.9561
2	4	1.1149	1.1168	1.1104	1.1140	25.35	0.5356	0.5232	0.5249	0.5279	11.97	52.79	1.2734
3	6	1.1082	1.1045	1.1095	1.1074	25.20	0.3947	0.3854	0.39415	0.3914	8.85	64.87	1.3331
4	8	1.1082	1.1045	1.1095	1.1074	25.20	0.2245	0.2276	0.2215	0.2245	5.04	79.99	1.3584
5	10	1.1006	1.1054	1.1001	1.1020	25.08	0.1689	0.1651	0.1722	0.1687	3.77	84.97	2.1056
6	12	1.1006	1.1054	1.1001	1.1020	25.08	0.1489	0.1431	0.1478	0.1466	3.26	86.99	2.1014

Tabla N° 8 Datos del efecto de la concentración del antibiótico.

Muestra	Conc. Antib. (mg L ⁻¹)	Ceftriaxona sin catalizador					Ceftriaxona con catalizador							
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	Promedio Abs	Co (mg L ⁻¹)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Promedio Abs	Cf (mg L ⁻¹)	% Degradación	q _e (mg g ⁻¹)	CV
1	5	0.2341	0.2307	0.2284	0.2311	5.19	0.0232	0.0235	0.0230	0.0232	0.45	91.41	94.90	1.0832
2	15	0.6612	0.6543	0.6587	0.6581	14.94	0.1142	0.1117	0.1135	0.1131	2.50	83.28	248.83	1.1400
3	25	1.1148	1.1095	1.1153	1.1132	25.33	0.2894	0.2875	0.2913	0.2894	6.52	74.25	376.16	0.6565
4	35	0.7718	0.7701	0.7748	0.7722	35.09	0.6104	0.6138	0.6122	0.6121	13.89	60.42	424.03	0.2779
5	45	0.9912	0.9941	0.9885	0.9913	45.09	0.5245	0.5209	0.5284	0.5246	23.79	47.25	426.18	0.7150
6	55	0.8102	0.8057	0.8068	0.8076	55.06	0.4815	0.4827	0.4865	0.4836	32.87	40.31	443.84	0.5398

Tabla N° 9 Datos del efecto del nivel de iluminación.

Muestra	Nivel de Iluminación (lx)	Ceftriaxona sin catalizador					Ceftriaxona con catalizador						
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	Promedio Abs	Co (mg L ⁻¹)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Promedio Abs	Cf (mg L ⁻¹)	% Degradación	CV
1	300.0	1.1047	1.1012	1.1037	1.1032	25.10	0.6702	0.6852	0.6781	0.6778	15.39	38.69	1.11
2	400.0	1.0904	1.0911	1.0897	1.0904	24.81	0.5939	0.5806	0.5891	0.5879	13.34	46.24	1.15
3	500.0	1.0904	1.0911	1.0897	1.0904	24.81	0.4113	0.4151	0.4080	0.4115	9.31	62.48	0.86
4	600.0	1.1004	1.1024	1.0984	1.1004	25.04	0.2861	0.2804	0.2856	0.2840	6.40	74.44	1.11
5	700.0	1.1004	1.1024	1.0984	1.1004	25.04	0.2487	0.2476	0.2399	0.2454	5.52	77.96	1.95

Tabla N° 10 Datos del efecto de la velocidad de agitación.

Muestra	Velocidad de agitación (rpm)	Ceftriaxona sin catalizador					Ceftriaxona con catalizador						
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	Promedio Abs	Co (mg L ⁻¹)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Promedio Abs	Cf (mg L ⁻¹)	% Degradación	CV
1	0	1.0981	1.1021	1.0976	1.0993	25.01	0.9537	0.9318	0.9397	0.9417	21.42	14.38	1.18
2	50	1.0981	1.1021	1.0976	1.0993	25.01	0.6871	0.6945	0.6817	0.6878	15.62	37.56	0.93
3	100	1.1221	1.1204	1.1185	1.1203	25.49	0.4517	0.4431	0.4545	0.4498	10.18	60.05	1.32
4	200	1.1221	1.1204	1.1185	1.1203	25.49	0.2811	0.2894	0.2841	0.2849	6.42	74.82	1.48
5	300	1.1125	1.1187	1.1147	1.1153	25.38	0.2647	0.2597	0.2632	0.2625	5.91	76.72	0.98
6	400	1.1125	1.1187	1.1147	1.1153	25.38	0.2411	0.2454	0.2354	0.2406	5.41	78.69	2.08

Tabla N° 11 Datos del efecto del tiempo de irradiación.

Muestra	Tiempo (min)	Ceftriaxona sin catalizador					Ceftriaxona con catalizador						
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	Promedio Abs	Co (mg L ⁻¹)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Promedio Abs	Cf (mg L ⁻¹)	% Degradación	CV
1	15	1.1215	1.1257	1.1184	1.1219	25.53	0.8419	0.8345	0.8372	0.8379	19.04	25.40	0.4469
2	30	1.1215	1.1257	1.1184	1.1219	25.53	0.7356	0.7232	0.7249	0.7279	16.53	35.23	0.9235
3	45	1.1129	1.1094	1.1195	1.1139	25.35	0.6147	0.6054	0.6115	0.6105	13.85	45.34	0.7739
4	60	1.1129	1.1094	1.1195	1.1139	25.35	0.4911	0.4864	0.4891	0.4889	11.08	56.30	0.4825
5	75	1.1057	1.1007	1.1092	1.1052	25.15	0.4219	0.4314	0.4258	0.4264	9.65	61.63	1.1200
6	90	1.1057	1.1007	1.1092	1.1052	25.15	0.3526	0.3417	0.3428	0.3457	7.81	68.95	1.7358
7	105	1.1028	1.1067	1.0941	1.1012	25.06	0.3151	0.3027	0.3148	0.3109	7.01	72.01	2.2756
8	120	1.1028	1.1067	1.0941	1.1012	25.06	0.2607	0.2657	0.2669	0.2644	5.95	76.24	1.2436
9	135	1.1204	1.1257	1.1298	1.1253	25.61	0.1986	0.1951	0.1922	0.1953	4.37	82.92	1.6409
10	150	1.1204	1.1257	1.1298	1.1253	25.61	0.1489	0.1431	0.1478	0.1466	3.26	87.26	2.1014
11	165	1.1081	1.1063	1.1075	1.1073	25.20	0.1257	0.1291	0.1224	0.1257	2.79	88.94	2.6645
12	180	1.1081	1.1063	1.1075	1.1073	25.20	0.1089	0.1081	0.1044	0.1071	2.36	90.63	2.2408