



Fotocatálisis para la desinfección y degradación de contaminantes orgánicos presentes en aguas contaminadas

Marisa J. Sandoval^{1,2}, Lorena I. Brugnoli², Flavia M. Carranza³, Mabel Rizzo⁴, Claus Samuelson Lucea⁵, Anabela S. Lorenzetti⁵, Claudia E. Domini⁵, Cecilia I. N. Morgade^{1,6*}

1. Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Bahía Blanca, 11 de Abril 461 (8000), Bahía Blanca, Argentina.
2. Universidad Nacional de Sur. Departamento de Biología, Bioquímica y Farmacia – INBIOSUR-CONICET, Av. Alem 1253 (8000), Bahía Blanca, Argentina.
3. Laboratorio Susana Palazzesi LSP, Tarapaca 1982 (8000), Bahía Blanca, Argentina.
4. Hospital Interzonal Dr. José Penna, Av. Lainez 2401 (8000), Bahía Blanca, Argentina.
5. Universidad Nacional del Sur. Departamento de Química – INQUISUR-CONICET, Av. Alem 1253 (8000), Bahía Blanca, Argentina.
6. Universidad Nacional de Sur. Departamento de Física – IFISUR-CONICET, Av. Alem 1253 (8000), Bahía Blanca, Argentina.

*E-mail: cmorgade@frbb.utn.edu.ar

PALABRAS CLAVES

Fotocatálisis
TiO₂
ZnO
Norfloxacin

RESUMEN

Este trabajo muestra resultados de un estudio realizado con nanopartículas de ZnO y TiO₂ (anatasa y rutilo), como fotocatalizadores con actividad bactericida frente a dos cepas bacterianas con diferentes estructuras de pared celular (*Escherichia coli* ATCC 25922 y *Enterococcus faecalis* ATCC 25212). También fue analizada la actividad de remediación de los óxidos frente al antibiótico norfloxacin en disolución acuosa. Fueron evaluadas la fotólisis, la adsorción y la fotocatalisis. Se estudiaron además los halos de inhibición de las muestras del antibiótico degradado por fotocatalisis con TiO₂ anatasa frente a una cepa de *Escherichia coli*. Los resultados obtenidos en cuanto al poder bactericida de los óxidos estudiados, muestran mayor eficiencia para ZnO. Entre los polimorfos de titanía, anatasa presentó resultados más eficaces que TiO₂ rutilo para ambos microorganismos. En cuanto a la degradación de la norfloxacin los mayores porcentajes se obtuvieron fotocatalíticamente con TiO₂ anatasa seguida de la obtenida con ZnO y por último con TiO₂ rutilo. La fotólisis por otra parte, fue menos eficiente que la fotocatalisis, sin embargo, presentó mejor remoción que la adsorción en todos los casos.

Photocatalysis for disinfection and degradation of organic contaminants in contaminated waters

KEYWORDS

Photocatalysis
TiO₂
ZnO
Norfloxacin

ABSTRACT

This work shows results of a study carried out with ZnO and TiO₂ nanoparticles (anatase and rutile), as photocatalysts with bactericidal activity against two bacterial strains with different cell wall structures (*Escherichia coli* ATCC 25922 and *Enterococcus faecalis* ATCC 25212). The oxide remediation activity against the antibiotic norfloxacin in aqueous solution was also evaluated. Photolysis, adsorption and photocatalysis were evaluated. The inhibition zones of the samples of the antibiotic degraded by photocatalysis with TiO₂ anatase against *Escherichia coli* strains were also studied. The results obtained regarding the bactericidal power of the oxides studied show greater efficiency for ZnO. Among the polymorphs of titania, anatase presented more effective results than TiO₂ rutile for both microorganisms. Regarding the degradation of norfloxacin, the highest percentages were obtained photocatalytically with TiO₂ anatase followed by that obtained with ZnO and finally with TiO₂ rutile. Photolysis, on the other hand, was less efficient than photocatalysis, however, it presented better removal than adsorption in all cases.

1. Introducción

El agua es un bien finito, al que se le suma, la falta de oportunidades y la desigualdad de acceso al recurso de calidad. Microorganismos presentes en ellas tales como virus, bacterias y protozoos provocan gran morbi-mortalidad en humanos y animales en vastas regiones del planeta (Ganguly, 2018). Por otro lado, pueden encontrarse productos químicos, derivados de la actividad industrial. En particular la industria farmacéutica genera contaminantes emergentes que, debido a la introducción en cantidades bajas pero crecientes en los ecosistemas pueden causar importantes desequilibrios, (Zhang, 2007).

Dentro de estos contaminantes, los antibióticos representan un grupo de compuestos cuya presencia es preocupante y si bien son usados desde hace varias décadas, recientemente se los reconoce como contaminantes medioambientales. Estudios muestran que los metabolitos de los antibióticos tienen una persistencia considerable y están localizados tanto en las aguas subterráneas como así también en los suministros de agua potable de varios lugares en el planeta (Manzetti, 2014). Residuos en el suelo pueden contaminar las masas de agua mediante lixiviación, infiltración y escorrentía superficial y pueden acumularse en los sedimentos, lo que puede tener efectos adversos en organismos acuáticos y, en consecuencia, amenazar la salud humana también a través de la cadena alimentaria. Además esta descrito que la mayoría de los antibióticos no pueden eliminarse eficientemente de las plantas de tratamiento de aguas residuales (Fang, 2021). Entre ellos, la ciprofloxacina (CPX), un antibiótico sintético de segunda generación, encontrado en efluentes de aguas de varios lugares en el mundo, (Qingguo, 2021) es utilizado en este trabajo como representante de los muchos antibióticos factibles de encontrarse en el agua como contaminantes emergentes entre otras sustancias.

Por otra parte, tradicionalmente la desinfección del agua se realiza añadiendo cloro. Sin embargo, numerosos informes han confirmado la formación de sustancias, subproductos de desinfección formados a partir de la reacción del cloro con sustancias orgánicas (Hoda, 2019), las cuales podían ser sustancias potencialmente mutagénicas y cancerígenas.

Es de amplio conocimiento que las bacterias son microorganismos que conviven con los seres humanos en su ambiente, e incluso en grandes cantidades en el interior de su cuerpo conocida como microbiota. Sin embargo, algunas de ellas pueden causar serias enfermedades. Entre ellas, *Escherichia coli* es una bacteria Gramnegativa, no formadora de esporas, que se encuentra en el sistema digestivo de los animales homeotermos y de los seres humanos, y al ser parte de la microbiota intestinal se puede utilizar como indicador de contaminación fecal en la evaluación de la seguridad de los alimentos y el agua. Las bacterias gramnegativas tienen un lipopolisacárido en la membrana externa. Esta capa actúa como una barrera que impide la entrada de especies reactivas de oxígeno (ROS), potencialmente bactericidas, con carga negativa (Russell, 2003). Por su parte, los *Enterococcus faecalis* es un coco Grampositivos, la membrana celular de este tipo de bacterias presenta menor carga negativa lo que permite la penetración de las mencionadas especies ROS, (Gordon, 2011). En este trabajo se eligieron dos bacterias factibles de hallarse en medios acuosos representantes cada una de un tipo particular de forma y pared para enriquecer el estudio comparativo de los catalizadores analizados.

La fotocatalisis, por su parte, es un proceso de óxido-reducción avanzada, el cual emplea la energía solar para la generación u optimización de reacciones químicas mediante la generación de especies ROS y el uso de un sistema adecuado. Los óxidos fotocatalíticos estudiados en este trabajo, ZnO y TiO₂ son económicos, inocuos y químicamente estables (Gnanaprakasam, 2015).

A partir de todo lo expuesto, el objetivo del presente trabajo es la comparación de materiales fotocatalíticos, referente a su eficiencia bactericida sobre dos especies con diferentes tipos de pared celular y la degradación de un contaminante emergente como la norfloxacina. Es preciso aclarar que en este trabajo se hace uso de un TiO₂ en estado puro y no como mezcla de ambos polimorfos mayoritarios como es habitual encontrar en otros trabajos.

2. Materiales y métodos

Los materiales utilizados en el presente trabajo son TiO₂ (anatasa y rutilo) y ZnO grado analítico Marca Sigma-Aldrich. Los tamaños de partículas se

determinaron en un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), Marca: JEOL, modelo: 100 CX II, operado a un voltaje de aceleración de 100 kV y magnificaciones de 20000x y 50000x. La medición de tamaños se realizó utilizando el software Digital Micrograph, versión 1.8. Para TiO_2 anatasa las mediciones arrojaron un promedio de 126,4 nm, para TiO_2 rutilo de 228,1 nm y las de ZnO de 218,3 nm.

Para el cultivo bacteriano se utilizaron dos cepas de *Escherichia coli* ATCC 25922 y de *Enterococcus faecalis* ATCC 25212 cultivadas en caldo trip casa soja (TSB, Biokar) durante 18 h a 37°C. En cada caso, se lavó tres veces con agua tridestilada estéril (centrifugando a 4000 x g durante 10 min.). Se ajustó la concentración a 1×10^7 células/mL. Posteriormente 1 mL de dicha suspensión se diluyó en 99 mL de agua tridestilada estéril de pH 6.5 (S-H₂O) o, en 99 mL de suspensión de TiO_2 estructuras anatasa y rutilo y en ZnO respectivamente. Se sembró 1 mL de cada condición por la técnica de agar volcado en agar para recuento en placa (PCA, Britania) e incubó a 37°C durante 24-48 h para evaluar el poder bactericida de los óxidos sin activar. Para evaluar el efecto de los materiales semiconductores, se colocaron las muestras preparadas en igual condición que las anteriores bajo el efecto de la lámpara UVA (~340 nm) con agitación controlada y se fueron tomando alícuotas de 1 mL a diferentes tiempos (15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 y 300 min.). En la experiencia se utilizaron recipientes de vidrio pyrex de borosilicato para permitir el pasaje de la radiación en estudio y controlar aspectos referidos a absorción y transmisión de radiación. Asimismo, el grosor del vidrio de borosilicato utilizado es de 2 mm. Las distancias entre la fuente de radiación y la suspensión bacteriana fueron de 15 y de 30 cm no obteniéndose diferencias en los recuentos, por lo que se reportan las obtenidas a esta última, considerada apropiada como un valor medio a partir de las experiencias de Duarte y colaboradores (Duarte, 2009).

Las muestras tratadas como se describió (1 mL de cada tiempo) se sembraron para recuento en placa incubando a 37 °C por 24-48 h. Los recuentos de colonias microbianas se expresaron como UFC/mL (unidades formadoras de colonias por mililitro de muestra) y se convirtieron en una relación de supervivencia (N/NO) donde NO es el valor de (UFC)/mL al tiempo 0 y N representa el mismo valor

a un tiempo de exposición dado. Para la determinación de la actividad degradativa de los óxidos sobre la norfloxacin se utilizó una solución del antibiótico 1000 ppm preparada en HCl 0,1 M. A partir de ella se prepararon diluciones 2 ppm en agua de pH 8 (agua + NaOH) (50 mL). Se trabajó con soluciones 1 g/L de TiO_2 o ZnO según correspondiera. Los ensayos se realizaron, con agitación magnética constante. El pH inicial se ajustó entre 6.5 y 7.0, utilizando NaOH 1 M. Se utilizó una lámpara UV marca Philips (15 W, 254 nm). Las mediciones se realizaron a 271 (espectrofotómetro Agilent modelo 8453 con celda de cuarzo). Para el análisis del efecto bactericida residual posterior a la degradación antibiótica se utilizó el Método de Kirby-Bauer. Una suspensión ajustada de cada microorganismo, (aprox. 10^6 cél/ml) se extendió mediante hisopado sobre placas de agar Mueller-Hinton (MH, Britania). Se realizaron pocillos de 5 mm de diámetro con sacabocados (6 por placa) donde se colocaron 50 µl de cada muestra (completa y sobrenadante (s) previa centrifugación a 5500 x 5 min). Los resultados se expresaron en mm del halo de inhibición a las 24, 48 y 72 hs de cultivo a 37°C.

3. Resultados y Discusión

Actividad microbicida

En primera instancia se evaluaron los efectos bactericidas del catalizador en oscuridad y de la propia lámpara en ausencia de óxido. En ambas experiencias el resultado fue negativo, sin inhibición de crecimiento bacteriano. Los resultados obtenidos en presencia de catalizador se muestran en las Tablas 1 y 2.

En el caso del ZnO es sabido que al efecto fotocatalítico se le adiciona la actividad bactericida del Zn^{+2} producto de la solubilidad del ión a partir del óxido. Si bien para las condiciones de nuestro estudio esto es sólo importante para el *Enterococcus faecalis*, según la bibliografía cationes como Ca^{2+} o Mg^{2+} reducirían drásticamente la toxicidad del Zn^{2+} para *E. coli*, (Mei, 2013).

La Tabla 1 muestra los resultados del crecimiento bacteriano a diferentes tiempos (0 a 1440 minutos) para el óxido de titanio en sus variantes alotrópicas (anatasa y rutilo) frente a las bacterias *Escherichia coli* y *Enterococcus faecalis*.

Tabla 1. Crecimiento bacteriano a diferentes tiempos para TiO₂ en sus variantes alotrópicas frente a las bacterias.

Tiempo (min.)	TiO ₂ Anatasa				TiO ₂ Rutilo			
	<i>Escherichia coli</i>		<i>Enterococcus faecalis</i>		<i>Escherichia coli</i>		<i>Enterococcus faecalis</i>	
	N° colonias	Log N/No	N° colonias	Log N/No	N° colonias	Log N/No	N° colonias	Log N/No
0	6.6 x 10 ⁵	0.00	1.3 x 10 ⁵	0.00	6.6 x 10 ⁵	0.00	1.3 x 10 ⁵	0,00
60	5.2 x 10 ⁴	-1.10	1.0 x 10 ⁴	-1.11	1.0 x 10 ⁵	-0.82	1. x 10 ⁴	-1.11
120	2.0 x 10 ³	-1.52	5.5 x 10 ²	-2.37	1.0 x 10 ⁵	-0.82	1.0x 10 ³	-2.37
180	9.0 x 10 ²	-2.87	2.0 x 10 ²	-2.81	1.0 x 10 ⁵	-0.82	4.0 x 10 ²	-2.81
240	3.0 x 10 ²	-3.34	2.0 x 10 ²	-2.81	1.0 x 10 ⁵	-0.82	4.0 x 10 ²	-2.81
300	1.0 x 10 ²	-3.82	1.0	-5.11	1.0 x 10 ⁵	-0.82	4.0 x 10 ²	-5.11
1440	Sin crecimiento							

La Tabla 2 muestra los resultados del crecimiento bacteriano a diferentes tiempos (0 a 60 minutos) para el óxido de cinc. La diferencia en los mismos con respecto a la Tabla 1 se debe a la actividad

bactericida acentuada a tiempos cortos del catalizador. La Figura 1 muestra comparativamente, el efecto bactericida de los tres óxidos (A: TiO₂ y B: ZnO).

Tabla 2. Crecimiento bacteriano a diferentes tiempos para ZnO frente a las bacterias.

Tiempo (min.)	ZnO			
	<i>Escherichia coli</i>		<i>Enterococcus faecalis</i>	
	N° colonias	Log N/No	N° colonias	Log N/No
0	6.6 x 10 ⁵	0.00	1.3 x 10 ⁵	0.00
15	2.5 x 10 ⁴	-1.42	1.0 x 10 ²	-3.11
30	1.0 x 10 ²	-3.82	0	indefindo
45	1.0 x 10 ¹	-4.82	0	indefindo
60	Sin crecimiento			

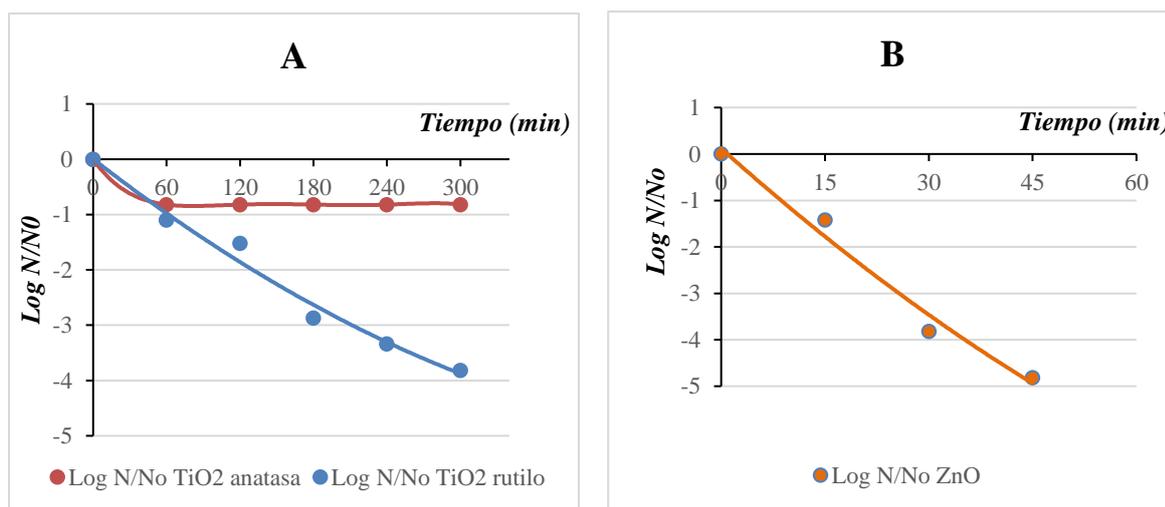


Figura 1. Se muestran los Log N/No para cada óxido detallado en las tablas 1 y 2 (N: número de colonias bacterianas a un dado tiempo; No: número de colonias al tiempo inicial) para cada óxido (A: TiO₂ y B: ZnO).

La Figura 2 muestra imágenes de las partículas de TiO₂ anatasa y ambos tipos bacterianos en presencia y en ausencia de radiación.

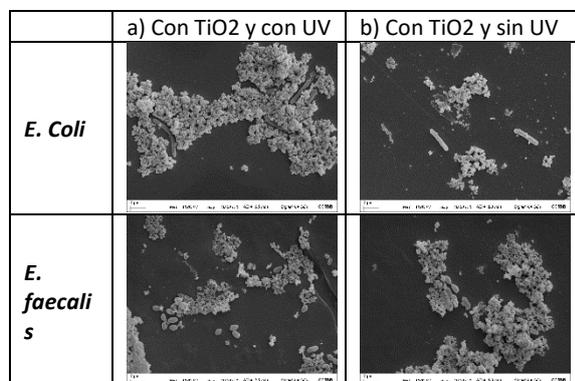


Figura 2. Imágenes TEM de *Escherichia coli* y *Enterococcus faecalis* (magnificación de 10000x) en presencia de TiO₂ y 4 horas de radiación UV (a) y en presencia de catalizador pero ausencia de radiación (b).

Como es sabido, la integridad de las paredes y particularmente de las membranas celulares es extremadamente importante en el mantenimiento de la viabilidad de las bacterias. Los transportadores de electrones y las enzimas responsables de las reacciones redox deben estar adecuadamente ensamblados en la membrana celular para acoplar el cambio de energía libre a la síntesis de ATP. Por lo tanto, cualquier alteración provoca la descarga del potencial de membrana comprometiendo la supervivencia celular. La bibliografía indica que el efecto de la fotocatalisis provoca la oxidación de las paredes y membranas de los microorganismos expuestos a partir de las especies ROS generadas (Jiang, 2008). De hecho, en la literatura se registran imágenes de fotografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) que revelan el deterioro y destrucción de bacterias de *Escherichia coli* (Ganguly, 2018). Sin embargo, en las fotografías de TEM (Figura 2) no se evidencia explícitamente el daño celular a este nivel de magnificación óptica.

Degradación de norfloxacin

Para el estudio comparativo de la degradación de norfloxacin se utilizó una lámpara UVC de 254 nm. Por otro lado, también se evaluó la capacidad adsorptiva de los materiales en ausencia de excitación lumínica. En todos los casos, los porcentajes de remoción, adsorción o fotocatalisis se calcularon como la diferencia entre la concentración a tiempo cero del antibiótico y la concentración al tiempo indicado multiplicado x 100 y dividido por concentración a tiempo cero (Ecuación 1).

Eficiencia de degradación o adsorción

$$(\%) = [(C_o - C_t)/C_o] \times 100 \quad (1)$$

Las Figuras 3, 4 y 5 muestran el porcentaje de remoción del antibiótico a las 5 horas por fotólisis, por adsorción y por fotocatalisis, respectivamente.

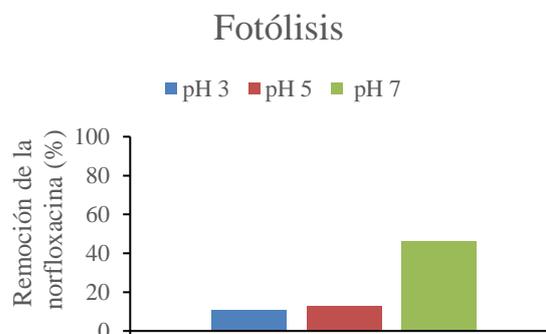


Figura 3. Porcentaje de remoción de la norfloxacin por fotólisis a diferentes pH. El experimento se llevó a cabo a las 5 horas de exposición.

Con respecto a los resultados obtenidos mediante fotólisis, el porcentaje de remoción a la primera hora es del 20% a pH neutro y 0% a pH ácido. A las 3 horas se incrementó al 28% a pH neutro, mientras que en condiciones ácidas sólo aumentó a un 5%. A las 5 horas, como se muestran en la Figura 3, la fotólisis resultó un 35% más eficiente a pH neutro (46,25%) que a pH ácido (pH = 3 y pH = 5).

El espectro de absorción UV-Vis de la norfloxacin consta a pH neutro de un pico principal a 277 nm y una banda aproximadamente, entre 300 a 350 nm, (Zhang, 2014). La estructura molecular del antibiótico contiene grupos ionizables (-COOH, -NHn) vinculados a los diferentes estados de disociación en disolución acuosa, siendo las respectivas constantes de disociación ácida: pKa₁ ~ 3,11; pKa₂ ~ 6,10; pKa₃ ~ 8,60 y pKa₄ ~ 10,5. De las especies posibles según el pH del medio, la neutra o zwitterión y las mono o bicatiónicas, son las dominantes en ambientes acuáticos naturales, en general neutros o ácidos. Esa es la razón por la que no fue incluida la fotólisis en medio básico (Wang, 2017).

Estudios previos experimentales también indican que la tasa de fotólisis de la norfloxacin está muy influenciada por el pH de la solución, (Ahmad, 2015). Wang y colaboradores estudiaron mediante cálculos químicos, mecanismos de fotólisis directa de

norfloxacina a diferentes pH y también encuentran que las diferentes formas iónicas del antibiótico tenían diferentes longitudes de onda de absorbancia electrónica máxima, mostrando diferente reactividad la fotólisis (Wang, 2017).

En cuanto a la adsorción, ésta es mayor en TiO₂ anatasa.

Adsorción

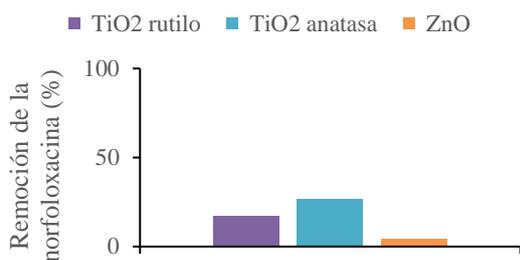


Figura 4. Porcentaje de remoción de la norfloxacina por adsorción. El experimento se llevó a cabo a las 5 horas de exposición.

Fotocatálisis

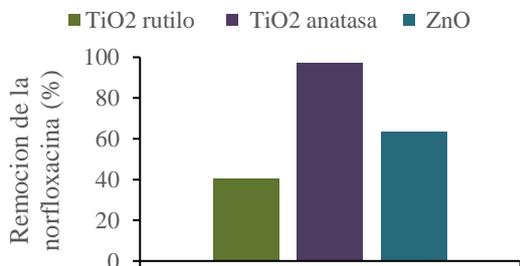


Figura 5. Porcentajes de remoción de la norfloxacina por fotocatalisis. El experimento se llevó a cabo a las 5 horas de exposición.

De la Figura 5 se evidencia que TiO₂ anatasa presenta la mayor eficiencia fotocatalítica de remoción del antibiótico, aunque ésta no alcance el 100 % al tiempo de la experiencia. El ZnO es por su parte, un 23 % más eficiente que TiO₂ rutilo presentando este último un 40 % de eficiencia a las 5 horas de estudio. Un dato interesante surge a la hora de evaluar los cambios de pH con el agregado del semiconductor a la disolución de norfloxacina. En los casos de agregado de TiO₂ el mismo se eleva, mientras que disminuye con ZnO. Para la fotocatalisis, en el caso de titanía el pH sube 0.4 puntos con respecto al

inicial y baja en la misma magnitud cuando el fotocatalizador es el ZnO. Sabiendo que las reacciones redox del agua producen un aumento de pH en el caso de la reducción y una disminución del mismo en el caso de la oxidación (Morgade, 2017) podría pensarse para ambos catalizadores diferencias en los mecanismos de reacción producto de sus diferentes posiciones de los bordes de las bandas o potenciales redox.

Efecto bactericida de los productos de degradación

También se evaluó sobre *Escherichia coli*, el efecto bactericida de los residuos producto de la degradación del antibiótico con TiO₂ mediante el Método de Kirby-Bauer. Para ello, se extendió una suspensión bacteriana (10⁶ cél/mL) sobre placas de agar MH. Se realizaron pocillos de 5 mm de diámetro con sacabocados (6 por placa) donde se colocaron 50 µL de cada muestra (completa (T) y sobrenadante (S) previa centrifugación a 5500 x 5 min). El estudio de las muestras completas tuvo la finalidad de evaluar si compuestos adsorbidos sobre el óxido presentaban actividad bactericida residual. Los resultados se expresan en la Tabla 3 en mm del halo de inhibición a las 24, 48 y 72 hs de cultivo a 37°C.

Tabla 3. Halos de inhibición a las 24/48/72 horas de las suspensiones de TiO₂ rutilo (RT) y TiO₂ anatasa (AT) a los tiempos del intervalo entre 0 y 300 minutos de fotocatalisis. También se muestran los resultados en los sobrenadantes obtenidos de las suspensiones centrifugadas de rutilo (RS) y anatasa (AS).

Muestra	Halos de inhibición	Muestra	Halos de inhibición
Norfloxacina T0	17/15/14	Norfloxacina T0	17/15/14
RT 0	25/20/17	AT 0	10/8/6
RT 30	20/18/15	AT 30	0/0/0
RT 60	15/12/10	AT 60	0/0/0
RT 120	10/0/0	AT 120	0/0/0
RT 180	0/0/0	AT 180	0/0/0
RT 240	0/0/0	AT 240	0/0/0
RT 300	0/0/0	AT 300	0/0/0
RS T0	25/20/18	AS 0	0/0/0
RS T30	17/15/13	AS 30	0/0/0
RS T60	14/12/10	AS 60	0/0/0
RS T120	10/0/0	AS 120	0/0/0
RS T180	0/0/0	AS 180	0/0/0
RS T240	0/0/0	AS 240	0/0/0
RS T300	0/0/0	AS 300	0/0/0

De la observación de los resultados obtenidos puede concluirse que los productos de degradación del antibiótico por fotocatalisis no presentan actividad

bactericida. La diferencia en los resultados obtenidos para ambos polimorfos de TiO_2 coinciden con los obtenidos en la degradación, siendo la misma, superior para anatasa. En el caso del rutilo, el efecto bactericida se evidencia hasta los 120 minutos si se estudia la suspensión total y, hasta 60 minutos si se analiza sólo el sobrenadante. Esto indicaría que el primer paso en la fotocatalisis donde el antibiótico esta adsorbido sobre la superficie del óxido, aun presenta o retiene cierta actividad microbicida. En cuanto a la anatasa, el efecto bactericida sólo se evidencia a tiempo cero para la suspensión total, donde parte del antibiótico se encontraría adsorbido sobre la superficie.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos del estudio comparativo para nanopartículas de ZnO y TiO_2 (anatasa y rutilo), como fotocatalizadores con actividad bactericida frente a dos cepas bacterianas con diferentes estructuras de pared (*Escherichia coli* y *Enterococcus faecalis*) y degradadora de un compuesto orgánico muestran que, en cuanto al poder bactericida, el ZnO presenta mayor eficiencia a pesar de tener menor superficie específica por presentar un mayor tamaño de partícula. Este es seguido por TiO_2 anatasa, siendo TiO_2 rutilo el de menor letalidad. En cuanto a la degradación de la norfloxacin los mayores porcentajes se obtuvieron fotocatalíticamente con TiO_2 anatasa seguida por el ZnO y por último el TiO_2 rutilo. La fotólisis por otra parte, fue menos eficiente que la fotocatalisis, sin embargo, presentó mejor remoción que la adsorción en todos los casos. Estudios con mezclas de ZnO y TiO_2 anatasa serían convenientes de realizarse.

5. Referencias

- Ahmad, I., Bano, R., Musharraf, S.G., Sheraz, M.A., Ahmed, S., Tahir, H., ulArfeen, Q., Bhatti, M.S., Shad, Z. and Hussain, S.F. (2015). Photodegradation of norfloxacin in aqueous and organic solvents: A kinetic study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 302, 1–10.
- Chen, Q., Hao, Y., Song, Z., Liu, M., Chen, D., Zhu, B., Chen, J. and Chen, Z. (2021). Optimization of photocatalytic degradation conditions and toxicity assessment of norfloxacin under visible light by new lamellar structure magnetic ZnO/g-C₃N₄. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 225, 112742.
- Duarte, I., Rotter, A., Malvestiti, A. and Silva, M. (2009). The role of glass as a barrier against the transmission of ultraviolet radiation: an experimental study. *Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine*, 25, 184-181.
- Fakour, H., Lo, S-L. (2019). Formation and risk assessment of trihalomethanes through different teabrewing habits. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 222 (1), 117-124.
- Ganguly, P., Byrne, C., Breen, A. and Pillai, S.C. (2018). Antimicrobial activity of photocatalysts: Fundamentals, mechanisms, kinetics and recent advances. *Applied Catalysis B: Environmental*, 225, 51-75.
- Gnanaprakasam, A., Sivakumar, V. M., Sivayogavalli, P. L. and Thirumarimurugan, M. (2015). Characterization of TiO_2 and ZnO nanoparticles and their applications in photocatalytic degradation of azodyes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 121, 121–125.
- Gordon, T., Perlstein, B., Houbara, O., Felner, I., Baninb, E. and Margel, S. (2011). Synthesis and characterization of zinc/iron oxide composite nanoparticles and their antibacterial properties. *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 374, 1–8.
- Jiang, W., Kim, B.Y. S., Rutka, J.T. and Chan, W.C. (2008). Nanoparticle-mediated cellular response is size-dependent. *Nature Nanotechnology*, 3, 145–150.
- Li, M., Lin, D. and Zhu, L. (2013). Effects of water chemistry on the dissolution of ZnO nanoparticles and their toxicity to *Escherichia coli*. *Environmental Pollution*, 173, 97-102.
- Manzetti, S., Ghisi, R. (2014). The environmental release and fate of antibiotics. *Marine Pollution Bulletin*, 79 (1-2), 7-15.
- Morgade, C.I.N., Cabeza, G.F. (2017). First-principles study of codoping TiO_2 systems capable of improving the specific surface area and the dissociation of H_2O to generate H_2 and O_2 . *Computational Materials Science*, 127, 204-210.
- Russell, AD. (2003). Similarities and differences in the responses of microorganisms to biocides. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 52:750–763.
- Wang, F, Gao, J., Zhai, W., Cui, J., Liu, D., Zhou, Z. and Wang, P. (2021). Effects of antibiotic norfloxacin on the degradation and enantioselectivity of the herbicides in aquatic environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 208, 111717.
- Wang, S., Wang, Z. (2017). Elucidating Direct Photolysis Mechanisms of Different Dissociation Species of Norfloxacin in Water and Mg^{2+} Effects by Quantum Chemical Calculations. *Molecules*, 22 (11), 1949.
- Xu, W., Zhang, G., Zou, S., Li, X. and Liu, Y. (2007). Determination of Selected Antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China Using High-Performance Liquid Chromatography-Electrospray

Ionization Tandem Mass Spectrometry. Environmental Pollution, 145, 672-679.

Zhang, P., Li, H., Yao, S. and Wang, W. (2014). Effects of pH and polarity on the excited states of norfloxacin and its 4'-N-acetyl derivative: A steady-state and time-resolved study. Science China Chemistry, 57, 409–416.