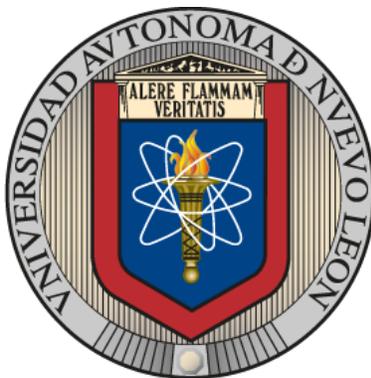


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



**EMPLEO DE XEROGELAS ORGÁNICAS DE CARBONO EN LA REMOCIÓN DE
CLORFENAMINA MEDIANTE FOTO FENTON-LIKE SOLAR**

POR

Alondra Fabiola Mar Ortiz

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRIA EN CIENCIAS
con orientación en Procesos Sustentables**

Julio, 2020

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



**EMPLEO DE XEROGELES ORGÁNICOS DE CARBONO EN LA REMOCIÓN DE
CLORFENAMINA MEDIANTE FOTO FENTON-LIKE SOLAR**

POR

Alondra Fabiola Mar Ortiz

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRIA EN CIENCIAS
con orientación en Procesos Sustentables**

Julio, 2020

“Empleo de xerogeles orgánicos de carbono en la remoción de clorfenamina mediante foto Fenton-*like* solar”

Revisión de la Tesis:

Dr. Jacob Josafat Salazar Rábago

Asesor

Dr. Manuel Sánchez Polo

Co-asesor

Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova

Co-asesor

Dr. Refugio Bernardo García Reyes

Comité tutorial

Dra. Margarita Loredo Cancino

Comité tutorial

Dr. Eduardo Soto Regalado

Comité tutorial

Dra. María Elena Cantú Cárdenas

Sub-directora de posgrado

“Empleo de xerogeles orgánicos de carbono en la remoción de clorfenamina mediante foto Fenton-*like* solar”

Aprobación de la Tesis:

Dr. Jacob Josafat Salazar Rábago

Asesor

Dr. Manuel Sánchez Polo

Co-asesor

Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova

Co-asesor

Dr. Refugio Bernardo García Reyes

Comité tutorial

Dra. Margarita Loreda Cancino

Comité tutorial

Dr. Eduardo Soto Regalado

Comité tutorial

Dra. María Elena Cantú Cárdenas

Sub-directora de posgrado

*Hay dos maneras de difundir la luz:
Ser la lámpara que la emite o el
espejo que la refleja. ~ Lin Yutang*

DEDICATORIA

A mis padres y mi hermano por su inigualable amor y apoyo en todas las metas que me he propuesto. Los amo infinitamente.

AGRADECIMIENTOS ACADÉMICOS:

Quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada (885894) recibida durante el periodo de estudios de maestría.

También a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León por las instalaciones prestadas para la realización del proyecto de tesis, de igual manera al departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Farmacia en la Universidad de Granada por el apoyo (CTQ2016-80978-C2-1-R) y por la atención brindada para la realización de pruebas de caracterización y fotodegradación.

Además, quiero agradecer a los miembros de mi comité, a la Dra. Margarita Loredo Cancino, el Dr. Refugio Bernardo García Reyes y el Dr. Eduardo Soto Regalado por todas las aportaciones que contribuyeron a la obtención de una mejor tesis.

AGRADECIMIENTOS PERSONALES:

A mi asesor el Dr. Jacob J. Salazar Rábago por estar siempre al pendiente de todos los avances del proyecto de tesis, por todas esas muy buenas charlas que hicieron de este periodo de aprendizaje algo muy ameno, por todos esos consejos, regaños y recomendaciones para ser una mejor maestra y por esa mala enseñanza de comer postre después de la comida jaja.

Quiero agradecer a mi familia y amigos por estar ahí siempre dándome ánimos, apoyándome y escuchándome, aunque no me entendieran la mayoría de las cosas de las que hablaba.

A mis amiguitos (Evelyn, Brayan, Alex, Sofi, Neri, Eli, Marisol, Bren) por todos esos días de desvelos en donde ya no veíamos la salida de este hermoso posgrado, mientras nos dábamos ánimos para cumplir con todos los proyectos, por todas esas buenas y no tan buenas experiencias que tuvimos, por todas las risas y comidas que compartimos, los quiero mucho <3 y siempre seguiremos triunfando a pesar de las cosas de la vida.

Gracias a todo el Dpto. de Química Inorgánica de la UGr por aceptarme y darme un espacio de trabajo durante la estancia de investigación. A Manolo por permitirme aprender cosas nuevas y por todas esas reuniones exprés que aportaban siempre algo nuevo. A Marisa por todas esas buenas platicas, comidas juntas y por enseñarme con esas “chuletilas” cómo funcionaba todo en el laboratorio. A Juan por todas esas buenas historias de sus gallinas, consejos y anécdotas divertidas, además de ser mi *dealer* de tomates y huevos jaja, a Pepa y Ricardo por esas historias compartidas y risas en las horas de comida.

A mis preciosos roomies (Fernanda y Fernando) que hicieron de esa estancia en el extranjero una experiencia inigualable, mejor coincidencia no pudimos tener, gracias por todas esas noches de pláticas profundas y risas, comidas como la pequeña familia que fuimos, y por todos esos buenos recuerdos que atesoraré por el resto de mis días.

A mi amiga española Bea (Beatriz) por hacer de esos días en el laboratorio los mejores, gracias por tu compañía y apoyo, no olvidaré esos días haciendo esas síntesis “uff que follón” y los viernes de centrifuga. Gracias por compartir un poco de tu cultura conmigo y por abrirme las puertas de tu casa.

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	IX
LISTA DE FIGURAS	X
NOMENCLATURA.....	XII
Resumen.....	XIV
CAPÍTULO I	1
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II	5
ANTECEDENTES	5
2.1 Contaminación del medio acuoso	5
2.2 Contaminación por contaminantes emergentes	6
2.3 Contaminación por fármacos	7
2.3.1 Impacto de los fármacos en el medio ambiente	11
2.3.2 Métodos de cuantificación de los fármacos en el agua	14
2.3.3 Clorfenamina	15
2.4 Tratamiento convencional de las plantas tratadoras de agua	17
2.5 Procesos avanzados de oxidación	18
2.5.1 Escalado de procesos terciarios en aguas residuales	20
2.6 Remoción de fármacos mediante PAO's	21
2.6.1 Proceso fotocatalítico	24
2.6.2 Procesos Fenton y Fenton-<i>like</i> heterogéneo	26
2.6.3 Proceso foto-Fenton-<i>like</i> heterogéneo	29
2.7 Materiales de carbono	30
2.7.1 Xerogeles orgánicos de carbono	31
2.7.2 Empleo de XOC y XC en procesos de fotodegradación	32
2.8 Caracterización de los XOC	35
2.8.1 Morfológica	35
2.8.2 Textural	36
2.8.3 Fisicoquímica superficial	39
2.8.4 Fotoquímica	41
2.9 Modelos cinéticos	45
CAPÍTULO III	48

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS	48
3.1 Justificación	48
3.2 Aportación científica	49
3.3 Hipótesis	49
3.4 Objetivos	49
3.4.1 Objetivo general	49
3.4.2 Objetivos específicos	50
CAPÍTULO IV	51
MATERIALES Y MÉTODOS	51
4.1 Reactivos	51
4.2 Síntesis de los XOC	51
4.3 Caracterización morfológica y textural de los XOC	53
4.4 Caracterización fisicoquímica superficial de los XOC	53
4.5 Caracterización electroquímica de los XOC	54
4.6 Sistema experimental de fotodegradación	54
4.6.1 Preparación de mezcla estándar del fármaco y experimentos de degradación	54
4.6.2 Fotodegradación UV	55
4.6.3 Fotodegradación solar	56
4.7 Métodos analíticos	56
4.7.1 Sistema cromatográfico	56
4.7.2 Determinación de los subproductos	57
4.7.3 Evaluación de la citotoxicidad	58
4.8 Disposición de los residuos generados	58
CAPÍTULO V	60
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	60
5.1 Estabilidad fotoquímica, selección de fotocatalizador y modelo cinético	60
5.2 Caracterización morfológica	63
5.3 Caracterización textural	66
5.4 Caracterización fisicoquímica superficial	67
5.4.1 Análisis de espectroscopía de infrarrojo	67
5.4.2 Análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	69
5.5 Caracterización electroquímica	75

5.5.1 Espectroscopía de reflectancia difusa acoplada a ultravioleta/visible (DRUV-Vis)	75
5.5.2 Análisis de fotoluminiscencia.....	77
5.6 Remoción indirecta de clorfenamina	79
5.6.1 Degradación de CF mediante fotocátalisis heterogénea.....	79
5.6.2 Adsorción	81
5.6.3 Efecto de la sinergia del proceso fotocatalítico.....	82
5.6.4 Degradación de CF mediante Fenton- <i>like</i> heterogéneo	84
5.6.5 Degradación de CF mediante foto Fenton- <i>like</i> heterogéneo.....	85
5.6.6 Efecto de la sinergia del proceso FFLH	87
5.7 Diseño de experimentos	89
5.8 Determinación de los radicales $\cdot\text{HO}$ y e^-_{aq} en el sistema foto-Fenton solar	94
5.9 Ciclos de reúso de los XOC de Fe	95
5.10 Mecanismo de degradación del fármaco	96
5.11 Citotoxicidad de los subproductos de degradación.....	99
5.12 Análisis energético	100
CAPÍTULO VI	103
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	103
6.1 Conclusiones.....	103
6.2 Perspectivas	106
Referencias:.....	107
APÉNDICES	128
Apéndice A.....	128
1 XOC con otros metales de transición (Cu, Ni, Zn)	128
1.1 Caracterización	128
2 Isotermas de adsorción de los XOC con distintas relaciones de Fe y el de referencia.....	132
3 Diseño de experimentos	133
Apéndice B. Artículo científico.....	135
Apéndice C. Artículo de divulgación	147
Apéndice D. Participación en congresos	159

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Concentraciones de fármacos en aguas superficiales y efluentes de aguas residuales.....	9
Tabla 2 Efectos de los fármacos en diversos organismos acuáticos.....	13
Tabla 3 Estructura molecular y propiedades de la CF	16
Tabla 4 Remoción de fármacos mediante diversos procesos terciarios	22
Tabla 5 Reacciones del proceso Fenton y Fenton-like	27
Tabla 6 Proceso foto Fenton-like al emplear distintos materiales	29
Tabla 7 Porcentajes de degradación en diferentes contaminantes empleando XOC y XC33	
Tabla 8 Rangos de longitud de onda en el infrarrojo.....	39
Tabla 9 Modelos cinéticos empleados en las diferentes pruebas fotocatalíticas.....	62
Tabla 10 Resultados obtenidos de las degradaciones fotocatalíticas de CF (15 mg L ⁻¹) empleando XOC dopados con metales de transición transcurridos 60 minutos.....	63
Tabla 11 Propiedades texturales de los distintos materiales mediante fisisorción de nitrógeno	67
Tabla 12 Cuantificación elemental de los materiales por XPS. La información se presenta en porcentaje atómico	69
Tabla 13 Resultados de las deconvoluciones de C1s, O1s y Fe2p obtenidos mediante los espectros de XPS de las muestras. Los datos de las muestras están presentados en porcentajes atómicos.....	72
Tabla 14 Valores de la energía de banda prohibida de acuerdo con la longitud de onda determinados para XBco y XFe (a sus diferentes relaciones molares).....	76
Tabla 15 Resultados de la degradación de CF (15 mg L ⁻¹) por fotocátalisis heterogénea usando luz solar a pH 3 al paso de 60 minutos.....	81
Tabla 16 Resultados de la remoción de CF por adsorción para los distintos materiales al paso de 60 minutos.....	82
Tabla 17 Resultados de los experimentos en el proceso Fenton-like para las distintas relaciones del metal, a pH 3 y 100 µL de H ₂ O ₂ durante 60 minutos.....	85
Tabla 18 Condiciones y resultados de los experimentos de degradación de CF, para evaluar las diferentes variables en el proceso fotocatalítico y FFLH.....	87
Tabla 19 Diseño factorial 2 ⁴ con tres puntos centrales	89
Tabla 20 ANOVA realizada de los factores más significativos del proceso fotocatalítico para la degradación como variable de respuesta	91
Tabla 21 ANOVA realizada de los factores más significativos del proceso fotocatalítico para la constante cinética como variable de respuesta	93
Tabla 22 Subproductos generados de los diversos procesos de degradación de CF (C ₁₆ H ₁₉ N ₂ Cl).....	98
Tabla A23 Cuantificación elemental en porcentaje atómico de los materiales estudiados por XPS.....	130
Tabla A24 Resultados de las deconvoluciones de los espectros de XPS de las muestras, los resultados son presentados en % atómicos	130

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Diagrama de las posibles rutas de contaminación por fármacos en el agua (35)..	8
Figura 2 Diagrama de especiación para la clorfenamina.....	16
Figura 3 Diagrama del proceso principal en una PTAR (58).....	18
Figura 4 Proceso de activación de un fotocatalizador (Creación propia)	25
Figura 5 Gráfico de publicaciones realizadas para materiales a base de carbono. Fuente: SCOPUS 2020.....	31
Figura 6 Clasificación de las isotermas de adsorción (110)	38
Figura 7 Procesos de síntesis de XOC (Creación propia)	52
Figura 8 Imágenes del fotorreactor empleado para las degradaciones de CF mediante UV (37).....	55
Figura 9 Imagen del fotorreactor solar empleado en la degradación de CF (121)	56
Figura 10 Cinética de degradación de CF mediante distintos tipos de irradiación a pH 3. Las líneas continuas representan la predicción del modelo cinético de 1er orden de 2 parámetros.	61
Figura 11 Micrográficas de las muestras XBco (a) y XFe 1.0 (b) a 5.00 kV.....	65
Figura 12 Análisis EDS de la muestra XFe 1.0	65
Figura 13 Espectro FTIR de las muestras ---XBco y --- XFe 1.0.....	68
Figura 14 Espectro de XPS para ----XBco y ---- XFe 1.0.....	70
Figura 15 Deconvoluciones de C1s para XBco (a) y XFe 1.0 (b).....	71
Figura 16 Deconvoluciones O1s para XBco (a) y XFe 1.0 (b)	73
Figura 17 Deconvolución de Fe2p en la muestra XFe 1.0.....	74
Figura 18 Esquema de energías de banda prohibida aplicando la teoría de Kubelka-Munk para los materiales: ---XBco y --- XFe 1.0	76
Figura 19 Espectro de emisión de fotoluminiscencia de muestras ---XBco y --- XFe 1.0 por una lampara de Xe a 380 nm	78
Figura 20 Cinéticas de degradación de CF (15 mg L ⁻¹) a pH 3 mediante fotocátalisis para los diferentes XOC al paso de 60 minutos empleando radiación solar	80
Figura 21 Comparación de la degradación de clorfenamina mediante adsorción, fotólisis y fotocátalisis con luz visible, mediante el cual se obtuvo su porcentaje sinérgico	84
Figura 22 Cinéticas de degradación de CF empleando el XBco y XFe 1.0 a pH 3 por 60 minutos y luz solar. Las líneas continuas representan la predicción del modelo cinético de 1er orden de 2 parámetros	86
Figura 23 Sinergia de los diversos procesos FFLH con respecto a los demás procesos evaluados.....	89
Figura 24 Gráfica comparativa para el proceso FFLH al emplear secuestradores de radicales (OH• y e-) en donde la simbología indica cual radical fue el “capturado”. Experimentos realizados con radiación solar por 60 minutos, 100 μM de H ₂ O ₂ y 1 mg mL ⁻¹ del catalizador.....	95
Figura 25 Porcentajes de degradación de CF (15 mg L ⁻¹) en los ciclos de reúsos del XFe 1.0 en el proceso FFLH.....	96
Figura 26 Citotoxicidad en los subproductos de degradación de CF en células de riñón (HEK-293), a) e hígado (WRL-68), b).	100
Figura 27 Comparativa energética para los diversos procesos fotoquímicos abordados	102

Figura A28 Espectros de FTIR en un rango de 4000-800 cm^{-1} para los XOC Ni, Cu, Zn	129
Figura A29 Espectro de XPS de las muestras XOC; Ni, Zn, Cu.....	131
Figura A30 Isotermas de adsorción para los materiales: XBco; XFe 0.5; XFe 1.0 y XFe 1.5	132
Figura A31 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la degradación como variable de respuesta.....	133
Figura A32 Gráficas de interacción de los factores para la degradación como variable de respuesta	133
Figura A33 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la constante cinética como variable de respuesta.....	134
Figura A34 Gráficas de interacción de los factores para la constante cinética como variable de respuesta.....	134

NOMENCLATURA

XOC	Xerogel orgánico de carbono
CF	Clorfenamina
PTAR	Planta tratadora de aguas residuales
CE	Contaminantes emergentes
PAO	Procesos de oxidación avanzada
• OH	Radical hidroxilo
OH ⁻	Anión hidroxilo
O ₂ [•]	Radical superóxido
HO• ₂	Radical Perhidroxilo
C _{CF0}	Concentración inicial de clorfenamina
e _{aq} ⁻	Electrón acuoso
h _f ⁺	Hueco libre “ <i>free hole</i> ”
h _s ⁺	Hueco superficial “ <i>surface hole</i> ”
e _f ⁻	Electrón libre
e _s ⁻	Electrón superficial
Cl ⁻	Ion cloruro
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
P.M.	Peso molecular (g mol ⁻¹)
XBco	Xerogel orgánico de carbono de referencia
XFe	Xerogel orgánico de carbono con hierro
E _g	Banda prohibida (eV)
k ₁	Constante de velocidad (min ⁻¹)
C	Medición de la concentración de clorfenamina
V _m	Volumen de gas adsorbido en la monocapa
S	Área específica

k	Constante de absorción
s	Constante de dispersión
R_{∞}	Reflectancia de una muestra con un espesor infinito
α	Coefficiente de absorción equivalente
h	Constante de Planck ($4.136 \times 10^{-15} \text{ eV s}^{-1}$)
$h\nu$	Energía del fotón (eV)
n	Constante que determina el tipo de transición óptica
S_{BET}	Área superficial específica (BET)
S_{MIC}	Áreas de superficie de microporos
V_{Total}	Volumen total de poros
D_p	Tamaños de poro
Degradación ₆₀	Degradación al paso de 60 minutos
Desv.	Desviación

Resumen

Alondra Fabiola Mar Ortiz

Fecha de graduación: Julio 2020

Universidad Autónoma de Nuevo León

Título del estudio: Empleo de xerogeles orgánicos de carbono en la remoción de clorfenamina mediante foto Fenton-*like* solar.

Número de páginas: 133

Candidata para el grado de Maestra en
Ciencias con Orientación en Procesos
Sustentables

Área de estudio: Tecnología e Ingeniería de Procesos Sustentables

Propósito y método del estudio: El propósito de este estudio se basa en la implementación de un xerogel orgánico de carbono (XOC) dopado con un metal de transición para la degradación del antihistamínico clorfenamina. La síntesis de los XOC se realizó por el método sol-gel siguiendo su respectivo método de curado, donde se variaron las relaciones de la sal del metal. Posteriormente en un simulador solar se evaluaron los diversos materiales a diferentes condiciones y a través de pruebas fotocatalíticas directas y empleando H₂O₂ para propiciar un proceso foto Fenton-*like* heterogéneo (FFLH).

Contribuciones y conclusiones: El material con la mayor caída de concentración fue el XOC dopado con hierro. La caracterización del material reveló la inserción de complejos de Fe(III) enlazado a grupos oxigenados del tipo carboxílicos que promueven la activación del material con radiación visible, lo que lo convierte en un material viable para la oxidación de contaminantes presentes en fase acuosa. El estudio cinético reveló que las constantes cinéticas de degradación fueron $9.34 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, $1.78 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ y $51.7 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ para los procesos FFLH, fotocatalítico y fotolítico respectivamente. Los subproductos derivados de los diversos procesos posteriores a la degradación presentaron una baja toxicidad al ser comprobados mediante pruebas de citotoxicidad. Además, se obtuvo el mecanismo de activación del catalizador, demostrando que el proceso ocurre por la vía de la formación del radical $\bullet\text{OH}$. Los resultados en su conjunto demuestran que el empleo de XOC dopados con Fe en procesos de FFLH es una vía factible para la degradación de la clorfenamina.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

El problema de la contaminación del agua ha ido en aumento, debido a las crecientes demandas de los diversos sectores de la sociedad. En proyecciones realizadas por la Organización Mundial de la Salud se estima que para 2025 un 25% de la población tendrá problemas para el uso de agua potable como recurso indispensable (1). Uno de los principales problemas es el desabasto de este vital líquido y otro, igual de importante es la presencia de contaminantes que afectan sus condiciones normales.

Los efluentes acuosos se pueden encontrar contaminados debido a la presencia de agentes infecciosos, productos orgánicos tóxicos o metales pesados. En la última década, han llamado la atención los denominados contaminantes emergentes (CE), dentro de las cuales se encuentran los compuestos farmacéuticos. Estos son detectados en bajas concentraciones y sin conocimiento total de los posibles efectos que puedan tener en los seres vivos (2).

Gracias a la constante actualización de instrumentos de cuantificación analítica se ha logrado la correcta detección de este tipo de contaminantes en diversas matrices de agua, así, la presencia de fármacos de uso común como la clorfenamina, diclofenaco, paracetamol, entre otros (3–5) ha sido confirmada. Por su parte, la clorfenamina (CF) es un antihistamínico de primera generación, utilizado

principalmente para tratar cuadros alérgicos y del resfriado común. Las concentraciones detectadas en aguas superficiales son de 3.34 y 9.53 ng L⁻¹ (6–8). De acuerdo con diversas investigaciones se ha descubierto afectaciones en la biota marina por la presencia de diferentes CE en el agua (7), para el caso de la CF solo se han realizado pruebas en *Dugesia japonica* para medir su supervivencia encontrando afectaciones en el desarrollo de esta especie acuática (9).

La introducción de este tipo de contaminantes en los efluentes acuosos tiene diversos orígenes tales como los desechos urbanos (10), las industrias farmacéuticas (4) y las agroindustriales (11), de las cuales muchas veces el agua residual es descargada de manera directa o llega a las plantas tratadoras de aguas residuales (PTAR) donde el problema es parcialmente resuelto, debido a que los métodos primarios y secundarios empleados no son lo suficientemente efectivos para todos los contaminantes presentes (12–14); es por eso que el uso de tratamientos terciarios para la eliminación completa de este tipo de contaminantes se ha tornado necesaria.

Dentro de los diversos tratamientos terciarios para la remoción de contaminantes emergentes sobresalen los procesos de oxidación avanzada (PAO); donde el uso de agentes oxidantes tales como el peróxido de hidrógeno, ozono, cloro, entre otros promueven la degradación de los diversos contaminantes del agua a través de la generación de especies radicalarias tales como el hidroxilo ($\bullet\text{HO}$), perhidroxilo ($\text{HO}\bullet_2$) y superóxido ($\text{O}^{2\bullet}$), las cuales logran la disociación completa de las moléculas orgánicas en la mayoría de los casos. Una de las vías para producir

estos radicales oxidantes es a través de procesos fotocatalíticos, según reportan diversos autores (15–17), en donde el catalizador más empleado es el óxido de titanio (TiO_2) en fase heterogénea, teniendo como principal desventaja que su activación ocurre en la región ultravioleta.

De igual manera uno de los procesos químicos estudiados y que presentan altas tasas de remoción de compuestos orgánicos en el medio acuoso es el denominado proceso *Fenton-like*, el cual promueve la producción de radicales hidroxilo ($\bullet\text{HO}$) generados de la reacción de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y sales de hierro (III) en un medio ácido ($\text{pH} = 3$). Sin embargo, esto conlleva a la adición de sales al medio acuoso lo que representa un inconveniente (18).

Para solventar este inconveniente ha cobrado interés la inmovilización del metal en diversas matrices (19–21) con el fin de favorecer la sencilla remoción, por ello se ha designado a este proceso como *Fenton-like* heterogéneo (22). Más aun, diversas investigaciones han demostrado que al aplicar irradiación a este proceso de degradación ya sea con radiación visible o ultravioleta, se llega a favorecer un proceso sinérgico en la remoción de contaminantes, debido al aumento en la tasa de producción de especies oxidantes, denominándose al proceso foto *Fenton-like* heterogéneo (FFLH) (23).

Diversas matrices se han empleado para dar soporte a este tipo de especies metálicas (24–26), sobresaliendo aquellas a partir de carbono. En específico, en años recientes los denominados xerogeles orgánicos de carbono han captado la

atención de diversos grupos de investigación debido a su sencilla síntesis y facilidad para modificar sus propiedades texturales y ópticas (27).

Por ello, el objetivo del presente trabajo fue estudiar la fotodegradación del fármaco clorfenamina mediante el uso de xerogeles orgánicos de carbono (XOC) dopados con metales de transición, los cuales fueron sintetizados por un método sol-gel. Donde el XOC con Fe(III) fue el que obtuvo mejores porcentajes de degradación fotocatalítica.

Los materiales de hierro obtenidos fueron caracterizados de forma fisicoquímica, textural y fotoquímica, además, se evaluaron las cinéticas de degradación de la CF bajo diferentes condiciones de operación, se determinaron los posibles mecanismos de activación del material y de degradación del fármaco, por último, se evaluó la citotoxicidad de los subproductos de degradación.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

2.1 Contaminación del medio acuoso

La cantidad de agua presente en la Tierra es de alrededor de 1386 millones de kilómetros cúbicos. Sin embargo, el 97.5% de esta cantidad es agua salina y solo el 2.5% es agua dulce. La mayor cantidad (68.7%) de esta proporción de agua dulce corresponde a los casquetes polares y a las regiones de montañas. El 29.9% está presente en aguas subterráneas y solo el 0.26% del total de agua dulce sobre la Tierra se encuentra en lagos, reservas y ríos donde es más sencilla su accesibilidad para las distintas actividades indispensables de los seres vivos (28).

La contaminación del agua se puede entender como la inserción de residuos, fertilizantes, pesticidas o cualquier sustancia ajena a esta (29). La principal causa de la contaminación del agua es por actividades antropogénicas (11). Por ejemplo, el vertido de residuos industriales, desechos urbanos, aplicación de herbicidas en campos agrícolas, la deforestación; la cual provoca la erosión y arrastre de contaminantes a los mantos acuíferos, etc.

Esta contaminación tiene como consecuencias el deterioro y desaparición de la biodiversidad, la alteración de la cadena trófica y, además, afectaciones a los seres humanos al tener una calidad del agua menor, con el riesgo del posible contagio de enfermedades al ser empleada como agua de consumo diario.

2.2 Contaminación por contaminantes emergentes

La problemática de la contaminación de los recursos hídricos por los denominados contaminantes emergentes (CE) empezó a ser considerada a mediados de 1990 (7). Los CE están integrados por los diversos compuestos farmacéuticos, cosméticos y los metabolitos provenientes de diversos productos y preparados de uso industrial. Su principal fuente de emisión son los desechos urbanos y en muchos de los casos se desconocen sus efectos sobre la salud de los seres vivos y sus afectaciones a la calidad del recurso hídrico. Los productos farmacéuticos, drogas de abuso y microplásticos son considerados los CE de mayor toxicidad (30).

De acuerdo con una investigación reportada por Faith A. *et al.* (4) la presencia de CE en el agua se debe a causas antropogénicas (descargas industriales, urbanas, mala disposición de los residuos, etc.) pero también, factores como la temporada del año y la demografía influyen tanto en la cantidad como el tipo de contaminantes presentes en el agua. Por ejemplo, en temporada invernal es más común la presencia de sustancias como la cafeína, sulfametazol y acetaminafén en las entradas a las PTAR (31).

Esta clase de compuestos pueden ser bioacumulativos, tóxicos y persistentes en el medio, mientras que otros se asocian con problemas en el sistema endocrino, incluyendo efectos estrogénicos tanto en humanos como en animales. Siendo los fármacos y drogas de abuso de los principales contaminantes que causan este tipo de efectos (32).

2.3 Contaminación por fármacos

Con relación a los fármacos, estos compuestos pueden entrar al medio acuoso por diversas rutas. Las principales vías provienen del sector urbano, hospitales, actividades del sector ganadero-agrícola, y el sector industrial farmacéutico (33). Dentro del sector urbano, se ha documentado que entre el 30% y 90% de los fármacos administrados a los pacientes son eliminados por vía renal (como el fármaco original o subproductos del metabolismo) de allí se introducen al alcantarillado municipal causando una mayor problemática al ambiente. Otro foco de contaminación es la mala disposición de los medicamentos caducos en lavabos, inodoros y basura doméstica (5).

En la Figura 1 se presenta un diagrama de las principales rutas por las cuales se infiltran los fármacos al medio acuoso, donde a pesar de utilizarse tratamientos de aguas para tratar estos contaminantes, muchas veces no es posible eliminarlos por completo. Dichos efluentes “tratados” son descargados directamente en cuerpos de agua superficial, utilizados para el riego, biosólidos o dispuestos en el alcantarillado municipal donde se pueden llegar a causar infiltraciones al subsuelo o simplemente al ambiente.

Por otro lado, en la Tabla 1 se enlista las concentraciones medias de esta clase de contaminantes detectados en efluentes acuosos urbanos alrededor del mundo, dentro de los principales fármacos detectados en los mantos acuíferos sobresalen los analgésicos, antiácidos y antialérgicos, entre otros (7,10). Las concentraciones a las que se encuentran habitualmente la mayoría de estas

sustancias son en orden de partes por billón, no obstante, su baja concentración puede afectar a los organismos presentes en los medios acuosos (34).

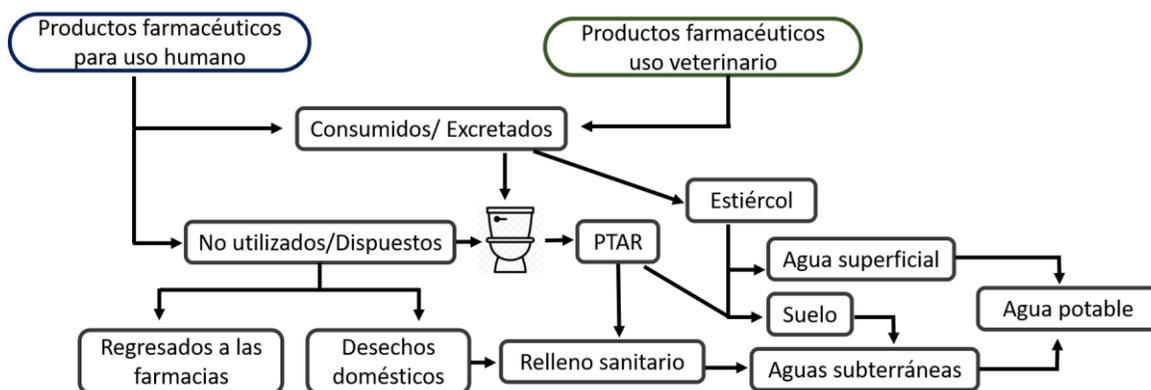


Figura 1 Diagrama de las posibles rutas de contaminación por fármacos en el agua (35)

Los antialérgicos son los fármacos más empleados en el tratamiento clínico, sobresaliendo el uso de antihistamínicos del tipo H1, los cuales se suelen ingerir por vía oral y son recetados en el tratamiento de la rinoconjuntivitis y la urticaria. Los principales fármacos prescritos para el tratamiento de estos padecimientos son la clorfenamina, ketotifeno, hidroxizina y loratadina (36).

Tabla 1 Concentraciones de fármacos en aguas superficiales y efluentes de aguas residuales

Clase de fármaco	Compuesto	Concentración (ng L⁻¹)	Referencia
	Doxiciclina	1.0	
	Clortetraciclina	690.0	
	Sulfametizol	130.0	
	Tilosina	280.0	
Antibióticos	Ofloxacin	75.72	(7,37,38)
	Claritromicina	9.93	
	Metronidazol	1.22	
	Eritromicina	35.51	
	Azitromicina	33.91	
	Diclofenaco	48.08	
Antiflogísticos y analgésicos	Ac. acetilsalicílico	340.0	
	Paracetamol	436.75	(10,37,39)
	Morfina	2.8	
	Antipirina	58	

Continuación siguiente página

Clase de fármaco	Compuesto	Concentración (ng L⁻¹)	Referencia
Antiflogísticos y analgésicos	Ibuprofeno	163.97	(10,37,39)
	Ketoprofeno	70.05	
	Naproxeno	70.33	
Antihistamínicos	Clorfenamina	0.94	(10)
	Fexofenadina	4.0	
Antihistamínicos	Hidroxizina	1.5	(10)
	Loratadina	1.4	
Betabloqueantes	Atenolol	20.10	(10,39)
	Metoprolol	17.29	
	Nadolol	16.0	
	Propranolol	13.0-590.0	
Antiácidos	Ranitidina	10.0-38.0	(37)
	Cimetidina	580.0	
Antidepresivos	Diazepam	55.50	(40)

Continuación siguiente página

Clase de fármaco	Compuesto	Concentración (ng L ⁻¹)	Referencia
Antidepresivos	Fluoxetina	25.37	(40)
Agentes modificadores de lípidos	Benzafibrato	1.9	
	Ácido clofibrico	50-270	(38)
	Gemfibrozil	7.78	

2.3.1 Impacto de los fármacos en el medio ambiente

La presencia de fármacos en el medio hídrico es alarmante, a pesar de encontrarse en bajas concentraciones (ng L⁻¹ o µg L⁻¹) presentan afectaciones en plantas acuáticas y organismos vivos como peces y bacterias, entre otros que no son su objetivo (34). Además, también provocan el desarrollo de respuestas alérgicas en individuos susceptibles. Otra factor preocupante es la resistencia microbacteriana que se ha estado creando por la prevalencia de los medicamentos en el medio acuoso (41).

La gran mayoría de los fármacos llegan a prevalecer en matrices ambientales por un largo tiempo, esto se debe a su fotoestabilidad (capacidad para soportar la exposición a la luz sin sufrir efectos). Aquellos fármacos que son más fotoestables pueden llegar a acumularse en los suelos o sedimentos causando afectaciones en el microbioma, y el remanente del fármaco disuelto pueden llegar hasta las fuentes de agua superficial (42).

Por los motivos antes expuestos, diversas investigaciones se han realizado para conocer principalmente las posibles afectaciones obtenidas en la biota marina. Por ejemplo, Vossen L. E. *et al.* (43) estudiaron la presencia del fármaco benzodiazepina en peces cebra reportando una reducción en la feromona de respuesta de alarma en peces capturados en la naturaleza.

Otra investigación realizada en larvas de la especie *Zygoptera*, las cuales fueron expuestas a bajas concentraciones de dos antihistamínicos de uso frecuente (hidroxicina y fexofenadina), demostró que la fexofenadina modificaba el comportamiento del insecto, mientras que con la hidroxicina propiciaba su bioacumulación en el organismo, resultando esto en una disminución en su habilidad para capturar a sus presas y para escapar de ser capturada, lo cual podría causar problemas mayores en la cadena trófica (44).

De igual manera, la presencia de clorfenamina en reservorios de agua puede causar afectaciones graves a la biota marina debido a la posible creación de subproductos como nitrosaminas y compuestos organohalogenados tóxicos (45,46). En la Tabla 2 se muestran los posibles daños en diferentes organismos que pueden provocar los fármacos en el agua. Estos hallazgos han motivado al estudio y desarrollo de nuevas tecnologías orientadas a la detección y degradación de fármacos en agua con el fin de contrarrestar los efectos adversos en el ambiente o los seres vivos expuestos a dicho contaminante.

Tabla 2 Efectos de los fármacos en diversos organismos acuáticos

Fármaco	Organismo	Efecto	Referencia
Amoxicilina	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Causa genotoxicidad	(12)
Ciprofloxacino	Biopelículas <i>Periphyton</i>	Exposición crónica afecta el metabolismo	(47)
Eritromicina	<i>Synechocystis sp.</i>	Afecta el crecimiento de las cianobacterias	(48)
Tetraciclina	<i>Gambusia holbrooki</i>	Alteraciones histológicas en las branquias	(49)
Diclofenaco	<i>Danio rerio</i>	Daño oxidativo en los embriones	(50)
Paracetamol	<i>Hyalella azteca</i>	Induce estrés oxidativo	(51)
Ibuprofeno	<i>Daphnia magna</i>	Reducción en el crecimiento	(52)

2.3.2 Métodos de cuantificación de los fármacos en el agua

A partir de los años 80's se empezaron a realizar determinaciones de fármacos en aguas dulces debido al comienzo de la contaminación por medicamentos. Hignite *et al.* (53) cuantificaron en aguas residuales dos metabolitos provenientes de fármacos altamente usados clorofenoxiisobutirato y ácido salicílico, detectando concentraciones diarias entorno a los 2.1 kg dia⁻¹ y 8.6 kg dia⁻¹ respectivamente.

Normalmente las concentraciones detectadas de fármacos en aguas son del orden de ng L⁻¹ a µg L⁻¹. En la mayoría de los casos, estas cantidades son suficientes para causar algún efecto tóxico en el medio ambiente, requiriendo por consiguiente métodos analíticos con alta sensibilidad y bajo límite de detección que brinden la facilidad de descubrimiento de dichos contaminantes.

Las investigaciones realizadas para la detección de estos contaminantes en diversas matrices se basan en el empleo de cromatografía de gases, una combinación de extracción en fase sólida, y cromatografía de líquidos de alta resolución con espectroscopía de masas acoplado. Las variables que se deben conocer durante cualquier análisis de cromatografía líquida es el tipo de columna, la fase móvil, el gradiente y la longitud de onda a la cual se medirá el compuesto (54). La elección de la técnica depende mucho de la volatilidad y polaridad de la molécula, así como el número de analitos en la muestra.

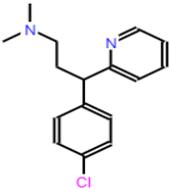
2.3.3 Clorfenamina

La clorfenamina es un compuesto organohalogenado con capacidad de actuar como antagonista de la histamina H1, pertenece a la clase de las alquilaminas. Su principal uso es para el alivio eficaz en los síntomas de las alergias y resfriados, su empleo no está restringido solo a la terapia humana ya que también se utiliza en medicina veterinaria. Dentro de sus efectos terapéuticos secundarios se encuentran las afectaciones al sistema neuro-motriz, somnolencia diurna y afecciones al sistema nervioso central (55).

En la Tabla 3 se presentan algunas de sus propiedades físicas y químicas, sobresaliendo su elevada solubilidad, lo que facilita su transporte en la fase acuosa. Así mismo se presenta su estructura molecular y diagrama de especiación en función del pH (Figura 2).

Debido a la presencia de dos aminas terciarias, la molécula de la clorfenamina tiene la capacidad de aceptar o donar protones en función del pH, así el diagrama de especies revela un $pK_{a1} = 4.0$ perteneciente al nitrógeno de piridina, siendo la especie con mayor carga positiva y conforme se incrementa el pH va cediendo los protones hasta quedar en su forma neutra con un $pK_{a2} = 9.2$ de la amina terciaria unida al alquilo (56).

Tabla 3 Estructura molecular y propiedades de la CF

Nombre/Formula	Grupo	Estructura	P.M. g mol ⁻¹	Solubilidad mg mL ⁻¹	pK _a
Clorfenamina C ₁₆ H ₁₉ ClN ₂	Alquimina		274.79	50	pK _{a1} = 4.0 pK _{a2} = 9.2

P.M.: Masa molecular

Las concentraciones reportadas de clorfenamina en aguas son: 0.29 ng L⁻¹ en aguas residuales de un hospital en Muscat (8); 3.36 ng L⁻¹ en agua residuales en la zona geográfica de Asia-Pacífico y 9.53 ng L⁻¹ en aguas superficiales en Asia-Pacífico y en el norte de América. Estos datos corroboran la presencia de este fármaco en aguas continentales de diversas regiones del planeta por lo que el estudio de su remoción cobra un sentido más significativo (6).

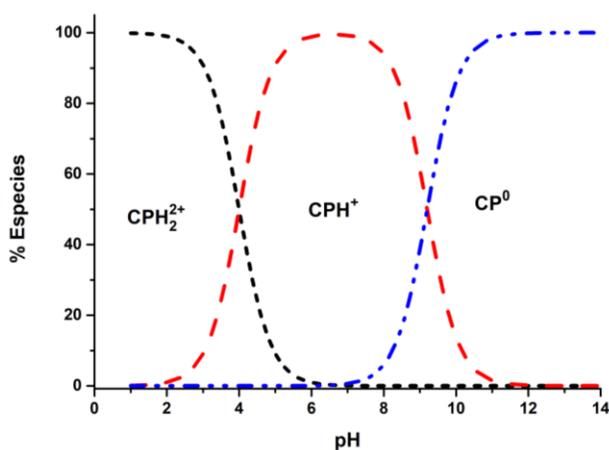


Figura 2 Diagrama de especiación para la clorfenamina

2.4 Tratamiento convencional de las plantas tratadoras de agua

La finalidad de las plantas tratadoras de aguas residuales (PTAR) en México es cumplir con los límites máximos permisibles de calidad de agua, para su uso como agua potable o para su descarga en el alcantarillado o en aguas y bienes nacionales. Para alcanzar dichos límites máximos permisibles, establecidos en las Normas Oficiales Mexicanas, se llevan por lo regular los siguientes pasos (57):

- El pretratamiento del agua residual; con el objetivo de eliminar fragmentos grandes como ramas o basura, que puedan interferir en el proceso de tratamiento del agua.
- El tratamiento primario; basado en la eliminación de las arenas, grasas y aceites mediante coagulación-floculación, sedimentación y filtración.
- El tratamiento secundario; empleado para la eliminación de materia orgánica biodegradable mediante diferentes tipos de tratamientos biológicos.
- Y los tratamientos terciarios utilizados con el fin de eliminar agentes patógenos, materia orgánica o material disuelto, normalmente se emplean procesos de ósmosis inversa, adsorción o intercambio iónico.

En la Figura 3 se presenta un esquema general de una PTAR. Como se puede apreciar, en la mayoría de las PTAR's se emplean tratamientos primarios y secundarios debido al alto costo que implica el implementar algún proceso terciario; los cuales son utilizados en actividades donde los límites de los parámetros del agua

son más importantes, como la jardinería o los diferentes usos industriales donde es requerida una alta pureza.

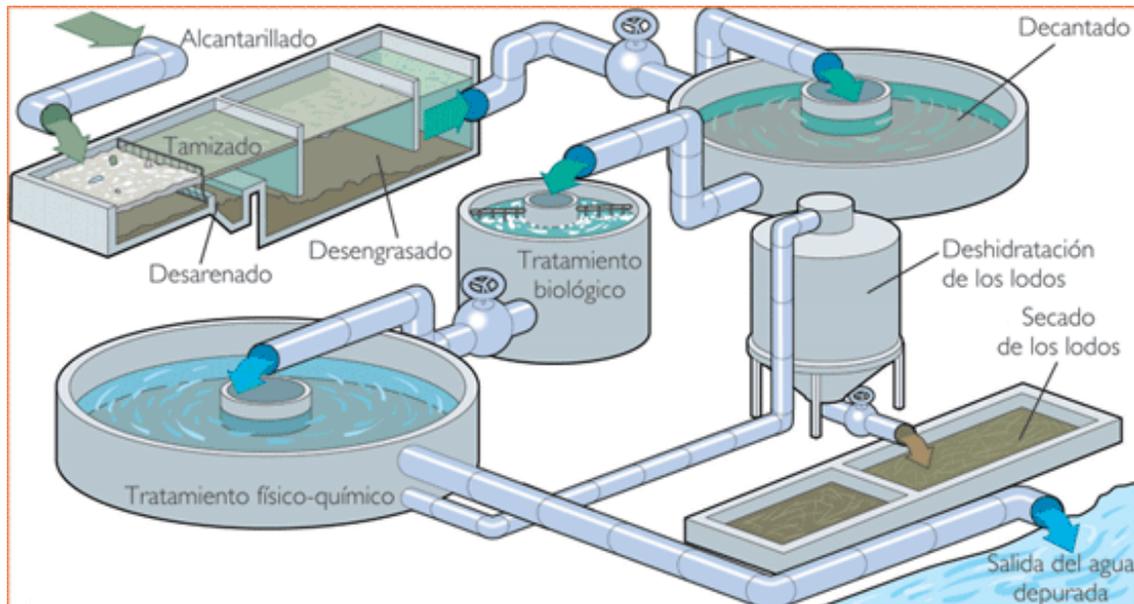


Figura 3 Diagrama del proceso principal en una PTAR (58)

Se ha demostrado que los tratamientos convencionales no son capaces de remover todos los compuestos tóxicos, metales pesados y/o patógenos presentes en el agua, por esta razón, los procesos avanzados de oxidación y reducción han llamado la atención. Por su manera sencilla de implementarlos y al ser efectivos en la mineralización o eliminación de los contaminantes orgánicos recalcitrantes presentes en medio acuoso (14,59–61).

2.5 Procesos avanzados de oxidación

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) se enfocan en la producción de especies químicas de alto poder oxidante, como el radical hidroxilo o

superóxido, las cuales reaccionan con los compuestos recalcitrantes de interés y conducen a su completa mineralización o cambios parciales en la estructura química de los contaminantes presentes en el agua, a través de las reacciones generadas por las especies oxidantes. Si la oxidación del compuesto orgánico es completa, los subproductos generados serán CO₂, H₂O y ácidos minerales.

En términos generales, los procesos avanzados de oxidación se puede clasificar en los siguientes (62):

- Procesos no fotoquímicos como pueden ser la ozonificación, el proceso Fenton y Fenton-*like*, la adición de promotores de radicales como ozono/peróxido de hidrógeno, etc.
- Procesos fotoquímicos en donde se emplea una fuente radiactiva para desarrollar procesos tales como la fotocatalisis homogénea y heterogénea, proceso foto-Fenton y foto-Fenton- *like*, entre otros.

En general, los PAO son aplicados en combinación con los métodos convencionales, para la eliminación de contaminantes emergentes en efluentes pequeños y moderados (63,64). Dentro de las ventajas que se tienen de los PAO se menciona la completa mineralización de los compuestos orgánicos (aromáticos, compuestos organo-N/P/S, ácido húmico) y recalcitrantes (65).

2.5.1 Escalado de procesos terciarios en aguas residuales

Normalmente los tratamientos en aguas residuales se efectúan al emplear procesos primarios y secundarios, como ya se mencionó en la sección 2.4, en donde muchas veces para obtener los parámetros permisibles del agua se tienen que emplear distintas sustancias químicas que logren los valores deseados.

De acuerdo con Aušra Mažeikienė (66) los procesos terciarios deberían sobresalir por rasgos como “versatilidad”, “seguridad” y ser “benignos para el medio ambiente”. Cada vez se realizan más investigaciones donde los procesos terciarios son escalados a pruebas piloto y semiindustriales, en donde los resultados obtenidos son favorables.

Wenshi Liu *et al.* (67) realizó un estudio en el cual se probaron dos diferentes tipos de aguas residuales tratadas mediante procesos terciarios, en donde el agua ya tratada fue empleada como agua de enfriamiento de recirculación. Las pruebas a escala piloto revelaron que ajustar el pH a 7.8 podría reducir la tasa de incrustación de minerales en más del 80% sin causar problemas de corrosión significativos.

Shih-Hsiang Chien *et al.* (68) igualmente trabajaron con la evaluación de aguas residuales municipales en sistemas de enfriamiento de plantas de energía, con un enfoque en la comprensión de la influencia de la calidad del agua residual tratada en el crecimiento biológico y la efectividad de la monocloramina en la supresión de la proliferación biológica, teniendo como resultado que los experimentos realizados

a escala piloto confirmaron que el crecimiento biológico se puede controlar con el empleo de monocloramina como biocida primario.

De manera general la implementación de procesos terciarios a escala industrial aún se sigue trabajando para que tenga mejores resultados, siendo hasta el momento empleada con mayor frecuencia en escalas pilotos o en conjunto con procesos secundarios.

2.6 Remoción de fármacos mediante PAO's

Como se mencionó anteriormente, los procesos de oxidación permiten la eliminación de contaminantes recalcitrantes presentes en agua. Esta sección se enfoca en la degradación de contaminantes emergentes, con especial énfasis en el empleo de diversos materiales para su eliminación mediante algún PAO.

En la Tabla 4 se presenta un resumen de diversos tratamientos terciarios que se han empleado en la remoción de fármacos, así mismo se señalan las condiciones de operación y el porcentaje de remoción. Todos los procesos mencionados muestran un porcentaje de degradación superior al 50%, no obstante, esta tasa de degradación dependerá de la naturaleza del compuesto a degradar y las condiciones del medio (69).

Entre los materiales más utilizados para la degradación de compuestos orgánicos destaca el TiO_2 , el cual es fotoactivo bajo irradiación UV. El uso de este

semiconductor en PAO ha dado como resultados altas eficiencias de degradación de compuestos orgánicos, lo que conlleva a una completa mineralización del contaminante (5,53,54).

Tabla 4 Remoción de fármacos mediante diversos procesos terciarios

Método	Analito	Condiciones experimentales	Degradación (%)	Referencia
TiO ₂ /UV	Tartrato de metoprolol	A: 100 ppm C: 0.5 g/L pH 7	100	(16)
UV	Sulfametazina	A: 15 mg/L pH 8	98	(70)
Fenton heterogéneo (Xerogeles)	Paracetamol	A: 100 mg/L C: 2-6 g/L pH 7	85-90	(22)
UVA/ZnO	Ciprofloxacino	A: 300 µg/L C: 1 g/L	63	(71)

Continuación siguiente página

Método	Analito	Condiciones experimentales	Degradación (%)	Referencia
Fenton heterogéneo (nZVI)	Clorfenamina	A: 10 mg/L C: 22.4 mg/L H ₂ O ₂ : 0.1 mM pH 3	100	(72)
Ozonólisis	Sulfametoxazol	A: 2 µg/L O ₃ : 0.1-2 mg/L pH 8	> 90	(73)
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)	Carbamazepina	A: 0.061 µg/L O ₃ : 0.23 mM H ₂ O ₂ : 20 mM,	> 98	(74)
UV/H ₂ O ₂	Citarabina	A: 3 mg/L H ₂ O ₂ : 200 µM pH 7	95	(75)

Continuación siguiente página

Método	Analito	Condiciones experimentales	Degradación (%)	Referencia
TiO ₂ /UV	Mertect	A: 250 mg/L	99.50	(69)
		C: 50 mg/L		
		1.0 % v/v H ₂ O ₂		
		pH 3-5		
O ₃	Ibuprofeno	A: 0.13 µg/L	>62	(14)
		O ₃ : 5-15 mg/L		
		pH 7.2		

A = analito; C = catalizador

2.6.1 Proceso fotocatalítico

Dentro de los procesos antes mencionados (Tabla 4), los procesos fotocatalíticos heterogéneos han llamado el interés por su aplicación en tecnología verde, los cuales emplean un material que al ser irradiado con fotones puede activarse, es decir, pasa de la banda de valencia hacia la banda de conducción y así promueve la generación de especies radicalarias (Figura 4). Estos materiales son conocidos como fotocatalizadores, entre los cuales se incluye el TiO₂, ZnO, CdS, y Fe₂O₃.

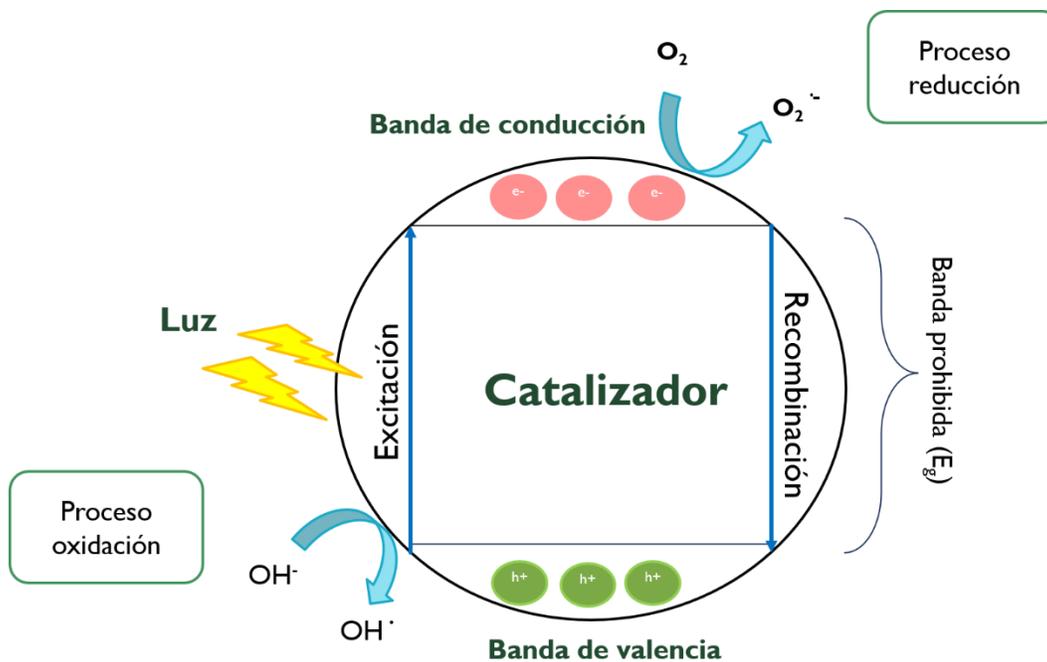


Figura 4 Proceso de activación de un fotocatalizador (Creación propia)

La absorción de un fotón con una energía mayor a la energía necesaria por la banda prohibida conduce a la formación del par electrón/hueco. En ausencia de un secuestrador de especies, la energía es disipada en apenas unos pocos nanosegundos por la recombinación. En cambio, si algún secuestrador de especies se encuentra presente o existe un defecto en la superficie, es posible atrapar el electrón o hueco para evitar la recombinación favoreciendo las reacciones redox. Los huecos de la banda de valencia son poderosos oxidantes (+1.0 a +3.5 V), mientras que los electrones en la banda de conducción son mejores reductores (+0.5 a -1.5 V) (76).

Diversos estudios han revelado que este PAO alcanza altos niveles de degradación de colorantes (77–79), herbicidas (80), y fármacos (15,81), entre otros.

Más aún, se ha reportado que moléculas poco susceptibles a la oxidación, como es el caso de los compuestos organohalogenados, presentan una mayor tasa de degradación cuando se emplean procesos fotocatalíticos heterogéneos (69).

Usualmente en fotocatalisis heterogénea se utiliza como fotocatalizador el TiO_2 , el cual es un material semiconductor que se activa al ser irradiado en la región UV del espectro electromagnético, por tanto, su aplicación representa una inversión energética significativa (63,80). Recientemente se han desarrollado una serie de materiales que se pueden activar en la región visible empleando radiación solar, dentro de estos materiales se encuentran los xerogeles orgánicos de carbono dopados con metales de transición (81–83) y nitrógeno (84,85).

2.6.2 Procesos Fenton y Fenton-*like* heterogéneo

Henry J. Fenton fue el pionero del proceso Fenton, el cual se basa en la adición de iones de Fe^{2+} y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en un medio acuoso ácido (pH = 2 o 3) para su descomposición y formación de radicales hidroxilos e iones de Fe^{3+} (24).

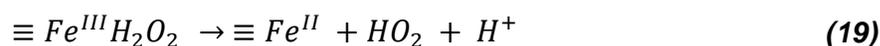
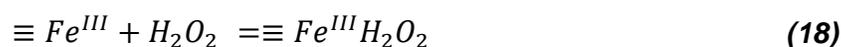
Para lograr la formación de los radicales ($\bullet\text{OH}$) una serie de etapas es llevada a cabo como se muestra en la Tabla 5, comenzando por la etapa de iniciación (Reacciones 1-3), siguiendo la etapa de propagación (Reacciones 4-10) y, por último, la etapa de terminación (Reacciones 11-17), donde la formación de especies esta completa pudiendo interactuar directamente con el contaminante (86).

Tabla 5 Reacciones del proceso Fenton y Fenton-like

Reacción	No.
$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO \cdot + OH^-$	(1)
$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2 \cdot + H^+$	(2)
$HO_2 \cdot \rightarrow H^+ + O_2 \cdot$	(3)
$H_2O_2 + HO \cdot \rightarrow HO_2 \cdot + H_2O$	(4)
$H_2O_2 + HO_2 \cdot \rightarrow O_2 + H_2O + HO \cdot$	(5)
$H_2O_2 + O_2 \cdot \rightarrow O_2 + HO \cdot + OH^-$	(6)
$RH + HO \cdot \rightarrow R \cdot + H_2O$	(7)
$R \cdot + O_2 \rightarrow RO_2 \cdot$	(8)
$R \cdot + Fe^{2+} \rightarrow RH + Fe^{3+}$	(9)
$R \cdot + Fe^{3+} \rightarrow R^+ + Fe^{2+}$	(10)
$Fe^{3+} + HO_2 \cdot \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	(11)
$Fe^{2+} + HO \cdot \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	(12)
$HO \cdot + HO \cdot \rightarrow H_2O_2$	(13)
$2HO \cdot + 2HO \cdot \rightarrow O_2 + 2H_2O$	(14)
$HO_2 \cdot + HO_2 \cdot \rightarrow O_2 + H_2O_2$	(15)
$HO_2 \cdot + HO \cdot \rightarrow O_2 + H_2O$	(16)
$R \cdot + R \cdot \rightarrow R \cdot R$	(17)

Una de las desventajas del proceso Fenton es la generación de lodos residuales provenientes de la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} , además de los posibles riesgos de trabajar con un oxidante (H_2O_2) y el pH ácido que requiere ser neutralizado previo a su vertido en cuerpos de aguas. Por este motivo, diversos investigadores se han enfocado en el estudio de catalizadores que soporten el Fe o incluso en generar el peróxido de hidrógeno *in situ* para minimizar costos de producción y toxicidad (54).

Adicionalmente, el empleo de iones de Fe^{3+} con H_2O_2 se ha visto funcionar efectivamente, este proceso es conocido como Fenton-*like*. Al emplearlo de manera heterogénea la precipitación del hidróxido de hierro se elimina y se reduce considerablemente la formación de lodos (producido por la disolución parcial del hierro) en caso de lixiviados. Las reacciones que se conforman en este proceso son: las reacciones del hierro con el H_2O_2 (Reacciones 1-3) y la reacción del hierro en la superficie del material (Reacciones 18-20) (23,86).



2.6.3 Proceso foto-Fenton-*like* heterogéneo

Una alternativa prometedora en fotocatalisis es el proceso foto Fenton-*like* heterogéneo (FFLH). Como ya se describió en el apartado anterior, el proceso Fenton-*like* promueve la generación de radicales hidroxilos. Al someterse este proceso a una fuente de luz, su eficiencia para eliminar compuestos tóxicos y recalcitrantes del agua aumenta, logrando en la mayoría de los casos una total mineralización de los contaminantes en fase acuosa (87).

Algunos de los materiales utilizados para el soporte del Fe son materiales carbonosos, debido a la buena capacidad que tienen para insertar el metal. En la Tabla 6 se muestran algunos ejemplos de materiales utilizados en la eliminación de contaminantes mediante el proceso foto Fenton-*like* heterogéneo, donde se obtiene un porcentaje de degradación alto en la mayoría de los experimentos (22).

Tabla 6 Proceso foto Fenton-like al emplear distintos materiales

Contaminante	Material	Degradación (%)	Referencia
Azul de metileno	CuFe_2O_4	92	(88)
p-nitrofenol	Sílice-Fe	99	(18)
Bisfenol A	$\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	100	(26)

2.7 Materiales de carbono

Los materiales sintetizados a base de carbono pueden clasificarse de acuerdo con sus aplicaciones; estas son variadas debido a las diversas propiedades físicas y químicas de las que se les puede dotar. Por mencionar algunas, se tiene su empleo como adsorbentes (89,90), soportes catalíticos (91), catalizadores (92,93), y fotocatalizadores (81,94), entre otras aplicaciones.

Además, los materiales carbonosos pueden clasificarse según su origen o aplicación, así por ejemplo, un gran número de carbones activados son obtenidos a partir de biomásas lignocelulósicas (95,96), o a partir de fibras como el nylon (97).

Por otra parte, el interés en el empleo de este tipo de materiales en procesos de sustentabilidad ha sido significativo en las últimas décadas. En la Figura 5 se muestra la evolución del número de publicaciones anuales con materiales de carbono en revistas indexadas en la base de datos de SCOPUS. Como se puede observar, existe un incremento sostenido en las investigaciones relacionadas con el diseño, síntesis, evaluación y aplicación de dichos materiales.

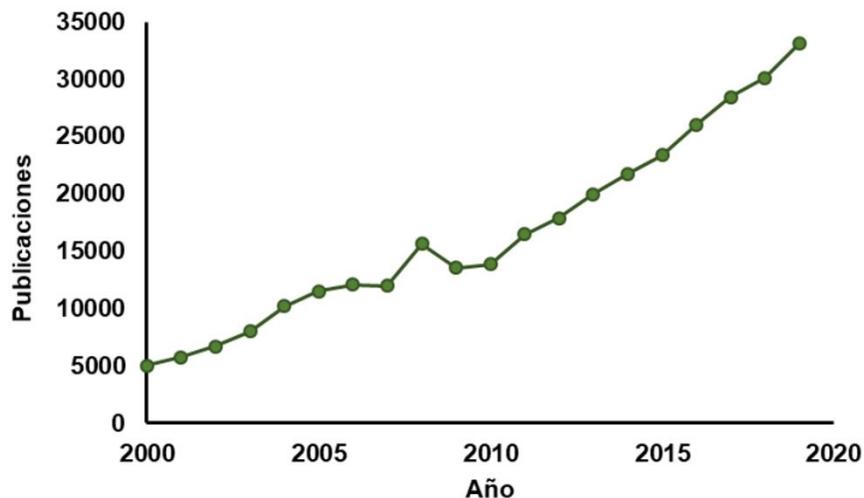


Figura 5 Gráfico de publicaciones realizadas para materiales a base de carbono. Fuente: SCOPUS 2020

2.7.1 Xerogeles orgánicos de carbono

Los xerogeles orgánicos de carbono (XOC) son materiales que presentan una sencilla ruta de síntesis; al ser obtenidos a través de un proceso de policondensación de compuestos aromáticos hidroxilados y aldehídos, seguido de un curado a presión atmosférica y condiciones térmicas moderadas. El material resultante se puede carbonizar en función de la aplicación que se le desee dar y con ello se obtiene el xerogel de carbono (XC). Dada la alta pureza del material resultante se han investigado diversas aplicaciones de estos materiales.

La mayor parte de las investigaciones se relacionan con el área del conocimiento ingenieril, especialmente con los tópicos de la ciencia de los materiales y la química. En ciencias de los materiales se han basado más en el estudio de las propiedades que se les puede proporcionar, así como la modificación

y evaluación de las condiciones de síntesis para generar una eficiencia en el tiempo de preparación y utilización de reactivos (89).

Por otro lado, en el área de tratamiento de aguas residuales, los XOC han sido utilizados principalmente en los procesos de adsorción y de oxidación avanzada dentro de las que destacan sus aplicaciones en la oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno y la fotocatalisis (98–100).

2.7.2 Empleo de XOC y XC en procesos de fotodegradación

En la Tabla 7 se presentan de manera condensada los trabajos reportados para el área de fotodegradación en diversos contaminantes como colorantes, pesticidas y compuestos farmacéuticos, por mencionar algunos. En la mayoría de los casos agentes dopantes de naturaleza metálica son empleados para mejorar sus características; sobresaliendo el TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , NiO , y CuO los cuales han mostrado altas tasas de degradación para los diversos contaminantes (22,83,101–103).

Bailón García *et al.* (102) emplearon xerogeles de carbono- TiO_2 para la fotodegradación del colorante naranja G, después de irradiarlos por 400 minutos con una lámpara de luz visible, se obtuvo para el xerogel con una relación de 40 % en masa de TiO_2 , una degradación del 90% del colorante. De igual manera, los autores reportaron que la utilización de TiO_2 y TiO_2 -porfirina como dopantes para los xerogeles alcanzó el 10 y 40% de degradación, respectivamente, para el p-

nitrofenol utilizando irradiación ultravioleta-visible, concluyendo que los xerogeles con TiO₂-porfirina presentan una eficiencia fotocatalítica cuatro veces mayor que los que simplemente están sintetizados con dióxido de titanio (104).

Tabla 7 Porcentajes de degradación en diferentes contaminantes empleando XOC y XC

Contaminante	Dopante	Banda prohibida (eV)	Radiación	Degradación (%)	Referencia
Azul de metileno	Nb ₂ O ₅	3.4	Visible	30	(105)
	ZnO	3.2	Visible	96	(103)
Naranja G	TiO ₂	2.8	Visible	79	(102)
Clortetraciclina	RuBpy	1.0	Visible	60	(27)
Ácido 2,4-diclorofenoxiacético	CuO –	3.2	UV/Vis	97	(101)
	TiO ₂				
Diuron	Ni	3.6	Solar	95	(83)
p-Nitrofenol	TiO ₂	1.9	UV/Vis	40	(18)
Amitrol	Ni	3.6	Ultravioleta	90	(80)
Naranja de metilo	ZnO	N/A	Visible	98	(106)

Así mismo el uso de sales metálicas como el acetato de níquel en la síntesis de los XC ha favorecido a la degradación de contaminantes, como lo reportó López

Ramon *et al.* (94) al realizar la fotodegradación de amitrol, herbicida empleado para el control de la maleza en los campos agrícolas. Para el proceso de fotodegradación a pH básico, una concentración inicial del herbicida de 0.30 mmol L⁻¹ y 250mg L⁻¹ del xerogel, se reportó un porcentaje de degradación del 96% tras 120 minutos de tratamiento en un fotorreactor UV.

El mismo material fue empleado también en la degradación del herbicida Diuron, reportando tasas de remoción cercanas al 90%, pudiendo concluir que al utilizar el material impregnado con níquel se favorece la degradación fotocatalítica de los contaminantes debido a la interacción del analito con los sitios activos en la superficie del fotocatalizador (83).

Por otra parte, el empleo de compuestos de coordinación fotoactivos como agentes dopantes de este tipo de materiales carbonosos también se ha investigado. Salazar-Rábago *et al.* (27) estudiaron la remoción de clorotetraciclina, el cual es un antibiótico de la familia de las tetraciclinas. Empleando XOC dopados con el compuesto de coordinación tris (2,2'-bipiridina) rutenio (II) bajo radiación visible. Los resultados revelaron la generación de radicales hidroxilo en el medio acuoso y una tasa de remoción del 60% tras 120 minutos de tratamientos. No obstante, la caracterización por XPS de los materiales irradiados comprobó que sus características químicas se vieron modificadas durante el proceso de fotodegradación, imposibilitando su reúso de forma directa, por ello se concluyó que

estos materiales actúan como promotores de especies oxidantes en vez de fotocatalizadores (27).

2.8 Caracterización de los XOC

Con la finalidad de obtener una correcta explicación a los fenómenos asociados con el empleo de este tipo de materiales es necesario conocer algunas de sus principales propiedades y características, por ello se suelen emplear diversas técnicas morfológicas, texturales y espectrofotométricas, a continuación, se detallan algunas de ellas.

2.8.1 Morfológica

Las caracterizaciones morfológicas brindan información relevante al aspecto y forma exterior de los materiales. El microscopio electrónico de barrido (MEB) es una técnica utilizada para proporcionar imágenes de la morfología externa y topografía de las muestras mediante el uso de otras radiaciones diferentes a la luz visible para formar la imagen. Precisamente, un haz de electrones acelerados por un alto potencial eléctrico (25 kV) constituye la fuente de radiación de un microscopio electrónico de barrido. Los dos tipos de electrones utilizados para la obtención de imágenes son los retrodispersados (BSE) y los electrones secundarios (SE) (107).

En la actualidad, la microscopía electrónica de barrido tiene aplicaciones que resultan de gran interés; dentro de las que resaltan el poder realizar análisis cuantitativos de los componentes de la muestra, la cual se utilizó en el caso de los materiales empleados para las pruebas de fotodegradación (108).

2.8.2 Textural

Por otra parte, la caracterización textural realizada por fisisorción permite determinar el área de superficie real de la muestra y su distribución de tamaño de poros, con la cual se determina si el material empleado presenta cualidades viables como adsorbente. El fundamento del equipo de fisisorción se basa en el método de adsorción de un gas, normalmente N₂ o CO₂, aunque igual se puede emplear argón.

La teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET) se basa en la formación de multicapas y supone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al resto de las otras capas, las cuales presentan el mismo calor de adsorción (109). La isoterma de BET en su forma linealizada se describe en las ecuaciones (21-22):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \frac{P}{P_0} \quad (21)$$

$$c = \exp\left\{\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{RT}\right\} \quad (22)$$

donde:

P : Presión de N_2 en equilibrio con el gas adsorbido sobre el adsorbente, atm.

P_0 : Presión de saturación del N_2 a la temperatura del experimento, atm.

V : Volumen de N_2 adsorbido referido a presión y temperatura estándar, m^3 .

V_m : Volumen de N_2 adsorbido referido a presión y temperatura estándar que se requiere para formar una monocapa sobre la superficie del adsorbente, m^3 .

ϵ_1 : Calor de adsorción de la primera capa de N_2 , $cal\ mol^{-1}$.

ϵ_2 : Calor de condensación del N_2 , $cal\ mol^{-1}$.

R : Constante de gases ideales, $cm^3 \cdot atm/mol \cdot K$.

T : Temperatura absoluta, K.

Así mismo para obtener el área específica (S) del material se tiene que conocer primero el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), descrita en la ecuación siguiente:

$$S = \left(\frac{P_s V_m c}{RT_0} \right) N S_{N_2} \quad (23)$$

donde:

N : Número de Avogadro, 6.023×10^{23} moléculas/mol.

P_s : Presión estándar, 1 atm.

S : Área específica del adsorbente, m^2 .

S_{N_2} : Área proyectada que ocupa una molécula de N_2 , $16 \text{ nm}^2/\text{molécula}$.

T_0 : Temperatura estándar, 273.15 K .

Las isothermas a su vez se clasifican de acuerdo con Brunauer en seis tipos posibles (Figura 6) con las cuales se pueden inferir las características de los materiales porosos.

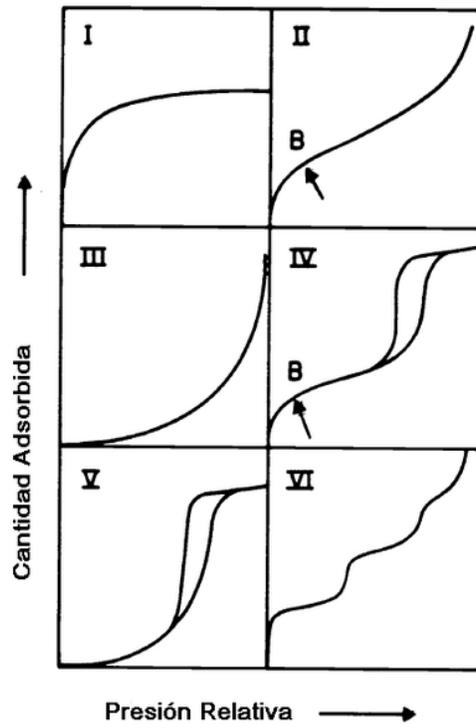


Figura 6 Clasificación de las isothermas de adsorción (110)

2.8.3 Fisicoquímica superficial

Dentro de las principales técnicas utilizadas para la caracterización superficial de los materiales carbonosos se encuentra la espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Este método estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material en estudio (111). Cada molécula, absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas según las características de sus enlaces y gracias a ello podrá ser identificada.

Los componentes de los enlaces químicos tienen movimientos vibracionales con frecuencias naturales dentro del rango de frecuencias del infrarrojo (Tabla 8). Existen modos vibracionales que inducen oscilaciones que pueden entrar en resonancia con un haz de infrarrojo. Esto produce un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes.

Tabla 8 Rangos de longitud de onda en el infrarrojo

Longitud de onda (Infrarrojo)	cm⁻¹
Lejano	10 a 650
Medio (IR)	650 a 4000
Próximo	4000 a 12500

Existe un comportamiento característico para un enlace con un tipo atómico, un entorno químico y una concentración de enlaces determinados. Se puede decir entonces, que en un espectro infrarrojo se pueden manifestar bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares. Cada una de estas bandas correspondería a un movimiento de vibración de uno de los enlaces dentro de la molécula. Se sostiene entonces que el conjunto constituye la huella dactilar del compuesto. Cada compuesto tendrá entonces un comportamiento particular frente a un haz de infrarrojo, en esto se basa la eficacia de la espectroscopía de infrarrojo (112).

Por otra parte, la espectroscopía electrónica de rayos X (XPS) es empleada para proporcionar información tanto de composición atómica de la muestra, como de la estructura y el estado de oxidación de los compuestos con una profundidad máxima de análisis de hasta 10 nm. Su fundamento físico está basado en el efecto fotoeléctrico que causa la irradiación con rayos X de baja energía sobre la superficie de una muestra, la cual causa la fotoionización de los átomos que están permitiendo la emisión de fotoelectrones a partir de los niveles de energía determinados por la estructura electrónica del material (113).

El registro de las energías cinéticas y el número de éstos fotoelectrones que escapan de la parte superior de 0 a 10 nm del material analizado, proporciona información acerca de la distribución y población de los niveles de energía

electrónicos con lo que es posible determinar qué elementos están presentes en la muestra, que estados químicos son y en que cantidades están presentes (114).

Un espectro XPS de amplio barrido y baja resolución sirve como base para la determinación de la composición elemental de las muestras analizadas. Cuando se examina uno de los picos de un espectro en general en condiciones de elevada resolución de energía, se encuentra que la posición de máximo depende en un pequeño grado del entorno químico del átomo responsable del pico. Las energías de enlaces aumentan a medida que el estado de oxidación se hace más positivo (115).

2.8.4 Fotoquímica

Dentro de las técnicas de caracterización fotoquímica sobresale la espectroscopía de reflectancia difusa acoplada a UV-Vis (DRUV-Vis), esta técnica proporciona información sobre el entorno de las especies metálicas y orgánicas presentes en el material, siempre que presenten transiciones entre niveles moleculares separados por energías del orden de la región UV y/o visible de la radiación electromagnética (81).

Los equipos constan de un espectrofotómetro equipado con un accesorio de reflectancia difusa (esfera de integración) a temperatura ambiente (116). Los espectros UV-Vis con reflectancia difusa, se suelen analizar bajo los principios de la teoría de Kubelka-Munk. Dicha teoría (105) nos permite obtener información de

la energía de banda prohibida de los materiales (E_g) a partir del análisis de la componente difusa.

Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de manera que la radiación reflejada puede definirse en función de las constantes de absorción (k) y dispersión (s), tal y como se muestra en la Ecuación 24:

$$F(R) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (24)$$

donde R_∞ es la reflectancia de una muestra con un espesor infinito con respecto a un estándar (sulfato de bario) para cada longitud de onda medida, k es el coeficiente de absorción y s es el coeficiente de dispersión. Si suponemos que la dispersión del material es constante para el rango de longitud de onda en el que se está midiendo, la Ecuación 24 depende solo del coeficiente de absorción, convirtiendo la reflectancia en el coeficiente de absorción equivalente, α (Ecuación 25):

$$F(R) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \alpha \quad (25)$$

Para diferentes mecanismos de transición, se ha demostrado que, en el proceso de absorción, la energía de los fotones incidentes y la energía de la banda prohibida (E_g) del material guardan la siguiente relación (Ecuación 26):

$$\alpha \times hv = C(hv - E_g)^n \quad (26)$$

donde α es el coeficiente de absorción lineal del material, h es la constante de Planck (4.136×10^{-15} eV s⁻¹), C es una constante de ajuste de modelo, hv es la energía del fotón (eV), E_g es la energía de la banda prohibida (eV), y n es la constante que determina el tipo de transición óptica, con valores de $n = 2$ para transiciones indirectas permitidas, $n = 3$ para transiciones indirectas prohibidas, $n=1/2$ para transiciones directas permitidas, $n = 3/2$ para transiciones directas prohibidas. Si sustituimos la Ecuación 26 en la Ecuación 25, obtenemos la Ecuación 27:

$$[F(R) \times hv]^{\frac{1}{n}} = C(hv - E_g) \quad (27)$$

Por lo tanto, a partir de la ecuación anterior, representando $[F(R) \times hv]^{\frac{1}{n}}$ vs hv , es posible determinar la energía de banda prohibida. Considerando $n = 1/2$ para transiciones directas permitidas, tal como lo mencionan otros autores (21,81).

Otra técnica de caracterización empleada es la espectroscopía por fotoluminiscencia (PL); la cual inspecciona la propiedad óptica de la luminiscencia. Los materiales semiconductores son una tecnología fuerte y no destructiva. De acuerdo con datos analíticos del espectro de fotoluminiscencia, podemos conocer el tipo de impurezas, banda prohibida, y energía de activación, etc. Se puede estimar la composición del compuesto a partir de la intensidad máxima de los espectros de fotoluminiscencia (117).

El proceso de luminiscencia incluye tres procedimientos: (1) excitación, (2) equilibrio térmico, (3) recombinación. La luz incidente genera pares de electrones y se recombina para generar fotones después del equilibrio térmico. Se forman impurezas y defectos en varios niveles de energía en la E_g y su energía correspondiente generará radiación. Ya sea por la radiación del proceso de recombinación o al generar absorción por la no radiación del proceso de recombinación (107).

Los espectros de excitación de fotoluminiscencia son el proceso de recombinación de la banda prohibida de energía; el espectro de excitación de fotoluminiscencia detecta la energía específica de fotoluminiscencia del espectro. Este método detecta energía de radiación específica y modula la energía excitante como espectros de absorción (118).

2.9 Modelos cinéticos

Con la intención de profundizar en el análisis de la información, diversos autores han recurrido al empleo de modelos cinéticos partiendo de la ecuación de la velocidad de reacción (Ecuación 28) (119,120).

$$-R_A = k_1 C_A^\alpha \quad (28)$$

Donde R_A es la tasa de desaparición del reactivo en la reacción química, k_1 es la constante cinética, α es el orden de la reacción y C_A es la concentración del reactivo.

Para el modelo cinético de primer orden, la ecuación con respecto al tiempo se presenta a continuación:

$$R_A = \frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (29)$$

Ahora bien, para procesos catalíticos heterogéneos diversos investigadores han propuesto el empleo de un modelo cinético de primer orden con dos parámetros la ecuación empleada es la siguiente:

$$R_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_{1H}(C_A - B) \quad (30)$$

Donde k_{1H} es la constante cinética del proceso en min^{-1} , C_A es la concentración del fármaco (mg L^{-1}), B es una constante de ajuste del modelo relacionado con la cantidad máxima adsorbida. Esta ecuación puede ser expresada de manera adimensional al utilizar las concentraciones adimensionales presentadas en las siguientes ecuaciones:

$$\varphi = \frac{C}{C_{A0}} \quad (31)$$

$$\beta = \frac{B}{C_{A0}} \quad (32)$$

Al sustituir la Ecuación 30 con los valores de la Ecuación 31 y 32 se obtiene:

$$R_A = \frac{d\varphi}{dt} = -k(\varphi - \beta) \quad (33)$$

Por otra parte, una forma habitual para discernir qué modelo matemático empleado interpreta mejor los datos experimentales es el porcentaje de desviación absoluto, el cual se puede calcular con la Ecuación 34, indicada en este caso en función de las concentraciones adimensionales señaladas en la Ecuación 31.

$$\% D = \frac{1}{N} \sum_{N=1}^{N=N} \left| \frac{\varphi_{A,exp} - \varphi_{A,cal}}{\varphi_{A,cal}} \right| \times 100\% \quad (34)$$

Donde $\varphi_{A,cal}$ es el valor adimensional de la concentración de clorfenamina calculada con el modelo cinético, mg L^{-1} ; y $\varphi_{A,exp}$ es la concentración experimental adimensional del fármaco en mg L^{-1} .

CAPÍTULO III

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS

3.1 Justificación

La presencia de contaminantes emergentes, como la clorfenamina, en efluentes acuosos es un problema de alta relevancia para alcanzar el desarrollo sustentable de la sociedad. Dicho antihistamínico, el cual es utilizado comúnmente para el tratamiento de síntomas relacionados con alergias y resfriado común, ya ha sido detectado en aguas superficiales, por ello es prioritario buscar las vías más factibles para lograr su remoción del medio hídrico.

De acuerdo a diversas investigaciones se ha visto que la inserción de compuestos de coordinación de metales de transición como el Fe(III), Ni(II) y Cu(II) a la matriz polimérica de los xerogeles orgánicos de carbono logra abatir la energía de banda prohibida de estos materiales carbonosos, promoviendo de esta manera su activación en la región visible del espectro electromagnético y su aplicación en procesos de fotodegradación por la vía oxidativa; de esta manera, estos materiales pueden ser utilizados para la degradación del contaminante emergente antes mencionado. Considerando esto, se planteó la siguiente aportación científica, hipótesis, objetivo general y específicos.

3.2 Aportación científica

En la presente tesis se contribuyó al conocimiento de las vías de fotodegradación del antihistamínico conocido como clorfenamina presente en efluentes acuosos, empleando para ello materiales fotoactivos en la región visible, con los cuales se llevó a cabo el proceso conocido como foto Fenton-*like* heterogéneo.

3.3 Hipótesis

La inserción de un metal de transición a la matriz polimérica de los xerogeles orgánicos de carbono abate la energía de banda prohibida de los materiales carbonosos, promoviendo su activación en la región visible del espectro electromagnético y su aplicación en los procesos de fotodegradación para el fármaco clorfenamina.

3.4 Objetivos

3.4.1 Objetivo general

Fotodegradar el antihistamínico clorfenamina presente en medio acuoso mediante un proceso fotocatalítico heterogéneo usando xerogeles orgánicos de carbono dopados con un metal de transición (Cu, Fe, Ni, Zn) activados por radiación visible.

3.4.2 Objetivos específicos

- Sintetizar xerogeles orgánicos de carbono dopados con una sal inorgánica de un metal de transición (Cu, Fe, Ni, Zn) a diferentes relaciones molares.
- Seleccionar el material con los mejores resultados cinéticos y fotocatalíticos para su posterior empleo en los experimentos de fotodegradación del fármaco.
- Realizar la caracterización textural, fisicoquímica y fotoquímica de los materiales sintetizados.
- Establecer los métodos analíticos de cuantificación del fármaco clorfenamina.
- Cuantificar la tasa de fotólisis y adsorción del fármaco bajo diferentes condiciones experimentales de radiación.
- Evaluar la fotoactividad del xerogel orgánico de carbono dopado seleccionado para la fotodegradación del antihistamínico de primera generación, bajo diferentes condiciones experimentales.
- Identificar los subproductos de la fotodegradación de la clorfenamina.
- Conocer la posible ruta de activación del material para la generación de especies radicalarias.

CAPÍTULO IV

MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Reactivos

Para la síntesis de los xerogeles orgánicos de carbono (XOC) se empleó formaldehído (CH_2O), resorcinol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$), carbonato de sodio (Na_2CO_3), además de distintas sales metálicas: de hierro (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), níquel (II) ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cobre (II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) y zinc (II) ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), como agente ligante se utilizó ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$). Las soluciones sintéticas del contaminante se prepararon a partir de maleato de clorfenamina ($\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}$).

Todos los reactivos antes mencionados fueron suministrados por la empresa Sigma-Aldrich, como reactivos de alta pureza, grado analítico. Por otra parte, todas las soluciones se prepararon con agua ultra pura obtenida utilizando un equipo Milli-Q ($18,3\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

4.2 Síntesis de los XOC

La síntesis de los XOC se realizó de acuerdo a la metodología propuesta por Orellana *et al.* (80), introduciendo a manera de variante la adición de ácido cítrico como ligante, el cual fue disuelto previamente en agua para obtener una solución 2 N. En la Figura 7 se describe esquemáticamente el procedimiento realizado, la

adición de los reactivos se realizó de manera secuencial añadiendo al final el catalizador.

En los casos que fue requerido, la muestra se sonicó para favorecer el mezclado de los reactivos, una vez obtenida una mezcla homogénea, se vació en tubos de ensaye los cuales se llevaron a la estufa de secado marca Memmert, modelo UN30, para efectuar el proceso de curado por 48 horas a 26 °C, después se aumentó a 50°C por 48 horas más y, por último, a 80°C por 96 horas. Posteriormente se realizó el lavado de los materiales con acetona para eliminar el formaldehído que no reaccionó, nuevamente se pusieron a secar a 20 °C para su moltura o reserva para su próximo uso.

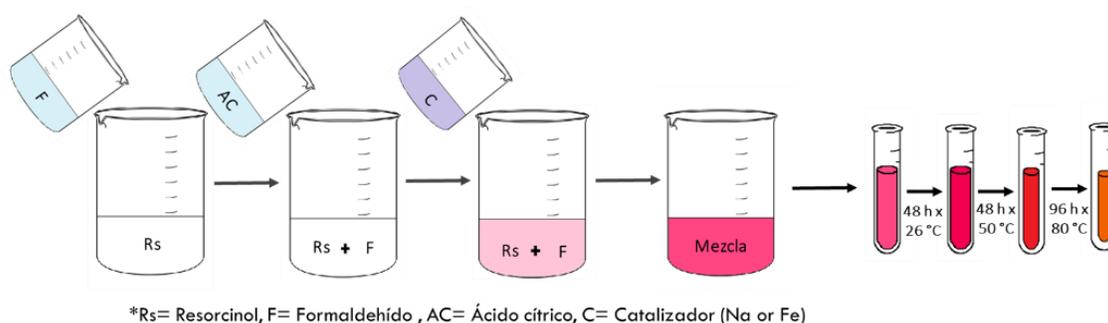


Figura 7 Procesos de síntesis de XOC (Creación propia)

Las relaciones molares utilizadas de resorcinol (R), formaldehído (F), solución de ácido cítrico (L) y catalizador (C) fueron 0.15 R/F, 0.13R/L y 100 R/C (80). Para el XOC de referencia se empleó Na_2CO_3 como catalizador, este material se designó XBco. Para los materiales dopados con Fe(III), se empleó como catalizador la sal del metal, preparándola a soluciones 0.5, 1.0 y 1.5 M y de esta

forma se disolvió en el medio de reacción, los materiales obtenidos se designaron como XFe 0.5, XFe 1.0 y XFe 1.5, según la concentración de la sal.

Para los materiales dopados con níquel, cobre y zinc, solo se empleó una concentración 1 M, a estos materiales se les etiquetó como XNi, XCu y XZn, respectivamente.

4.3 Caracterización morfológica y textural de los XOC

Con el propósito de conocer las características morfológicas de los materiales sintetizados se realizaron análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) con un equipo de la marca Philips, modelo XL30, el cual contaba con un equipo de microanálisis elemental. Por otra parte, las propiedades de textura de los xerogeles orgánicos, tales como área específica, volumen y diámetro de poros, se evaluaron a través de ensayos de fisisorción de nitrógeno, los cuales se realizaron en un equipo de la marca Micromeritics, modelo ASAP 2420.

4.4 Caracterización fisicoquímica superficial de los XOC

La identificación de grupos funcionales en la superficie de los materiales se realizó de una forma cualitativa mediante: espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) en un equipo de la marca JASCO, modelo FT-IR-6300. Además, un análisis semicuantitativo se realizó a través de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) en un equipo de la marca Kratos, modelo Axis Ultra-DLD equipado con fuente de Al K α . Para la deconvolución de los espectros

obtenidos se utilizó el software OriginPro 9.0, empleando el modelo Gaussiano. Los resultados de este análisis permitieron la identificación de elementos de manera superficial presentes en los materiales

4.5 Caracterización electroquímica de los XOC

La energía de banda prohibida y las propiedades optoelectrónicas de los materiales se obtuvieron mediante espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis en un espectrofotómetro de la marca UV-Vis CARY modelo 4000, equipado con una esfera de integración y por espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) utilizando un espectrofotómetro de fluorescencia de la marca VARIAN modelo Cary Eclipse equipado con una lámpara de Xe como fuente de excitación, seleccionando una longitud de onda de excitación de 380 nm a temperatura ambiente (293 K).

4.6 Sistema experimental de fotodegradación

4.6.1 Preparación de mezcla estándar del fármaco y experimentos de degradación

Los diversos experimentos de fotodegradación del fármaco se realizaron empleando una concentración inicial del fármaco de 15 mg L⁻¹ ya que esta concentración ha sido utilizada por otros autores en experimentos similares (81,98), la cual se preparó a partir de una solución patrón de 1000 mg L⁻¹ y se ajustó a un pH 3. Las cinéticas analizadas midieron la variación de la concentración en función

del tiempo (60 minutos). Para los experimentos realizados se estudió la influencia de algunos parámetros experimentales como el tipo de irradiación (solar y UV), la dosis del catalizador ($0.5, 1$ y 2 mg mL^{-1}) y la concentración de H_2O_2 ($50, 100$ y $150 \text{ }\mu\text{M}$).

4.6.2 Fotodegradación UV

Los experimentos de fotodegradación se realizaron en un reactor UV, ilustrado en la Figura 8. El fotorreactor está equipado con una lámpara de mercurio (Heraeus Noble-Light TQ718-700W) en el centro, que emite a 254 nm , una potencia de trabajo de 15 W h^{-1} (795.8 W m^{-2}). En el espacio anular del fotorreactor se encuentran 6 tubos de cuarzo de 1 cm de diámetro y 35 mL de capacidad, que están en agitación magnética constante individualmente y sumergidos en agua destilada para mantener la temperatura constante ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) utilizando un termostato de la marca Frigiterm.

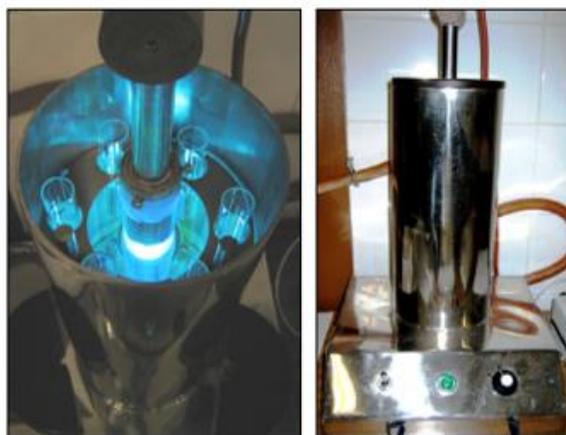


Figura 8 Imágenes del fotorreactor empleado para las degradaciones de CF mediante UV (37)

4.6.3 Fotodegradación solar

Por otra parte, los experimentos de fotodegradación en el espectro visible, se realizaron en un simulador solar de la marca NEURTEK Instruments, modelo SOLARBOX 1500 equipado con una lámpara de xenón (irradiación de 250 a 1100 W m⁻²) que suministra energía radiante en el rango espectral visible. Estos experimentos se realizaron a una irradiación de 450 W m⁻² y una potencia de trabajo de 220 W h⁻¹. En la Figura 9 se presenta una imagen del equipo empleado.



Figura 9 Imagen del fotorreactor solar empleado en la degradación de CF (121)

4.7 Métodos analíticos

4.7.1 Sistema cromatográfico

La concentración de CF en solución se determinó por cromatografía líquida de alto rendimiento en fase inversa (HPLC) usando un cromatógrafo de líquidos (Thermo-Fisher) equipado con un detector UV-vis. La columna cromatográfica

empleada es de la marca Phenomenex Kinetex del tipo C-18 (tamaño de partícula de 2.6 μm ; 4.6 x 150 mm). La fase móvil fue 70% de ácido fórmico (0.1% v / v) y 30% de acetonitrilo (0.1% v / v) en modo isocrático y una tasa de elución de 0.35 mL min^{-1} . El volumen de inyección fue de 100 μL en todas las muestras. La longitud de onda del detector se ajustó a 264 nm.

La curva de calibración se realizó empleando seis estándares de concentración de 0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0 y 30.0 mg L^{-1} preparados a partir de una solución patrón de 1000 mg L^{-1} a pH 3.

4.7.2 Determinación de los subproductos

Los subproductos de degradación de clorfenamina se identificaron con un cromatógrafo de líquidos de alta eficacia (UPLC) marca Waters, (modelo Acquity H Class, EE. UU.), equipado con una columna analítica tipo C-18 (2,1 X 75 mm, 2,7 μm) marca Waters. Y acoplado a un espectrómetro de masas de alta resolución marca (Waters, modelo Xevo TQ-S) equipado con un sistema de ionización por electro pulverización positivo (UPLC / Q-TOF MS ESI), adquiriendo espectros en un rango de masa (m / z) entre 50 y 1200 uma.

4.7.3 Evaluación de la citotoxicidad

La evaluación de la citotoxicidad de los subproductos de degradación se llevó a cabo mediante el ensayo de viabilidad celular (MTS), utilizando dos líneas celulares; la línea de riñón embrionario humano (HEK-293) (85120602 (lote CB N°2737)) y la línea celular hepática humana (WRL-68) (89121403 (lote CB N.º 2562)) del banco de células Centro de Instrumentación Científica (CIC) de la Universidad de Granada.

Anterior a la medición, se llevaron a cabo las cinéticas de degradación en presencia de una solución buffer biológica (PBS), luego se sembraron 10,000 células por pocillo en una placa de fondo plano de 96 pocillos (Thermo-Fisher Scientific-Nunclon 96 plana) y se incubaron durante 24 h, cambiando posteriormente el medio y agregando los subproductos de la CF. Después de la incubación durante otras 24 h, se agregaron 20 μ L de MTS, midiendo su absorbancia a 490 nm.

4.8 Disposición de los residuos generados

Los residuos generados en la elaboración de esta tesis fueron dispuestos de acuerdo con los lineamientos establecidos por el departamento de Medio Ambiente y Seguridad de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

- Los residuos líquidos con el fármaco clorfenamina y sus derivados se vertieron en el colector D “Combinaciones orgánicas halogenadas líquidas”.
- Los xerogeles gastados en los experimentos de fotodegradación fueron dispuestos en el colector G “Combinaciones orgánicas sólidas”.
- Todo el material de vidrio y plástico que resultó impregnado por las sustancias empleadas en este proyecto se depositó en los colectores de vidrio impregnado y basura industrial, respectivamente.

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Estabilidad fotoquímica, selección de fotocatalizador y modelo cinético

Con la finalidad de conocer la estabilidad fotoquímica de la clorfenamina se realizaron pruebas fotolíticas irradiando una solución del fármaco que se encontraba a pH 3, con una concentración inicial de 15 mg L^{-1} y a temperatura ambiente. Los resultados revelaron que el empleo de radiación UV (longitud de onda de 360 nm) logró una tasa de remoción superior al 95 % tras 60 minutos de tratamiento, mientras que la irradiación de la muestra en un simulador solar tras el mismo periodo de tiempo logró apenas una degradación del 1 %.

Estos resultados revelan, por una parte, la estabilidad de la molécula de clorfenamina bajo radiación visible y por otra, que es posible degradar al fármaco con el empleo de radiación UV, sin embargo, como ya se ha señalado en la sección de antecedentes, el empleo de este tipo de radiación conlleva gastos energéticos, económicos y ambientales considerables (122).

Siguiendo con esta línea, se procedió a evaluar los materiales sintetizados en el simulador solar bajo condiciones similares a las previamente descritas. Los resultados experimentales se presentan en la Figura 10. En ella se puede observar que todos los XOC dopados contribuyeron a la remoción del fármaco logrando tasas

del orden del 91, 76, 61 y 39 % para los materiales XFe, XNi, XZn y XCu, respectivamente.

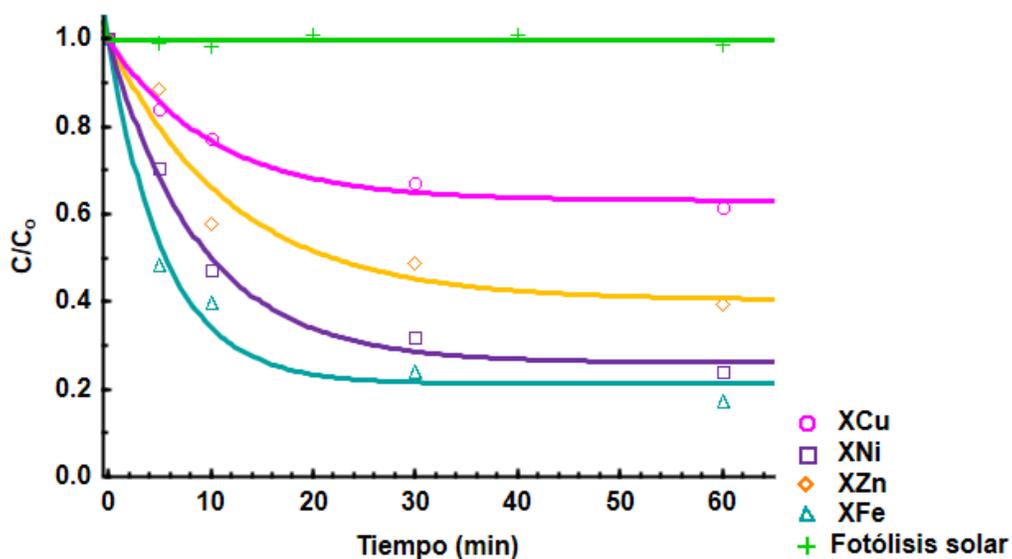


Figura 10 Cinética de degradación de CF mediante distintos tipos de irradiación a pH 3. Las líneas continuas representan la predicción del modelo cinético de 1er orden

Por otra parte, para la interpretación de los datos cinéticos se consideraron los modelos cinéticos de primer orden de uno y dos parámetros planteados en la sección 2.9. Las ecuaciones empleadas de ambos modelos se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9 Modelos cinéticos empleados en las diferentes pruebas fotocatalíticas

Parámetros de los modelos	Ecuación	
Modelo 1 ^{er} orden	$C_A = C_{A0}e^{-k \cdot t}$	(35)
Modelo 1 ^{er} orden 2 parámetros	$C_A = C_{A0}\{(1 - \beta)e^{-k \cdot t}\} + \beta\}$	(36)

Los parámetros de cada modelo se estimaron a través de un ajuste no lineal empleando el software Statistica. En la Tabla 10 se condensan los parámetros obtenidos, así como su porcentaje de desviación. Los resultados indicaron que el modelo cinético de primer orden de dos parámetros ajustó mejor los datos experimentales en la mayoría de los casos.

Ocampo Pérez *et al.* (120) utilizaron el mismo modelo cinético de primer orden con dos parámetros para interpretar las cinéticas de fotodegradación de citarabina al emplear diversos carbones activados y TiO₂ bajo radiación UV, los resultados fueron una interpretación satisfactoria de los datos experimentales con un porcentaje de desviación global menor al 10%

Tabla 10 Resultados obtenidos de las degradaciones fotocatalíticas de CF (15 mg L⁻¹) empleando XOC dopados con metales de transición transcurridos 60 minutos

Proceso	XOC	Degradación ₆₀ (%)	Modelo 1 ^{er}		Modelo 1 ^{er} orden 2		
			orden		parámetros		
			k × 10 ⁻² (min ⁻¹)	Desv. (%)	k × 10 ⁻² (min ⁻¹)	B (mg L ⁻¹)	Desv. (%)
Fotólisis	NA	1.0	7.45 × 10 ⁻⁵	0.16	5.17 × 10 ⁰	0.996	0.15
	XNi	76.0	4.84	5.83	11.2	0.261	1.12
Fotocatálisis	XZn	60.6	2.26	3.12	8.34	0.404	1.40
	XCu	38.5	1.07	2.07	9.93	0.631	0.33
	XFe	91.1	8.72	7.11	17.8	0.214	1.72

Los resultados condensados en esta tabla indican que el XFe es el material que presenta una mayor eficiencia en la degradación del fármaco clorfenamina bajo las condiciones seleccionadas, al igual que una mayor velocidad de acuerdo con la constante cinética, es por ello que el resto del estudio se centrará en la evaluación de este material bajo diversas condiciones experimentales.

5.2 Caracterización morfológica

La morfología de los materiales sintetizados se conoció a través del análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB). En la Figura 11(a) se presenta la micrografía de barrido del material XBco a 9070 aumentos, en ella se observa que

la muestra presenta una superficie compacta, resultado de la unión de conglomerados poliméricos.

Por otro lado, el análisis morfológico reveló que los materiales dopados con hierro (Figura 11(b)) presentan una estructura distinta a la del material de referencia, con la presencia de agregados poliméricos con un tamaño de partícula entre los 100 nm y 1 μ m. Los cuales pueden deberse a la coalescencia de las microesferas de carbón en el proceso de sol-gel de acuerdo con lo ya divulgado para xerogeles de carbono dopados con níquel, cobre y hierro, en donde se reportaron micrografías similares (123,124).

El análisis elemental (EDS) realizado con el MEB, reveló la presencia de carbono y hierro en la superficie de todas las muestras dopadas, en donde la muestra XFe 1.0 presentó un 75.4 y 0.1 en porcentaje atómico de carbono y del metal respectivamente. La Figura 12 muestra la micrografía con el mapeo elemental, sobresaliendo el Fe en color verde. Se puede observar una distribución polidispersa del catión metálico sobre la superficie de las nanopartículas de carbono, lo que confirma la presencia de este elemento en la superficie del material.

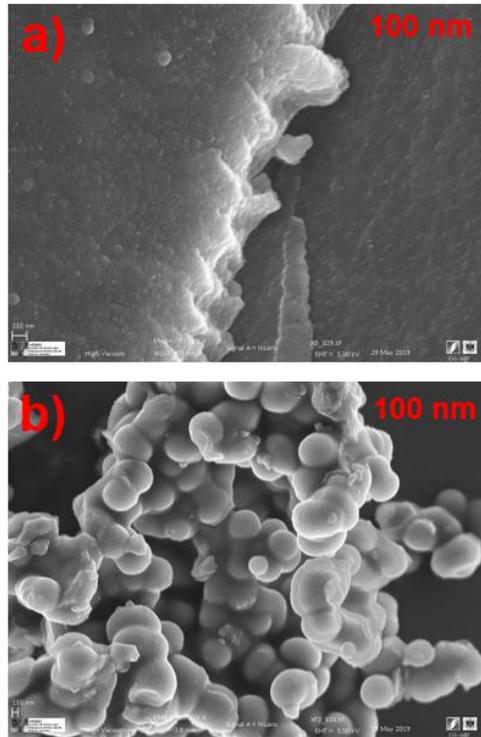


Figura 11 Micrografías de las muestras XBco (a) y XFe 1.0 (b) a 5.00 kV

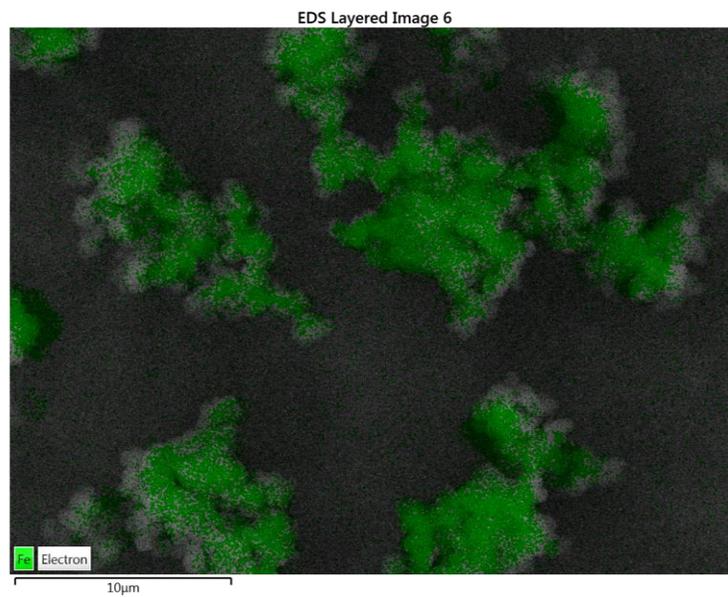


Figura 12 Análisis EDS de la muestra XFe 1.0

5.3 Caracterización textural

Las propiedades de textura de las muestras se presentan en la Tabla 11. El análisis de área superficial, así como el volumen y diámetro promedio de poro fueron obtenidos mediante el método BET y BJH respectivamente.

La inclusión del ion metálico en el proceso de gelificación, especialmente para la muestra XFe 1.0, presentó una mayor área superficial y volumen de poro, lo cual puede ser atribuido a la buena distribución del metal sobre la matriz polimérica, además de indicar un desarrollo de microporosidad (124), caso contrario del XBco que presentó la menor área superficial por su densificación.

Por otra parte, las isotermas obtenidas son del tipo IV según la IUPAC, característica de materiales mesoporosos. El material XBco mostró un lazo de histéresis tipo H2 el cual puede ser atribuido por el bloqueo de poro o la percolación en un rango estrecho de cuellos de poro. Todos los materiales dopados con Fe presentaron un lazo de histéresis tipo H1, normalmente asociado a materiales porosos que consiste en aglomerados o esferas compactas uniformes (22,125). En el apéndice A se presentan las isotermas de adsorción de los materiales.

Tabla 11 Propiedades texturales de los distintos materiales mediante fisisorción de nitrógeno

Muestra	^A S _{BET} , (m ² g ⁻¹)	^B S _{MIC} (m ² g ⁻¹)	^C V _{Total} , (cm ³ g ⁻¹)	^D D _p , (nm)
XBco	1.08	0.29	0.0008	3.12
XFe 0.5	3.27	1.94	0.0046	5.63
XFe 1.0	11.47	7.38	0.0249	8.67
XFe 1.5	5.71	3.54	0.0083	5.84

A= Área superficial específica (BET) evaluada a partir de datos de adsorción de N₂ a -196 °C

B= Áreas de superficie de microporos calculadas mediante el método t-plot.

C= Volumen total de poros estimado sobre la base del volumen adsorbido

D= Tamaños de poro derivados de las ramas de adsorción de las isothermas utilizando el método BJH

5.4 Caracterización fisicoquímica superficial

5.4.1 Análisis de espectroscopía de infrarrojo

El análisis por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) permitió identificar los diversos grupos funcionales que se encuentran en la superficie de los xerogeles de carbono. En la Figura 13 se aprecian los espectros FTIR de las muestras XBco y XFe 1.0, se puede observar que ambas muestran bandas similares, sobresaliendo a 3300 cm⁻¹ un enlace del tipo O-H característico de grupos fenólicos, una vibración de estiramiento alrededor de 2900 cm⁻¹ perteneciente al enlace C-H de grupos alifáticos, el cual se confirma por la presencia de una señal a 1441 cm⁻¹ correspondiente una vibración de deformación.

Las vibraciones detectadas a 1710 y 1214 cm^{-1} pertenecen a los enlaces C=O y C-O, respectivamente, pudiéndose apreciar una banda más intensa para la muestra XFe 1.0 debido a la inserción del ligante. Por otra parte, la banda detectada a los 1607 cm^{-1} es un enlace C=C perteneciente a un grupo aldehído o un anillo aromático. La presencia de estructuras aromáticas en la superficie del material se puede ratificar gracias a la señal detectada a los 964 cm^{-1} , la cual corresponde a un enlace del tipo C-H de un anillo aromático, dicha señal se puede ver intensificada en el material dopado debido al complejo metálico formado (24,27,103,104,126).

En el apéndice A se localizan los espectros de FTIR de los demás materiales sintetizados.

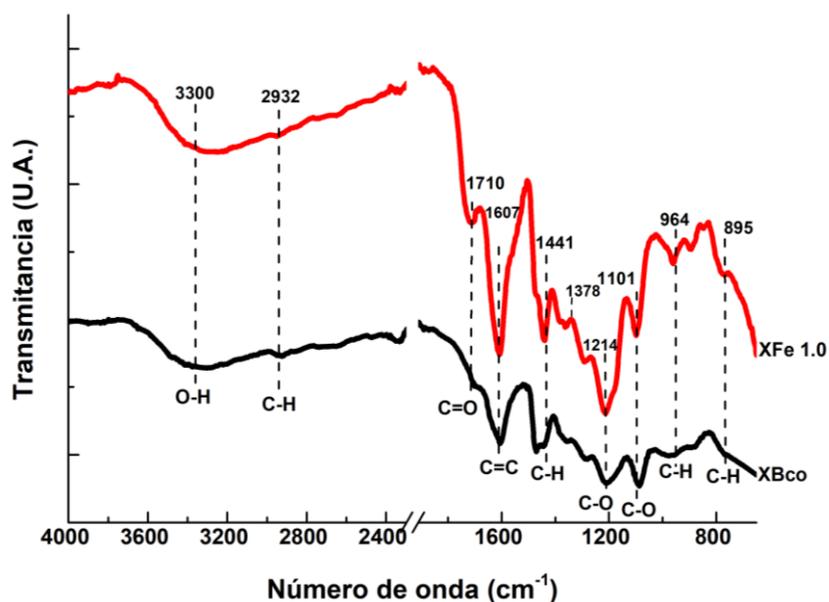


Figura 13 Espectro FTIR de las muestras ---XBco y --- XFe 1.0

5.4.2 Análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se pudo conocer información acerca del entorno molecular de las muestras, el estado de oxidación y átomos enlazantes.

En la Tabla 12 se encuentran los porcentajes elementales de las diversas muestras mientras que en la Figura 14 se presenta el espectro completo (*survey*) de las muestras XBco y XFe 1.0. Es posible observar las señales correspondientes a la presencia elemental de carbono y oxígeno para ambos materiales, además de la señal de hierro para las muestras dopadas con este elemento. Así mismo, se puede apreciar que la proporción de oxígeno por carbón incremento para los materiales dopados, esto se puede adjudicar a la presencia del citrato.

Tabla 12 Cuantificación elemental de los materiales por XPS. La información se presenta en porcentaje atómico

Muestra	Fe_{2p}	O_{1s}	C_{1s}	O/C
XBco	-	23.59	76.41	0.31
XFe 0.5M	0.42	33.36	66.22	0.51
XFe 1.0M	0.89	30.93	68.18	0.45
XFe 1.5M	0.42	36.32	63.26	0.57

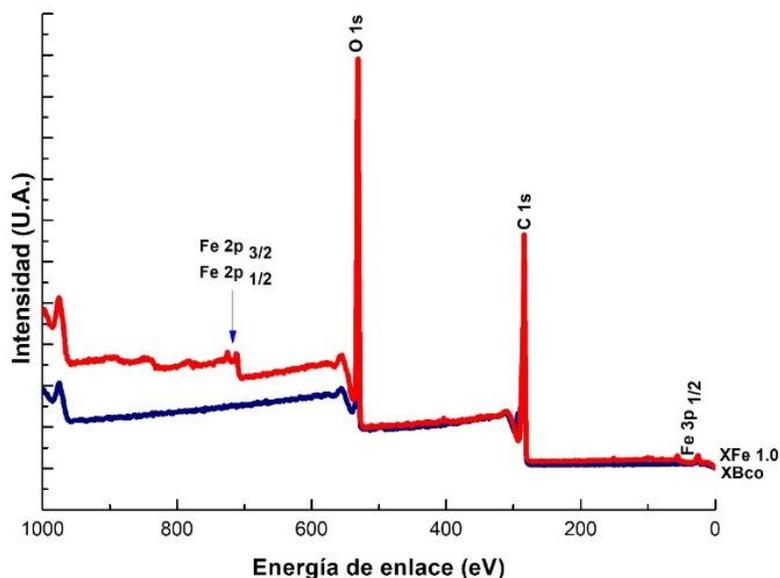


Figura 14 Espectro de XPS para ---XBco y ---XFe 1.0

Conjuntamente, en la Tabla 13 se incluyen los resultados obtenidos tras la deconvolución de los espectros de alta resolución para las regiones elementales C_{1s}, O_{1s} y Fe_{2p}. Dicho análisis se realizó empleando el software OriginPro 9.0, considerando una función Gaussiana. Los resultados ratificaron la presencia de grupos carboxílicos y Fe(III) en las muestras de XFe, esto conduce a plantear la formación de un complejo metálico tipo citrato de hierro

En la Figura 15 se muestran las deconvoluciones de la región C_{1s} para las muestras XBco y XFe 1.0. En ambos casos el pico élite, se localiza entorno a los 285 eV el cual corresponde al enlace C-C con hibridación tipo sp², es de esperar que este tipo de enlace sea mayoritario en los materiales poliméricos con estructuras orgánicas.

Además de esta señal, se incluyeron dos más correspondientes a los enlaces C-O y C-C con hibridación tipo sp^3 entorno a los 286 eV, mientras que el tercer pico, que corresponde al enlace C=O se localizó a 288 eV. Todos estos enlaces son característicos para estos materiales y ya han sido previamente reportado por otros autores (103,114,115). De la información obtenida, es posible observar el incremento de los grupos oxigenados, principalmente del tipo carbonilo (103).

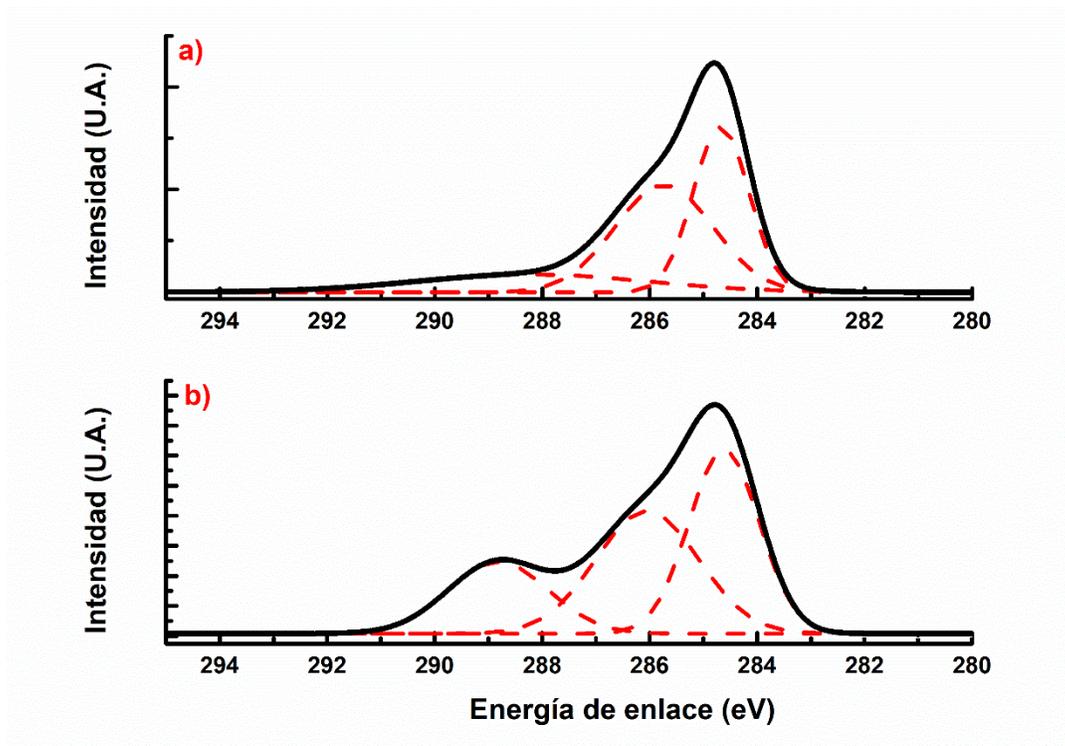


Figura 15 Deconvoluciones de C1s para XBco (a) y XFe 1.0 (b)

Tabla 13 Resultados de las deconvoluciones de C1s, O1s y Fe2p obtenidos mediante los espectros de XPS de las muestras. Los datos de las muestras están presentados en porcentajes atómicos

Región	C _{1s}			O _{1s}			Fe _{2p}		
Pico	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Enlace	C-C _{sp2}	C-C _{sp3} y C-O	C=O	C=O	C=O y O-H	C-O	Fe ₂ O ₃	FeOOH	Fe ₂ O ₃
Energía, eV	284±06	286±0.5	288±0.5	531±0.5	532±0.3	534±0.3	709	711	713
Muestra									
XBco	38.63	44.10	17.25	4.33	65.40	0.43	-	-	-
XFe 0.5	54.40	24.83	20.76	-	65.05	34.94	2.99	96.99	0.008
XFe 1.0	39.61	38.59	21.92	17.19	82.37	0.434	5.05	34.76	60.17
XFe 1.5	50.55	15.98	33.45	-	77.00	22.99	18.27	62.21	19.50

Así mismo, para la región del O_{1s} también se realizó un análisis de alta resolución (Figura 16). Estos espectros también fueron deconvolucionados, para ello se seleccionaron 3 regiones las cuales son acordes con la naturaleza de las muestras y ya han sido previamente reportadas (124,127).

Las regiones seleccionadas corresponden a los enlaces del tipo C=O a 531 eV; C=O y O-H a 532 eV y C-O-C a 534 eV. Gracias a este análisis se puede apreciar que todas las muestras presentan una alta concentración de enlaces del tipo O-H, y que el material XFe 1.0 presenta una mayor proporción de grupos carbonilos con respecto a los otros materiales dopados.

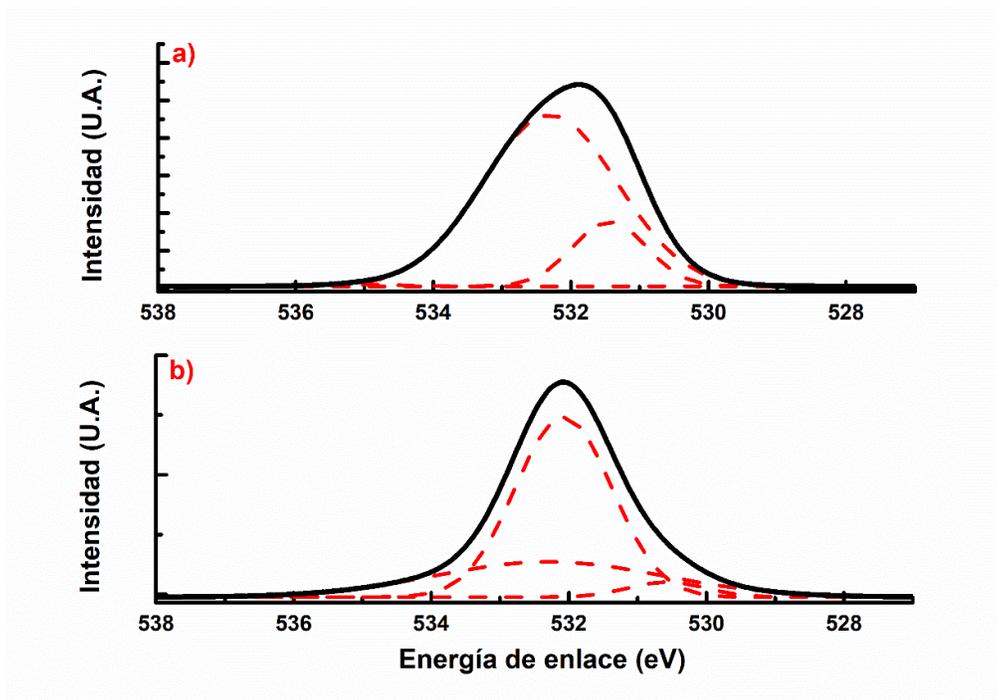


Figura 16 Deconvoluciones O_{1s} para XBCo (a) y XFe 1.0 (b)

En el caso de los materiales dopados con Fe, el análisis elemental de alta resolución (Figura 17), presentó el pico satélite correspondiente a $Fe_{2p_{3/2}}$ a 711.5 eV. Este pico puede ser debido a el enlace de $FeO(OH)$, este hallazgo corrobora la formación de un enlace entre el ion metálico y los grupos oxigenados del material (124). A su vez, las señales detectadas a 709 y 713 eV, se atribuyeron a óxidos de Fe^{3+} (Fe_2O_3), que nos confirma el estado de oxidación del elemento (81).

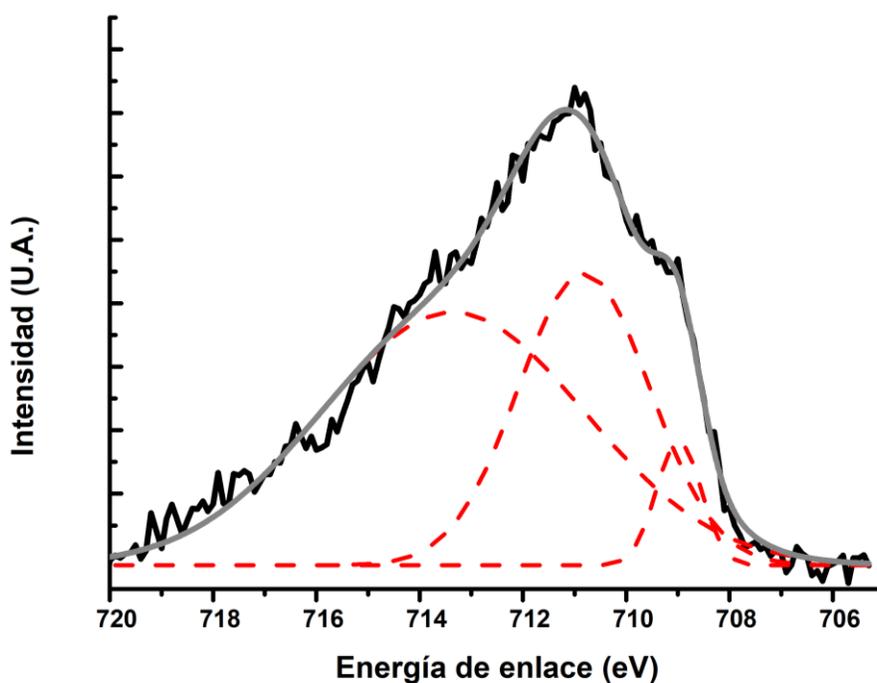


Figura 17 Deconvolución de Fe_{2p} en la muestra XFe 1.0

En el apéndice A se encuentra la caracterización por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X realizada para los materiales dopados con Cu, Ni y Zn.

5.5 Caracterización electroquímica

5.5.1 Espectroscopía de reflectancia difusa acoplada a ultravioleta/visible (DRUV-Vis)

La determinación de la energía de banda prohibida (E_g) de los materiales se realizó mediante espectroscopía de reflectancia difusa, aplicando la teoría de Kubelka-Munk. En la Figura 18, a modo de ejemplo, se ilustran los Esquema de la energía de banda prohibida de las muestras X_{Bco} y X_{Fe} 1.0, considerando las transiciones directas permitidas ($n = 1/2$). Es posible observar que la inserción del catión metálico abate significativamente la E_g del material (116).

Aunado a esto, en la Tabla 14 se condensan los E_g de los materiales dopados con hierro y el de referencia. En la misma tabla se presentan las longitudes de onda de activación de cada muestra, esta última se estimó a partir de la ecuación de energía del fotón.

Los resultados obtenidos revelaron que, al insertar el metal en la matriz polimérica, la E_g de los materiales dopados se vio notablemente disminuida con respecto al material de referencia. Además, los resultados obtenidos indican que la variación en la concentración del agente dopante no afectó significativamente en la E_g ; que la activación de las muestras dopadas se da en la región visible del espectro electromagnético, mientras que el material de referencia se activa a longitudes de onda por debajo de esta región.

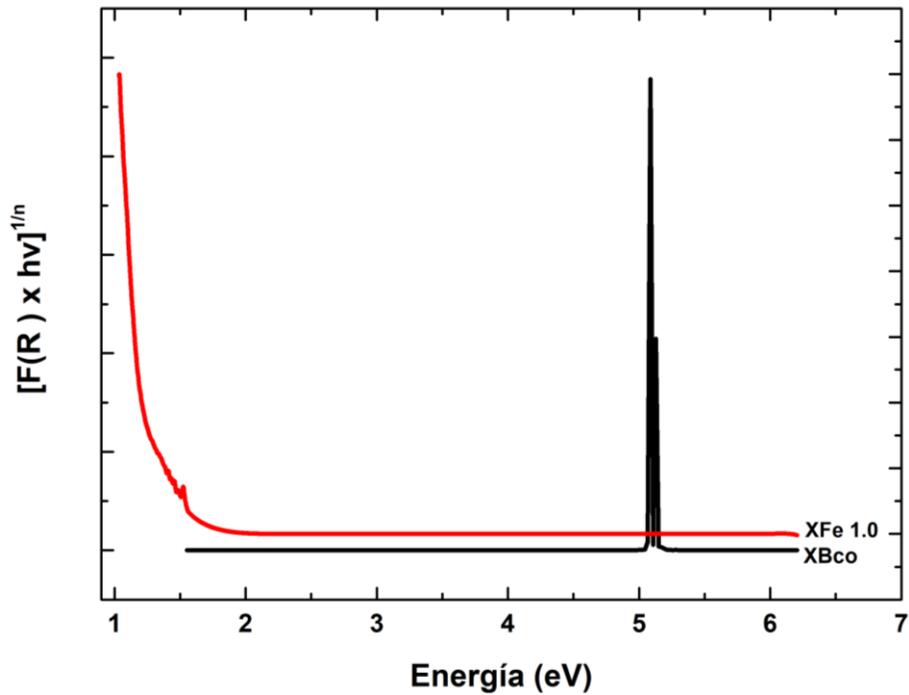


Figura 18 Esquema de energías de banda prohibida aplicando la teoría de Kubelka-Munk para los materiales: ---XBco y --- XFe 1.0

Tabla 14 Valores de la energía de banda prohibida de acuerdo con la longitud de onda determinados para XBco y XFe (a sus diferentes relaciones molares)

Material	E_g (eV)	Longitud de onda (nm)
XBco	5.04	246
XFe 0.5	1.6	775
XFe 1.0	1.7	729
XFe 1.5	1.5	826

Resultados similares fueron reportados por Orellana García *et al.* (80); en este trabajo los autores sintetizaron diversos XOC dopados con metales de transición y detectaron que la E_g también se localiza en la región visible. Los autores también señalan que la carbonización de los materiales repercute en su E_g , aumentando esta y llevando al material a una activación en la región UV.

5.5.2 Análisis de fotoluminiscencia

Con la finalidad de profundizar en la eficiencia de la captura de agentes portadores de carga, así como la transferencia y recombinación del par electrón-hueco se procedió a realizar un análisis de fotoluminiscencia de las muestras XBco y XFe 1.0 (117). Para ello las muestras fueron irradiadas a una longitud de onda de 380 nm y después se registraron las emisiones de las muestras en un intervalo de 400 a 700 nm. En la Figura 19 es posible observar los espectros de emisión de ambas muestras, en los mismos se indican las longitudes características donde se registraron emisiones *trap sites*.

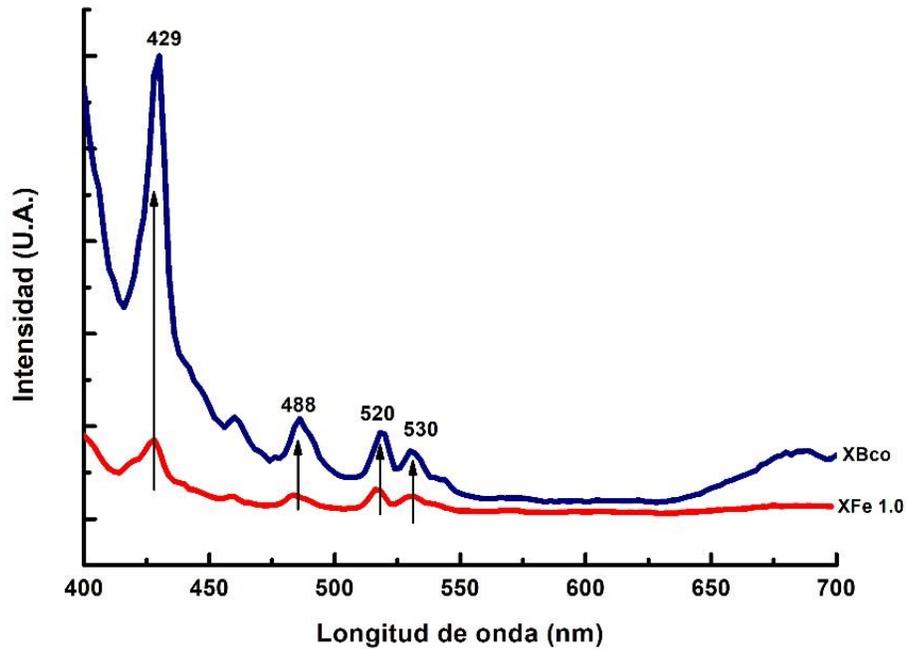


Figura 19 Espectro de emisión de fotoluminiscencia de muestras --XBco y --XFe 1.0 por una lámpara de Xe a 380 nm

Por otra parte, la intensidad de las señales detectadas se correlaciona con la velocidad de recombinación del par electrón hueco, así, conforme más intensa es la señal el tiempo de recombinación es menor.

Los resultados obtenidos de la caracterización electroquímica indican que la inserción del hierro en la matriz polimérica del material conduce a su activación en la región visible del espectro electromagnético y que además la excitación del material tiene un tiempo de vida media mayor al material libre del metal de transición.

5.6 Remoción indirecta de clorfenamina

Como ya se discutió en la sección 5.1 la molécula de la clorfenamina es fotoestable en la región visible del espectro electromagnético, por ello es necesario plantear otras vías alternas de remoción. Dentro de las vías de remoción indirecta esta la aplicación de un sólido que puede funcionar como fotocatalizador en presencia de luz, material adsorbente o bien como un catalizador heterogéneo en ausencia de radiación.

Ahora bien, la manera más habitual de medir la eficiencia de estos procesos es a través de cinéticas de remoción donde se consideraron como variables de respuesta la constante cinética, estimada en este caso con el modelo de primer orden con dos parámetros (27) y el porcentaje de degradación el cual se estimó con la ecuación siguiente:

$$\%Degradación = (1 - C/C_{CF0}) \times 100\% \quad (37)$$

donde C es la concentración medida respecto al tiempo y C_{CF0} es la concentración inicial de clorfenamina (15 mg/L) utilizada para el experimento.

5.6.1 Degradación de CF mediante fotocátalisis heterogénea

En la Figura 20 se presenta las cinéticas de degradación de la clorfenamina empleando los diversos materiales bajo radiación solar a pH 3 y 25 °C. Por otra parte, en la Tabla 15 se muestran los porcentajes de degradación de los diversos

materiales, los parámetros cinéticos del modelo de primer orden de dos parámetros y su porcentaje de desviación.

Es posible apreciar que tras una hora de tratamiento el material de referencia presentó una degradación apenas del 12% mientras que para todos los materiales dopados; la caída en la concentración superó el 50% tras 10 minutos de tratamiento. Además, cabe resaltar que el porcentaje de degradación aumento conforme la cantidad de hierro disminuía en el material, esto se puede adjudicar a la formación de aglomerados del metal, con lo que la dispersión de este en la superficie se vería comprometida al incrementar la dosis de este.

Por otra parte, la velocidad del proceso para los diversos materiales siguió el siguiente orden: XFe 1.5 > XFe0.5 \approx XFe 1.0, este comportamiento puede adjudicarse a un fenómeno de transferencia de masa.

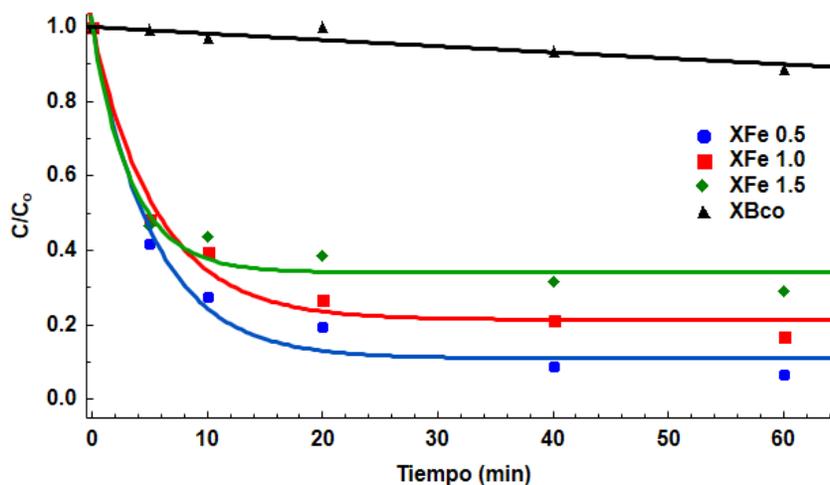


Figura 20 Cinéticas de degradación de CF (15 mg L^{-1}) a pH 3 mediante fotocátalisis para los diferentes XOC al paso de 60 minutos empleando radiación solar

Tabla 15 Resultados de la degradación de CF (15 mg L^{-1}) por fotocatalisis heterogénea usando luz solar a pH 3 al paso de 60 minutos

Muestra	$k \times 10^{-1}$ (min^{-1})	B (mg L^{-1})	Desv. (%)	Degradación₆₀ (%)
XFe 0.5	1.89	0.11	4.01	93
XFe 1.0	1.78	0.21	1.72	83
XFe 1.5	2.91	0.34	1.56	70
XBco	0.21	0.17	0.20	12

5.6.2 Adsorción

Diversos autores han reportado que un proceso inherente a la catálisis y fotocatalisis es la adsorción (94). Por ello se llevaron a cabo pruebas de adsorción de los distintos materiales, para ello se replicaron las condiciones experimentales del ensayo fotocatalítico con el atenuante de que los tubos de reacción se aislaron de cualquier tipo de radiación lumínica. En la Tabla 16 se condensan los resultados obtenidos para los distintos materiales.

Por una parte, es posible observar que, sí existe una componente adsortiva ligada al proceso de remoción, no obstante, la velocidad de este proceso es diez veces menor que la presentada en el proceso catalítico. Resultados similares fueron obtenidos en la remoción de paracetamol en fase acuosa empleando un xerogel dopado con hierro y un surfactante aniónico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$) (128).

Con base a los resultados obtenidos, es posible definir que en el proceso indirecto de remoción del fármaco empleando los XOC dopados con hierro, bajo radiación visible, existen dos componentes principales, una adsortiva y otra fotocatalítica, ahora bien, es pertinente definir si estos procesos son aditivos o bien, se presenta un efecto sinérgico.

Tabla 16 Resultados de la remoción de CF por adsorción para los distintos materiales al paso de 60 minutos

Muestra	$k \times 10^{-2}$ (min^{-1})	B (mg L^{-1})	Desv. (%)	Remoción₆₀ (%)
XFe 0.5	2.23	0.49	0.54	35
XFe 1.0	5.30	0.73	0.37	25
XFe 1.5	5.58	0.78	0.22	22
XBco	7.65	0.96	0.11	2.5

5.6.3 Efecto de la sinergia del proceso fotocatalítico

La sinergia es un factor importante para tener en cuenta cuando se están analizando diversos procesos con un fin común, para este caso, la eliminación del antihistamínico clorfenamina. El procedimiento habitual consiste en seleccionar una variable de respuesta y a partir del valor obtenido del proceso que conjuga todos los subprocesos, ir substrayendo las contribuciones de estos. Para que este análisis

sea válido se debe buscar que las condiciones para los diversos experimentos sean similares.

En nuestro caso, la variable de respuesta seleccionada fue el porcentaje de degradación y se seleccionó como proceso principal los experimentos fotocatalíticos ya que en estos ocurren simultáneamente los procesos de adsorción y fotólisis. La ecuación 38 expresa el principio de la evaluación sinérgica para el proceso fotocatalítico.

$$S_{Ftc} = \text{Fotocatálisis} - \text{Fotólisis} - \text{Adsorción} \quad (38)$$

Donde S_{Ftc} es el porcentaje de sinergia fotocatalítico de los diversos procesos evaluados: adsorción, fotólisis y fotocatalisis; ocupando para la ecuación sus porcentajes de degradación respectivos en función del tiempo.

En la Figura 21 se observan las diversas contribuciones de los procesos presentes en la fotodegradación de la clorfenamina empleando el XFe 1.0. Estos resultados revelan que los XOC dopados con hierro actúan, realmente, como fotocatalizadores, ya que la suma de las contribuciones adsortivas y fotolíticas es menor a la componente fotocatalítica.

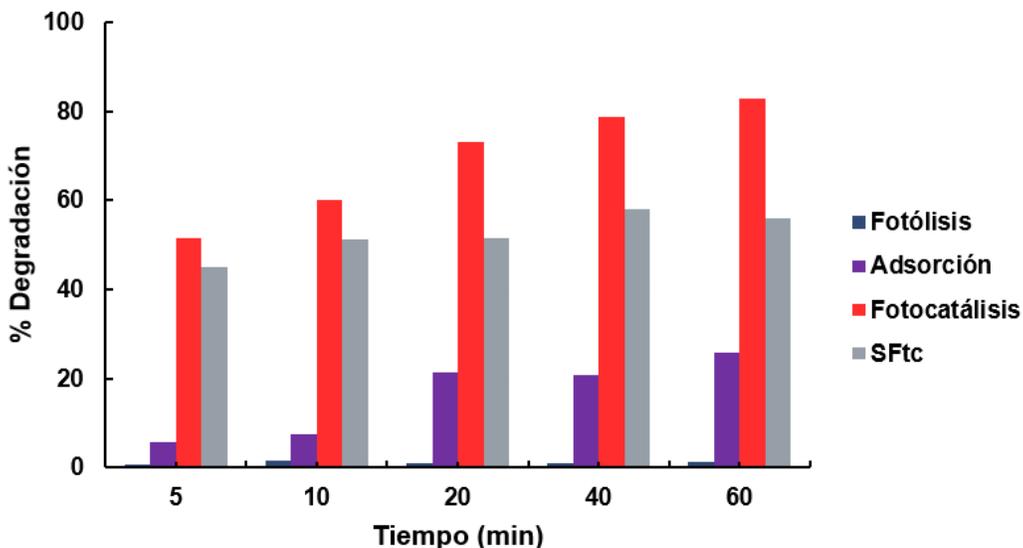


Figura 21 Comparación de la degradación de clorfenamina mediante adsorción, fotólisis y fotocatalisis con luz visible, mediante el cual se obtuvo su porcentaje sinérgico

5.6.4 Degradación de CF mediante Fenton-*like* heterogéneo

Dada que la evidencia de que los materiales sintetizados cuentan con la presencia de Fe(III) en su superficie se exploró la posibilidad de emplearlos en un proceso del tipo Fenton-*like* heterogéneo. Para ello, se replicaron las condiciones experimentales de los ensayos de adsorción con la peculiaridad de que se les añadió una dosis de H₂O₂ para promover la formación de especies oxidantes, según lo descrito en la sección 2.6.2. Los resultados obtenidos se condensan en la Tabla 17; revelando que el porcentaje de degradación para este proceso, tras 60 minutos, es similar al reportado para la componente adsortiva en el proceso fotocatalítico (Tabla 16), sin embargo, la constante cinética para la muestra XFe 1.0 es 3.4 veces mayor para este proceso catalítico. Estos resultados brindan indicios de que los XOC dopados con Fe (III) pueden ser empleados en un proceso del tipo Fenton-*like*.

Tabla 17 Resultados de los experimentos en el proceso Fenton-like para las distintas relaciones del metal, a pH 3 y 100 μL de H_2O_2 durante 60 minutos

Muestras	$k \times 10^{-1}$, min^{-1}	B (mg L^{-1})	Desv. (%)	Degradación₆₀ (%)
XFe 0.5	1.88	0.75	0.50	33
XFe 1.0	17.8	0.84	0.19	19
XFe 1.5	5.07	0.81	0.28	23

5.6.5 Degradación de CF mediante foto Fenton-like heterogéneo

Dados los resultados obtenidos el material XFe 1.0 se evaluó en un proceso del tipo foto Fenton-like heterogéneo (FFLH) bajo radiación visible en un simulador solar. En la Figura 22 se puede apreciar un decaimiento de más del 80% en la concentración del fármaco tras 5 minutos de tratamiento para el proceso FFLH con el XFe 1.0.

Más aun, se evidencia que tanto la velocidad de caída, como el porcentaje degradado es mayor que por un proceso fotocatalítico simple, considerando esto se evaluaron los diversos XOC dopados con hierro bajo diferentes condiciones experimentales, como son cantidad del material, concentración inicial del fármaco y dosis del peróxido de hidrógeno. Los resultados obtenidos se condensan en la Tabla 18 y demuestran que la adición del peróxido de hidrógeno coadyuva significativamente en el proceso de degradación del fármaco. Por ejemplo, el

empleo del material XFe 1.0 en el proceso FFLH reportó un porcentaje de degradación del 93.4 %, lo que representa un incremento de 1.13 veces con respecto al proceso fotocatalítico simple, más aun, la velocidad del proceso de degradación se multiplicó 5.25 veces con respecto al proceso simple.

Los resultados obtenidos señalan, por una parte, un posible efecto sinérgico y por otra, la necesidad de realizar un estudio más completo sobre el efecto de las diversas variables de operación, por lo que es pertinente realizar un diseño de experimentos.

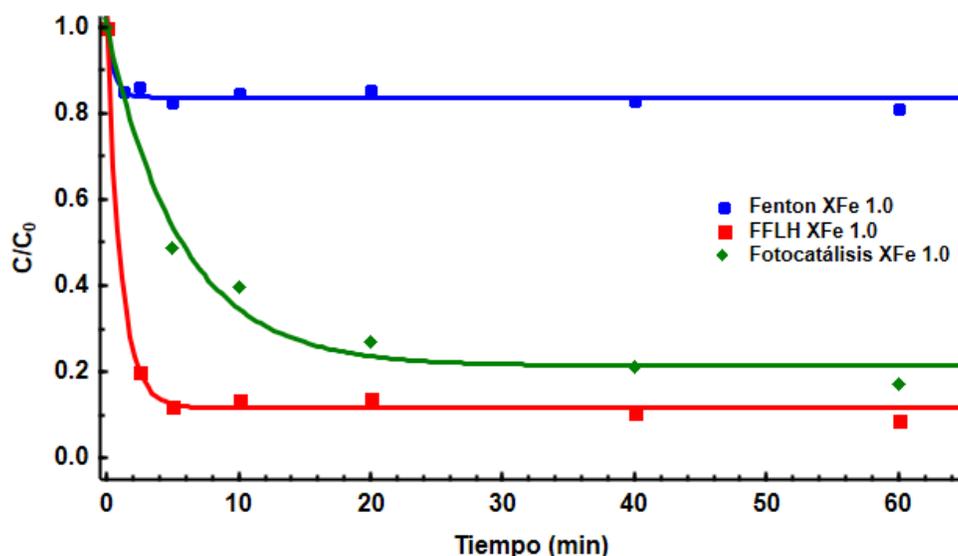


Figura 22 Cinéticas de degradación de CF empleando el XBco y XFe 1.0 a pH 3 por 60 minutos y luz solar. Las líneas continuas representan la predicción del modelo cinético de 1er orden

Tabla 18 Condiciones y resultados de los experimentos de degradación de CF, para evaluar las diferentes variables en el proceso fotocatalítico y FFLH

Material	C_{0, CF} (mg L⁻¹)	H₂O₂ (μL)	k ×10⁻¹ (min⁻¹)	B (mg L⁻¹)	Desv. (%)	Degradación₆₀ (%)
XBco ^b	15	0	0.02	0.17	0.20	11.5
XFe 1.0 ^b	15	0	1.78	0.21	1.72	82.9
XFe 1.0 ^b	15	100	9.34	0.12	1.50	93.4
XFe 0.5 ^b	15	0	1.89	0.11	4.01	93.4
XFe 1.5 ^b	15	0	2.91	0.34	1.56	71.0
XFe 0.5 ^a	30	50	5.53	0.29	0.93	75.7
XFe 0.5 ^a	30	150	6.97	0.18	0.82	83.4
XFe 0.5 ^a	7.5	150	8.92	0.04	3.69	93.3
XFe 0.5 ^c	7.5	150	7.62	0.04	2.71	94.6
XFe 1.5 ^c	30	150	1.82	0.15	1.90	84.3
XFe 0.5 ^c	30	150	4.86	0.15	4.98	94.5

a= 0.5 mg mL⁻¹; b= 1 mg mL⁻¹; c=2 mg mL⁻¹

5.6.6 Efecto de la sinergia del proceso FFLH

Como ya se señaló en la sección 5.6.3, el efecto sinérgico puede ser cuantificado a partir de la sustracción de las contribuciones de los procesos específicos a un proceso que las integre, siempre y cuando se mantengan las

condiciones experimentales pertinentes a cada proceso. De esta manera, es posible sustraer del proceso FFLH, la contribución específica del proceso Fenton-like heterogéneo y la contribución sinérgica del proceso fotocatalítico simple; dicha contribución ya considera los efectos de adsorción y fotólisis. Lo anterior se expresa de forma matemática en la Ecuación (39), la cual se presenta a continuación:

$$S_{FF} = FotoFenton - Fenton - S_{Ftc} \quad (39)$$

Donde S_{FF} es el porcentaje de sinergia total de los diversos procesos evaluados; $FotoFenton$, $Fenton$ y S_{Ftc} . Como variable de estudio se seleccionó el porcentaje de degradación.

En la Figura 23 se muestran los porcentajes de degradación de los diferentes procesos empleando el material XFe 1.0 a pH 3 y temperatura ambiente. Al aplicar la ecuación (38) se obtiene el porcentaje sinérgico del proceso FFLH, a los diferentes tiempos. Realizando un promedio global de estas contribuciones se encuentra que existe una contribución sinérgica entorno al 20%; esto nos indica que el proceso FFLH no resulta de la suma de las contribuciones de los procesos fotocatalíticos simple y Fenton-Like heterogéneo, sino que realmente hay una sinergia integradora en la degradación de la clorfenamina presente en fase acuosa.

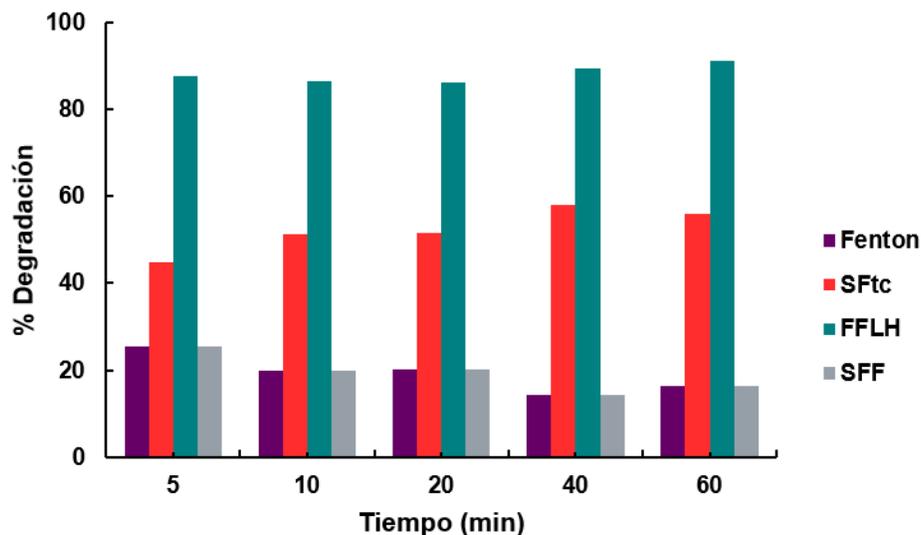


Figura 23 Sinergia de los diversos procesos FFLH con respecto a los demás procesos evaluados

5.7 Diseño de experimentos

Se llevó a cabo un diseño de experimentos 2^4 con tres puntos centrales (Tabla 19), en el cual los factores considerados fueron: la concentración del fármaco (CoF), la dosis del catalizador (DCat), la dosis de Fe impregnado en el xerogel (DFeXOC) y la cantidad de H_2O_2 en los experimentos (CPer), teniendo como variables de respuesta los porcentajes de degradación y la constante cinética del proceso. Con un nivel de significancia del 95%.

Tabla 19 Diseño factorial 2^4 con tres puntos centrales

Nivel	CoF	DCat	DFeXOC	CPer
-1	7.5	0.5	0.5	50
1	15	2	1.5	150

En el análisis de varianza (Tabla 20) realizado para la variable de respuesta porcentaje de degradación se observa que los valores de P para los factores mayores que 0.05 no afectan significativamente al proceso de degradación, caso contrario de aquellos que estén por debajo. Se verificó los supuestos de normalidad, varianza constante e independencia para los datos de manera gráfica observando una aleatoriedad adecuada.

Los factores individuales analizados como la concentración del fármaco, la dosis de Fe impregnado en el xerogel y la cantidad de H₂O₂ afectan significativamente al porcentaje de degradación. Caso similar para la interacción de dos factores, como lo son: la concentración del fármaco y la cantidad de H₂O₂. Lo mencionado primeramente se corroboró con el diagrama de Pareto, en donde se observó que todos los factores anteriormente mencionados sobrepasan el 80% del análisis, siendo la concentración del fármaco el que tiene un mayor efecto estandarizado.

Además, por medio de las gráficas de interacción (Anexo A), se tuvo en la mayoría de los casos nulo entrecruzamiento entre los factores evaluados, siendo la única interacción la cantidad de peróxido y la dosis del catalizador.

Tabla 20 ANOVA realizada de los factores más significativos del proceso fotocatalítico para la degradación como variable de respuesta

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	5	1726.12	345.22	105.11	0.000
Lineal	3	1630.88	543.63	165.51	0.000
DFeXOC	1	43.89	43.89	13.36	0.003
CoF	1	1191.98	1191.98	362.91	0.000
CPer	1	395.02	395.02	120.27	0.000
Interacciones de 2 términos	1	83.27	83.27	25.35	0.000
CoF*CPer	1	83.27	83.27	25.35	0.000
Curvatura	1	11.97	11.97	3.65	0.079
Error	13	42.70	3.28		
Falta de ajuste	11	21.89	1.99	0.19	0.975
Error puro	2	20.81	10.40		
Total	18	1768.82			

En cuanto a la curvatura del análisis de varianza, este no representó un valor significativo, en donde el modelo se pudo ajustar adecuadamente.

Para el caso de la constante cinética como variable de respuesta también se realizó una ANOVA (Tabla 21). Todos los factores evaluados estadísticamente presentaron valores no significativamente importantes, en el caso de los factores de un solo término CoF y DFeXOC sobrepasaron el valor de P, siendo este < 0.05 , los factores con tres términos tampoco afectaron la variable de respuesta. La curvatura arrojó un grado de libertad, esto nos quiere decir que no es significativamente importante ya que puede representar adecuadamente el modelo.

Así mismo la gráfica de interacción ilustra una nula interacción entre los factores evaluados, al presentarse los resultados en líneas paralelas (Apéndice A).

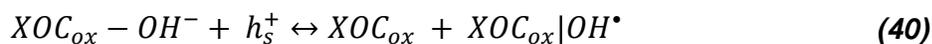
Tabla 21 ANOVA realizada de los factores más significativos del proceso fotocatalítico para la constante cinética como variable de respuesta

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	5	2.23832	0.44766	3.81	0.024
Lineal	2	0.32728	0.16364	1.39	0.283
DFeXOC	1	0.09230	0.09230	0.78	0.392
CoF	1	0.23498	0.23498	2.00	0.181
Interacciones de 3 términos	2	0.28560	0.14280	1.21	0.329
DFeXOC*CoF*CPer	1	0.18667	0.18667	1.59	0.230
DFeXOC*DCat*CPer	1	0.09893	0.09893	0.84	0.376
Curvatura	1	1.62544	1.62544	13.82	0.003
Error	13	1.52901	0.11762		
Falta de ajuste	11	0.27469	0.02497	0.04	1.000
Error puro	2	1.25432	0.62716		
Total	18	3.76732			

5.8 Determinación de los radicales $\bullet\text{HO}$ y e^-_{aq} en el sistema foto-Fenton solar

La elucidación del mecanismo de acción de los XOC dopados con Fe(III) en el proceso FFLH se llevó a cabo mediante el uso de terbutanol y NaNO_3 como inhibidores del radical hidroxilo ($\bullet\text{HO}$) y el electrón acuoso (e^-_{aq}), respectivamente. Los resultados mostrados en la Figura 24, demuestran que el secuestro del radical $\bullet\text{HO}$ provoca la reducción de la velocidad de degradación de CF significativamente, mientras que el proceso de degradación no sufre afectaciones significativas al bloquear la ruta del e^-_{aq} .

En las ecuaciones 40-43 se desglosa el efecto del catalizador para la ausencia de los radicales hidroxilos y en las ecuaciones 44-47 para el electrón acuoso. Por lo tanto, se puede asumir que la mayor contribución para la fotodegradación del fármaco es dada por el radical hidroxilo el cual se forma a partir de la interacción del agua y peróxido de hidrogeno con los “huecos” del material fotocatalizador.



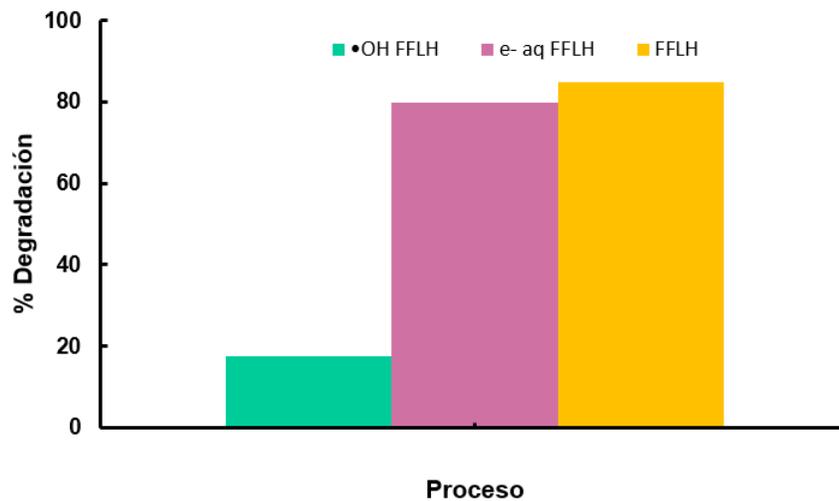
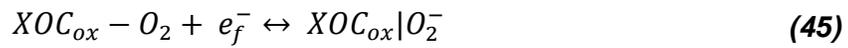
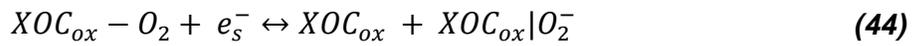


Figura 24 Gráfica comparativa para el proceso FFLH al emplear secuestradores de radicales ($OH\cdot$ y e^-) en donde la simbología indica cual radical fue el “capturado”. Experimentos realizados con radiación solar por 60 minutos, $100 \mu M$ de H_2O_2 y $1 mg mL^{-1}$ del catalizador

5.9 Ciclos de reúso de los XOC de Fe

Los materiales estudiados fueron sometidos a un proceso de reúso, donde el material ya utilizado se secó y se volvió a utilizar para la degradación del fármaco.

Los resultados obtenidos de dicho proceso se muestran en la Figura 25 donde se puede constatar que solo es posible realizar un par de ciclos de reúso del material, debido a que después la efectividad del catalizador empieza a decrecer considerablemente, lo cual puede atribuirse a la pérdida del material durante el proceso de recuperación y secado o por una degradación del material. Dicha degradación puede atribuirse a diversos factores, por ejemplo, a un ataque de las especies oxidantes generadas o por una lixiviación del metal presente en el XOC. Estos resultados plantean un área de oportunidad en el estudio de estos materiales en procesos fotocatalíticos

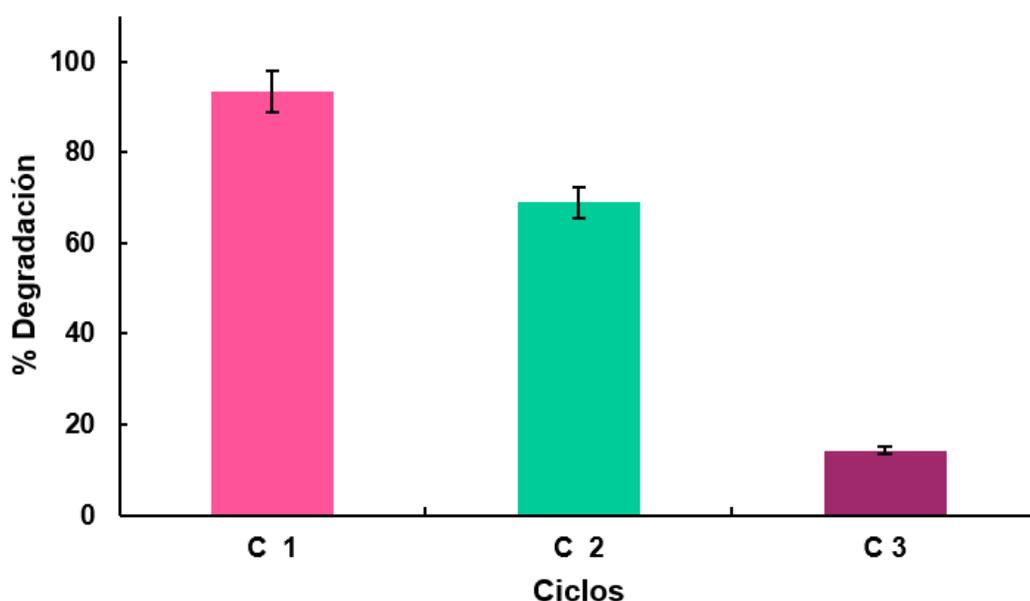


Figura 25 Porcentajes de degradación de CF (15 mg L^{-1}) en los ciclos de reúsos del XFe 1.0 en el proceso FFLH

5.10 Mecanismo de degradación del fármaco

El proceso de degradación de un contaminante orgánico, como es el caso de la clorfenamina, por una vía oxidativa debe conducir a la formación de CO_2 , H_2O ,

H₂NO₃, y HCl estos últimos se deben formar a causa de la presencia de los grupos nitrogenados y clorados presentes en la estructura de la molécula. La herramienta analítica que se suele emplear para analizar este proceso de oxidación-mineralización es la determinación de Carbón Orgánico Total (COT) presente en solución acuosa.

Dicho análisis se utilizó para medir la eficiencia de los procesos FFLH y el fotocatalítico simple bajo radiación solar empleando el material XFe. Los resultados revelaron, por una parte, que el XOC al entrar en contacto con la fase acuosa contribuye significativamente al incremento del COT, no obstante se cuantificaron tasas de mineralización de 8.02 y 33.12 % tras 60 minutos de irradiación para los procesos FFLH y fotocatalítico simple, respectivamente.

Los resultados obtenidos en el análisis COT revelan que si bien una parte de las moléculas de clorfenamina se están mineralizando la mayoría se transforma en otras moléculas orgánicas. Con la finalidad de determinar las principales moléculas orgánicas surgidas de los procesos FFLH y Fotocatalítico simple en la degradación del fármaco, se recurrió a la técnica analítica de cromatografía de líquidos de alta resolución acoplada a un espectrofotómetro de masas (UPLC-MS, por sus siglas en inglés). El estudio reveló que, en los diversos procesos de degradación de CF analizados, los subproductos detectados presentan un peso molecular muy similar a la molécula original, esta información se condensa en la Tabla 22

Dentro de los hallazgos realizados se puede observar en varios compuestos la adición de un átomo de cloro a la estructura orgánica, lo cual se puede deber al ataque de radicales hipoclorosos formados a partir de la reacción de los aniones Cl^- , procedentes del buffer utilizado para estabilizar el pH de las soluciones, y el radical $\bullet OH$ como lo indican las ecuaciones 48-50 (72).

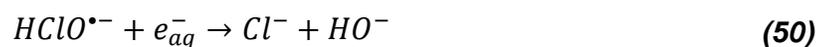


Tabla 22 Subproductos generados de los diversos procesos de degradación de CF ($C_{16}H_{19}N_2Cl$)

Proceso	Formula molecular	Peso molecular (g/mol)	PPM	T_r (min)
F	$C_{16}H_{18}O_4$	274	1.8	3.44
F, Fct, FFLH	$C_{15}H_{24}Cl_2$	275	6.5	3.20
Fct, FFLH	$C_{15}H_{24}OCl_2$	291	10.5	3.02
Fct, FFLH	$C_{11}H_{19}N_4O_2Cl_2$	310	9.8	3.20
Fct, FFLH	$C_{10}H_{24}N_2O_2Cl_2$	275	6.9	3.20
FFLH	$C_7H_{13}N_3Cl_2$	174.5	14.3	1.69

F = Fotólisis; Fct = Fotocatálisis; FFLH = Foto Fenton; T_r = Tiempo de retención; PPM= partes por millón

Por otra parte, se puede apreciar la reducción en el número de carbonos de la mayoría de las moléculas detectadas lo cual puede atribuirse al ataque de los radicales $\bullet\text{OH}$ a las estructuras aromáticas, logrando su apertura y oxidación de los carbonos liberados (72). Además, se detectaron dos moléculas en las que el número de átomos de nitrógeno se incrementó, esto se podría deber a la escisión del anillo de piridina de la molécula principal y la formación de hidroxipiridina (129).

5.11 Citotoxicidad de los subproductos de degradación

Con base a los resultados obtenidos de la mineralización y subproductos de degradación del fármaco clorfenamina, analizados en la sección precedente, para los procesos de fotólisis, fotocatalítico simple y FFLH (estos últimos empleando el XFe 1.0), se procedió a realizar ensayos de viabilidad celular, con la intención de medir el posible daño de estas moléculas sobre seres vivos (81).

Para ello, se seleccionaron dos tipos de células pertenecientes al sistema endocrino, el cual se ha reportado que, se ve afectado por el consumo de este tipo de sustancias (130) . Las líneas celulares seleccionadas fueron la HEK-293 y WRL-68, las cuales corresponden a células de riñón e hígado humano, respectivamente, ambas pertenecientes al Banco Celular de la Universidad de Granada. Los resultados obtenidos se condensan la Figura 26. Es posible observar que en ambos casos y para los diferentes tiempos la viabilidad celular es superior al 85 %. En general, se considera que un índice de viabilidad superior al 75% es indicativo de baja citotoxicidad. Por ello, se puede considerar que los subproductos generados en la degradación de la CF a través de los procesos fotocatalíticos que emplean el XFe 1.0 no generan alteraciones al sistema endocrino.

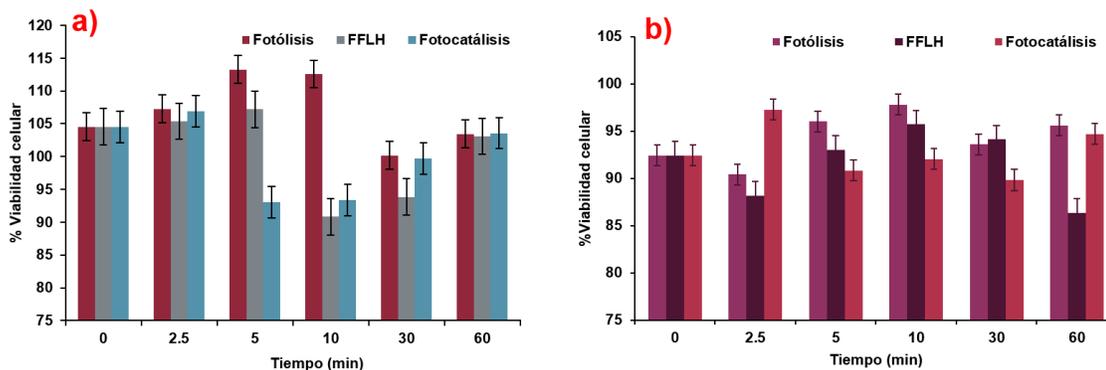


Figura 26 Citotoxicidad en los subproductos de degradación de CF en células de riñón (HEK-293), a) e hígado (WRL-68), b)

Por otra parte, es posible observar que para las células de riñón presentan una viabilidad celular mayor al 100%, esto se atribuye a que el fármaco y sus derivados están contribuyendo positivamente al crecimiento celular. Resultados similares fueron reportados por T. Riss *et al.* (131).

Análisis similares han sido realizados para la degradación del fármaco tinidazol (81).

5.12 Análisis energético

Con la finalidad de conocer la demanda energética por concepto de irradiación para los diversos procesos estudiados, se procedió a realizar una comparativa desde esta perspectiva. Para ello, se consideraron los datos de caída de la concentración, tiempo de irradiación y energía radiante emitida por las lámparas empleadas en el reactor UV (796 W m^{-2}) y en el simulador solar (450 W

m⁻²). Con esta información fue posible convertir el tiempo de irradiación en energía acumulada, de acuerdo con la Ecuación 51, la cual se presenta a continuación:

$$\xi = 0.06E \times t \quad (51)$$

donde ξ representa la energía acumulada por unidad de área en kJ m⁻²; E la energía radiante emitida por las lámparas, en W m⁻²; t es el tiempo de reacción, en min y 0.06 es un factor de conversión.

En la figura 27 se ilustra la comparativa energética para los procesos fotoquímicos abordados en este estudio. En ella es posible observar que entorno a una energía acumulada de 500 kJ m⁻², los procesos FFLH y el fotocatalítico simple (FCT-S) han logrado un porcentaje de degradación de 86.17 y 73.05 %, respectivamente, lo que supera 2.38 y 2.02 veces al proceso fotolítico empleando radiación UV.

Esto nos indica que el empleo de los XOC dopados con Fe(III) representan una alternativa en la búsqueda de procesos de fotodegradación empleando radiación solar, lo que podría resultar una vía sustentable para evitar el uso de radiación UV y los costos ambientales y económicos que representan.

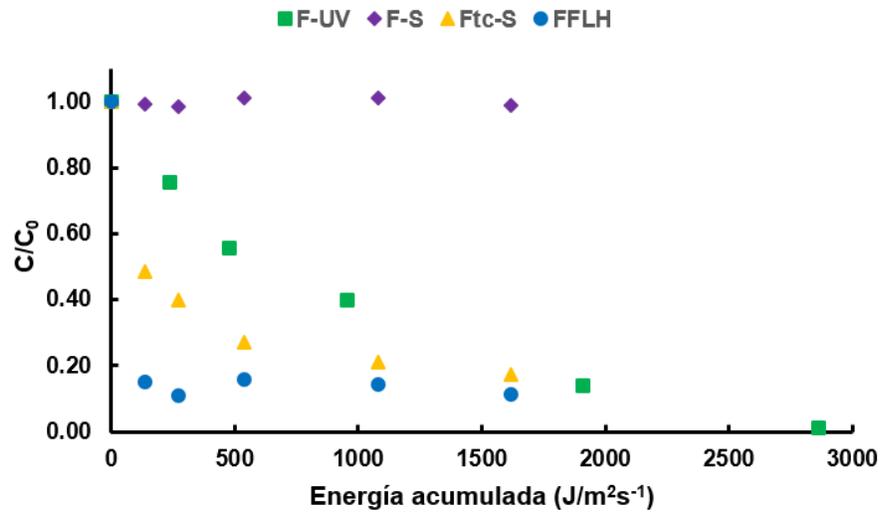


Figura 27 Comparativa energética para los diversos procesos fotoquímicos abordados

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

6.1 Conclusiones

El proceso de fotocatalisis Fenton-*like* heterogéneo, empleando xerogeles orgánicos dopados con hierro, alcanzó altos porcentajes de degradación de clorfenamina en medio ácido acuoso. El radical hidroxilo es la principal especie reactiva oxidante que contribuyó en el proceso de degradación fotocatalítica de la clorfenamina. Así mismo, los xerogeles orgánicos con otros metales de transición (Cu, Zn o Ni) favorecieron la degradación de clorfenamina en menor proporción y velocidad en comparación con los xerogeles orgánicos con hierro. En los siguientes puntos se desglosa las conclusiones de manera particular.

- Los resultados obtenidos de las diversas técnicas de caracterización (FTIR, XPS, DRUV-Vis, SEM, N₂-BET) revelaron la presencia de Fe (III) unido a la matriz polimérica. Así mismo, la introducción de este catión metálico logró abatir la energía de banda prohibida logrando la activación de los xerogeles orgánicos de carbono en la región visible del espectro electromagnético. El análisis cinético indicó que el material XFe 1.0 para el proceso foto Fenton-*like* fue el que presentó una mayor velocidad de degradación para la clorfenamina.
- Los xerogeles orgánicos de carbono dopados con otros metales (Cu, Zn y Ni) favorecen la activación del polímero en la región de luz visible y pueden ser

utilizados en los distintos procesos de fotodegradación de compuestos orgánicos (como la clorfenamina) en fase acuosa. El xerogel orgánico de carbono dopado con níquel alcanzó la mayor constante de velocidad de degradación de clorfenamina en el proceso fotocatalítico.

- El proceso foto Fenton-*like* heterogéneo presentó un porcentaje de degradación 1.14 veces mayor al proceso fotocatalítico, atribuido a la mayor formación de radicales $\cdot\text{OH}$, los cuales fueron identificados como responsables de la degradación de clorfenamina.
- El análisis de varianza de los factores: concentración del fármaco, dosis del catalizador, dosis de Fe impregnado en el xerogel y cantidad de H_2O_2 en los experimentos dentro del proceso fotocatalítico mostró que el factor que influye significativamente en el proceso de degradación es la concentración del fármaco, además se reforzaron los datos obtenidos con el diagrama de Pareto, que presentó dicho factor como el más sobresaliente.
- Los subproductos obtenidos de los diversos sistemas de degradación corresponden con compuestos de peso molecular similar a la inicial, pero con estructuras menos complejas, confirmando que la clorfenamina es una molécula que se degrada parcialmente. Además, las pruebas de citotoxicidad de las dos líneas celulares corroboraron la alta viabilidad celular presente en dichos subproductos.
- El conocimiento de la ruta de activación del material para los distintos procesos fotocatalíticos revela que la principal ruta tomada para la formación de radicales hidroxilo es mediante los huecos que interactúan directamente

con el agua y propician la formación de radicales $\bullet\text{OH}$, los cuales al secuestrarlos durante la degradación de clorfenamina se observa una baja disminución en la concentración inicial del analito.

- La implementación del material para realizar ciclos de reuso mostró que solamente se puede realizar un único ciclo por la posible lixiviación del metal.
- La información experimental recabada revela que los xerogeles orgánicos de carbono dopados con Fe (III) y empleados en procesos foto Fenton-*like* heterogéneo son materiales viables para su aplicación en tratamientos de oxidación efluentes acuosos con compuestos orgánicos recalcitrantes al promover la formación de especies de alto poder oxidante.

6.2 Perspectivas

A partir de las discusiones y conclusiones obtenidas en el trabajo de maestría, se pueden tomar como perspectivas:

- La implementación de otra estrategia más eficiente para la retención del hierro en el xerogel orgánico de carbono que permita varios ciclos de reuso. Indudablemente, esto permitiría tener un fotocatalizador más competente frente a otros materiales actualmente utilizados en procesos de degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes.
- Además, el estudio de la toxicidad *in vivo* y teratogenicidad de los subproductos de degradación pueden ser evaluados mediante la implementación del modelo de pez cebra (*Danio rerio*). De esta forma, se podrían evaluar los posibles efectos adversos que causarían los subproductos de degradación de compuestos orgánicos mediante los diversos procesos de tratamiento.
- Así mismo, la cuantificación de otro tipo de especies reactivas oxidantes es necesaria para determinar la contribución a la degradación del antihistamínico. Además, utilizar diferentes matrices de agua para realizar una comparación respecto a las posibles rutas que pueda llegar a tener al presentar otro tipo de interferencias y/o condiciones.
- Por último, la utilización de los materiales estudiados dopados con Fe(III) para otros contaminantes emergentes, con la finalidad de verificar la viabilidad de uso en procesos de degradación fotocatalíticos.

Referencias:

1. Drinking-water [Internet]. 2019 [cited 2020 Mar 26]. Available from: <https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>
2. Telegang Chekem C, Goetz V, Richardson Y, Plantard G, Blin J. Modelling of adsorption/photodegradation phenomena on AC-TiO₂ composite catalysts for water treatment detoxification. *Catalysis Today*. 2018;
3. Quesada I, Jáuregui U, Wilhelm A, Delmas H. Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos . Estrategias para enfrentar la problemática. *Revista CENIC Ciencias Biológicas*. 2009;40(3):173–80.
4. Williams M, Kookana RS, Mehta A, Yadav SK, Tailor BL, Maheshwari B. Emerging contaminants in a river receiving untreated wastewater from an Indian urban centre. *Science of the Total Environment*. 2019 Jan 10;647:1256–65.
5. BIO Intelligence Service. Study on the environmental risks of medicinal products. Executive Agency for Health and Consumers. 2013;
6. Kristofco LA, Brooks BW. Global scanning of antihistamines in the environment: Analysis of occurrence and hazards in aquatic systems. *Science of The Total Environment*. 2017 Aug 15;592:477–87.
7. Ali SNF, El-Shafey EI, Al-Busafi S, Al-Lawati HAJ, Kristofco LA, Brooks BW, et al. An exposure assessment for selected pharmaceuticals within a watershed in Southern Ontario. *Chemosphere*. 2006 Jul;64(5):717–29.
8. Ali SNF, El-Shafey EI, Al-Busafi S, Al-Lawati HAJ. Adsorption of

- chlorpheniramine and ibuprofen on surface functionalized activated carbons from deionized water and spiked hospital wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019 Feb 1;7(1):102860.
9. Li MH. Acute toxicity of 30 pharmaceutically active compounds to freshwater planarians, *Dugesia japonica*. *Toxicological and Environmental Chemistry*. 2013 Aug;95(7):1157–70.
 10. Burns EE, Thomas-Oates J, Kolpin DW, Furlong ET, Boxall ABA. Are exposure predictions, used for the prioritization of pharmaceuticals in the environment, fit for purpose? *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2017;Vol. 36, N:2823–2832.
 11. Amin MT, Alazba AA, Manzoor U. A review of removal of pollutants from water/wastewater using different types of nanomaterials. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2014.
 12. Ceren Anlas OU. Genotoxic assessment of amoxicillin in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) by comet assay and micronucleus test. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2016;25:5358–64.
 13. Egea-Corbacho A, Gutiérrez S, Quiroga JM. Removal of emerging contaminants from wastewater through pilot plants using intermittent sand/coke filters for its subsequent reuse. *Science of The Total Environment*. 2019 Jan 1;646:1232–40.
 14. 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;
15. Luna-Sánchez RA, Zermeño-Resendiz BB, Moctezuma E, Contreras-Bermúdez RE, Leyva E, López-Barragán MA. Fotodegradación de omeprazol en solución acuosa utilizando TiO₂ como catalizador. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 2013;
 16. Moctezuma E, Leyva E, López M, Pinedo A, Zermeño B, Serrano B. Photocatalytic degradation of metoprolol tartrate. In: *Topics in Catalysis*. 2013.
 17. Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Prados-Joya G, Ocampo-Pérez R. Metronidazole photodegradation in aqueous solution by using photosensitizers and hydrogen peroxide. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2012 Aug 1;87(8):1202–8.
 18. Mahy JG, Tasseroul L, Zubiaur A, Geens J, Brisbois M, Herlitschke M, et al. Highly dispersed iron xerogel catalysts for p-nitrophenol degradation by photo-Fenton effects. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014 Oct 1;197:164–73.
 19. Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado MI, Blanco J, Gernjak W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. Vol. 147, *Catalysis Today*. Elsevier; 2009. p. 1–59.
 20. An J, Zhu L, Wang N, Song Z, Yang Z, Du D, et al. Photo-Fenton like degradation of tetrabromobisphenol A with grapheneBiFeO₃ composite as a catalyst. *Chemical Engineering Journal*. 2013 Mar 1;219:225–37.

21. Zhang X, Ma J, Fan C, Peng M, Komarneni S. Enhancement of photo-fenton-like degradation of orange II by MnO₂/NiO nanocomposite with the synergistic effect from bisulfite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019 May 15;785:343–9.
22. Carrasco-Díaz MR, Castillejos-López E, Cerpa-Naranjo A, Rojas-Cervantes ML. On the textural and crystalline properties of Fe-carbon xerogels. Application as Fenton-like catalysts in the oxidation of paracetamol by H₂O₂. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017 Jan 1;237:282–93.
23. Kwan WP, Voelker BM. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed fenton-like systems. *Environmental Science and Technology*. 2003 Mar 15;37(6):1150–8.
24. Shi L, Yang L, Zhang H, Chang K, Zhao G, Kako T, et al. Implantation of Iron(III) in porphyrinic metal organic frameworks for highly improved photocatalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018 May 1;224:60–8.
25. Rashwan WE, Fathy NA, Elkhoully SM. A novel catalyst of ceria-nanorods loaded on carbon xerogel for catalytic wet oxidation of methyl green dye. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2018 Jul 1;88:234–42.
26. Khandarkhaeva M, Batoeva A, Sizykh M, Aseev D, Garkusheva N. Photo-Fenton-like degradation of bisphenol A by persulfate and solar irradiation. *Journal of Environmental Management*. 2019 Nov 1;249:109348.
27. Salazar-Rábago JJ, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Leyva-Ramos R,

- Ocampo-Pérez R, Carrasco-Marin F. Organic xerogels doped with Tris (2,2'-bipyridine) ruthenium(II) as hydroxyl radical promoters: Synthesis, characterization, and photoactivity. *Chemical Engineering Journal*. 2016 Dec;306:289–97.
28. Shiklomanov IA. A summary of the monograph *World Water Resources*. UNESCO. 1998;2–36.
 29. Vazquez Emiliano. Contaminación del agua: causas, consecuencias y soluciones – *Agua.org.mx* [Internet]. 2017 [cited 2020 Mar 30]. Available from: <https://agua.org.mx/contaminacion-del-agua-causas-consecuencias-soluciones/>
 30. Marín Galvín R. Contaminación emergente: sustancias prioritarias y preferentes, productos farmacéuticos, drogas de abuso, disruptores endocrinos, microplásticos y patógenos emergentes. 2017;24:66–77.
 31. Kibuye FA, Gall HE, Veith TL, Elkin KR, Elliott HA, Harper JP, et al. Influence of hydrologic and anthropogenic drivers on emerging organic contaminants in drinking water sources in the Susquehanna River Basin. *Chemosphere*. 2020 Apr 1;245:125583.
 32. Calamari D. Assessment of persistent and bioaccumulating chemicals in the aquatic environment. Vols. 181–182, *Toxicology*. Elsevier; 2002. p. 183–6.
 33. Janet M, Garzón G, Gil MJ, Adriana /, Soto M, Usma JI, et al. Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos *Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments* Contaminantes

- emergentes em águas, efeitos e possíveis tratamentos. *Producción + Limpia*. 2012;
34. Runnalls TJ, Margiotta-Casaluci L, Kugathas S, Sumpter JP. Pharmaceuticals in the aquatic environment: Steroids and anti-steroids as high priorities for research. *Human and Ecological Risk Assessment*. 2010 Dec 16;16(6):1318–38.
 35. Farré M, Barceló D. Emerging Organic Contaminants and Nanomaterials in Food. In 2012. p. 1–46.
 36. D L-L, M S-B, BE DR-N, L A-RPM, CA M-G, E M-L, et al. Antihistamínicos en el tratamiento de la urticaria en México. *Rev Alerg Mex*. 2015;157–74.
 37. Prados Joya G. Tratamiento de aguas para la eliminación de antibióticos - nitroimidazoles- mediante adsorción sobre carbón activado y tecnologías avanzadas de oxidación. Editorial de la Universidad de Granada; 2010.
 38. Pereira AMPT, Silva LJG, Laranjeiro CSM, Meisel LM, Lino CM, Pena A. Human pharmaceuticals in Portuguese rivers: The impact of water scarcity in the environmental risk. *Science of the Total Environment*. 2017 Dec 31;609:1182–91.
 39. Palma P, Fialho S, Lima A, Novais MH, Costa MJ, Montemurro N, et al. Pharmaceuticals in a Mediterranean Basin: The influence of temporal and hydrological patterns in environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*. 2020 Mar 20;709:136205.
 40. Quesada HB, Baptista ATA, Cusioli LF, Seibert D, de Oliveira Bezerra C,

- Bergamasco R. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. Vol. 222, Chemosphere. Elsevier Ltd; 2019. p. 766–80.
41. Carmona Alvarado IF. Determinación de antibióticos en fuentes de abastecimiento de agua superficial del área metropolitana, por cromatografía de líquidos de alta resolución con detección UV-F. [Monterrey, Nuevo León]: UANL; 2015.
 42. Schulze S, Zahn D, Montes R, Rodil R, Quintana JB, Knepper TP, et al. Occurrence of emerging persistent and mobile organic contaminants in European water samples. *Water Research*. 2019 Apr 15;153:80–90.
 43. Vossen LE, Červený D, Sen Sarma O, Thörnqvist P-O, Jutfelt F, Fick J, et al. Low concentrations of the benzodiazepine drug oxazepam induce anxiolytic effects in wild-caught but not in laboratory zebrafish. *Science of The Total Environment*. 2020 Feb 10;703:134701.
 44. Jonsson M, Fick J, Klaminder J, Brodin T. Antihistamines and aquatic insects: Bioconcentration and impacts on behavior in damselfly larvae (Zygoptera). *Science of the Total Environment*. 2014 Feb 15;472:108–11.
 45. Nichols AC, Company S, Street F. Material Safety Data Sheet Chlorpheniramine maleate MSDS. Houston, Texas.; 2016.
 46. Max M. Material Safety Data Sheet Section 1 -Chemical product and company identification product name statement of hazardous nature NFPA supplier Section 2- Hazards Identification Chemwatch hazard ratings

canadian WHMIS symbols.

47. Johansson CH, Janmar L, Backhaus T. Toxicity of ciprofloxacin and sulfamethoxazole to marine periphytic algae and bacteria. *Aquatic Toxicology*. 2014 Nov 1;156:248–58.
48. Pomati F, Netting AG, Calamari D, Neilan BA. Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *Synechocystis* sp. and *Lemna minor*. *Aquatic Toxicology*. 2004 May 12;67(4):387–96.
49. Nunes B, Antunes SC, Gomes R, Campos JC, Braga MR, Ramos AS, et al. Acute Effects of Tetracycline Exposure in the Freshwater Fish *Gambusia holbrooki*: Antioxidant Effects, Neurotoxicity and Histological Alterations. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 2015 Jan 20;68(2):371–81.
50. Saucedo-Vence K, Dublán-García O, López-Martínez LX, Morachis-Valdes G, Galar-Martínez M, Islas-Flores H, et al. Short and long-term exposure to diclofenac alter oxidative stress status in common carp *Cyprinus carpio*. *Ecotoxicology*. 2015 Apr;24(3):527–39.
51. Gómez-Oliván LM, Neri-Cruz N, Galar-Martínez M, Vieyra-Reyes P, García-Medina S, Razo-Estrada C, et al. Assessing the oxidative stress induced by paracetamol spiked in artificial sediment on *hyalella azteca*. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2012 Sep 15;223(8):5097–104.
52. Heckmann LH, Callaghan A, Hooper HL, Connon R, Hutchinson TH, Maund SJ, et al. Chronic toxicity of ibuprofen to *Daphnia magna*: Effects on life

- history traits and population dynamics. *Toxicology Letters*. 2007 Aug 10;172(3):137–45.
53. Hignite C, Azarnoff DL. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sciences*. 1977 Jan 15;20(2):337–41.
54. Gómez -Oliván LM. Ecopharmacovigilance. Gómez-Oliván LM, editor. Cham: Springer International Publishing; 2019. (The Handbook of Environmental Chemistry; vol. 66).
55. Serra-Grabulosa JM, Sanchez-Turet M, Grau C. [The secondary effects of the antihistamine chlorpheniramine on the central nervous system]. *Rev Neurol*. 2002;34(12):1178–82.
56. Curvale Rolando A.; Pappano Nora B. DNB. Determinación simultánea de pK1 y pK2 y parámetros termodinámicos del maleato de clorfeniramina por espectrofotometría. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*. 2006;37(1):13–7.
57. M.L. BRUSSEAU GBFJFA. CHEMICAL CONTAMINANTS. *Environmental Monitoring and Characterization*. 2004 Jan 1;299–312.
58. Diseño PTAR - Mas-Industria [Internet]. 2017 [cited 2020 May 28]. Available from: <http://masindustria.com/web/disen-ptar/>
59. Adams C, Wang Y, Loftin K, Meyer M. Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes. *Journal of Environmental Engineering*. 2002 Mar;128(3):253–60.

60. Vieno N, Tuhkanen T, Kronberg L. Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: Effect of chemical coagulation. *Environmental Technology*. 2006 Feb;27(2):183–92.
61. Bolong N, Ismail AF, Salim MR, Matsuura T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*. 2009;
62. Saravanan R, Gracia F, Stephen A. Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis. In 2017. p. 19–40.
63. Domènech X, Jardim WF, Litter MI. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. 2001;(August 2016):3–26.
64. Carbajo Olleros J. Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂. Universidad Autónoma de Madrid; 2013.
65. Ray MB, Chen JP, Wang LK, Pehkonen SO. Advanced Oxidation Processes. In: *Advanced Physicochemical Treatment Processes*. Totowa, NJ: Humana Press; 2006. p. 463–81.
66. Mažeikienė A. Improving small-scale wastewater treatment plant performance by using a filtering tertiary treatment unit. *Journal of Environmental Management*. 2019 Feb 15;232:336–41.
67. Liu W, Chien SH, Dzombak DA, Vidic RD. Mineral scaling mitigation in cooling systems using tertiary-treated municipal wastewater. *Water*

- Research. 2012 Sep 15;46(14):4488–98.
68. Chien S-H, Liu W, Dzombak DA, Vidic R. Impact of Tertiary Treatment Processes on the Effectiveness of Chloramination for Biological Growth Control in Recirculating Cooling Systems Using Treated Municipal Wastewater. *Journal of Environmental Engineering*. 2014 Feb 1;140(2):04013003.
 69. Garcés Giraldo LF, Arroyave Rojas JA. Evaluación de la degradación del pesticida Mertect empleando procesos avanzados de oxidación (PAO). *Producción más Limpia*. 2012;6(2):9–18.
 70. Acosta-Rangel A, Sánchez-Polo M, Polo AMS, Rivera-Utrilla J, Berber-Mendoza MS. Sulfonamides degradation assisted by UV, UV/H₂O₂ and UV/K₂S₂O₈: Efficiency, mechanism and byproducts cytotoxicity. *Journal of Environmental Management*. 2018 Nov 1;225:224–31.
 71. Silva AR, Martins PM, Teixeira S, Carabineiro SAC, Kuehn K, Cuniberti G, et al. Ciprofloxacin wastewater treated by UVA photocatalysis: Contribution of irradiated TiO₂ and ZnO nanoparticles on the final toxicity as assessed by *Vibrio fischeri*. *RSC Advances*. 2016 Oct 6;6(98):95494–503.
 72. Wang L, Yang J, Li Y, Lv J, Zou J. Removal of chlorpheniramine in a nanoscale zero-valent iron induced heterogeneous Fenton system: Influencing factors and degradation intermediates. *Chemical Engineering Journal*. 2016;
 73. Huber MM, Göbel A, Joss A, Hermann N, Löffler D, McArdell CS, et al.

Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study. *Environmental Science and Technology*. 2005;39(11):4290–9.

74. Rosal R, Rodríguez A, Perdigón-Melón JA, Mezcua M, Hernando MD, Letón P, et al. Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O₃/H₂O₂ in a biotreated municipal wastewater. *Water Research*. 2008 Aug 1;42(14):3719–28.
75. Ocampo-Pérez R, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Leyva-Ramos R. Degradation of antineoplastic cytarabine in aqueous phase by advanced oxidation processes based on ultraviolet radiation. *Chemical Engineering Journal*. 2010 Dec 1;165(2):581–8.
76. Pierre Boule. *Environmental Photochemistry*. Boule P, editor. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1999. (The Handbook of Environmental Chemistry; vol. 2 / 2L).
77. Fernando L, Giraldo G, Antonio G, Mesa P, Degradación CDE, Del YM, et al. Cinética de degradación y mineralización del colorante Naranja Reactivo 84 en aguas. *Revista Selasallista*. 2005;2(2):21–5.
78. Giraldo LFG, Franco AM, Mesa GAP. Fotodegradación con TiO₂ del colorante Rojo Amaranto en aguas. *Photodegradation with tio₂ from the amaranth red dye in water*. 2004;1(2):9–16.
79. Contreas-Bermúdez, R.E.; Gacía-Alamilla, R.; Sandoval-Robles, G.; Burgueño-Vazquez, G. del C.; García-Hernández, A.; Moctezuma-Velázquez,

- E.; Perea-Carmona D a. Degradación fotocatalítica de azul de metileno en aguas residuales utilizando TiO₂ como catalizador. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*. 2009;5(2):86–91.
80. Orellana-García F, Álvarez MA, López-Ramón M V., Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Fontecha-Cámara MÁ. Photoactivity of organic xerogels and aerogels in the photodegradation of herbicides from waters. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016;
81. Acosta-Rangel A, Sánchez-Polo M, Polo AMS, Rivera-Utrilla J, Berber-Mendoza MS. Tinidazole degradation assisted by solar radiation and iron-doped silica xerogels. *Chemical Engineering Journal*. 2018 Jul 15;344:21–33.
82. Job N, Pirard R, Vertruyen B, Colomer JF, Marien J, Pirard JP. Synthesis of transition metal-doped carbon xerogels by cogelation. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007;
83. López-Ramón MV, Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Polo AMS, Mota AJ, Orellana-García F, et al. Photocatalytic oxidation of diuron using nickel organic xerogel under simulated solar irradiation. *Science of The Total Environment*. 2019 Feb 10;650:1207–15.
84. Salinas-Torres D, Léonard AF, Stergiopoulos V, Busby Y, Pireaux JJ, Job N. Effect of nitrogen doping on the pore texture of carbon xerogels based on resorcinol-melamine-formaldehyde precursors. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018 Jan 15;256:190–8.

85. Lu C, Huang YH, Hong JS, Wu YJ, Li J, Cheng JP. The effects of melamine on the formation of carbon xerogel derived from resorcinol and formaldehyde and its performance for supercapacitor. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018 Aug 15;524:209–18.
86. Zhu Y, Zhu R, Xi Y, Zhu J, Zhu G, He H. Strategies for enhancing the heterogeneous fenton catalytic reactivity: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019 Oct 15;255:117739.
87. Evans RC, Douglas P, Burrows HD. *Applied photochemistry*. Vol. 9789048138302, *Applied Photochemistry*. Springer Netherlands; 2014. 1–598 p.
88. Guo X, Wang K, Xu Y. Tartaric acid enhanced CuFe₂O₄-catalyzed heterogeneous photo-Fenton-like degradation of methylene blue. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. 2019 Jun 1;245:75–84.
89. Ptazkowska-Koniarz M, Goscianska J, Pietrzak R. Removal of rhodamine B from water by modified carbon xerogels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2018 Apr 20;543:109–17.
90. Carabineiro SAC, Thavorn-amornsri T, Pereira MFR, Serp P, Figueiredo JL. Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin. *Catalysis Today*. 2012 Jun 1;186(1):29–34.
91. Mobini S, Meshkani F, Rezaei M. Supported Mn catalysts and the role of

- different supports in the catalytic oxidation of carbon monoxide. *Chemical Engineering Science*. 2019 Apr 6;197:37–51.
92. Kumari M, Saroha AK. Synthesis and characterization of carbon xerogel based iron catalyst for use in wet air oxidation of aqueous solution containing 2, 4, 6-trichlorophenol. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019 Jun 1;7(3):103121.
93. Rocha RP, Restivo J, Sousa JPS, Órfão JJM, Pereira MFR, Figueiredo JL. Nitrogen-doped carbon xerogels as catalysts for advanced oxidation processes. *Catalysis Today*. 2015 Mar 1;241:73–9.
94. Álvarez MA, Orellana-García F, López-Ramón MV, Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M. Influence of operational parameters on photocatalytic amitrole degradation using nickel organic xerogel under UV irradiation. *Arabian Journal of Chemistry*. 2018 May 1;11(4):564–72.
95. Sun B, Yuan Y, Li H, Li X, Zhang C, Guo F, et al. Waste-cellulose-derived porous carbon adsorbents for methyl orange removal. *Chemical Engineering Journal*. 2019 Sep;371:55–63.
96. Wang X, Jiang C, Hou B, Wang Y, Hao C, Wu J. Carbon composite lignin-based adsorbents for the adsorption of dyes. *Chemosphere*. 2018 Sep 1;206:587–96.
97. Racho P, Phalathip P. Modified Nylon Fibers with Amino Chelating Groups for Heavy Metal Removal. *Energy Procedia*. 2017 Aug 1;118:195–200.
98. Álvarez S, Ribeiro RS, Gomes HT, Sotelo JL, García J. Synthesis of carbon

xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants. *Chemical Engineering Research and Design*. 2015 Mar 1;95:229–38.

99. Zhou G, Tian H, Sun H, Wang S, Buckley CE. Synthesis of carbon xerogels at varying sol–gel pHs, dye adsorption and chemical regeneration. *Chemical Engineering Journal*. 2011 Jul 15;171(3):1399–405.
100. Wong S, Ngadi N, Inuwa IM, Hassan O. Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review. *Journal of Cleaner Production*. 2018 Feb 20;175:361–75.
101. López-Ayala S, Rincón ME, Quiroz Alfaro MA, Bandala ER, Méndez Rojas MA, Castaño V. Nanocrystalline titania xerogels doped by metal precursors in the photocatalytic degradation of 2,4-D sodium salts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2015 Oct 1;311:166–75.
102. Bailón-García E, Elmouwahidi A, Álvarez MA, Carrasco-Marín F, Pérez-Cadenas AF, Maldonado-Hódar FJ. New carbon xerogel-TiO₂ composites with high performance as visible-light photocatalysts for dye mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017;
103. de Moraes NP, Bacetto LA, dos Santos GS, Pinto da Silva MLC, Machado JPB, Campos TMB, et al. Synthesis of novel ZnO/carbon xerogel composites: Effect of carbon content and calcination temperature on their structural and photocatalytic properties. *Ceramics International*. 2019 Feb 15;45(3):3657–67.

104. Tasseroul L, Pirard SL, Lambert SD, Páez CA, Poelman D, Pirard JP, et al. Kinetic study of p-nitrophenol photodegradation with modified TiO₂ xerogels. *Chemical Engineering Journal*. 2012;
105. de Moraes NP, da Silva MLCP, Rodrigues LA. Effect of metal doping in the photocatalytic properties of carbon xerogel-Nb₂O₅ composite towards visible light degradation of methylene blue. *Materials Letters*. 2018 Oct 1;228:486–9.
106. Farag HK, Aboelenin RMM, Fathy NA. Photodegradation of methyl orange dye by ZnO loaded onto carbon xerogels composites. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2017 Jan 1;12(1):4–12.
107. Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR. *Principios de análisis instrumental*. Principios de análisis instrumental. 2013.
108. Renau-Piqueras J, Faura M. *Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido 1.-Introducción*. Valencia; 1994.
109. Espinosa GA. *ACTIVACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS (CN x y CST): REMOCIÓN DE CADMIO* Tesis que presenta. [San Luis Potosí]: IPICYT; 2007.
110. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) in: *Pure and Applied Chemistry Volume 57 Issue 4 (1985)* [Internet]. [cited 2020 May 29]. Available from:
<https://www.degruyter.com/view/journals/pac/57/4/article-p603.xml>

111. Berthomieu C, Hienerwadel R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Vol. 101, Photosynthesis Research. 2009. p. 157–70.
112. Piqué TM, Vázquez A. USO DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) EN EL ESTUDIO DE LA HIDRATACIÓN DEL CEMENTO. Vol. 3. 2012.
113. Niemantsverdriet JW. Spectroscopy in catalysis : an introduction. Wiley-VCH; 2007. 325 p.
114. John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy . Surface and Interface Analysis. 1981 Aug 1;3(4):v–v.
115. Figueiredo L, Pereira M, Freitas M, Orfaó J. Modification of the surface chemistry of activated carbons. Vol. 37, Carbon. 1999.
116. López R, Gómez R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2012 Jan 15;61(1):1–7.
117. Liu S, Liu X, Chen Y, Jiang R. A novel preparation of highly active iron-doped titania photocatalysts with a p-n junction semiconductor structure. Journal of Alloys and Compounds. 2010 Sep 17;506(2):877–82.
118. Ruquan Ye ARB. Photoluminescence Spectroscopy and its Applications - Physical Methods in Chemistry and Nano Science - OpenStax CNX [Internet]. [cited 2020 May 7]. Available from: <https://cnx.org/contents/uieDnVBC@25.2:gbsDEZju@2/Photoluminescence->

Spectroscopy-and-its-Applications

119. Salazar-Rábago JJ, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Leyva-Ramos R, Ocampo-Pérez R. Role of $^{1}O_2$ in chlortetracycline degradation by solar radiation assisted by ruthenium metal complexes. *Chemical Engineering Journal*. 2016 Jan 15;284:896–904.
120. Ocampo-Pérez R, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Leyva-Ramos R. Enhancement of the catalytic activity of TiO_2 by using activated carbon in the photocatalytic degradation of cytarabine. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011 Apr 27;104(1–2):177–84.
121. Romero V, Méndez-Arriaga F, Marco P, Giménez J, Esplugas S. Comparing the photocatalytic oxidation of Metoprolol in a solarbox and a solar pilot plant reactor. *Chemical Engineering Journal*. 2014 Oct 15;254:17–29.
122. Peleyeju MG, Arotiba OA. Recent trend in visible-light photoelectrocatalytic systems for degradation of organic contaminants in water/wastewater. Vol. 4, *Environmental Science: Water Research and Technology*. Royal Society of Chemistry; 2018. p. 1389–411.
123. Liu Z, Lv C, Tan X. One-pot synthesis of Fe, Co and Ni-doped carbon xerogels and their magnetic properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2013 Sep;74(9):1275–80.
124. Moreno-Castilla C, Maldonado-Hódar FJ, Pérez-Cadenas AF. Physicochemical surface properties of Fe, Co, Ni, and Cu-doped monolithic organic aerogels. *Langmuir*. 2003 Jul 8;19(14):5650–5.

125. Ptaszkowska-Koniarz M, Goscianska J, Pietrzak R. Synthesis of carbon xerogels modified with amine groups and copper for efficient adsorption of caffeine. *Chemical Engineering Journal*. 2018;13–21.
126. Alonso-Buenaposada ID, Calvo EG, Montes-Morán MA, Narciso J, Menéndez JA, Arenillas A. Desiccant capability of organic xerogels: Surface chemistry vs porous texture. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016;
127. Jin H, Li J, Chen F, Gao L, Zhang H, Liu D, et al. Nitrogen-doped carbon xerogels as novel cathode electrocatalysts for oxygen reduction reaction in direct borohydride fuel cells. *Electrochimica Acta*. 2016 Dec 20;222:438–45.
128. Carrasco-Díaz MR, Castillejos-López E, Cerpa-Naranjo A, Rojas-Cervantes ML. On the textural and crystalline properties of Fe-carbon xerogels. Application as Fenton-like catalysts in the oxidation of paracetamol by H₂O₂. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017 Jan 1;237:282–93.
129. Chen WH, Huang JR, Lin CH, Huang CP. Catalytic degradation of chlorpheniramine over GO-Fe₃O₄ in the presence of H₂O₂ in water: The synergistic effect of adsorption. *Science of the Total Environment*. 2020 Sep 20;736:139468.
130. Fu J, Chen D, Zhao B, Zhao Z, Zhou J, Xu Y, et al. Luteolin Induces Carcinoma Cell Apoptosis through Binding Hsp90 to Suppress Constitutive Activation of STAT3. *PLoS ONE*. 2012 Nov 8;7(11).
131. Riss TL, Moravec RA, Niles AL, Duellman S, Benink HA, Worzella TJ, et al. Cell Viability Assays. *Assay Guidance Manual*. Eli Lilly & Company and the

National Center for Advancing Translational Sciences; 2004.

APÉNDICES

Apéndice A

1 XOC con otros metales de transición (Cu, Ni, Zn)

Empleando otros metales de transición como el Cu, Ni y Zn dopados en los XOC, se buscaba conocer el efecto que estos tendrían en los procesos fotocatalíticos, para esto se les realizaron caracterizaciones superficiales y pruebas de fotodegradación con el fin de conocer los porcentajes de degradación.

1.1 Caracterización

La caracterización superficial de los materiales tuvo la finalidad de comprobar que el metal dopado se encontraba presente en la matriz polimérica del xerogel orgánico de carbono. Los espectros por FTIR (Figura A28) muestran bandas muy similares a las ya discutidas para el material de Fe (sección 5.5.1), sobresaliendo en 1600 cm^{-1} un pico perteneciente al enlace C=C del aromático, el cual en 1426 cm^{-1} también se rectifica esta vez unido a un radical metil y en 1272 cm^{-1} una unión C-O de un alcohol terciario encontrado en la matriz polimérica perteneciente al resorcinol.

Para el caso de XPS la Tabla A23 y A24 muestra el porcentaje elemental de los diferentes materiales y los porcentajes atómicos de las deconvoluciones respectivamente. Así mismo en la Figura A29 se encuentran los “*Survey*” de los diferentes materiales, en los cuales se puede apreciar la presencia del metal en la matriz polimérica del material carbonoso, además esta información se confirma con los átomos enlazantes: para el caso del Ni se presenta un pico en 860.90 eV

pertenece al enlace NiOOH que se puede atribuir a una unión entre el metal y el resorcinol, caso parecido para el cobre, el cual además presentó en menor intensidad un pico en 935.56 eV obtenido de la unión del Cu con un acetato. En el trabajo realizado por Moreno Castilla *et al.* (124) se realizaron xerogeles con los metales anteriormente mencionados, obteniendo energías de enlace muy similares por ejemplo para el material dopado con Cu se presentó a 935.3 eV un acetato del metal, empleado en el proceso de síntesis y que no pudo ser totalmente descompuesto.

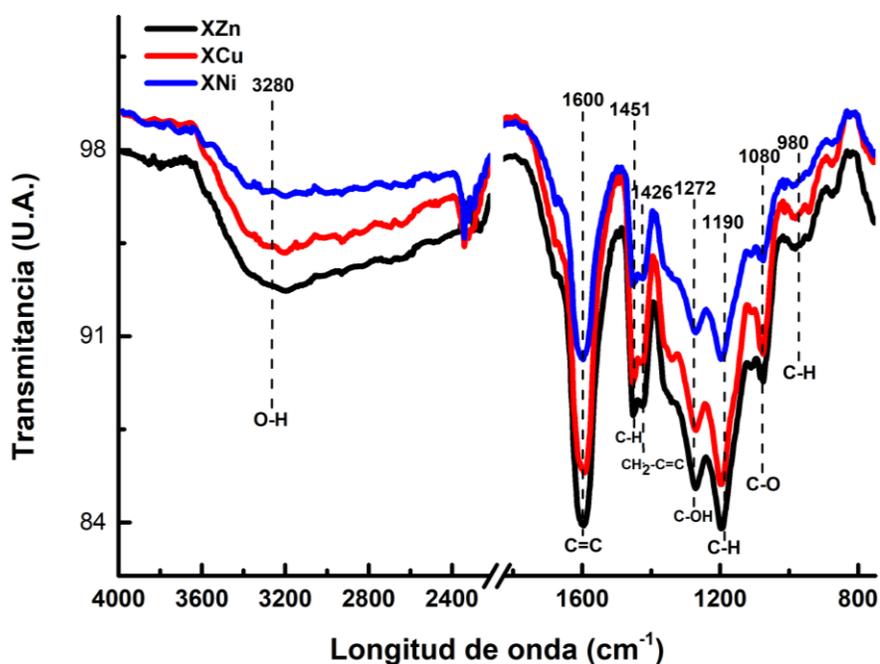


Figura A28 Espectros de FTIR en un rango de 4000-800 cm⁻¹ para los XOC Ni, Cu, Zn

Tabla A23 Cuantificación elemental en porcentaje atómico de los materiales estudiados por XPS

Muestra	O_{1s}	C_{1s}	X_{2p}
XNi	30.96	65.77	2.07
XZn	26.67	71.18	0.82
XCu	30.94	66.13	1.97

X_{2p}= metal (Ni,Cu o Zn)

Tabla A24 Resultados de las deconvoluciones de los espectros de XPS de las muestras, los resultados son presentados en % atómicos

Región	Ni_{2p}	Ni_{2p}	Ni_{2p}	Cu_{2p}	Cu_{2p}	Zn_{2p}
Pico	1	2	3	1	2	1
	Ni ₂ O ₃	Ni	NiOOH	CuO	Cu(CH ₃ COO) ₂	ZnO
Muestra	854.60 (eV)	857.35 (eV)	860.90 (eV)	932.89 (eV)	935.56 (eV)	1020.59 (eV)
XOC	37.64	42.02	20.32	99.9	0.1	100

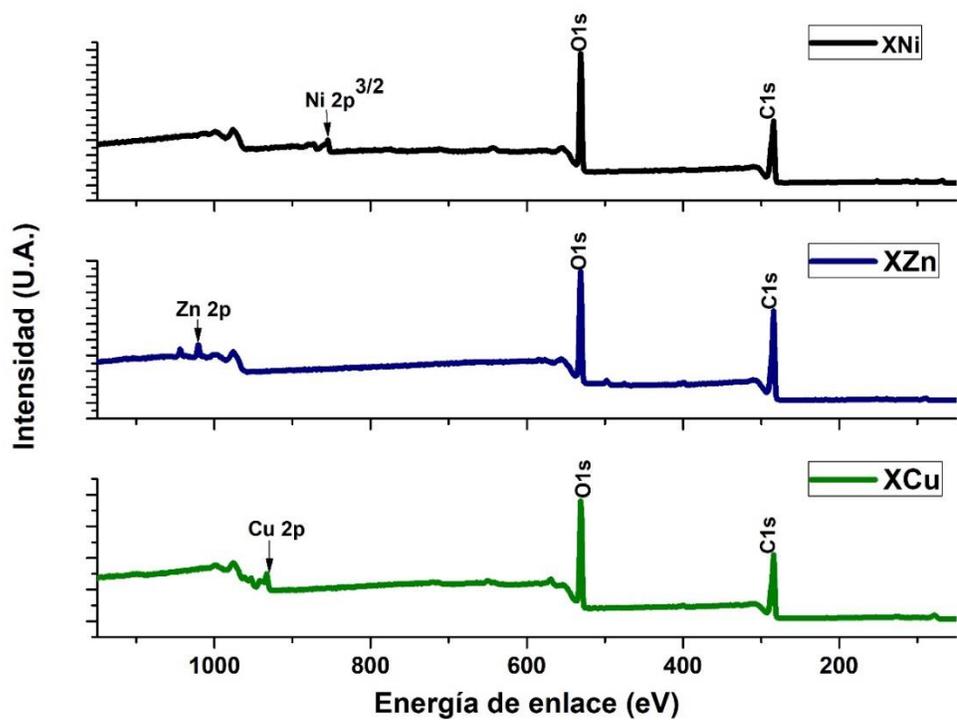


Figura A29 Espectro de XPS de las muestras XOC; Ni, Zn, Cu

2 Isotermas de adsorción de los XOC con distintas relaciones de Fe y el de referencia

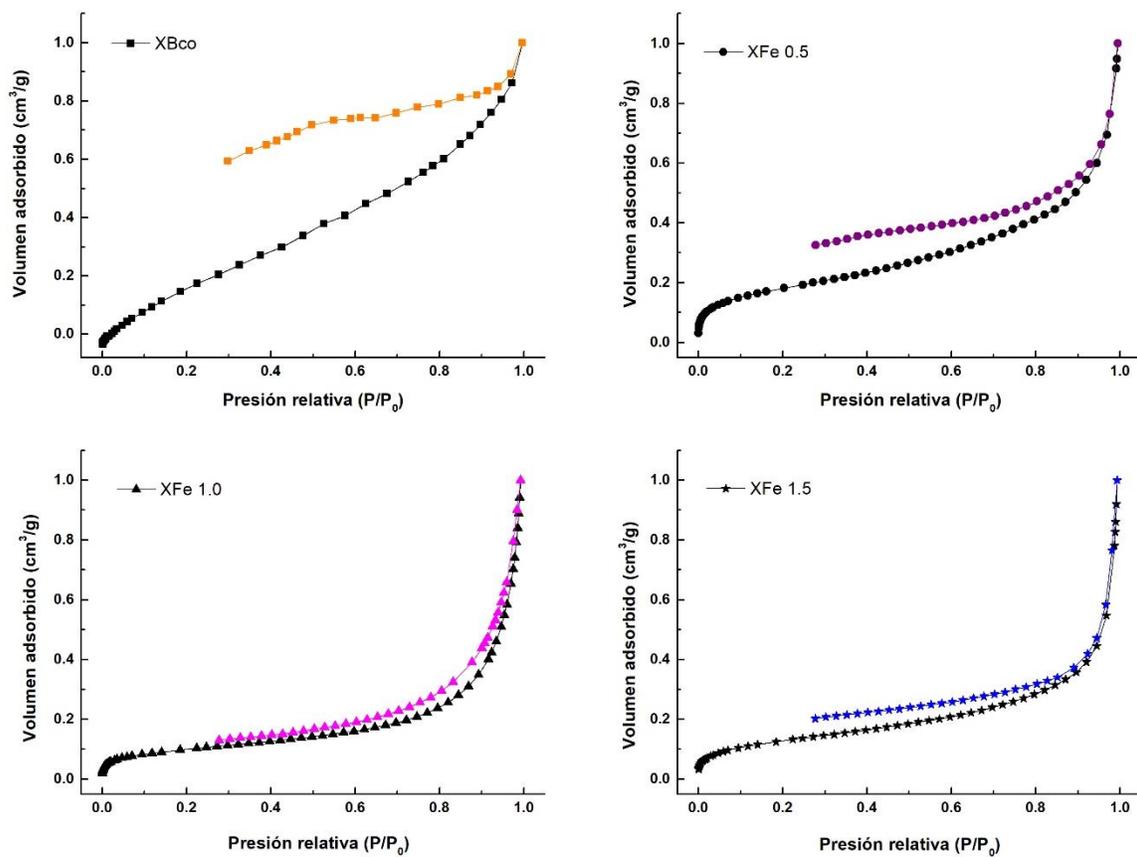


Figura A30 Isotermas de adsorción para los materiales: XBco; XFe 0.5; XFe 1.0 y XFe 1.5

3 Diseño de experimentos

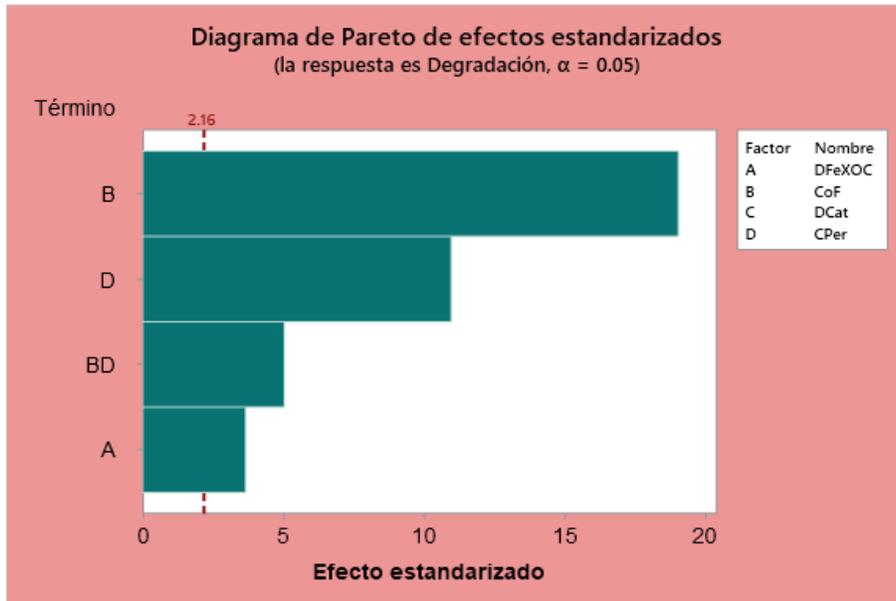


Figura A31 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la degradación como variable de respuesta

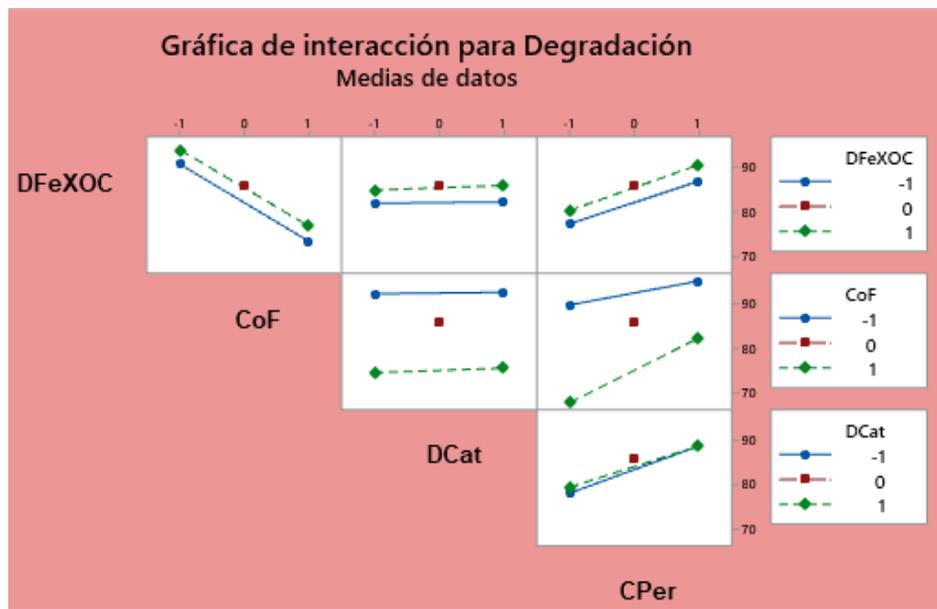


Figura A32 Gráficas de interacción de los factores para la degradación como variable de respuesta

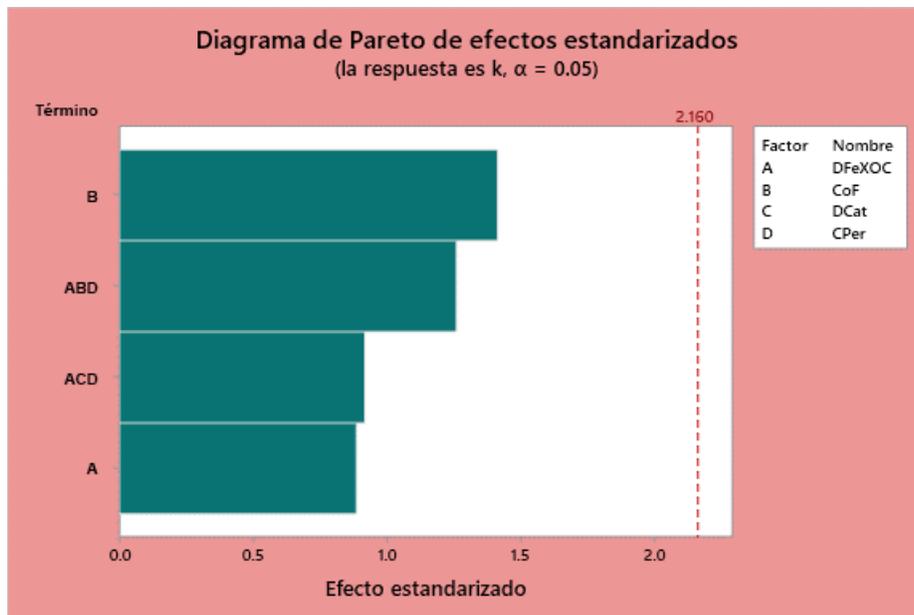


Figura A33 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la constante cinética como variable de respuesta

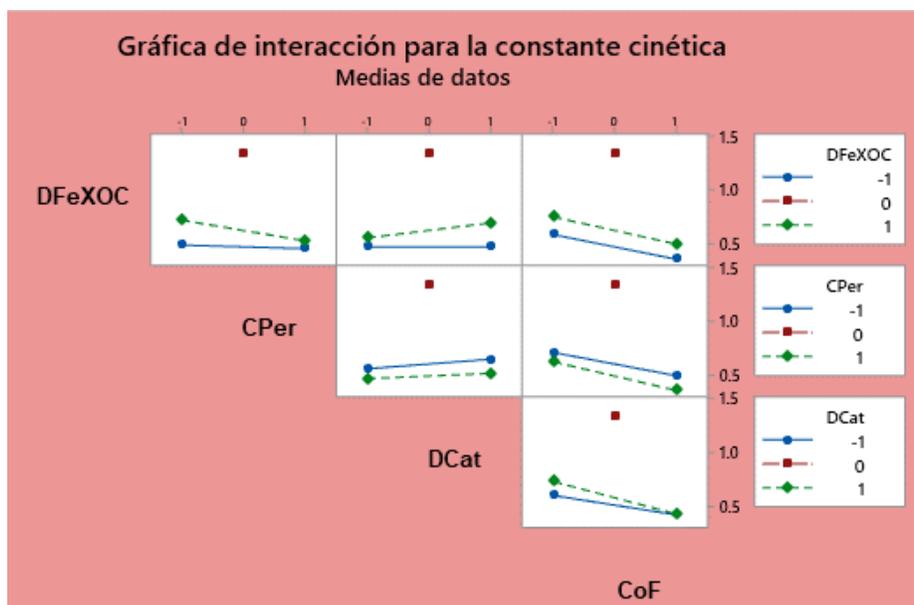


Figura A34 Gráficas de interacción de los factores para la constante cinética como variable de respuesta



Cite this: DOI: 10.1039/d0ew00413h

Photodegradation of antihistamine chlorpheniramine using a novel iron-incorporated carbon material and solar radiation†

A. F. Mar-Ortiz,^{ab} J. J. Salazar-Rábago,^{*a} M. Sánchez-Polo,^b M. Rozalen,^{id} ^{*b}
F. J. Cerino-Córdova^c and M. Loredó-Cancino^a

Water pollution due to emerging contaminants is a topic that should be researched to a greater extent because of the ignorance of adverse effects these pollutants may have on living beings. For this reason, the implementation of tertiary treatments is important for the removal of these contaminants from aqueous effluents including the heterogeneous photo-Fenton like (HPFL) process. In this investigation, an organic carbon xerogel incorporated with Fe³⁺ (XFe) has been used as a photocatalyst for the degradation of the antihistamine chlorpheniramine in an aqueous media with pH 3 at room temperature. The characterization of the material revealed the presence of Fe(III) and oxygenated groups on the surface as well as its ability to be activated with visible radiation, thereby, making it a viable material for the oxidation of contaminants present in the aqueous phase. The kinetic study has revealed that the degradation kinetic constants were $4.20 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ and $1.57 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for HPFL and photolysis processes, respectively, revealing that the oxidation process is favored in the presence of the carbonaceous material. The by-products derived from various post-degradation processes presented low toxicity when verified by cytotoxicity tests. Moreover, the catalyst activation mechanism demonstrated that the process occurs through the formation of the [•]HO radical. In conclusion, the HPFL process was the most feasible for the degradation of chlorpheniramine in aqueous media, as it had greater interaction with the [•]HO radical in the rupture of the contaminant.

Received 29th April 2020,
Accepted 14th July 2020

DOI: 10.1039/d0ew00413h

rsc.li/es-water

Water impact

The presence of antihistamines in the aquatic environment is an issue that must be addressed with particular relevance. Like many other contaminants, these drugs can affect living beings and directly impact their health. The implementation of advanced oxidation processes for their removal is being evaluated, considering its favorable results with different compounds.

Introduction

The problem of water pollution is increasingly alarming; according to estimations by the UN, 1500 km³ of wastewater is generated annually, of which around 70% is released into freshwater sources without any previous treatment.¹ These water bodies can be polluted by the presence of various infectious agents, toxic chemicals or heavy metals; among these pollutants, emerging contaminants (EC) have attracted

the attention of many researchers in the last decade. Particular importance should be paid to pharmaceutical compounds as candidates of this type of pollutants. Although, they are found in low concentrations, their presence is very frequent and complete knowledge of the possible effects they may have on living beings is lacking.²

Currently, the presence of these contaminants has been reported in various investigations; this is the case for various commonly used drugs, such as chlorpheniramine, diclofenac, and paracetamol.^{3–5} Chlorpheniramine (CP) is a first-generation antihistamine that is mainly used to treat allergic symptoms and the common cold. The concentrations of CP detected in surface waters are between 3.34 and 9.53 ng L⁻¹.^{6–8} Various investigations have reported several negative effects in marine biota as a consequence of the presence of different ECs in water.⁷ In the case of CP, tests have only been carried out on *Dugesia japonica* to measure its acute survival.⁹ Most wastewater discharges, especially those

^a Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Universidad s/n Cd. Universitaria, 66455 San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Mexico. E-mail: jacob.salazarrrb@uanl.edu.mx

^b Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Granada, 18071 Granada, Spain. E-mail: marisarozaalen@ugr.es; Tel: +34958242888

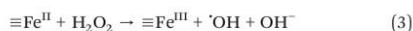
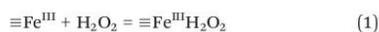
^c Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, 66455, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Mexico

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d0ew00413h



Paper

containing drugs, are due to urban waste,¹⁰ pharmaceutical industries⁴ and agro-industries;¹¹ wastewater from these sources is often directly discharged or arrives at wastewater treatment plants (WWTP), where the problem is only partially solved because the mainly used primary and secondary treatments are not effective enough to remove all the contaminants present. Consequently, the use of tertiary treatments for the complete removal of this type of contaminant has become interesting. Among these treatments, advanced oxidation processes (AOPs) stand out, where the use of oxidizing agents such as hydrogen peroxide, ozone, and chlorine promotes the degradation of various water pollutants through the generation of radical species such as $\cdot\text{HO}$ and $\text{O}_2^{\cdot-}$. One method to produce these oxidant radicals is photocatalytic processes, which have already been used by other authors for the degradation of ECs,¹²⁻¹⁴ the best known catalyst is homogeneous phase TiO_2 , the main disadvantage of which is its activation in the ultraviolet region. In the same way, one of the most studied chemical processes presenting high removal rates of organic compounds in aqueous media is the Fenton-like process, which promotes the production of hydroxyl radicals ($\cdot\text{HO}$) generated from the reaction of hydrogen peroxide (H_2O_2) and iron(III) salts. However, this entails the addition of salts to aqueous media,¹⁵ which is contributing to the upsurge of interest in the immobilization of iron in various matrices¹⁶⁻¹⁸ to favor the simple removal of this metal and the reduction of its leaching; in light of this, the previously mentioned process has been designated as "heterogeneous Fenton-like"¹⁹ and can be seen in eqn (1)–(3). The three lines adjacent to Fe(III) symbolize that it is anchored to the material, where it is assumed that the Fe(III) shown in reaction 1 is regenerated by reaction 3; therefore, reaction 2 is the rate-limiting step.²⁰



For this reason, the preparation of supports for catalysts is a viable alternative. Some of the carbonaceous materials that have gained importance in recent years are organic carbon xerogels, which present simple synthesis and whose textural and optical properties can be easily modified; thus, they are very interesting materials for incorporating diverse types of metal salts.²¹ In addition to this, the implementation of a radiant energy source in the heterogeneous Fenton-like process is called the heterogeneous photo-Fenton like (HPFL) process, where the generation of $\cdot\text{HO}$ radicals is even faster than in the previous process.

The specific objective of this investigation was to study the photodegradation of the drug chlorpheniramine through the use of Fe(III) -incorporated organic carbon xerogels, which were synthesized by a previously reported sol-gel method.²²

Environmental Science: Water Research & Technology

The resulting materials were subjected to physicochemical and textural characterization; in addition, the degradation kinetics of CP was evaluated under different operating conditions, the possible mechanisms of activation of the material and drug degradation were determined, and finally, the cytotoxicity of the degradation by-products was evaluated.

Reagents

All chemical reagents used in the study were high-purity analytical grade and were supplied by Sigma-Aldrich, including formaldehyde (CH_2O), citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), sodium carbonate (Na_2CO_3), resorcinol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$), iron nitrate nonahydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), and chlorpheniramine ($\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}$). All solutions were prepared with ultrapure water obtained using a Milli-Q kit (18.3 $\text{M}\Omega$ cm). Fig. 1 shows the CP speciation diagram, which shows a basic molecule containing two basic groups: a pyridine nitrogen with $\text{p}K_{\text{a}1} = 4.0$ and a tertiary amine group with $\text{p}K_{\text{a}2} = 9.2$.¹ Table 1 shows some properties of chlorpheniramine.

Synthesis of xerogels

The synthesis of organic carbon xerogels (OCX) has been analyzed by various researchers;^{23,24} in our case, we followed the methodology proposed by Orellana *et al.*,²² with the variation of introducing citric acid as a ligand. The procedure for the reference material is briefly described below; without the presence of the metal (XBco), the ratios used were 0.15 R/F, 0.13 R/W and 100 R/C. Na_2CO_3 was the catalyst for XBco, while $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ was used for the Fe-incorporated materials. According to the concentration of the Fe solution used in the synthesis, XFe-0.5, XFe-1.0 and XFe-1.5 designate concentrations of 0.5, 1.0 and 1.5 M, respectively.

Characterization of the materials

The morphological and textural characteristics of the resulting materials were obtained through scanning electron

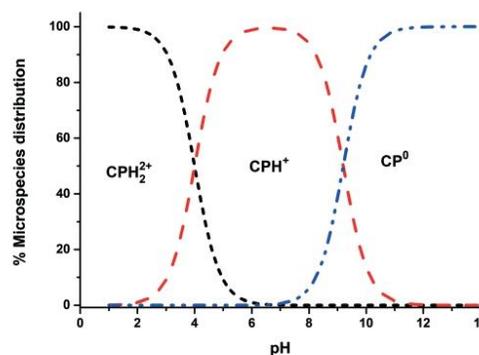
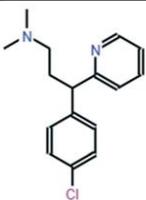


Fig. 1 Chlorpheniramine speciation diagram (1 mM).



Table 1 Molecular structure and properties of CP

Name and formula	Structure	MW (g mol ⁻¹)	Solubility (mg mL ⁻¹)	pK _a
Chlorpheniramine C ₁₆ H ₁₉ ClN ₂		274.79	50	pK _{a1} = 4.0 pK _{a2} = 9.2

microscopy (SEM) (Philips, model XL30) and nitrogen physisorption (Micromeritics, model ASAP 2420). Furthermore, the surface physicochemical properties such as functional groups were evidenced by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) (JASCO, FT-IR-6300) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) (Kratos, spectrometer Axis Ultra-DLD equipped with an Al K α source). In addition, the band-gap energy and the optoelectronic properties of the materials were determined by UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (CARY 4000 UV-vis spectrophotometer, equipped with an integrating sphere) and photoluminescence (PL) spectroscopy using a CARY VARIAN fluorescence spectrophotometer equipped with a Xe lamp as an excitation source to obtain PL spectra at a wavelength of 380 nm at room temperature (293 K).

Photodegradation experimental system

The drug photodegradation experiments were performed at pH 3 using an initial drug concentration of 15 mg L⁻¹, considering that many authors have used that concentration,^{24,25} prepared from a 1000 mg L⁻¹ standard solution. In the kinetics analysis, we measured the variation of the concentration as a function of time. The influence of some operational parameters, such as the type of irradiation (solar and UV), the dose of the catalyst (0.5.1 and 2 mg mL⁻¹) and the H₂O₂ concentration (50 100 and 150 μ M), was also investigated. Moreover, two photoreactors were used; one had a mercury lamp (Heraeus Noble-Light TQ718-700W) attached in the center, which emits at 254 nm with a power of 15 W (795.8 W m⁻²) and an energy consumption of 2865 kW h⁻¹; in the annular space of the photoreactor, there are 6 quartz tubes with 1 cm diameter and 35 mL capacity, which are constantly magnetically stirred individually and immersed in distilled water to maintain a constant temperature (25 °C) using a thermostat (Frigitem). Meanwhile, the other photoreactor contained a xenon lamp in order to simulate solar radiation (SOLARBOX 1500, NEURTEK Instruments), which supplied radiant energy of 450 W m⁻² and an energy consumption of 1620 kW h⁻¹ and holds up to 3 quartz tubes of 35 mL arranged semi-horizontally with constant agitation and ventilation.

Analytical methods

Chromatographic system

The concentrations of chlorpheniramine (CP) in solution were determined by reversed phase high-performance liquid chromatography (HPLC) using a liquid chromatograph (Thermo-Fisher) equipped with a UV-vis detector. The chromatographic column that was used was a Phenomenex Kinetex C-18 (2.6 μ m particle size; 4.6 \times 150 mm). The mobile phase was 70% formic acid (0.1% v/v) and 30% acetonitrile (0.1% v/v) in isocratic mode and an elution flow rate of 0.35 mL min⁻¹. The injection volume was 100 μ L in all samples. The detector wavelength was set at 264 nm for accurate identification of the antihistamine.

Determination of degradation by-products

The by-products of CP degradation were identified with a high efficiency liquid chromatograph (UPLC) (Waters, Acquity H Class model, USA) equipped with a C-18 analytical column (2.1 \times 75 mm, 2.7 μ m) (Waters) and coupled to a high-resolution mass spectrometer (Waters, model Xevo TQ-S, USA) equipped with a positive electrospray ionization system (UPLC/Q-TOF MS ESI); spectra were acquired in a mass range (m/z) between 50 and 1200 u ma.

Cytotoxicity evaluation

The cytotoxicity evaluation of the degradation by-products was carried out through a cell viability assay (MTS) using two cell lines: human embryonic kidney (HEK-293) (85 120 602 (lot CB no. 2737)) and human liver (WRL-68) (89 121 403 (lot CB no. 2562)) cell lines from the CIC cell bank of the University of Granada. Prior to measurement, the degradation kinetics were studied in the presence of a biological buffer solution (PBS); then, 10 000 cells per well were seeded in a 96-well flat-bottom plate (Thermo-Fisher Scientific-Nunc 96 flat) and incubated for 24 h, after which the medium was changed and the CP by-products were added. After another 24 h of incubation, 20 μ L of MTS were added, and its absorbance was measured at 490 nm.



Results and discussion

OCX characterization

Morphological and textural characterization. Fig. 2(a) shows a scanning micrograph of the XBco material at 9070 \times . It can be observed that the sample has a compact surface as a result of the union of polymeric conglomerates. Morphological analysis revealed that the iron-incorporated materials (Fig. 2(b)) show a different structure from the reference material, with the presence of polymeric aggregates with particle sizes between 100 nm and 1 μ m; this may be due to coalescence of the carbon microspheres during the sol-gel process.^{26,27}

Elemental analysis *via* SEM revealed the presence of carbon and iron on the surface of the XFe-1.0 sample. Fig. 3 presents the micrograph of the elemental mapping, where Fe is highlighted in green. A polydisperse distribution of the metallic cation can be seen on the surface of the carbon nanoparticles.

The textural properties of the samples are presented in Table 2. The analysis revealed that the surface area as well as the volume and average pore diameter increased with the incorporation of the metallic ion in the gelation process. As can be observed, the XFe-1.0 ratio presented a greater surface area and pore volume, which can be attributed to the good distribution of the metal on the polymeric matrix; this ratio also indicates the development of microporosity,²⁷ in contrast to XBco, which presented the smallest surface area because of its densification. Meanwhile, the obtained isotherms are type IV according to IUPAC, which is a

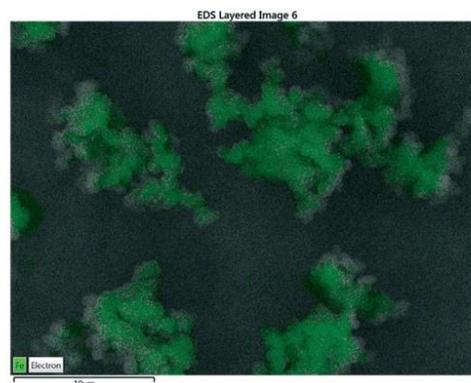


Fig. 3 EDS analysis of a sample of XFe-1.0.

characteristic of mesoporous materials. The XBco material showed a hysteresis loop of type H2, which can be assigned to pore blockage or percolation in a narrow range of pore necks; meanwhile, all the iron-incorporated materials presented a hysteresis loop of type H1, which is normally associated with porous materials consisting of agglomerates or compacts of uniform spheres.^{19,28}

Surface physicochemical characterization. The functional groups on the surface of the OCX's were identified through Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Fig. 4 shows the FTIR spectra of the XBco and XFe-1.0 samples; it can be observed that both show similar bands, and an O-H bond type stands out at 3300 cm^{-1} , which is characteristic of phenolic groups. There is also a stretching vibration around 2900 cm^{-1} , belonging to the C-H bond of aliphatic groups, which is represented at 1400 cm^{-1} as a deformation vibration; at 1710 and 1214 cm^{-1} , belonging to C=O and C-O bonds respectively, showing more intense bands in the XFe-1.0 because of the ligand insertion; at 1607 cm^{-1} , belonging to aldehyde or aromatic C=C bonds; and at 964 cm^{-1} , due to aromatic ring C-H bonds. It can be seen that the signal intensifies in the iron-incorporated material due to the presence of the metal complex.^{21,29-31}

Using X-ray photoelectron spectroscopy, it was possible to obtain information about the molecular environment, oxidation state, and bonding atoms of the samples. Table 3 shows the elementary percentages of the representative samples, and Table 4 illustrates the atomic percentages of

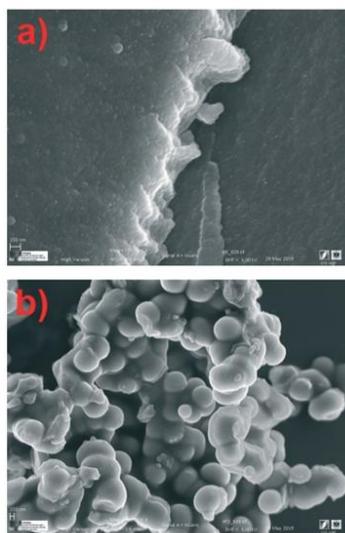


Fig. 2 Micrographs of samples of XBco (a) and XFe-1.0 (b) at 9070 \times and 3380 \times , respectively.

Table 2 Textural properties of the materials

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{p} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D_{p} (nm)
XBco	1.08	0.0008	3.12
XFe-0.5	3.27	0.0046	5.63
XFe-1.0	11.47	0.0249	8.67
XFe-1.5	5.71	0.0083	5.84



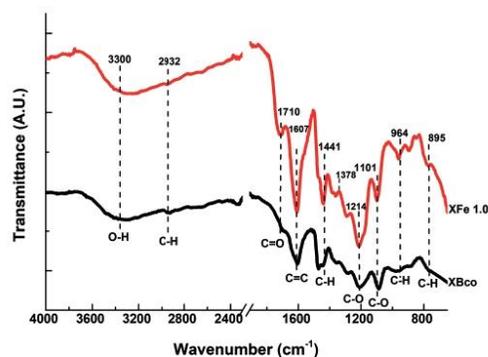


Fig. 4 FTIR spectra of samples of XBco and XFe 1.0.

Table 3 Elemental quantification of materials by XPS. The information is presented in atomic percentages

Sample	Fe2p	O1s	C1s
XBco	ND	23.59	76.41
XFe-0.5	0.42	33.36	66.22
XFe-1.0	0.89	30.93	68.18
XFe-1.5	0.42	36.32	63.26

the deconvolutions. Additionally, Fig. 5(a and b) presents the deconvolutions of C1s with the main peak at 285 eV, which can be deconvoluted into 3 peaks: the largest, at 284.6 eV, can be assigned to C–C bonds that are in the polymeric matrix of the carbonaceous material, while the peaks at 286.5 and 286 eV can be mainly attributed to C–O and C=O bonds belonging to the aromatic rings of resorcinol and to the single bonds of formaldehyde from the synthesis process, respectively.²⁹ Likewise, for O1s (Fig. 5(c and d)), three peaks can be deconvoluted: the first is at 531.2 and 531.4 eV for XBco and XFe-1.0, respectively, which correspond to the C=O bond, the second peak at 532 and 532.3 eV corresponds to the C–O bond, and the last peak appears at 534 eV, from which the correct bond of the polymeric structure can be verified by the C–O–C bond. Finally, for the deconvolution of the Fe2p region (Fig. 5(e)), a FeOOH bond was found at 711.5 eV, which confirms the chelation of the metal to the carbonaceous material through carboxylic groups belonging to the polymeric matrix. Meanwhile, the presence at 709 and

713 eV of Fe³⁺ oxides confirms the oxidation state of the element.²⁵

Electrochemical characterization of the materials. Using diffuse reflectance UV-vis spectroscopy, the study of the electronic properties of the materials was carried out. Furthermore, as is already known, the photocatalytic activity of semiconductor materials is related to the band-gap energy (E_g);³³ calculation of E_g is possible from the diffuse reflectance spectra.

The Kubelka–Munk theory³⁴ allows us to analyze the diffuse reflectance from the diffuse component that provides information for the determination of E_g . This theory assumes that the incident radiation on a dispersing medium undergoes an absorption and dispersion process simultaneously. Assuming that the dispersion of the material is constant for the wavelength range in which it is being measured, it would only depend on the absorption coefficient, and the reflectance would be converted into the equivalent absorption coefficient, α , as shown in eqn (4):

$$F(R) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \alpha \quad (4)$$

where $F(R)$ is the Kubelka–Munk function corresponding to the absorbance and R_∞ is the reflectance of a sample with infinite width with respect to a standard (barium sulfate) for each measured wavelength.

For different transition mechanisms, it has been shown that the energy of the incident photons and the energy of the band-gap (E_g) of the material in the absorption process can be determined by eqn (5):

$$(F(R) \times hv)^{\frac{1}{n}} = C(hv - E_g) \quad (5)$$

where h is the Planck constant (4.136×10^{-15} eV s⁻¹), C is a fitting constant of the model, hv is the energy of the photon (eV), E_g is the band-gap energy (eV), and n is the constant that determines the type of optical transition, considering $n = 1/2$ for direct allowed transitions, as mentioned by other authors.²¹ Furthermore, to minimize the adjustment error, a double linear fitting was performed, and the E_g value was obtained as the intersection point of both lines. Table 5 summarizes the E_g values and the respective activation energies of the materials (Fig. S1†) in the electromagnetic spectrum. It can be noted that when the metal was inserted into the polymeric matrix, E_g notably decreased; this is attributed to the fact that metal endows the material with

Table 4 Results of C1s, O1s and Fe2p deconvolutions using the XPS spectra of the samples (results are presented in atomic percentages)

Region	C1s			O1s			Fe2p		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Bond	C–C	C–O	C=O	C=O	C–O	COOH	Fe ₂ O ₃	FeOOH	Fe ₂ O ₃
Energy, eV	284 ± 0.6	286 ± 0.5	288 ± 0.5	531 ± 0.5	532 ± 0.3	534 ± 0.3	709	711	713
XBco	38.63	44.10	17.25	4.33	65.40	0.43	—	—	—
XFe-1.0	39.61	38.59	21.92	17.19	82.37	30.26	5.05	34.76	60.17



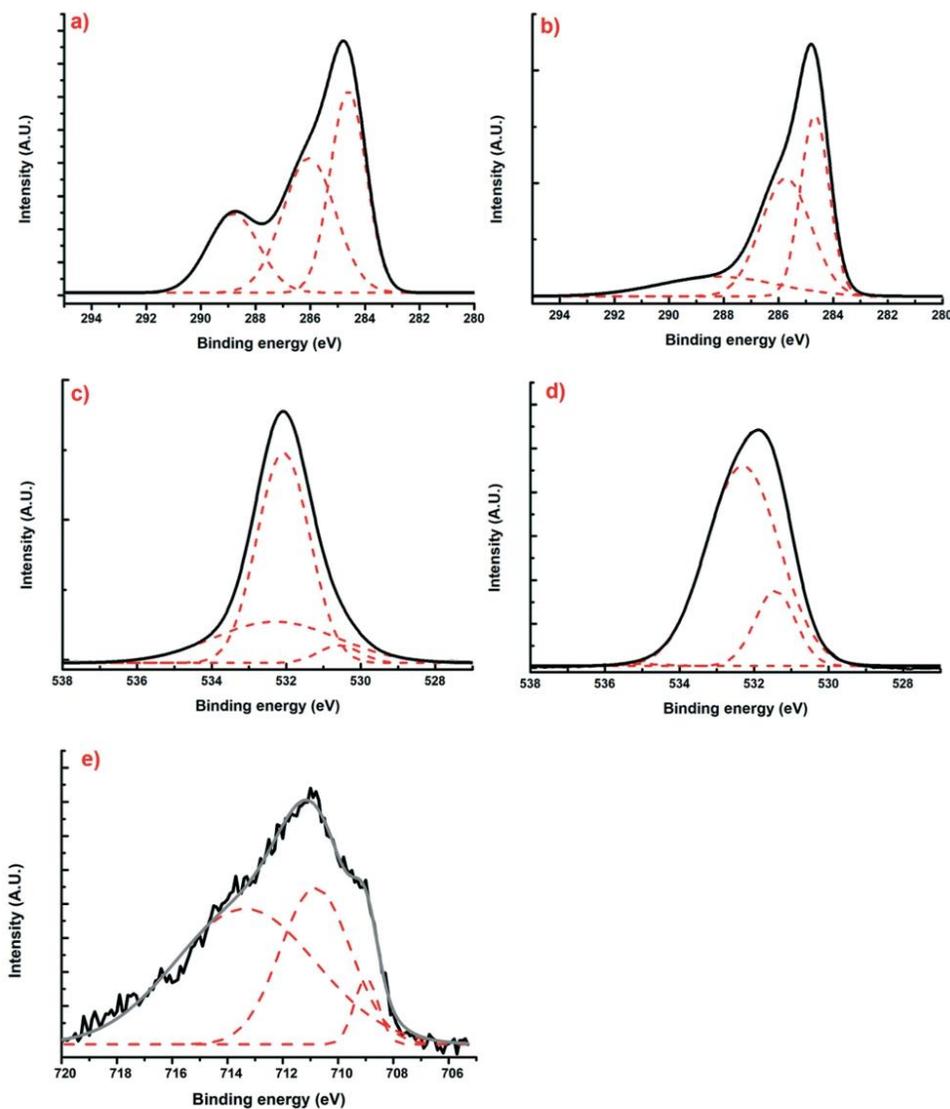


Fig. 5 Deconvoluted XPS spectra of regions C1s (a and b), O1s (c and d) and Fe2p (e) for samples of XBco and XFe-1.0, respectively.

Table 5 Band-gap values and activation energies according to the wavelengths determined for XBco and XFe at different molar ratios

Sample	Band-gap (eV)	Wavelength (nm)
XBco	5.5	225
XFe-0.5	1.8	688
XFe-1.0	2.2	564
XFe-1.5	2.1	590

better characteristics as a semiconductor material. In addition, it can be observed that the concentration of the metal in solution that was added during the synthesis process certainly influenced the activation energy of the material, which is more significantly recognizable in the activation spectrum of the material. The material that presented the highest E_g was the reference material; therefore, in order to activate the material, a higher intensity energy input is needed.

Photoluminescence emission spectra help us to understand surface state changes, the efficiency of the charge-carrier capture, and electron-hole pair transfer and recombination.³⁵ The spectra of the samples were analyzed at a wavelength of 380 nm; different characteristic wavelength peaks appeared, demonstrating the presence of “trap sites” on the surface of the catalysts, as can be observed in Fig. 6.

These spectra corroborate that the iron-incorporated material presented a lower intensity in the recombination of the electron-hole pairs; therefore, the photo-oxidation process lasted longer. For the different metal ratios, no notable changes were observed in the presented intensities of the photoluminescence emission spectra.

Photochemical stability of the drug

Photolysis tests were performed on the CP drug to determine its stability in the presence of ultraviolet and solar irradiation at pH 3, C_{CP0} of 15 mg L⁻¹ and room temperature. In Fig. 7, the degradation kinetics of the two types of irradiation can be compared, and it can be observed that the CP molecule has high stability to solar radiation. On the other hand, when using UV radiation, a considerable decrease in the initial concentration of the pollutant can be noted after 15 minutes. However, this technology entails a considerable cost; therefore, its large scale application is impractical.³⁶

Indirect degradation of chlorpheniramine (CP)

The indirect degradation carried out for the various experiments is based on obtaining a better degradation response by implementing the use of a photocatalyst and radical-generating species, which together achieve better efficiency in this type of process. All the experiments were carried out indirectly with solar irradiation to check the efficacy of advanced oxidation processes in the degradation of the pollutant.

Degradation by the Fenton-like process. The degradation rate estimated with the first-order model²¹ and the degradation percentage calculated with eqn (6) were

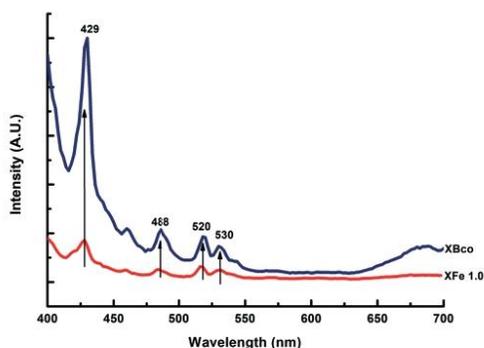


Fig. 6 PL emission spectra of XBco and XFe-1.0.

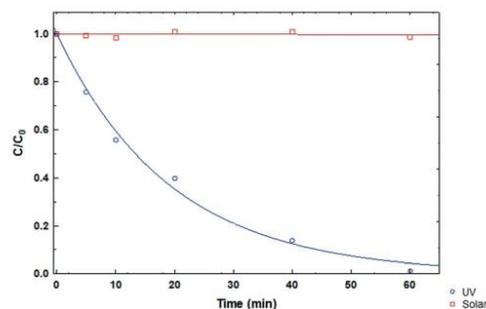


Fig. 7 CP degradation kinetics under different types of irradiation at pH 3.

considered as response variables in order to quantify the removal rate:

$$\% \text{Degradation} = \left(1 - \frac{C}{C_{CP0}}\right) \times 100\% \quad (6)$$

where C is the concentration measured with respect to time and C_{CP0} is the initial concentration (~ 15 mg L⁻¹). Degradation percentages obtained are 15%, 14% and 16% in decreasing order of molar quantity of the iron-incorporated metal. It was observed that a smaller quantity of the metal favors the generation of $\cdot\text{HO}$ radicals for this process because it has a wider activation range in the electromagnetic spectrum in addition to a better distribution of the metal in the material. Table 6 shows the first order kinetic rate constants and degradation percentages.

Photodegradation by photocatalysis and heterogeneous photo-Fenton like processes. Various solar photodegradation tests were carried out with the materials. In this particular case, XFe 1.0 was the central material used for experimentation with the variables of catalyst dose, metal concentration, drug concentration, and addition of hydrogen peroxide. Moreover, hydrogen peroxide was added for the heterogeneous photo-Fenton like (HPFL) process. In Fig. 8, there was a noticeable decline in the initial concentration after 5 minutes in the HPFL process in comparison to the other processes; this can be corroborated in Table 7, which shows the degradation percentages of the drug and their respective kinetics fitted to a first order model. Likewise, XBco did not present any significant photocatalytic effects, as it needed a higher energy intensity to be activated.

Table 6 Fenton-like process operating conditions for the different metal ratios at pH 3 and 100 μL H₂O₂ for 60 minutes

Sample	$k \times 10^{-2}$ (min ⁻¹)	Degradation (%)
XFe 0.5	5.2	16
XFe 1.0	6.1	14
XFe 1.5	4.8	15



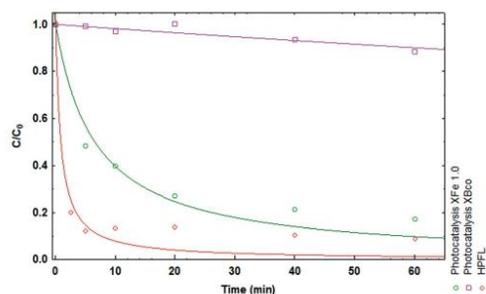


Fig. 8 Degradation kinetics of CP after 60 minutes using XBco and XFe 1.0 at pH 3.

Effects of the concentration of Fe impregnated in the OXC

The drug degradation was different according to the molar ratio of the chosen xerogel (0.5, 1.0 and 1.5). Considering that the xerogel with the least amount of metal degrades the best, Table 7 shows the degradation percentages in decreasing order as the concentration of the metal increases (93.4%, 82.9%, 71.0%). According to other authors, this can be attributed to obstruction of the pores of the material, which prevents the existing iron from interacting with the medium.³²

Effects of the initial concentration of CP on its degradation with XFe

Different doses of the contaminant were tested to identify if the concentration of CP is a parameter that must be taken into account. The concentrations evaluated in the HPFL process were 7.5 mg L⁻¹, 15 mg L⁻¹ and 30 mg L⁻¹. The results revealed that while the concentration of the drug is higher, it is necessary to form more [•]HO radicals that can directly interact with the species and dissociate it. These results were corroborated by the kinetic data summarized in Table 7.

Effects of the catalyst mass on CP degradation

The mass of catalyst used partially influences the degradation percentage. The experiments carried out with the xerogels

XFe 0.5 and XFe 1.5 show degradation kinetics of 3.41×10^{-1} and $3.42 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectively, when using 0.5 mg mL⁻¹ of catalyst; when using 2.0 mg mL⁻¹ of the catalyst, the kinetic constants are 3.02×10^{-1} and $4.1 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$. In general, the degradation percentages varied around 4%; thus, it can be stated that the concentration of the catalyst in the studied range is not significantly important in terms of the degradation rate, but it does affect the speed of the process. Due to possible supersaturation of radicals and catalyst, the contaminant cannot be adequately eliminated.

Determination of the [•]HO radicals and e⁻_{aq} in the solar photo-Fenton system

The elucidation of the action mechanism of OXC incorporated with Fe(III) was carried out using *tert*-butanol and NaNO₃ as inhibitors of the hydroxyl radical ([•]HO) and the aqueous electron (e⁻_{aq}), respectively. The results shown in Fig. 9 display that by inhibiting the [•]HO radical, the degradation process is significantly slowed, while by blocking the e⁻_{aq} pathway, the degradation process is not affected. Therefore, it can be assumed that the greatest contribution to the photodegradation of the drug is given by the hydroxyl radical.

Effects of synergy

Synergy is an important factor to take into account when analyzing various processes with a common purpose, such as the degradation of an antihistamine in this case; thus, the degradation percentages as well as their kinetic constants were calculated separately for the various experiments under similar conditions.

The contribution to the photocatalytic process was studied based on the response variable of the percentage degradation (eqn (7)). In the photocatalytic experiment, everything occurs together; for this reason, the other experiments are already in an implicit sum of the degradation percentage.

$$S_{\text{Ptc}} = \text{Photocatalysis} - \text{Photolysis} - \text{Adsorption} \quad (7)$$

where S_{Ptc} is the photocatalytic synergy percentage of the various evaluated processes, adsorption, photolysis and

Table 7 Experimental conditions of CP degradation and evaluation of the different variables in the photocatalytic process and HPFL

Sample	C_{CP0} (mg L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (μL)	$k \times 10^{-1}$ (min ⁻¹)	Degradation (%)
XBco ^b	15	0	0.03	11.4
XFe 1.0 ^b	15	0	0.92	82.9
XFe 1.0 ^b	15	100	4.20	91.1
XFe 0.5 ^b	15	0	1.29	93.4
XFe 1.5 ^b	15	0	0.82	71.0
XFe 0.5 ^a	30	50	3.01	66.0
XFe 0.5 ^a	30	150	4.54	81.7
XFe 0.5 ^a	7.5	50	3.41	87.2
XFe 1.5 ^a	7.5	50	3.42	92.0
XFe 1.5 ^c	30	150	4.1	86.3
XFe 0.5 ^c	30	150	3.02	78.4

Weight/volume ratio: a = 0.5 mg mL⁻¹; b = 1 mg mL⁻¹; c = 2 mg mL⁻¹.



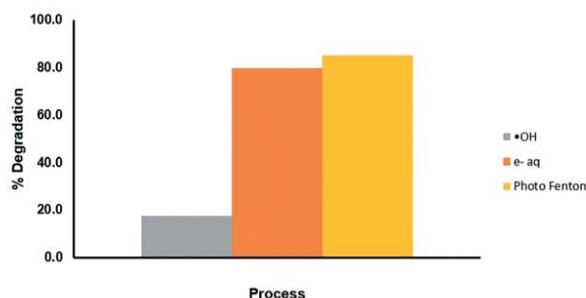


Fig. 9 Evaluation of the mechanisms of degradation of CP through the photo-Fenton process.

photocatalysis, while the synergy for the HPFL process was estimated using eqn (8):

$$S_{\text{HPFL}} = \text{PhotoFenton} - \text{Fenton} - S_{\text{Ptc}} \quad (8)$$

Taking S_{HPFL} in the same way, the total synergy percentage of the various evaluated processes, namely HPFL, Fenton and photocatalysis (S_{Ptc}), was estimated with eqn (7).

The degradation percentages of the different processes are shown in Fig. 10. By applying the above equation, a 20% synergy of the HPFL process was obtained, which indicates that this process certainly contributes to the degradation of the drug.

Degradation mechanism

TOC analysis was performed for the HPFL process, for the photocatalytic process and for the pure material in irradiated aqueous medium. From the data obtained, it could be concluded that after 60 minutes, only 20% mineralization of the contaminant occurred because the material alone contributed to the TOC.

UPLC-MS analysis showed that in the various degradation processes that were studied, the by-products obtained had very similar molecular weights to the main product. Table 8 shows the addition of chlorine to compounds 2–6, which is

proposed to be due to the Cl^- in the buffer used to stabilize the pH of the solutions. This anion acts as an $\cdot\text{HO}$ radical and e^-_{aq} scavenger, as indicated by Equations.^{9–11} Additionally, a reduction in the number of carbons is observed mainly in compounds 4–6 and can also be attributed to the interaction of the chlorine anion or dichloro radical though their addition to the double bond or by electro-transfer reactions in the photocatalytic process and HPFL; this may be due to the generation of $\cdot\text{HO}$, which interacts with the benzene rings and causes them to break down.³⁷



Cytotoxicity of the degradation by-products

According to the tests carried out on the kidney cell line HEK-293 (Fig. 11a) and liver cell line WRL-68 (Fig. 11b), it was found that the by-products obtained from the various degradation systems had a cell viability greater than 75%; therefore, it can be considered that both cell lines have low toxicity levels. These cell lines were chosen by taking into

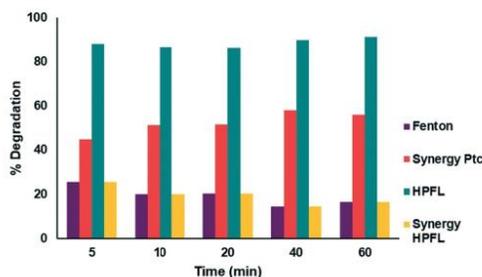


Fig. 10 Synergy of the photo-Fenton like process with respect to the other processes.

Table 8 By-products generated from the various degradation processes

Process	Molecular formula	MW (g mol ⁻¹)	PPM	T_r (min)
1 Photolysis	C ₁₆ H ₁₈ O ₄	274	1.8	3.44
2 Photolysis	C ₁₅ H ₂₄ Cl ₂	275	6.5	3.20
Photocatalysis				
HPFL				
3 HPFL	C ₁₅ H ₂₄ OC ₂	291	10.5	3.02
Photocatalysis				
4 Photocatalysis	C ₁₁ H ₁₉ N ₄ O ₂ Cl ₂	310	9.8	3.20
HPFL				
5 Photocatalysis	C ₁₀ H ₂₄ N ₂ O ₂ Cl ₂	275	6.9	3.20
HPFL				
6 HPFL	C ₇ H ₁₃ N ₃ Cl ₂	174.5	14.3	1.69



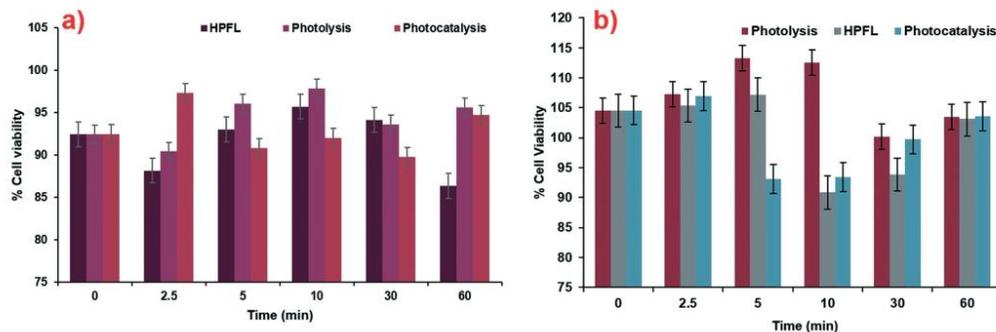


Fig. 11 Cytotoxicity of degradation by-products for various systems in a) HEK-293 cells and b) WRL-68 cells.

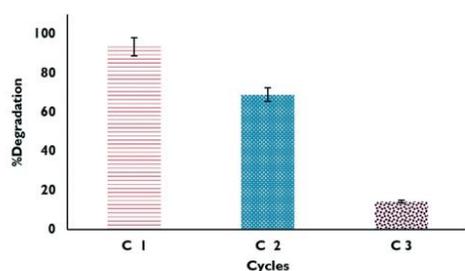


Fig. 12 Degradation percentages in the reuse cycles of XFe 1.0 in the HPFL process.

account the main negative effects that drugs have on these two organs.

Reuse cycles

The studied materials underwent a reuse process, where material that had been previously used was dried and reused for the degradation of the drug. The results obtained from the process are shown in Fig. 12; it can be verified that it is only possible to carry out a couple of reuse cycles of the material because after that, the effectiveness of the catalyst begins to decrease considerably. This may be due in part to Fe leaching or mass loss of the material during the experiments.

Conclusions

The results obtained from the various characterization techniques revealed the presence of Fe(III) attached to the polymeric matrix. Additionally, the introduction of this metal cation caused a significant decrease in the band-gap energy, enabling its activation in the visible region of the electromagnetic spectrum. The kinetic analysis indicated that the XFe 1.0 material had the highest degradation rate.

The heterogeneous photo-Fenton like process presented a 1.14 times higher degradation percentage than the photocatalytic process. This was attributed to the high rate of $\cdot\text{HO}$ radical formation, which was identified to be responsible for the degradation of the chlorpheniramine.

The by-products obtained from the various degradation systems correspond to compounds with molecular weights similar to the initial compound but with less complex structures; this confirms that chlorpheniramine is a molecule that can be degraded. Furthermore, cytotoxicity tests of the two cell lines corroborated the non-toxic nature of these by-products.

The experimental information collected reveals that the organic carbon xerogels with Fe(III) incorporated and used in heterogeneous photo-Fenton like processes are viable materials for application in oxidation treatments and disinfection of aqueous effluents by promoting the formation of high-power oxidant species.

List of abbreviations

HPFL	Heterogeneous photo-Fenton like
EC	Emerging contaminants
CP	Chlorpheniramine
WWTP	Wastewater treatment plants
AOP's	Advanced oxidation processes
MW	Molecular weight (g mol^{-1})
$\cdot\text{HO}$	Hydroxyl radical
$\text{O}_2^{\cdot-}$	Superoxide radical
e_{aq}^-	Aqueous electron
H_2O_2	Hydrogen peroxide
OCX	Organic carbon xerogel
XBco	Organic carbon xerogel of reference
XFe	Organic carbon xerogel with iron
E_g	Band-gap (eV)
k	Rate constant (min^{-1})
C	Measured concentration of chlorpheniramine
C_{CP0}	Initial concentration of chlorpheniramine (mg L^{-1})
S_{PFC}	Synergy photocatalytic process

S_{HPFL} Synergy photo Fenton-like process

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The sort given to the University of Granada through the Project of the Ministry of Science and Innovation (CTQ2016-80978-C2-1-R) and the CONACYT scholarship (beca mixta no. 885894) are greatly appreciated.

References

- 1 Agua para todos, agua para la vida: informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo - UNESCO Biblioteca Digital [Internet], [cited 2020 Feb 26]. Available from: https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000129556_spa.
- 2 C. Telegang Chekem, V. Goetz, Y. Richardson, G. Plantard and J. Blin, Modelling of adsorption/photodegradation phenomena on AC-TiO₂ composite catalysts for water treatment detoxification, *Catal. Today*, 2018, **328**, 183–188.
- 3 I. Quesada, U. Jáuregui, A. Wilhelm and H. Delmas, Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos. Estrategias para enfrentar la problemática, *Rev. CENIC, Cienc. Biol.*, 2009, **40**(3), 173–180.
- 4 M. Williams, R. S. Kookana, A. Mehta, S. K. Yadav, B. L. Tailor and B. Maheshwari, Emerging contaminants in a river receiving untreated wastewater from an Indian urban centre, *Sci. Total Environ.*, 2019, **647**, 1256–1265.
- 5 BIO Intelligence Service and Executive Agency for Health and Consumers, *Study on the environmental risks of medicinal products*, 2013.
- 6 L. A. Kristofco and B. W. Brooks, Global scanning of antihistamines in the environment: Analysis of occurrence and hazards in aquatic systems, *Sci. Total Environ.*, 2017, **592**, 477–487.
- 7 S. N. F. Ali, E. I. El-Shafey, S. Al-Busafi, H. A. J. Al-Lawati, L. A. Kristofco and B. W. Brooks, *et al.*, An exposure assessment for selected pharmaceuticals within a watershed in Southern Ontario, *Chemosphere*, 2006, **64**(5), 717–729.
- 8 S. N. F. Ali, E. I. El-Shafey, S. Al-Busafi and H. A. J. Al-Lawati, Adsorption of chlorpheniramine and ibuprofen on surface functionalized activated carbons from deionized water and spiked hospital wastewater, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2019, **7**(1), 102860.
- 9 M. H. Li, Acute toxicity of 30 pharmaceutically active compounds to freshwater planarians, *Dugesia japonica*, *Toxicol. Environ. Chem.*, 2013, **95**(7), 1157–1170.
- 10 E. E. Burns, J. Thomas-Oates, D. W. Kolpin, E. T. Furlong and A. B. A. Boxall, Are exposure predictions, used for the prioritization of pharmaceuticals in the environment, fit for purpose?, *Environ. Toxicol. Chem.*, 2017, **36**, 2823–2832.
- 11 M. T. Amin, A. A. Alazba and U. Manzoor, A review of removal of pollutants from water/wastewater using different types of nanomaterials, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2014, 1–24.
- 12 R. A. Luna-Sánchez, B. B. Zermeño-Resendiz, E. Moctezuma, R. E. Contreras-Bermúdez, E. Leyva and M. A. López-Barragán, Fotodegradación de omeprazol en solución acuosa utilizando TiO₂ como catalizador, *Rev. Mex. Ing. Quím.*, 2013, **12**, 85–95.
- 13 E. Moctezuma, E. Leyva, M. López, A. Pinedo, B. Zermeño and B. Serrano, Photocatalytic degradation of metoprolol tartrate, *Top. Catal.*, 2013, **56**, 18–20.
- 14 M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, G. Prados-Joya and R. Ocampo-Pérez, Metronidazole photodegradation in aqueous solution by using photosensitizers and hydrogen peroxide, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2012, **87**(8), 1202–1208.
- 15 J. G. Mahy, L. Tasseroul, A. Zubiaur, J. Geens, M. Brisbois and M. Herlitschke, *et al.*, Highly dispersed iron xerogel catalysts for p-nitrophenol degradation by photo-Fenton effects, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2014, **197**, 164–173.
- 16 S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco and W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catal. Today*, 2009, **147**, 1–59.
- 17 J. An, L. Zhu, N. Wang, Z. Song, Z. Yang and D. Du, *et al.*, Photo-Fenton like degradation of tetrabromobisphenol A with grapheneBiFeO₃ composite as a catalyst, *Chem. Eng. J.*, 2013, **219**, 225–237.
- 18 X. Zhang, J. Ma, C. Fan, M. Peng and S. Komarneni, Enhancement of photo-fenton-like degradation of orange II by MnO₂/NiO nanocomposite with the synergistic effect from bisulfite, *J. Alloys Compd.*, 2019, **785**, 343–349.
- 19 M. R. Carrasco-Díaz, E. Castillejos-López, A. Cerpa-Naranjo and M. L. Rojas-Cervantes, On the textural and crystalline properties of Fe-carbon xerogels. Application as Fenton-like catalysts in the oxidation of paracetamol by H₂O₂, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2017, **237**, 282–293.
- 20 W. P. Kwan and B. M. Voelker, Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed fenton-like systems, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**(6), 1150–1158.
- 21 J. J. Salazar-Rábago, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, R. Leyva-Ramos, R. Ocampo-Pérez and F. Carrasco-Marín, Organic xerogels doped with Tris (2,2'-bipyridine) ruthenium(II) as hydroxyl radical promoters: Synthesis, characterization, and photoactivity, *Chem. Eng. J.*, 2016, **306**, 289–297.
- 22 F. Orellana-García, M. A. Álvarez, M. V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo and M. Á. Fontecha-Cámara, Photoactivity of organic xerogels and aerogels in the photodegradation of herbicides from waters, *Appl. Catal., B*, 2016, **181**, 94–102.
- 23 C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, 1990, p. 908.
- 24 S. Álvarez, R. S. Ribeiro, H. T. Gomes, J. L. Sotelo and J. García, Synthesis of carbon xerogels and their application in



Paper

- adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2015, **95**, 229–238.
- 25 A. Acosta-Rangel, M. Sánchez-Polo, A. M. S. Polo, J. Rivera-Utrilla and M. S. Berber-Mendoza, Tinidazole degradation assisted by solar radiation and iron-doped silica xerogels, *Chem. Eng. J.*, 2018, **344**, 21–33.
 - 26 Z. Liu, C. Lv and X. Tan, One-pot synthesis of Fe, Co and Ni-doped carbon xerogels and their magnetic properties, *J. Phys. Chem. Solids*, 2013, **74**(9), 1275–1280.
 - 27 C. Moreno-Castilla, F. J. Maldonado-Hódar and A. F. Pérez-Cadenas, Physicochemical surface properties of Fe, Co, Ni, and Cu-doped monolithic organic aerogels, *Langmuir*, 2003, **19**(14), 5650–5655.
 - 28 M. Ptazkowska-Koniarz, J. Goscińska and R. Pietrzak, Synthesis of carbon xerogels modified with amine groups and copper for efficient adsorption of caffeine, *Chem. Eng. J.*, 2018, 13–21.
 - 29 N. P. de Moraes, L. A. Bacetto, G. S. dos Santos, M. L. C. Pinto da Silva, J. P. B. Machado and T. M. B. Campos, *et al.*, Synthesis of novel ZnO/carbon xerogel composites: Effect of carbon content and calcination temperature on their structural and photocatalytic properties, *Ceram. Int.*, 2019, **45**(3), 3657–3667.
 - 30 L. Tasseroul, S. L. Pirard, S. D. Lambert, C. A. Páez, D. Poelman and J. P. Pirard, *et al.*, Kinetic study of p-nitrophenol photodegradation with modified TiO₂ xerogels, *Chem. Eng. J.*, 2012, **191**, 441–450.
 - 31 I. D. Alonso-Buenaposada, E. G. Calvo, M. A. Montes-Morán, J. Narciso, J. A. Menéndez and A. Arenillas, Desiccant capability of organic xerogels: Surface chemistry vs porous texture, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2016, **232**, 70–76.
 - 32 L. Shi, L. Yang, H. Zhang, K. Chang, G. Zhao and T. Kako, *et al.*, Implantation of Iron(III) in porphyrinic metal organic frameworks for highly improved photocatalytic performance, *Appl. Catal., B*, 2018, **224**, 60–68.
 - 33 R. López and R. Gómez, Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2012, **61**(1), 1–7.
 - 34 N. P. de Moraes, M. L. C. P. da Silva and L. A. Rodrigues, Effect of metal doping in the photocatalytic properties of carbon xerogel-Nb₂O₅ composite towards visible light degradation of methylene blue, *Mater. Lett.*, 2018, **228**, 486–489.
 - 35 S. Liu, X. Liu, Y. Chen and R. Jiang, A novel preparation of highly active iron-doped titania photocatalysts with a p-n junction semiconductor structure, *J. Alloys Compd.*, 2010, **506**(2), 877–882.
 - 36 M. G. Peleyeju and O. A. Arotiba, Recent trend in visible-light photoelectrocatalytic systems for degradation of organic contaminants in water/wastewater, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2018, **4**, 1389–1411.
 - 37 L. Wang, J. Yang, Y. Li, J. Lv and J. Zou, Removal of chlorpheniramine in a nanoscale zero-valent iron induced heterogeneous Fenton system: Influencing factors and degradation intermediates, *Chem. Eng. J.*, 2016, **284**, 1058–1067.



Apéndice C. Artículo de divulgación

Vol. 9 No. 2

QUIMICA HOY

Chemistry Sciences

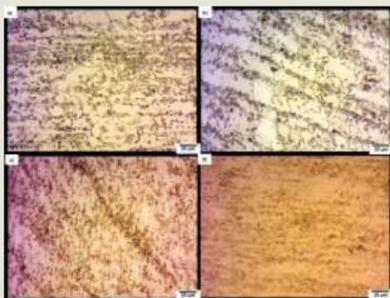
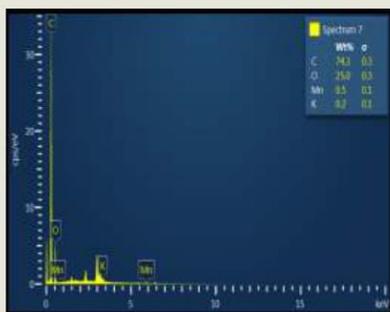
Revista de la Universidad Autónoma de Nuevo León
a través de la Facultad de Ciencias Químicas

Abril - Junio 2019

ISSN 2007-1183



UANL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN





UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Una publicación de la
Universidad Autónoma de Nuevo León
Comité de la revista Química Hoy Chemistry Sciences

Mtro. Rogelio Garza Rivera
Rector

M.A. Carmen del Rosario de la Fuente García
Secretaría General

Lic. Rogelio Villarreal Elizondo
Secretario de Extensión y Cultura

Dr. Celso José Garza Acuña
Director de Publicaciones

Dr. Eduardo Soto Regalado
Director de la Facultad de Ciencias Químicas

Dra. Idalia Gómez de la Fuente
Editor Responsable

CONSEJO EDITORIAL
Dr. Tecfillo Rojo Aparicio
Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco

Dr. Aarón Sánchez Juárez
Instituto de Energías Renovables, UNAM

Dr. Miguel José Yacamán
University of Texas at San Antonio

COMITÉ EDITORIAL
Dra. Yolanda Peña Méndez
Dra. Perla Elizondo Martínez
Dra. María Teresa Garza González
Dr. Tomás C. Hernández García

REDACCIÓN
Ana Cristina Hinojosa Gutiérrez

DISEÑO
Lic. Cuauhtémoc Jesús Cruz Núñez

Química Hoy Chemistry Sciences, Volumen 9, Nº 2, Abril - Junio, 2019. Fecha de publicación: 29 de Junio de 2019. Revista trimestral, editada y publicada por la Universidad Autónoma de Nuevo León, a través de la Facultad de Ciencias Químicas. Domicilio de la publicación: Edificio Redondo 3er. piso, FCQ-UANL, Av. Pedro de Alba S/N Cd. Universitaria, C.P. 66400, San Nicolás de los Garza, N. L. Tel. +52 81 83294000 Ext. 6240. Fax +52 81 83765375. Editor Responsable: María Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente. Impresa por: Servicios Gráficos de la FCQ, Av. Pedro de Alba S/N Cd. Universitaria, C.P. 66400, San Nicolás de los Garza, N. L. Fecha de terminación de impresión: 28/06/2019. Tiraje: 500 ejemplares. Distribuido por: Universidad Autónoma de Nuevo León, a través de la Facultad de Ciencias Químicas, Alfonso Reyes 4000 norte 5° piso, San Nicolás de los Garza, N.L., México, C.P. 64440.

Número de reserva de derechos al uso exclusivo del título Química Hoy Chemistry Sciences otorgada por el Instituto Nacional del Derecho de Autor: 04-2009-111812460500-102, de fecha 18 de noviembre de 2009. Número de certificado de licitud de título y contenido 14,920 de fecha 23 de Agosto de 2010, concedido ante la Comisión Calificadora de Publicaciones y Revistas Ilustradas de la Secretaría de Gobernación. ISSN 2007-1183. Registro de marca ante el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial No. 1,182,083.

Las opiniones y contenidos expresados en los artículos son responsabilidad exclusiva de los autores.

Prohibida su reproducción total o parcial, en cualquier forma o medio, del contenido editorial de este número.

Impreso en México
Todos los derechos reservados
©Copyright 2019

revistachemistrysciences@gmail.com

Contenido

Abril - Junio de 2019, Vol. 9, No. 2

- 1 Análisis microestructural y conductividad eléctrica del dieléctrico en conductor de Cu-Al modificado por envejecimiento artificial térmico.**
Francisco Hernandez, Benjamín Vargas, Veronica Estrella, Miriam Aguilar, Nadxieli Palacios.
- 5 Adsorción de azul metileno usando un óxido de grafeno purificado.**
Carlos Zamora, Adriana J. Sosa, Tomas Lozano, Ricardo García, Aarón Melo, Sergio Robles, Luisiana Morales-Zamudio, Erika López, Sergio Flores, Carlos A. Guerrero, Rodolfo Barragán.
- 12 Efecto del endurecimiento por deformación plástica sobre la microestructura en tornillos de acero SAE 1038 forjados en frío.**
Ramon López, Benjamín Vargas, Elizabeth Garfias, Irineo Zaragoza, Verónica Estrella, Laura Palacios
- 17 Desarrollo y aplicación de carbono en el tratamiento de efluentes acuosos,**
Alondra Fabiola Mar Ortiz, Jacob Josafat Salazar Rábago, Margarita Loredo Cancino, Manuel Sánchez Polo, Felipe de Jesús Cerino Córdova.



DESARROLLO Y APLICACIÓN DE XEROGEL DE CARBONO EN EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES ACUOSOS.

Alondra Fabiola Mar Ortiz^a, Jacob Josafat Salazar Rábago^{a*}, Margarita Loredo Cancino^a, Manuel Sánchez Polo^b, Felipe de Jesús Cerino Córdova^c

^a Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias, Av. Universidad s/n Cd. Universitaria, 66455 San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México

^b Universidad de Granada, Facultad de Ciencias, Departamento de Química Inorgánica, 18071 Granada, España.

^c Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Av. Universidad s/n Cd. Universitaria, 66455 San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México
e-mail: jacob.sakazarrb@uanl.edu.mx

Resumen

Los xerogeles de carbono son materiales con una fácil síntesis, a los cuales se les puede realizar diversas modificaciones en sus propiedades texturales y ópticas. Así mismo estos materiales han tenido un amplio uso en diversas áreas de la ciencia como son la catálisis, procesos de adsorción, fotocatalisis y electroquímica. El presente trabajo, es una breve revisión al uso de estos materiales en los tratamientos de aguas residuales debido a su excelente comportamiento en la remoción de contaminantes.

Palabras clave: Xerogeles de carbono, síntesis, adsorción, procesos avanzados de oxidación.

Abstract

Carbon xerogels are materials with an easy synthesis, to which various modifications can be made to their textural and optical properties. Likewise, these materials have been widely used in various areas of science such as catalysis, adsorption processes, photocatalysis and electrochemistry; The use of these materials in wastewater treatment processes will be addressed due to their excellent behavior in the removal of contaminants.

Keywords: Carbon xerogels, synthesis, adsorption, advanced oxidation processes.

1. Introducción

La introducción de materiales funcionales en la industria de la transformación y servicios ha ido en aumento en los últimos años. Concretamente, aquellos producidos a base de carbono han presentado un aumento significativo en su uso en diversas áreas de la ciencia, tales como catálisis, fotocatalisis, electroquímica, ingeniería de los materiales, etc. El carbono es un elemento tetravalente no metálico, el cual existe abundantemente en la corteza terrestre y la atmósfera, lo que lo convierte en un elemento accesible para sus aplicaciones en múltiples procesos a nivel industrial y de investigación.

En la Figura 1 se puede observar la evolución del número de publicaciones anuales con materiales de carbono en revistas indexadas en SCOPUS. Como se puede observar en esta figura, existe un incremento sostenido en las investigaciones relacionadas con el diseño, síntesis, evaluación y aplicación de dichos materiales.

Los materiales sintetizados a base de carbono pueden clasificarse de acuerdo a sus aplicaciones las cuales son muy variadas debido a las diversas propiedades físicas y químicas de las que se les puede dotar, por mencionar algunos, se tiene su empleo como adsorbentes [1, 2], soportes catalíticos [3], catalizadores [4, 5], fotocatalizadores [6, 7], entre otras aplicaciones.

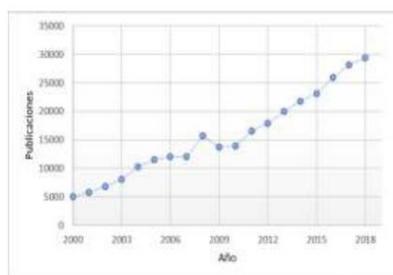


Figura 1. Gráfico de publicaciones realizadas para materiales a base de carbono. Fuente: Scopus.

Además, los materiales carbonosos pueden clasificarse según su origen, así por ejemplo un gran número de carbones activados son obtenidos a partir de biomásas lignocelulósicas [8, 9], o a partir de fibras como el nylon [10]. Los xerogeles orgánicos de carbono (XOC) son obtenidos a través de un proceso de policondensación de compuestos aromáticos hidroxilados y aldehídos, seguido de un curado a presión atmosférica y condiciones térmicas moderadas, el cual se puede carbonizar en función de la aplicación que se le desea dar y con ello se obtiene el xerogel de carbono (XC). Dada la sencillez de la ruta de síntesis y la alta pureza del material resultante se han investigado diversas aplicaciones de estos materiales (Figura 2). En dicha figura se puede observar que la mayor parte de ellas se relacionan con el área del conocimiento ingenieril, especialmente con los tópicos de la ciencia de los materiales y la química.

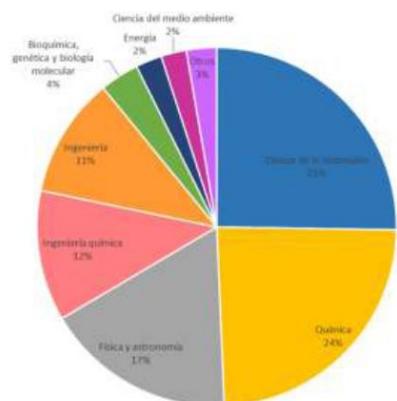


Figura 2. Áreas de investigación y aplicación de los xerogeles de carbono. Fuente: Scopus.

Como ya se mencionó en el párrafo anterior, las áreas predominantes son la ciencia de los materiales y de la química, las cuales se han basado más en el estudio de ciertas propiedades que se les puede proporcionar a los materiales, así como la modificación y evaluación de las condiciones de síntesis para generar una eficiencia en el tiempo de preparación y utilización de reactivos. Es por eso que en el caso del tratamiento de aguas residuales, numerosas investigaciones se han centrado en la aplicación de xerogeles de carbono a procesos de adsorción para la remoción de contaminantes (colorantes, metales pesados, contaminantes emergentes, entre otros) [1, 11–13].

En algunos casos, la aplicación de procesos de adsorción no logra eliminar por completo el problema del contaminante por lo que se recomienda, en el caso de contaminantes orgánicos, la aplicación de tecnologías que logren mineralizar al compuesto tóxico [14, 15], en este sentido cobran relevancia los procesos avanzados de oxidación (PAOs), los cuales promueven la degradación del contaminante orgánico a través de la acción de especies de alto poder oxidante como son los radicales hidroxilos.

Dentro de los PAOs sobresalen aquellos procesos fotoquímicos que emplean la radiación solar como fuente activante del catalizador debido a que este método busca la descomposición de las moléculas contaminantes o la transformación de los compuestos a otros menos dañinos, además de implementar un enfoque más sostenible y sustentable basado en los doce principios de la química verde. Un gran número de materiales se han desarrollado buscando optimizar la generación de especies oxidantes en la región visible del espectro electromagnético, sobresaliendo los xerogeles orgánicos e inorgánicos de carbono, los cuales han presentado bajos requerimientos energéticos para lograr la promoción de especies oxido-reductoras, así como susceptibilidad a la regeneración y altas tasas de remoción [5, 16–18].

Considerando lo anterior, en el presente trabajo se expone un análisis del desarrollo y aplicación de los xerogeles de carbono, en la última década, en procesos de tratamientos de aguas, con un especial enfoque en procesos fotoquímicos. En primera instancia se abordará la naturaleza de dichos materiales y cómo en función de las condiciones de síntesis varían sus propiedades texturales, para después analizar sus aplicaciones.

2. Naturaleza de los xerogeles

Tal como se ilustra en la Figura 3, los geles orgánicos de carbono son preparados a partir de la policondensación de compuestos aromáticos hidroxilados (fenol, catecol, resorcinol o hidroquinona) y aldehídos (formaldehído o furfural) en un disolvente, generalmente agua, en condiciones alcalinas o neutras, seguido del proceso de curado y secado. De acuerdo a las condiciones en que se realice el curado, al material resultante se le denomina xerogel, criogel o aerogel, si se realizó bajo condiciones subcríticas, criogénicas o supercríticas, respectivamente [19]. El material resultante es un gel orgánico de carbono, los cuales pueden grafitizarse a temperaturas mayores a los 300 °C convirtiéndose en geles de carbono. Dicho proceso se lleva a cabo, por

lo general, a través de una pirólisis que conduce al desarrollo de una estructura microporosa que resulta en elevadas superficies específicas. Por regla general los xerogeles de carbono (XC) presentan mejores propiedades texturales que los xerogeles orgánicos (XOC) [20].

Los XC además de sus propiedades texturales, también poseen propiedades mecánicas y químicas deseables en diversas áreas de investigación. De entre algunas de las diversas propiedades que podemos destacar, resaltan su elevada área específica y volumen de poros, alta conductividad eléctrica, baja densidad y las diversas formas de obtención como monolitos, polvo, microsferas, películas delgadas, etcétera [14].



Figura 3. Esquemización del proceso de síntesis de los gels de carbono.

Las propiedades texturales de los XC se pueden modificar dependiendo los factores intrínsecos y extrínsecos. Dentro de los factores intrínsecos se consideran los precursores utilizados, su naturaleza y complejidad, el tipo y concentración de grupos funcionales; por otro lado las condiciones de operación como la concentración de precursores, pH de la solución, condiciones de gelificación y curado, el proceso de secado y carbonización/activación del material son considerados factores extrínsecos [21, 22].

Por otra parte, la incorporación de diversos agentes dopantes a la matriz polimérica tales como óxidos o iones metálicos, así como diversos compuestos orgánicos ha sido reportada por diversos autores [23–27], encontrando que este dopaje favorece la modificación de las características superficiales del material, principalmente sus propiedades ópticas.

En la Tabla 1 se presentan las relaciones molares, catalizadores y temperatura de pirólisis empleadas en la síntesis de diversos XC, así mismo se indica el área específica reportada mediante la cual se pueden realizar diversas conclusiones respecto a la

temperatura de carbonización aplicada y los factores anteriormente mencionados. Orellana García *et al.* [20] realizaron la síntesis de XOC y XC, empelando resorcinol, formaldehído, agua y acetatos de Fe, Co, Ni como catalizadores, para posteriormente realizar la carbonización a 900 °C con un flujo de nitrógeno de 150 cm³ por 5 horas, concluyendo que la carbonización promueve la aparición de microporos y aumenta el área específica, sin embargo la actividad fotocatalítica se ve disminuida al carbonizar dichos materiales.

De igual modo, reporta Carrasco Díaz *et al.* [28] una serie de catalizadores con hierro mediante diversas condiciones de síntesis, siendo el método de impregnación el que favoreció que los XC obtuvieran una mayor área específica y cantidad de mesoporos y microporos. Por otra parte, Hongqi Sun *et al.* [29] estudiaron mediante dos técnicas la inserción de cobalto, en xerogeles preparados a partir de resorcinol, furfural, hexametilentetramina y ácido acético siendo utilizados estos últimos dos como catalizadores. La primera de ellas consistió en la inserción del ion Co en el gel orgánico húmedo obteniendo así un XC dopado; asimismo, la segunda vía consistió en la impregnación del XC con Co presente en solución acuosa. Los resultados revelaron que el material impregnado mostraba un área específica de 2408 m²/g la cual fue 5 veces superior al XC dopado; esto se correlaciono con el incremento en la cantidad de microporos y una constante de degradación menor.

De igual manera, Bailón García *et al.* [30] trabajaron con diferentes cantidades de TiO₂ en XC para la degradación del colorante naranja G, obteniendo que los compósitos presentaban de manera uniforme la dispersión de nanopartículas de TiO₂ fase anatasa en el soporte de carbono, siendo los XC con 30 y 40% en peso total los que presentaron mejores propiedades ópticas al poderse activar en la luz visible, además de una mayor área específica. Es así por lo que se concluye, que el método de síntesis puede brindar distintas propiedades en los materiales carbonosos que en el siguiente punto se podrán conocer algunas de sus aplicaciones actuales.

3. Aplicaciones de los xerogeles de carbono

Los xerogeles de carbono como ya se ha venido mencionando tienen varias aplicaciones. A continuación, se muestra una breve descripción de los tratamientos de aguas donde se han utilizado estos



materiales, así como un condensado de los diversos trabajos reportados para cada sección.

Procesos de adsorción

En los últimos años las industrias han crecido y al mismo tiempo se ha visto aumentada la contaminación presente en las aguas, debido a las descargas de diversos compuestos, creando un nuevo desafío para las industrias tratadoras de aguas. Además, la demanda de agua de alta calidad ha aumentado significativamente. Como resultado, se han desarrollado nuevas tecnologías [35] dentro de las que podemos mencionar:

Los procesos de adsorción basados en la eliminación completa en la mayoría de los casos del contaminante mediante un adsorbente que es donde el adsorbato interactúa con la interfase superficial del mismo. En el caso de los xerogeles de carbono se ha demostrado que presentan un sistema desordenado y no uniforme, con formación de mesoporos en la etapa de síntesis, mientras que los microporos por lo general son resultado del proceso de carbonización [1].

En la Tabla 2 se presentan los valores de la capacidad máxima de adsorción de algunos xerogeles de algunos contaminantes orgánicos, la cual nos ayuda a conocer la capacidad que tiene el material para adsorber y de esta manera remover los diferentes contaminantes orgánicos. Algunos contaminantes como los fármacos se encuentran presentes en aguas residuales, siendo de suma importancia la remoción de este tipo de sustancias del agua, debido a que aun a bajas

concentraciones puede llegar a causar diversas alteraciones tanto a la biota marina como a los seres terrestres.

Es por eso que la adsorción de diclofenaco se evaluó con un XC tratado con ácido sulfúrico el cual presentó una capacidad máxima de adsorción de 80 mg/g en donde predominaron las interacciones electrónicas, en el mismo artículo publicado por Álvarez et al. [11] también se realizó la adsorción de cafeína que es un alcaloide del grupo de las xantinas, el cual presentó valores máximos de adsorción de 182.5 mg/g atribuyéndose al xerogel de carbono tratado con urea el cual le da la propiedad de ser un material con mayor afinidad por los compuestos orgánicos debido a la presencia de bases de Lewis en su superficie. El estudio concluye que ambos materiales pueden llegar a tener una muy buena competitividad comparado con carbones activados comerciales al presentar buenas tasas de remoción.

Aparte de ello, Ptaszkowska-Koniarz et al. [1] estudió la adsorción del colorante rodamina B, utilizado principalmente por su fluorescencia en la industria, con xerogeles modificados mediante grupos amino y cloruro de cobre (II). Los resultados mostraron que la muestra con la combinación de ambos dopantes fue la que presentó la mejor adsorción, al igual que el que contiene etilendiamina presentando una Q_e de 132 mg/g. La adición de la sal del metal y la presencia de grupos amino en su superficie aumenta la capacidad de sorción del material.

Tabla 1. Relaciones de síntesis de XC, a base de Resorcinol (R), Formaldehído (F) y agua (W) como reactivos de síntesis.

Relación	Catalizador (C)	Carbonización (°C)	S_{BET} (m ² /g)	Ref.
R/F = 0.5 R/S = 20	Co (NO ₃) ₂	800	403	[31]
R/F = 0.5 R/W = 0.07 1% en peso total del catalizador	Ac (Fe) ₁ Ac (Ni) ₂	900	338 ₁ 382 ₂	[20]
R/F = 0.2 R/C = 13	Ac (Ni) Ac (Fe)		300 275	[32]

R/F= 0.5 R/C = 300 R/W = 0.07	Li ₂ CO ₃ Cs ₂ CO ₃		569 616	[33]
R/F = 0.5 R/W = 0.07 R/S = 4.5	Isopropóxido de titanio (IV) como precursor de TiO ₂ y Spam 80 (S)		CTi10 523 CTi20 480 CTi30 481 CTi30s2h 401	[30]
R/F = 0.5 R/C = 1000 R/S = 125	Na ₂ CO ₃ y N-cetil-N, N, N-trimetilamonio bromuro como precursor (S)	1000	468	[34]

Procesos Avanzados de Oxidación

Los sistemas de tratamiento de aguas residuales aplicados normalmente, solo se basan en procesos físicos y bioquímicos para la eliminación de diversos contaminantes del medio acuoso. Sin embargo diversos estudios han demostrado que estos procedimientos no son eficaces para la remoción total de contaminantes orgánicos e inorgánicos [36]. Es por ello que es necesario incluir un procedimiento terciario que logre la eliminación de los contaminantes, esto es en el caso de los compuestos orgánicos su mineralización. Por otra parte, los procesos avanzados de oxidación (PAOs) han sido definidos por Glaze *et al.* [37] como aquellos procesos que involucran la generación de radicales hidroxilos en cantidad suficiente para la mineralización de los contaminantes objetivo, es por ello que numerosas investigaciones se han realizado en esta área.

Como ya se mencionó con anterioridad, este tipo de tratamientos se han utilizado para eliminar compuestos orgánicos de diversas fuentes, como son: aguas subterráneas, aguas residuales municipales e industriales [35]. Muchas veces los PAOs presentan la desventaja de ser un método costoso por los reactivos o materiales ocupados. Es por eso que la utilización de la oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno es uno de los procesos más económicos y efectivos utilizados para la remoción de diversos contaminantes de las aguas residuales, mediante el uso de H₂O₂ y un catalizador metálico, (Fe²⁺, Fe³⁺, etc.) para la generación de radicales hidroxilo o perhidroxilo (OH·, OOH·) [38]. Sin embargo, el uso de catalizadores en fase homogénea conlleva un proceso posterior de remoción de estos, por lo que el proceso heterogéneo cobra una mayor relevancia en su aplicabilidad.

Tabla 2. Valores reportados de la capacidad de adsorción (Q_e) de diversos XC.

Contaminante	(Q _e) mg/g	Ref.
Cafeína	182.5	[11]
Rodamina B	91-132	[1]
Ciprofloxacina	112	[2]
Diclofenaco	80	[11]

Ribeiroa *et al.* [15] estudiaron la conjugación entre la oxidación húmeda del peróxido de hidrógeno y el empleo de XC dopados con iones de Fe, Co y una

mezcla de ambos, encontrando que la inserción de metales en la matriz carbonosa de los XC favorece la degradación de los contaminantes, reportando para el

material con un dopaje bimetalico Fe/Co una tasa de degradación del 98,5 % para una solución de 4-nitrofenol en un lapso de 30 minutos, comparado con los monometálicos que presentaron tasas de degradación menores[24]. Asimismo Fathy *et al.* [25] llevaron a cabo la impregnación de níquel en los xerogeles para la degradación de naranja de metilo, la cual se ve directamente relacionada con la dosis de H_2O_2 , catalizador, temperatura y concentración inicial del colorante, pudiéndose tener un porcentaje de degradación mayor al 90% al paso de 30 minutos a un pH ácido y tener hasta cuatro ciclos de reúso del material.

Por otra parte, la presencia de grupos funcionales de nitrógeno en la superficie del XC es extremadamente importante para las aplicaciones catalíticas de materiales de carbono. Debido a que los electrones del N superficial interaccionan con el oxígeno adsorbido, propiciando a la formación de radicales altamente reactivos en presencia de agua, es por eso que Rocha *et al.* [5] trabajaron en la degradación de ácido oxálico con XC dopados con nitrógeno, los cuales presentaron una alta eficiencia para el de oxidación húmeda, logrando una completa remoción del contaminante en menos de 45 minutos, demostrando de dicha manera que la presencia de una fuente de nitrógeno contribuye positivamente a la formación de radicales y aumenta el rendimiento catalítico del proceso, siendo más notorio en el de oxidación húmeda.

En la Tabla 3 se presentan diferentes xerogeles dopados para la degradación de colorantes, medicamentos de uso habitual y compuestos químicos, así como su porcentaje de degradación al

utilizar el método de oxidación húmeda catalítica. Los porcentajes de degradación reportados para la mayoría de los xerogeles ocupados se encuentran entre el 70 y 100 %, dando a concluir que este tipo de proceso de oxidación y el uso de este tipo de materiales ha favorecido de manera positiva a la remoción de contaminantes orgánicos del medio acuoso.

La fotodegradación de compuestos orgánicos es considerado un PAO el cual puede llevarse a cabo en forma homogénea o empleando catalizadores en fase heterogénea, ha este proceso habitualmente se le conoce como fotocatalisis. Tal como se ilustra en la Figura 4 el proceso fotocatalítico se basa en la generación de especies oxidantes a partir de la



Figura 4. Proceso de activación de un fotocatalizador para la formación del par electrón-hueco.

activación del catalizador, para que esto ocurra el material debe ser irradiado con una determinada longitud de onda para la activación del mismo, dicha longitud de onda es conocida como banda prohibida y señala la barrera que limita el paso de electrones de la banda de valencia a la de conducción [35].

Tabla 3. XC ocupados para procesos de oxidación húmeda catalítica con H_2O_2 .

Contaminante	Dopante	% Deg.	Ref.
Naranja de metilo	Ni	<90%	[26]
Verde de metilo	Ce- Nanobarras	100%	[25]
Paracetamol	Fe	85-90%	[28]
Fenol	Co	100%	[29]

Investigaciones recientes recomiendan que en este tipo de materiales la denominada banda prohibida sea lo más pequeña posible para favorecer la activación del fotocatalizador en la región visible del espectro electromagnético; con ello se lograría contribuir a disminuir el impacto económico de estos procesos, ya que se podría emplear como fuente de irradiación al sol en comparación del uso de luz artificial que representa una mayor inversión energética y por ende

monetaria.[39]. En la Tabla 4 se muestra de manera resumida, los dopantes, la energía de banda prohibida y tasas de remoción de diversos XC utilizados para la degradación completa o parcial de diversos contaminantes como herbicidas, colorantes y fármacos. Los agentes dopantes son de naturaleza metálica, sobresaliendo el TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , Ni, y CuO los cuales han mostrado altas tasas de

degradación para los diversos contaminantes [16, 30, 40–42].

Bailón García *et al.* [30] utilizaron xerogeles de carbono-TiO₂ para la fotodegradación de naranja G, empleando una lámpara de luz visible donde se obtuvo una degradación del 79% y 90% para los xerogeles con una relación de 30 y 40 % en masa de TiO₂ respectivamente. Utilizando de igual manera el TiO₂ y TiO₂-porfirina como dopantes para xerogeles se reportaron valores del 10 y 40% de degradación respectivamente para el p-nitrofenol utilizando irradiación ultravioleta-visible, concluyendo que los xerogeles con TiO₂-porfirina presentan una mayor eficiencia fotocatalítica cuatro veces mejor que los que simplemente están sintetizados con dióxido de titanio[17].

Así mismo el uso de metales como el níquel en los XC ha favorecido a la degradación de contaminantes,

Tabla 4. Porcentajes de degradación en diferentes contaminantes con XC.

Contaminante	Dopante	Banda prohibida (eV)	Radiación	% Deg.	Ref.
Amitrol	Ni	3.66	Ultravioleta	90%	[20]
Naranja G	TiO ₂	2.8	Visible	79%	[30]
Azul de metileno	ZnO	3.22	Solar	96 y 60%	[41]
2,4-D Sal sódica	CuO –TiO ₂	3.23	UV/Vis	97-100%	[40]
Diuron	Ni	3.66	Solar	95%	[42]
Azul de metileno	Nb ₂ O ₅	3.14-3.39	Visible	65-70%	[43]

El óxido de niobio, así como otros óxidos de metales presentan un alto *gap* de energía, haciendo que sean reactivos interesantes; al ayudar a la generación de electrones-hueco en el fotocatalizador con una menor energía de activación, por consiguiente, la degradación de azul de metileno fue realizada con compósitos de Nb₂O₅ con los cuales se obtuvo que presentaban una energía de banda prohibida muy similar a la que presenta el TiO₂, concluyendo que estos novedosos materiales reportados por Perciani de Moraes *et al.* [43] son fotoactivos tanto en la región ultravioleta como en la visible.

4. Conclusiones

Los materiales carbonosos se han estado trabajando por más de dos décadas en las diversas áreas de las ciencias ingenieriles, químicas y de materiales debido a su gran versatilidad en aplicaciones y fácil acceso a las fuentes de materia prima. Dentro de los materiales desarrollados sobresalen los xerogeles de carbono (XC), los cuales presentan la peculiaridad de ser materiales con una ruta de síntesis sencilla y a los cuales se les puede dotar de las características

como lo reportó López Ramon *et al.* [6] al realizar la fotodegradación de amitrol, herbicida ocupado para el control de la maleza en los campos agrícolas. Para el proceso de fotodegradación se tomaron en cuenta el porcentaje de adsorción, fotólisis y la sinergia al emplear el xerogel, obteniendo un porcentaje de degradación del 96% con un pH básico y una concentración de amitrol de 0.30 mmol/L. En un trabajo posterior descrito para la degradación del herbicida Diuron mediante radiación solar se obtuvieron porcentajes de fotodegradación de alrededor del 88.5% en comparación con la fotólisis aplicada al herbicida (78.6%), pudiendo concluir que al utilizar el xerogel con níquel se incrementó la tasa catalítica producida incrementando los sitios activos en la superficie para la degradación del contaminante [42].

texturales (tamaño de poro, área específica, etc.) y/o fisicoquímicas (tipo de sitios activos, energía de activación, luminiscencia, etc.) en función de la aplicación que se les desee dar.

En el área de tratamiento de aguas residuales, los XC han sido ocupados principalmente en los procesos de adsorción y de oxidación avanzada. En este último caso destacan sus aplicaciones en la oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno y la fotocatalisis. En el caso de los procesos fotocatalíticos, la revisión reveló que es necesario dopar o impregnar al material carbonoso con óxidos o iones metálicos, logrando así disminuir su energía de banda prohibida y promoviendo su activación en la región visible del espectro electromagnético. Con ello se ha logrado la degradación de diversos contaminantes bajo radiación solar, lo que abre una ventana de posibilidades en la aplicación y desarrollo de estos materiales en la industria de la purificación de efluentes acuosos.

5. Referencias

1. Ptaszkowska-Koniarz, M., Goscińska, J. & Pietrzak, R. Colloids Surf., A: *Physicochemical and Engineering Aspects* (2018), **543**, 109–117.
2. Carabineiro, S. A. C., Thavorn-amornsri, T.,

- Pereira, M. F. R., Serp, P. & Figueiredo, J. L. *Catal. Today* (2012), **186**, 29–34.
3. Mobini, S., Meshkani, F. & Rezaei, M. *Chem. Eng. Sci.* (2019), **197**, 37–51.
 4. Kumari, M. & Saroha, A. K. *J. Environ. Chem. Eng.* (2019), **7** (3), 103121.
 5. Rocha, R.P., Restivo, J., Sousa J.P.S.órfão, M. F. R. Pereira, & J. L. Figueiredo. *Catal. Today* (2015), **241**, 73–79.
 6. Álvarez, M. A., Orellana-García, F., López-Ramón, M. V., Rivera-Utrilla, J. & Sánchez-Polo, M. *Arabian J. Chem.* (2018), **11**, 564–572.
 7. Acosta-Rangel, A., Sánchez-Polo, M., Polo, A. M. S., Rivera-Utrilla, J. & Berber-Mendoza, M. S. *Chem. Eng. J.* (2018), **344**, 21–33.
 8. Sun, B., Yuan, Y., Li, H., Li, X., Zhang, C., Guo F., Liu, X., Wang, K., Zhao, X.S. *Chem. Eng. J.* (2019), **371**, 55–63.
 9. Wang, X. C. Jiang, B. Hou, Y. Wang, C. Hao, and J. Wu. *Chemosphere* (2018), **206**, 587–596.
 10. Racho, P. & Phalathip, P. *Energy Procedia* (2017), **118**, 195–200.
 11. Álvarez, S., Ribeiro, R. S., Gomes, H. T., Sotelo, J. L. & García, J. *Chemical Engineering Research and Design* (2015), **95**, 229–238.
 12. Zhou, G., Tian, H., Sun, H., Wang, S. & Buckley, C. E. *Chem. Eng. J.* (2011), **171**, 1399–1405.
 13. Wong, S., Ngadi, N., Inuwa, I. M. & Hassan, O. *J. Cleaner Prod.* (2018), **175**, 361–375.
 14. Orge, C. A., órfão, J. J. M. & Pereira, M. F. R. *A Appl. Catal., B.* (2012), **126**, 22–28.
 15. Ribeiro, Rui S., Frontistis, Z., Mantzavinos, D., Venieri, Danae, A., Maria, K., Ioannis, S., Adrián M.T., Faria, J. L., Gomes, H., T. *Appl. Catal., B.* (2016), **199**, 170–186.
 16. Carrasco-Díaz, M. R., Castillejos-López, E., Cerpa-Naranjo, A. & Rojas-Cervantes, M. L. *Microporous Mesoporous Mater.* (2017), **237**, 282–293.
 17. Tasseroul, L., Pirard, S., Lambert, S., Páez, C., Poelman, D., Pirard, J.-P. & Heinrichs, B. *Chem. Eng. J.* (2012), **191**, 441–450.
 18. Huang, G., Li, W. & Song, Y. *J Sol-Gel Sci Technol* (2018), **86**: 175–186.
 19. Job, N., Théry, A., Pirard, R., Marien, J., Kocon, L., Jean-Noël, R., François, B., Jean-Paul, P. *Carbon* (2005), **43**, 2481–2494.
 20. Orellana-García, F. Álvarez, M. A., López-Ramón, M. V., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., & M. Á. Fontecha-Cámara *Appl. Catal., B.* (2016), **181**, 94–102.
 21. Figueiredo, J. L. & Pereira, M. F. R. *J. Energy Chem.* (2013), **22**, 195–201.
 22. Brinker, C. J. & Scherer, G. W. *Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing.* (Academic Press, 1990).
 23. Salazar-Rábago, J. J. Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Leyva-Ramos, R., Ocampo-Pérez, R., & Carrasco-Marin, F. *Chem. Eng. J.* (2016), **306**, 289–297.
 24. Ribeiro, R. S., Silva, A. M. T., Figueiredo, J. L., Faria, J. L. & Gomes, H. T. *Catal. Today* (2017), **296**, 66–75.
 25. Fathy, N. A., El-Khouly, S. M., Hassan, N. A. & Awad, R. M. S. *J. Water Process Eng.* (2017), **16**, 21–27.
 26. Rashwan, W. E., Fathy, N. A. & Elkhouly, S. M. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* (2018), **88**, 234–242.
 27. Lu, C., Huang, Y. H., Hong, J. S., Wu, Y. J., Li, J., & Cheng, J. P. *J. Colloid Interface Sci.* (2018), **524**, 209–218.
 28. Carrasco-Díaz, M. R., Castillejos-López, E., Cerpa-Naranjo, A. & Rojas-Cervantes, M. L. *Microporous Mesoporous Mater.* (2017), **237**, 282–293.
 29. Sun, H., Tian, H., Hardjono, Y., Buckley, C. E. & Wang, S. *Catal. Today* (2012), **186**, 63–68.
 30. Bailón-García, E. Elmouwahidi, A., Álvarez, M. A., Carrasco-Marin, F., Pérez-Cadenas, A. F., & Maldonado-Hódar, F. J. *Appl. Catal., B.* (2017), **201**, 29–40.
 31. Jin, H., Li, J., Chen, F., Gao, L., Zhang, H., Liu, D., Liu, Q. *Electrochim. Acta* (2016), **222**, 438–445.
 32. Pérez-Cadenas, A. F., Ros, C. H., Morales-Torres, S., Pérez-Cadenas, M., Kooyman, P. J., Moreno-Castilla, C., & Kaptejin, F. *Carbon* (2013), **56**, 324–331.
 33. Morales-Torres, S., Maldonado-Hódar, F. J., Pérez-Cadenas, A. F. & Carrasco-Marin, F. *M Microporous Mesoporous Mater.* (2012), **153**, 24–29.
 34. Osińska, M., Krawczyk, P., Rozmanowski, T. & Gurzęda, B. *Appl. Surf. Sci.* (2019), **481**, 545–553.
 35. Ray M.B., Chen J.P., Wang L.K., & Pehkonen S.O. (2006) Advanced Oxidation Processes. In: Wang L.K., Hung Y.T., Shammas N.K. (eds) Advanced Physicochemical Treatment Processes. Handbook of Environmental Engineering, vol 4. Humana Press
 36. Delgado, N., Navarro, A., Capparelli, A., Peñuela, G. & Marino, D. *TECNOLOGÍAS ALTERNATIVAS PARA LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES.*
 37. Glaze, W. H., Kang, J.-W. & Chapin, D. H. *Ozone Sci. Eng.* (1987), **9**, 335–352.
 38. A. Quintanilla, C.M. Domínguez, J.A. Zazo, J. A. Casas, J. J. R. *Bol. Grupo Español Carbón*

- (2014),**31**, 6.
39. Herrmann, J. M. J. *Photochem. Photobiol., A* (2010), **216**, 85-93.
 40. López-Ayala, S., Rincón, M. E., Quiroz Alfaro, M. A., Bandala, E. R., Méndez Rojas, M. A., & Castaño, V. J. *Photochem. Photobiol., A* (2015), **311**, 166-175.
 41. de Moraes, N. P., Bacetto, L., dos Santos, G., Pinto da Silva, M., Machado J., Campos, T. M. B.,Thim, G. P. R., Liana A. *Ceram. Int.* (2019), **45**, 3657-3667.
 42. López-Ramón, M. V., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Polo, A.M.S., Mota, Antonio J., Orellana-García, F., Álvarez, M.A.*Sci. Total Environ.* (2019), **650**, 1207-1215.
 43. de Moraes, N. P., da Silva, M. L. C. P. & Rodrigues, L. A. *Mater. Lett.* (2018), **228**, 486-489.





Apéndice D. Participación en congresos

Los resultados más importantes de esta tesis fueron presentados en los siguientes congresos:

- V Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde, Monterrey, Nuevo León, México. 4,5 y 6 de septiembre 2019 en modalidad ponencia.
- II Jornadas de Jóvenes Investigadores, Granada, España. 16 y 17 de enero 2020 en modalidad póster.



 La Facultad de Ciencias Químicas de la
Universidad Autónoma de Nuevo León

otorga el presente

RECONOCIMIENTO A:

*Jacob Josafat Salazar Rábago, Alondra Fabiola Mar Ortiz, Manuel Sanchez Polo,
Luis Alfonso Cavazos Cuello, Felipe de Jesús Cerino Cordova*

por su participación como ponente (s) del trabajo titulado:

**REMOCIÓN DE COMPUESTOS ORGANOCLORADOS MEDIANTE PROCESO FOTO-FENTON-LIKE
HETEROGÉNEO**

expuesto en modalidad oral en el:

**V Congreso Internacional
de Química e Ingeniería Verde**

Llevado a cabo el
4, 5 y 6 de Septiembre de 2019 en Monterrey Nuevo León, México


Dr. Eduardo Soto Regalado
DIRECTOR



UNIVERSIDAD
DE GRANADA



El presente diploma certifica que

Alondra Fabiola Mar Ortiz

ha participado con el póster

Eliminación de clorfenamina en medio acuoso mediante un proceso foto Fenton-like heterogéneo

en las **II Jornadas de Jóvenes Investigadores**

celebradas los días 16 y 17 de enero de 2020 en la Facultad de Farmacia de Granada

Granada, a 17 de enero de 2020

Ana Isabel del Moral García
Decana



Ana Conejo García
Vicedecana de Investigación, Desarrollo e Innovación

Resumen Autobiográfico

Alondra Fabiola Mar Ortiz

Candidato para obtener el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en
Procesos Sustentables

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Tesis:

EMPLEO DE XEROGELES ORGÁNICOS DE CARBONO EN LA REMOCIÓN DE
CLORFENAMINA MEDIANTE FOTO FENTON-*LIKE* SOLAR

Nacida el 13 de junio de 1996, en la ciudad de San Juan del Río, Querétaro. Mis padres son Dolores Guadalupe Ortiz González y Santos Fabio Mar Juárez, ellos me registraron con el nombre de Alondra Fabiola Mar Ortiz. Actualmente radico en la ciudad de San Nicolás de los Garza, Nuevo León. Los primeros 22 años de mi vida viví en Coatzacoalcos, Veracruz. Donde concluí mis estudios de Ingeniería Química en la Universidad Tecnológica del Sureste de Veracruz.