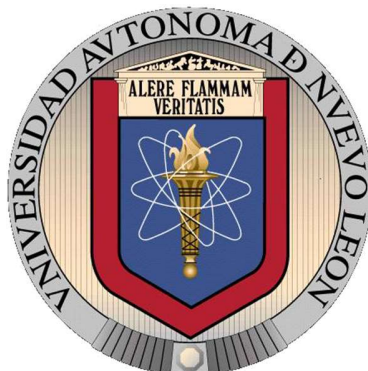


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**REMEDIACIÓN DE EFLUENTES ACUOSOS CONTAMINADOS
CON FÁRMACOS MEDIANTE PROCESOS DE
ADSORCIÓN Y FOTOQUÍMICOS**

Por

CINTHIA BERENICE GARCÍA REYES

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTORADO EN CIENCIAS con Orientación
en Procesos Sustentables (Cotutela)**

Septiembre, 2023



UNIVERSIDAD DE GRANADA

Tesis doctoral

**REMEDIACIÓN DE EFLUENTES ACUOSOS CONTAMINADOS
CON FÁRMACOS MEDIANTE PROCESOS DE
ADSORCIÓN Y FOTOQUÍMICOS**

Por

CINTHIA BERENICE GARCÍA REYES

Dentro del PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA (Cotutela)

Septiembre, 2023

**REMEDIACIÓN DE EFLUENTES ACUOSOS CONTAMINADOS
CON FÁRMACOS MEDIANTE PROCESOS DE
ADSORCIÓN Y FOTOQUÍMICOS**

**Por
CINTHIA BERENICE GARCÍA REYES**

**Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor por la Universidad de
Granada**

Dentro del PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA (Cotutela)

Fdo. Cinthia Berenice García Reyes

Los directores de Tesis:

Dr. Manuel Sánchez Polo
Catedrático de Química Inorgánica de
la Universidad de Granada (España)

Dr. Jacob Josafat Salazar Rábago
Profesor Titular A Tiempo Completo
de la Universidad Autónoma de
Nuevo León (México)

**REMEDIACIÓN DE EFLUENTES ACUOSOS CONTAMINADOS
CON FÁRMACOS MEDIANTE PROCESOS DE
ADSORCIÓN Y FOTOQUÍMICOS**

Revisión de la Tesis:

Dr. Jacob Josafat Salazar Rábago – Universidad Autónoma de Nuevo León
(México)

Dr. Manuel Sánchez Polo – Universidad de Granada (España)

Dra. Margarita Loredo Cancino – Universidad Autónoma de Nuevo León
(México)

Dr. Refugio Bernardo García Reyes – Universidad Autónoma de Nuevo León
(México)

Dra. Maria Guadalupe Paredes Figueroa – Universidad de Monterrey (México)

Dra. Maria Elena Cantú Cárdenas

Subdirectora de Estudios de Posgrado – Facultad de Ciencias Químicas -
Universidad Autónoma de Nuevo León (México)

"De ti mismo no harás nada, pero si tienes a Dios
como centro de todas tus acciones, entonces alcanzarás la meta"

Beato Pier Giorgio Frassati

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer enormemente a mis directores de Tesis, que me han acompañado durante esta travesía con mucha paciencia, consejos y ánimo. Al Dr. Jacob Salazar, que con su estilo particular de seguimiento y de orientación me enseñó a valorar el esfuerzo realizado y los resultados obtenidos más allá de lo que podía ser evidente. También por su incansable confianza y fe en este proyecto de tesis, buscando las maneras del cómo sí en medio de tanta incertidumbre, cambios y obstáculos.

Al Dr. Manuel Sánchez Polo, que con su dirección precisa logró impulsar el proyecto de manera muy sencilla y natural. Por recordarme que el fracaso es lo habitual y que todo en equipo sale mejor.

Al comité tutorial que me acompañó durante el proceso, agradezco a la Dra. Margarita Loredó, la Dra. Guadalupe Paredes y al Dr. Bernardo García, por el tiempo dedicado a este proyecto, sus consejos, sinceridad y flexibilidad.

Al Dr. Ventura Castillo Ramos por su compañía y apoyo durante la estancia en la UGR, sin duda todo fue más llevadero gracias a su amistad sincera.

A mis compañeros de doctorado, con los que compartí lágrimas, tristezas y esperanzas. Así como a los compañeros del posgrado de la FCQ, gracias por la confianza, por abrir su corazón y por transmitirme sus conocimientos.

A las personas que colaboraron con los análisis de la tesis, especialmente a todo el personal del Centro de Instrumentación Científica de la UGR por su atención y esfuerzo en obtener resultados confiables.

A todos los alumnos de licenciatura dentro de la UANL que invirtieron su tiempo en este proyecto: Antonio, Angélica, Alán, Miranda, Andrea, Melissa, Mari Paz, José Angel, Moisés y Jesús Marío. Su ayuda ha sido relevante en la obtención de muchísimos resultados y en la búsqueda bibliográfica. Un agradecimiento especial a la familia Torres Alcubilla por la puesta en marcha del automuestreador.

A los compañeros de la UGR que colaboraron a tener un mejor ambiente de trabajo Ana, Aya y Tere, así como a Luis por su apoyo en la realización de experimentos.

A mis amigos que me han escuchado pacientemente en las subidas y bajadas de este proceso. Gracias por saber estar y sobre todo por no tomarme enserio durante las crisis.

A mi familia, porque a pesar de no entender mucho, siempre creyeron que era el mejor proyecto del mundo.

A tantas personas que no cesaron de darme ánimos a lo largo del camino, de una u otra manera. Estrella tienes un lugar especial.

Por supuesto agradezco a Dios por acompañarme y guiarme hasta aquí, por las pruebas que permitió y que no superaron mis fuerzas, gracias a ellas he alcanzado más conocimiento propio. Por su presencia real a cada instante de mi vida y particularmente de este proceso académico, por sus maneras misteriosas de recordarme su amor a través de tantas personas y acontecimientos.

Todo a mayor gloria de Dios.

RESUMEN

Cinthia Berenice García Reyes

Septiembre 2023

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: REMEDIACIÓN DE EFLUENTES ACUOSOS CONTAMINADOS CON FÁRMACOS MEDIANTE PROCESOS DE ADSORCIÓN Y FOTOQUÍMICOS

Número de páginas: 180

Candidato para el grado de Doctorado en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Área de estudio: Ingeniería, procesos sustentables

Propósito y Método de Estudio: La contaminación del agua con fármacos es una problemática global. Los procesos de adsorción y fotoquímicos han sido reportados para el tratamiento de agua impactada con algunos fármacos, sin embargo, no han sido estudiados para la remoción de clorfenamina (CPM), ranitidina (RNT) y ciprofloxacino (CIP), por lo que se propone estudiar ambos procesos tanto en su desempeño de remoción de dichos fármacos como sus mecanismos de acción. Para la adsorción se utilizó un carbón activado granular (CAG) comercial, de un precursor de madera, además de evaluar su capacidad de adsorción a distintas concentraciones iniciales y pH, se realizaron pruebas de desorción con solventes orgánicos e inorgánicos, así como ciclos de reúso. Para los procesos fotoquímicos, se evaluó la degradación con fotólisis solar y UV, así como TiO_2 como fotocatalizador modelo, además se realizó la síntesis y evaluación de xerogeles de silicio dopados con Ni, Zn y Fe.

Contribuciones y Conclusiones: Se lograron capacidades de adsorción al equilibrio de 761, 616 y 785 $\mu\text{mol/g}$ para CIP, RNT y CPM, respectivamente, sobre el CAG. Se encontró que las interacciones mayoritarias fueron las dispersivas del tipo π - π , interacciones electroestáticas atractivas, así como quimisorción para CIP y CPM, e interacciones electroestáticas atractivas, puentes de hidrogeno y quimisorción para RNT. Los desorbentes inorgánicos lograron ciclos de reúso con una eficacia de regeneración de 70% en 3 ciclos. Por otra parte el uso de xerogeles dopados con hierro(III) bajo radiación solar presentaron constantes cinéticas de degradación 0.323, 0.336 y 0.020 min^{-1} para CPM, RNT y CIP, respectivamente. No fue posible realizar ciclos de reúso. La eficiencia energética de dichos procesos comparados con el TiO_2/UV fueron similares en la degradación de CPM y RNT. La síntesis de los xerogeles resultó más sustentable que la del TiO_2 de acuerdo a un análisis utilizando la herramienta DOZN.

Dr. Jacob Josafat Salazar Rábago (asesor)

CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	XIII
LISTA DE FIGURAS	XVI
1. INTRODUCCIÓN	20
2. ANTECEDENTES	23
2.1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA CON FÁRMACOS	23
2.1.1. PROBLEMÁTICA.....	24
2.1.2. FUENTES PRINCIPALES	29
2.1.3. CONSECUENCIAS	30
2.1.4. POSTURA GLOBAL AL RESPECTO.....	31
2.1.5. PROCESOS DE TRATAMIENTO DE AGUA	32
I. Servicio municipal (potabilizadores y residuales).....	32
II. Tratamientos terciarios	33
III. Efectividad en la remoción de fármacos	34
2.2. ADSORCIÓN	36
2.2.1. MATERIALES UTILIZADOS	38
2.2.2. ESTUDIOS DE EQUILIBRIO	39
2.2.3. MECANISMOS DE ADSORCIÓN	42
2.2.4. REMOCIÓN DE FÁRMACOS POR ADSORCIÓN	42
2.3. FOTOCATÁLISIS.....	44
2.3.1. MATERIALES UTILIZADOS	45
2.3.2. ESTUDIOS DE TASA DE DEGRADACIÓN.....	46
2.3.3. MECANISMO DE DEGRADACIÓN	47

2.3.4.	REMOCIÓN DE FÁRMACOS POR FOTOCATÁLISIS	49
2.4.	SUMARIO	49
3.	APORTACIÓN CIENTÍFICA.....	51
4.	HIPÓTESIS	51
5.	OBJETIVOS.....	52
5.1.	OBJETIVO GENERAL	52
5.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	52
6.	METODOLOGÍA DEL PROYECTO	53
6.1.	SELECCIÓN DE FÁRMACOS MODELO	53
6.1.1.	DIAGRAMAS DE ESPECIACIÓN	54
6.2.	REMOCIÓN DE FÁRMACOS POR ADSORCIÓN	54
6.2.1.	MATERIALES Y REACTIVOS.....	55
6.2.2.	CARACTERIZACIÓN DEL ADSORBENTE	55
6.2.3.	CUANTIFICACIÓN DEL FÁRMACO.....	57
6.2.4.	ADSORCIÓN AL EQUILIBRIO	57
6.2.5.	DESORCIÓN AL EQUILIBRIO	60
6.2.6.	ESTUDIOS DE REGENERACIÓN Y REÚSO	61
6.3.	FOTODEGRADACIÓN DE FÁRMACOS	62
6.3.1.	MATERIALES Y REACTIVOS.....	62
6.3.2.	FOTO-REACTOR DE BAJA INTENSIDAD	63
6.3.3.	FOTO-REACTOR LUZ ULTRAVIOLETA.....	63
6.3.4.	SIMULADOR SOLAR.....	65
6.3.5.	CUANTIFICACIÓN DEL FÁRMACO.....	65
6.3.6.	SUBPRODUCTOS	66
6.3.7.	FOTOESTABILIDAD DE LOS FÁRMACOS	66
6.3.8.	FOTÓLISIS UV.....	67
6.3.9.	FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA	68

I. Foto-Fenton	68
6.3.10. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	70
I. Dióxido de titanio	70
II. Xerogeles de silicio	70
III. Estudio preliminar de xerogeles de silicio dopados con Ni o Zn - UV	71
IV. Estudio preliminar xerogeles de silicio dopados con Ni o Zn - Solar	72
V. Estudio de xerogeles de silicio dopados con Fe o Zn - Solar	73
VI. Análisis del mecanismo	73
6.3.11. SÍNTESIS DE XEROGELES DE SILICIO	74
6.3.12. ESTUDIOS CINÉTICOS	77
6.3.13. PARÁMETROS DE FOTÓLISIS	78
6.3.14. ANÁLISIS ENERGÉTICO	79
7. RESULTADOS.....	80
7.1. DIAGRAMAS DE ESPECIACIÓN	80
7.2. REMOCIÓN DE FÁRMACOS POR ADSORCIÓN	81
7.2.1. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL Y FISCOQUÍMICA	81
7.2.2. ISOTERMA DE ADSORCIÓN	83
I. Adsorción CIP - CAG	85
II. Adsorción RNT - CAG	88
III. Adsorción CPM - CAG	91
7.2.3. REGENERACIÓN QUÍMICA.....	93
7.2.4. REÚSO DEL MATERIAL	100
7.3. DEGRADACIÓN DE FÁRMACOS.....	106
7.3.1. FOTOESTABILIDAD.....	106
7.3.2. FOTÓLISIS UV	108
I. Efecto radiación	108
II. Efecto pH	109

III.	Efecto de la concentración	110
IV.	Efecto matriz acuosa	110
V.	Subproductos.....	115
7.3.3.	FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA	120
I.	Foto-Fenton	120
7.3.4.	FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	121
I.	Dióxido de titanio	121
II.	Desarrollo de XGS.....	125
III.	Xerogeles de silicio dopados con Ni o Zn - UV.....	126
IV.	Xerogeles de silicio dopados con Ni o Zn - Solar	128
V.	Xerogeles de silicio dopados con Fe o Zn - Solar.....	129
7.3.5.	XEROGELAS DOPADOS CON FE.....	131
I.	Caracterización de los materiales	131
II.	Degradación de CPM	139
III.	Degradación de RNT y CIP	147
IV.	Comparación XGS-Fe-Im contra proceso homogéneo.....	148
7.3.6.	ANÁLISIS ENERGÉTICO	151
7.3.7.	ANÁLISIS DE LA SÍNTESIS DE LOS XGS.....	152
8.	CONCLUSIONES	156
8.1.	REMOCIÓN DE FÁRMACOS POR ADSORCIÓN	156
8.2.	REMOCIÓN DE FÁRMACOS POR FOTODEGRADACIÓN.....	157
8.3.	PERSPECTIVAS DE ESTUDIO.....	160
9.	BIBLIOGRAFÍA	161
10.	RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO.....	176
ANEXO A.	177

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Reportes de concentraciones de fármacos en efluentes de planta de tratamiento de aguas residuales, datos mundiales.	26
Tabla 2. Reportes de concentraciones de fármacos en aguas, estudios en México.....	27
Tabla 3. Eficiencia de remoción de fármacos reportados por tipo de tratamiento en planta de tratamiento de aguas residuales en distintos países. Tomado de Yang et al (2017) [49].	35
Tabla 4. Comparativa de características de la adsorción física y quimisorción, tomado de Crittenden [69]	36
Tabla 5. Estudios de adsorción sobre carbón activado (CA) de algunos fármacos en fase acuosa.....	43
Tabla 6. Estudios de fotocatalisis de algunos fármacos en fase acuosa.	49
Tabla 7. Características de los fármacos seleccionados para su estudio.....	54
Tabla 8. Longitud de onda (expresada en nm) para la cuantificación de cada uno de los fármacos por UV-Vis.....	57
Tabla 9. Parámetros de los métodos de análisis por HPLC para la cuantificación de cada uno de los fármacos.	66
Tabla 10. Experimentos realizados para el estudio de fotólisis de los fármacos seleccionados.....	67
Tabla 11. Experimentos realizados de Foto-Fenton para los fármacos seleccionados.	69
Tabla 12. Experimentos resultantes del diseño cuadrado latino para evaluar los materiales sintetizados bajo radiación UV.....	71
Tabla 13. Experimentos del diseño 2 ³ realizados para el estudio de xerogeles de silicio dopados con Ni o Zn por polimerización bajo luz solar.	72

Tabla 14. Experimentos del diseño 2 ² realizados para el estudio del tipo de síntesis utilizada para los xerogeles de silicio.....	73
Tabla 15. Nomenclatura de los xerogeles de silicio sintetizados.....	76
Tabla 16. Técnicas de caracterización para los fotocatalizadores.....	76
Tabla 17. Estructura molecular y diagrama de especiación para los fármacos seleccionados.....	80
Tabla 18. Presencia de sitios activos en la superficie del CAG en meq/g.	82
Tabla 19. Parámetros de los modelos de isotermas al equilibrio para las condiciones y los fármacos estudiados.	84
Tabla 20. Porcentajes de desorción obtenidos en promedio para cada una de las condiciones estudiadas.....	96
Tabla 21. Concentración atómica (%) superficial de los materiales obtenida por XPS, para el CAG sin utilizar, CAG con los fármacos adsorbidos (C-CIP, C-RNT, C-CPM) y CAG regenerado (C-CIP-R, C-RNT-R, C-CPM-R).....	97
Tabla 22. Porcentajes de eficiencia de regeneración (%RE) obtenidos para los ciclos 2 y 3.	101
Tabla 23. Resumen de las observaciones a las modificaciones del espectro UV-vis obtenido por cada fármaco y tipo de lámpara después de 4 horas de exposición.....	106
Tabla 24. Experimentos de fotólisis realizados junto con los parámetros obtenidos. .	112
Tabla 25. Lista de subproductos principales por compuesto inicial, abundancia relativa en espectro de masas de alta resolución (%).	116
Tabla 26. Experimentos Foto-Fenton realizados, así como la velocidad inicial de proceso y porcentajes de degradación obtenidos.....	120
Tabla 27. Valores de las constantes cinéticas, así como sus porcentajes de desviación para cada experimento realizados con carga de 1 g/L de TiO ₂	121
Tabla 28. Experimentos del cuadrado latino y valores de las constantes cinéticas obtenidas, así como sus porcentajes de degradación en el estudio de xerogeles de silicio de Ni y Zn, bajo irradiación UV con una concentración inicial de 25 mg/L.	126

Tabla 29. Análisis de varianza para las 2 variables de respuesta consideradas estudio de xerogeles de silicio de Ni y Zn.	127
Tabla 30. Resultados de porcentajes de degradación a distintos tiempos para el DOE 2 ³ de xerogeles de Ni o Zn, bajo irradiación solar con una concentración inicial de 15 mg/L.	129
Tabla 31. Análisis de varianza para las 2 variables de respuesta consideradas en el estudio de xerogeles de silicio de Ni y Zn.	129
Tabla 32. Resultados de porcentajes de degradación a distintos tiempos para el DOE 2 ² de xerogeles de Fe o Zn, bajo irradiación solar con una concentración inicial de 15 mg/L.	130
Tabla 33. Análisis de varianza con la degradación a 1800 s como variable de respuesta considerada en el estudio de xerogeles de silicio de Fe y Zn.	130
Tabla 34. Características texturales de los distintos XGS.	131
Tabla 35. Composición química superficial de los xerogeles obtenida por XPS, todas las cantidades son porcentajes.	136
Tabla 36. Lista de los experimentos realizados, así como las constantes cinéticas obtenidas con sus porcentajes de desviación. En todos los casos la C ₀ = 15 ppm. ...	141
Tabla 37. Concentración de hierro en la solución obtenida por espectroscopía de absorción atómica, con una carga de 1 g/L.....	146
Tabla 38. Constantes cinéticas para los experimentos Foto-Fenton-like realizados bajo radiación solar. C ₀ = 15 ppm.	150
Tabla 39. Puntajes DOZN obtenidos para los materiales estudiados por principio de la ingeniería verde.....	153

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Publicaciones por año que contienen las palabras “PPCP” y “water”. Actualizado enero 2023. Fuente. Scopus.	25
Figura 2. Fuentes y rutas de descarga de los productos farmacéuticos y de cuidado personal al agua, tomado de Yang et al (2017) [49].....	30
Figura 3. Diagrama esquemático de los procesos de oxidación y reducción involucrados en la reacción fotocatalítica. Adaptado de Crittenden (2012) [69].	45
Figura 4. A- Representación del adsorbedor en lote; B- isoterma de adsorción representativa con las líneas de operación de adsorción y desorción.....	58
Figura 5. A, B, C- Espectros de emisión de las lámparas utilizadas: UVB, LED, Luz negra (LN). D- Imágenes ilustrativas de las lámparas. E- Esquema del foto-reactor (R) utilizado para las pruebas de fotoestabilidad, con seis lámparas.....	64
Figura 6. A, B- Fotografías del foto-reactor-UV utilizado para las pruebas de fotodegradación.....	64
Figura 7. Fotografía del simulador solar utilizado en las pruebas de degradación.	65
Figura 8. Metodología de síntesis de los xerogeles de silicio, A- impregnación, B- polimerización. M representa el metal la incorporación del metal. Creado con BioRender.com.....	75
Figura 9. Caracterización superficial del CAG. A- carga superficial en función del pH. B- isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno. C- distribución del tamaño de poro. D, E- micrografías obtenidas a distintas magnificaciones.....	83
Figura 10. Adsorción de CIP en CAG. A- 25°C y varios pH. B- pH 7 y diferentes temperaturas. C- Prueba de reversibilidad. Los puntos corresponden a datos experimentales, se muestran barras de error. Las líneas continuas son el modelo P-R.	87

Figura 11. Adsorción de RNT en CAG. A- 25°C y varios pH. B- pH 7 y diferentes temperaturas. C- Prueba de reversibilidad. Los puntos corresponden a datos experimentales, se muestran barras de error. Las líneas continuas son el modelo P-R.	90
Figura 12. Adsorción de CPM en CAG. A- 25°C y varios pH. B- pH 7 y diferentes temperaturas. C- Prueba de reversibilidad. Los puntos corresponden a datos experimentales, se muestran barras de error. Las líneas continuas son el modelo P-R.	92
Figura 13. Pruebas de desorción con varios medios para A- CIP, B- RNT y C- CPM. C ₀ : 180 micromolar, m: 0.01 g. Línea continua modelo P-R (25°C, pH 7); líneas discontinuas: líneas de operación de adsorción y desorción.	95
Figura 14. Resultados de XPS para las regiones de A- C1s, B- O1s y C- N1s. En cada una se muestra el espectro para CAG sin utilizar, CAG con los fármacos adsorbidos (C- CIP, C-RNT, C-CPM) y CAG regenerado (C-CIP-R, C-RNT-R, C-CPM-R).....	98
Figura 15. Capacidad de adsorción explorada en ciclos de adsorción a pH 7 y desorción con HCl (RNT y CPM) y con NaOH (CIP). Las barras representan la cantidad adsorbida en la superficie del CAG después de la adsorción (color oscuro) y desorción (color claro).	101
Figura 16. Representación de los puntos al equilibrio de los ciclos de reúso para A- CIP. Adsorción: C ₀ : 180 µM, m ₀ : 10 mg. Desorción con NaOH 0.1 M. B- RNT. Adsorción: C ₀ : 150 µM, m ₀ : 10 mg. Desorción con HCl 0.1 M. y C- CPM. Adsorción: C ₀ : 200 µM, m ₀ : 8 mg. Desorción con HCl 0.1 M. Las líneas continuas son el modelo P-R a pH 7.....	104
Figura 17. Micrografías obtenidas por MEB para el CAG con fármacos adsorbidos CIP, RNT o CPM (A, C y E) y el material regenerado (B, D, y F).....	105
Figura 18. Espectros obtenidos para los fármacos en estudio. Comparación entre el inicial y después de 4 horas. Para A- CIP, B- RNT y C- CPM.	107
Figura 19. Efecto del pH en: A- la constante cinética y B- el coeficiente de absorción molar para los fármacos CIP, RNT y CPM.....	110
Figura 20. Cinéticas de degradación del efecto de la radiación, pH libre, C ₀ = 42 µM. A- CIP; B- RNT; C- CPM. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas al modelo obtenido.	113

Figura 21. Cinéticas de degradación del efecto del pH A- CIP; B- RNT; C- CPM, $C_0 = 42 \mu\text{M}$, radiación UV. Efecto de la concentración inicial, D- CIP; E- RNT; F- CPM, pH 3, radiación UV. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas al modelo obtenido.....	114
Figura 22. Cinéticas de degradación del efecto del tipo de agua, pH libre, $C_0 = 42 \mu\text{M}$. A- CIP; B- RNT; C- CPM. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas al modelo obtenido.	115
Figura 23. Estructuras moleculares y ruta de degradación propuestas para los fármacos A- CIP; B- RNT; y C- CPM.....	117
Figura 24. Tendencia de la constante cinética (k_1). A- con respecto a la concentración inicial; B- con respecto al tipo de radiación utilizada en la fotocatalisis de distintos fármacos con TiO_2	122
Figura 25. Cinéticas de degradación de A- CIP, B- RNT y C- CPM. Carga de 1 g/L de TiO_2 . $C_0 = 25 \text{ mg/L}$, radiación UV. Los puntos corresponden a los datos experimentales, la línea continua al modelo de primer orden y la línea interrumpida al modelo de primer orden de dos parámetros.....	123
Figura 26. Contribución de fotólisis y fotocatalisis con TiO_2 en la constante cinética aparente por fármaco y por tipo de radiación.....	124
Figura 27. Fotografías del proceso de síntesis de los xerogeles. A- lavado; B- secado; C- almacenado.	125
Figura 28. Gráficas obtenidas a partir del DOE para A- los efectos principales; B- efectos de interacción para la variable de respuesta de la constante cinética o velocidad.	127
Figura 29. Gráficas obtenidas a partir del DOE para A- los efectos principales; B- efectos de interacción para la variable de respuesta de degradación a 1800 s.....	130
Figura 30. Micrografías obtenidas para A- XGS; B- XGS-Fe-Im-0.4; C- XGS-Fe-Pol-0.1; y D- XGS-Fe-Pol-0.3.....	132
Figura 31. Espectros EDX obtenidos para A- XGS; B- XGS-Fe-Im-0.4; C- XGS-Fe-Pol-0.1; y D- XGS-Fe-Pol-0.3.....	133
Figura 32. Caracterización superficial para los materiales XGS y los xerogeles de silicio dopados con hierro. A- XRD; B- TGA; C- FTIR; D- Raman.....	135

Figura 33. Espectros de alta resolución de XPS para XGS y XGS-Fe-Im-0.2 A- región Si 2p; y B- región Fe 2p. C y D muestran los espectros de XGS-Fe-Im-0.4 y XGS-Fe-Pol-0.3.	137
Figura 34. A- Espectro de reflectancia difusa para los XGS; B- gráfico de Kubelka-Munk para la determinación del band gap.	138
Figura 35. Espectros de fotoluminiscencia de emisión para A- XGS-Fe-Im-0.2 y 0.4; B- XGS-Fe-Pol-0.1 y 0.3.	138
Figura 36. Degradación de CPM bajo irradiación solar directa, o en presencia de XGS, XGS-Fe-Pol-0.3 o XGS-Fe-Im-0.4, carga de 1 g/L, $C_0=15$ ppm.	140
Figura 37. Estudios de degradación de CPM con materiales XGS-Fe-Im, en todos los casos la $C_0=15$ ppm. A- efecto de la concentración de impregnación durante la síntesis, carga de 1 g/L; B- Efecto tamaño de partícula en la degradación de CPM con el material XGS-Fe-Im-0.2; C y D- Efecto carga de material en la degradación de CPM con los materiales XGS-Fe-Im-0.2 y 0.4.	143
Figura 38. A- Estructura de bandas para diversos materiales. B- Estudio del mecanismo de degradación en la degradación de CPM con el material XGS-Fe-Im-0.4 y distintos scavengers. $C_0=15$ ppm.	144
Figura 39. A- degradación de CPM para las pruebas de reúso de algunos materiales. $C_0 = 15$ ppm; B- Espectro de emisión por fotoluminiscencia para XGS-Fe-Im-0.2 y el material gastado; C- micrografía y D- Espectro EDS para el material XGS-Fe-Im-0.2-O.	146
Figura 40. Degradación de fármacos utilizando los xerogeles sintetizados. Carga de 1 g/L y $C_0 = 15$ ppm; A- RNT, B-CIP.	148
Figura 41. Cinéticas de degradación con los materiales sintetizados y experimentos foto-Fenton like. $C_0 = 15$ ppm. A- CPM; B-RNT y C-CIP.	149
Figura 42. Ciclos de foto-Fenton-like con XGS como promotor de radicales hidroxilo para degradación de CPM. $C_0=15$ ppm.	150
Figura 43. Cinéticas de degradación en función de la energía acumulada para los procesos de fotólisis, y fotocátalisis con TiO_2/UV , XGS-Fe-Im-0.2/ solar y foto-Fenton like con XGS/ solar. $C_0=15$ ppm. A- CPM; B-RNT y C-CIP.	151
Figura 44. Puntaje DOZN obtenidos por categoría de la síntesis de los materiales XGS, XGS-Fe-Im-0.2 y TiO_2	155

1. INTRODUCCIÓN

El acceso al agua limpia y segura es uno de los objetivos de desarrollo sostenible de la ONU; frente a ello, la realidad de los contaminantes emergentes (CE) en el agua son una amenaza para lograr este objetivo. Los CEs del agua se definen como contaminantes no regulados y que normalmente están presentes en pequeñas cantidades, y además se desconocen sus efectos en los ecosistemas o en la salud humana. Los fármacos están catalogados como CEs. Diversos estudios han detectado la presencia de una gran variedad de fármacos en distintos cuerpos de agua lo cual ha demostrado la existencia y extensión global del problema, aunque se desconocen en su totalidad los impactos en la salud humana, así como en la flora y la fauna es relevante contar con alternativas en su remoción para sanear los efluentes con agua.

En esta tesis se aborda el saneamiento del agua impactada con fármacos, mediante dos sistemas de tratamiento terciario en la remoción de una selección de fármacos modelo: la adsorción y la fotodegradación. Se realiza un análisis de sus mecanismos y tasas de remoción, así como de aspectos de ciclos de reúso, y demanda energética para compararlos desde el punto de vista de la sustentabilidad.

La tesis está organizada de tal manera que en el capítulo 2 se presentan los antecedentes de la problemática y el marco teórico correspondiente a los tratamientos terciarios seleccionados. En los capítulos 3, 4 y 5 se presentan la

hipótesis, aportación científica y los objetivos de la tesis. En los capítulos 6 y 7 se exponen la metodología y resultados, cada uno dividido en subsecciones que corresponden a las características de los fármacos seleccionados, el proceso de adsorción, seguido de la fotodegradación. Finalmente, en el capítulo 8 se proporciona el resumen de los principales hallazgos a manera de conclusiones, así como sus implicaciones, limitaciones y recomendaciones, y en el capítulo 9 las referencias bibliográficas de todo el trabajo. De manera complementaria en el capítulo 10 información autobiográfica de la doctoranda.

Como resultado del trabajo de investigación de la tesis se han publicado los siguientes artículos científicos:

- García-Reyes, C.B.; Salazar-Rábago, J.J.; Sánchez-Polo, M.; Loredocancino, M.; Leyva-Ramos, R. Ciprofloxacin, Ranitidine, and Chlorphenamine Removal from Aqueous Solution by Adsorption. Mechanistic and Regeneration Analysis. *Environ. Technol. Innov.* 2021, 24, 102060, doi:10.1016/j.eti.2021.102060.
- García-Reyes, C.B.; Salazar-Rábago, J.J.; Polo, M.S.; Ramos, V.C. Synthesis and Use of Silica Xerogels Doped with Iron as a Photocatalyst to Pharmaceuticals Degradation in Water. *Catalysts* 2022, 12, 1341, doi:10.3390/catal12111341.

Así mismo, se participó en los siguientes foros de divulgación:

- Participación en el VI Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde con una presentación oral titulada Elucidación de los mecanismos

fisicoquímicos de adsorción de compuestos farmacéuticos sobre carbón activado, una perspectiva desde la ingeniería verde (Jacob Josafat Salazar Rábago, Cinthia Berenice García Reyes, Manuel Sánchez Polo, Margarita Loredo Cancino, Refugio Bernardo García Reyes) celebrado en modalidad online durante el mes de septiembre de 2021.

- Participación en la 11th European Conference on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA) con la comunicación en formato póster y charla corta con el trabajo titulado Synthesis and use of silica xerogels doped with iron as a photocatalyst to pharmaceuticals degradation in water (García-Reyes Cinthia Berenice, Castillo Ramos Ventura, Salazar-Rábago Jacob J, Sanchez Polo Manuel) celebrado en Turín, Italia del 6-10 de junio de 2022.
- Participación en las V Jornadas de Investigadores en Formación con la presentación oral titulada Estudio de diversos materiales para la fotodegradación de fármacos asistida por luz solar. (García-Reyes Cinthia Berenice, Castillo Ramos Ventura, Salazar-Rábago Jacob J, Sanchez Polo Manuel) celebradas en Granada en el mes de junio de 2022.
- Presentación de un póster en el 6th International Congress on Water, Waste and Energy Management (WWEM-22) con el trabajo titulado Silica xerogels doped with iron(iii) as photocatalyst for pharmaceutical degradation in water. (C.B. García-Reyes, V. Castillo-Ramos, J.J. Salazar-Rábago, M.V. López-Ramon, M. Sánchez-Polo) celebrado en Roma, Italia del 20-22 de julio de 2022.

2. ANTECEDENTES

2.1. Contaminación del agua con fármacos

La industria farmacéutica global, valorada en 1,200 miles de millones de dólares (2018), se encuentra en un continuo crecimiento debido al aumento de población, esperanza de vida y multiplicidad de tratamientos [1].

Aunado al consumo de fármacos, se provoca de manera voluntaria e involuntaria el vertido de ingredientes farmacéuticos en cuerpos de agua, ingresando así en los ecosistemas causando alteraciones en el desarrollo de seres vivos [2–5]. Incluso diversos estudios han reportado la presencia de fármacos en algunos cuerpos de agua para consumo humano alrededor del mundo, información que ha aumentado la preocupación al respecto de sus posibles consecuencias a mediano y largo plazo en la salud humana [6].

Aunque las cantidades reportadas son pequeñas, del orden de micro o nanogramos por litro, la industria farmacéutica se esfuerza en desarrollar sustancias de alta efectividad que aún a mínimas concentraciones tengan un efecto en organismos vivos, por lo que son válidas las sospechas de afectaciones, además del continuo aumento en el consumo de productos farmacéuticos y por lo tanto su presencia en cuerpos de agua.

Considerando esto y el objetivo 6 para el desarrollo sostenible de la ONU, *Garantizar la disponibilidad y la gestión sostenible del agua y el saneamiento para todos* [7] es que cobra relevancia el tomar medidas adecuadas en el tratamiento

de las aguas impactadas con contaminantes emergentes, ya que, al no poder suspender el uso de fármacos ya que esto es indispensable para el bienestar de los seres humanos, es importante que tampoco se comprometa la salud de futuras generaciones. Diversas investigaciones han encarado esta problemática proponiendo procesos de adsorción y fotoquímicos en el saneamiento de aguas contaminadas por fármacos, reportando resultados prometedores, sin embargo, facilitar una visión global de sus implicaciones y beneficios podrá coadyuvar a la toma de decisiones encaminadas al bienestar neto en la toma de decisiones.

2.1.1. Problemática

Se han realizado una multitud de estudios donde se busca la presencia de fármacos en una variedad de cuerpos de agua [6,8]. Se han examinado muestras de diversos sitios como aguas residuales de ciudades, hospitales, efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, aguas subterráneas, ríos, aguas de riego, lodos, etc, reportando la detección de algunas sustancias de uso farmacéutico.

Por otra parte, en los últimos 15 años ha aumentado de manera constante la publicación de artículos científicos relacionados con el análisis de agua en búsqueda de compuestos farmacéuticos y de cuidado personal (abreviado PPCP por sus siglas en inglés). Los estudios comprenden nuevas técnicas para detectar estos compuestos junto con los reportes en diversos cuerpos de agua (Figura 1).

Aus der Beek *et al.* [6] generaron una base de datos de los valores reportados en más de 1000 publicaciones hacia finales del año 2013, su análisis evidencia el interés de la comunidad científica por esta problemática en todas las regiones

del mundo. Si bien es cierto que los estudios se centran en casos particulares, dejan al descubierto la problemática mundial.

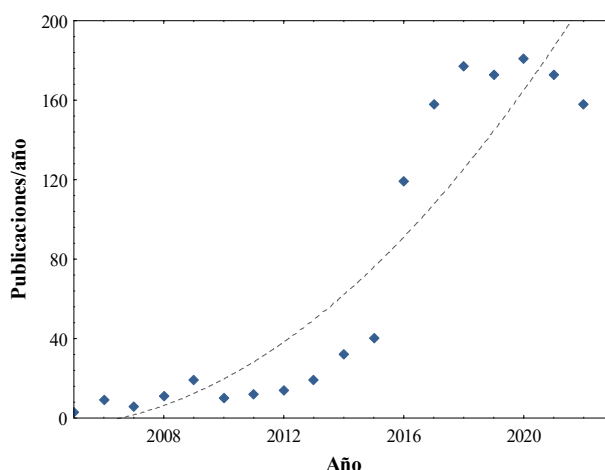


Figura 1. Publicaciones por año que contienen las palabras “PPCP” y “water”. Actualizado enero 2023. Fuente. Scopus.

En la Tabla 1 se encuentra una lista de fármacos encontrados en la salida de plantas tratadoras de aguas residuales en diversos países, divididos por grupos. En la misma se puede ver la pluralidad de sustancias reportadas, así como sus concentraciones, la variación en la presencia de estos fármacos, lo cual se ha relacionado a los patrones de consumo particulares de los habitantes de las distintas regiones.

En México se ha estudiado la presencia de fármacos en aguas de riego, superficiales y subterráneas encontrando naproxeno, diclofenaco, ibuprofeno, ketoprofeno, gemfibrozilo, carbamazepina, entre otros, como se muestra en la Tabla 2, lo que revela la realidad de la problemática ambiental en nuestro país.

Tabla 1. Reportes de concentraciones de fármacos en efluentes de planta de tratamiento de aguas residuales, datos mundiales.

Grupo de fármaco	Fármaco	País de muestreo	Concentración media (ng/L)	Concentración máxima (ng/L)	Fuente
Analgésico	Ácido acetilsalicílico	Inglaterra	27.0	85.0	[9]
		Francia	10.0	212.0	[10]
		Corea	25,200.0	47,600.0	[11]
		EUA	29.4	70.0	[12]
	Diclofenaco	Italia	339.0	533.0	[13]
		Alemania	3,246.0	5,662.0	[14]
		España	220.0	431.0	[15]
		México	59,600.0	70,000.0	[16]
	Ibuprofeno	Israel	10.0	240.0	[17]
		España	1,042.0	1,450.0	[18]
		México	160.0	340.0	[19]
	Tramadol	Inglaterra	738.7	1,603.3	[20]
Alemania		230.0	1,750.0	[14]	
Anestésico	Ketamina	Inglaterra	82.9	278.1	[20]
		Holanda	44.0	61.0	[21]
Antibiótico	Amoxicilina	Australia	-	30.0	[22]
		España	923.0	3,353.0	[23]
		Alemania	1,210.0	-	[24]
	Ciprofloxacino	Portugal	369.0	1,396.0	[25]
		Croacia	87.0	168.0	[26]
		China	35.0	195.0	[27]
		EUA	130.0	240.0	[28]
	Clortetraciclina	China	30.9	-	[29]
		Australia	5.0	250.0	[30]
	Fluoroquinolona	Sudáfrica	92.0	131.0	[31]
	Tetraciclina	Luxemburgo	35.0	-	[32]
China		44.0	210.0	[27]	
Antidepresivo	Citalopram	Canadá	5.7	6.9	[33]
Antiepiléptico	Carbamazepina	España	153.0	305.0	[18]
		Grecia	57.7	101.6	[34]
		EUA	21.3	62.0	[12]

Tabla 1. Reportes de concentraciones de fármacos en efluentes de planta de tratamiento de aguas residuales, datos mundiales (continuación)

Grupo de fármaco	Fármaco	País de muestreo	Concentración media (ng/L)	Concentración máxima (ng/L)	Fuente
Antihistamínico	Loratadina	España	28.0	43.0	[35]
		Italia	3.0	5.0	[36]
	Ranitidina	EUA	34.7	330.0	[37]
		España	684.0	2,722.0	[23]
		Inglaterra	425.0	783.0	[9]
		India	125,000.0	160,000.0	[38]
Italia	78.0	100.0	[36]		
Desinfectante	Pentaclorofenol	Canadá	-	1,900.0	[39]
Esteroides	Testosterona	Japón	-	13.0	[40]
Estrógeno	17-alfa-Estradiol	Canadá	9.0	38.0	[41]
		Australia	3.0	-	[42]
	17-beta-Estradiol	Brasil	-	9,770.0	[43]
		Luxemburgo	-	85.0	[44]

Tabla 2. Reportes de concentraciones de fármacos en aguas, estudios en México.

Compuesto	Concentración	Unidad	Lugar	Tipo de agua	Fuente
17 α -etinilestradio	0.14-82	ng/L	CDMX	Residual	[45]
17 β -estradiol	0.08	μ g/L	Toluca	Efluente hospitalario	[46]
Atenolol	0.2	μ g/L	Toluca	Efluente hospitalario	[46]
Benzafibrato	0.04	μ g/L	CDMX	Alcantarillado	[47]
	0.09	μ g/L	Hidalgo	Residual no tratada	[47]
	0.19	μ g/L	Hidalgo	Drenaje de riego	[47]
Bisfenol-A	1.4	ng/L	CDMX	Influente PTAR	[19]
	0.36	ng/L	CDMX	Influente PTAR	[19]
Cafeína	12.8	ng/L	Riviera Maya	Subterránea	[48]
Claritromicina	1.2	μ g/L	CDMX	Alcantarillado	[47]
	0.6	μ g/L	Hidalgo	Residual no tratada	[47]
	<0.53	μ g/L	Hidalgo	Drenaje de riego	[47]
Clindamicina	0.45	μ g/L	CDMX	Alcantarillado	[47]
	0.09	μ g/L	Hidalgo	Residual no tratada	[47]

Tabla 2. Reportes de concentraciones de fármacos en aguas, estudios en México (continuación)

Compuesto	Concentración	Unidad	Lugar	Tipo de agua	Fuente
Clindamicina	<0.02	µg/L	Hidalgo	Drenaje de riego	[47]
Clorofeno	2,1	ng/L	CDMX	Influente PTAR	[19]
	0,55	ng/L	CDMX	Efluente PTAR	[19]
Diclofenaco	0,59	µg/L	Toluca	Efluente hospitalario	[46]
	0,46	µg/L	CDMX	Alcantarillado	[47]
	0,5	µg/L	Hidalgo	Residual no tratada	[47]
	0,12	µg/L	Hidalgo	Drenaje de riego	[47]
Eritromicina	0,06	µg/L	CDMX	Alcantarillado	[47]
	0,05	µg/L	Hidalgo	Residual no tratada	[47]
	<0,01	µg/L	Hidalgo	Drenaje de riego	[47]
Estradiol	'10 - 93	ng/L	CDMX	Residual	[45]
Estrona	9 – 34	ng/L	CDMX	Residual	[45]
Fenantreno	2,12	ng/L	Riviera Maya	Subterránea	[48]
Gemfibrozil	0,02	µg/L	CDMX	Alcantarillado	[47]
	0,12	µg/L	Hidalgo	Residual no tratada	[47]
	0,3	µg/L	Hidalgo	Drenaje de riego	[47]
Glibenclamida	1,92	µg/L	Toluca	Efluente hospitalario	[46]
Ibuprofeno	4,27	ng/L	Riviera Maya	Subterránea	[48]
	1,5	ng/L	CDMX	Influente PTAR	[19]
	0,12	ng/L	CDMX	Efluente PTAR	[19]
	0,62	µg/L	Toluca	Efluente hospitalario	[46]
	0,34	µg/L	CDMX	Alcantarillado	[47]
	0,48	µg/L	Hidalgo	Residual no tratada	[47]
	0,5	µg/L	Hidalgo	Drenaje de riego	[47]
Metformina	1,31	µg/L	Toluca	Efluente hospitalario	[46]
Metoprolol	2,02	µg/L	Toluca	Efluente hospitalario	[46]
	2,2	µg/L	CDMX	Alcantarillado	[47]
	2,75	µg/L	Hidalgo	Residual no tratada	[47]
	0,6	µg/L	Hidalgo	Drenaje de riego	[47]
Naproxeno	3,19	ng/L	Riviera Maya	Subterránea	[48]
	21,4	ng/L	CDMX	Influente PTAR	[19]
	0,38	ng/L	CDMX	Efluente PTAR	[19]
	1,79	µg/L	Toluca	Efluente hospitalario	[46]
	6,5	µg/L	CDMX	Alcantarillado	[47]

Tabla 2. Reportes de concentraciones de fármacos en aguas, estudios en México (continuación)

Compuesto	Concentración	Unidad	Lugar	Tipo de agua	Fuente
Naproxeno	5,2	µg/L	Hidalgo	Residual no tratada	[47]
	2,2	µg/L	Hidalgo	Drenaje de riego	[47]
Nonlifenol	0,11	ng/L	Tulum	Subterránea	[48]
Penicilina G	3,77	µg/L	Toluca	Efluente hospitalario	[46]
Penicilina V	0,42	µg/L	Toluca	Efluente hospitalario	[46]
Sulfasalazina	0,41	µg/L	CDMX	Alcantarillado	[47]
	0,42	µg/L	Hidalgo	Residual no tratada	[47]
	0,27	µg/L	Hidalgo	Drenaje de riego	[47]
Triclosán	0,81	ng/L	Tulum	Subterránea	[48]
	5,1	ng/L	CDMX	Influente PTAR	[19]
	1,9	ng/L	CDMX	Efluente PTAR	[19]
Trimetropima	0,13	µg/L	CDMX	Alcantarillado	[47]
	0,29	µg/L	Hidalgo	Residual no tratada	[47]
	0,01	µg/L	Hidalgo	Drenaje de riego	[47]

2.1.2. Fuentes principales

En la Figura 2 se puede apreciar un esquema que correlaciona los diversos focos de contaminación, partiendo del sector doméstico, industrial y hospitalario [49]. Se ha reportado que las vías de ingreso de los fármacos en los efluentes acuosos doméstico son, principalmente, la excreción, el lavado de prendas y la disposición inadecuada en lavabos o inodoros por parte de los usuarios [50,51].

Además, se ha demostrado que la tecnología actual de las Plantas Tratadoras de Aguas Residuales (PTAR) no elimina los componentes farmacéuticos en su totalidad [49]. Por lo tanto, aún después de ser procesa el agua contiene algunos compuestos farmacéuticos que terminan en aguas superficiales que, junto con las descargas directas de agua sin tratar, podrían impactar los cuerpos de agua para consumo humano.

La permanencia y movilidad de los fármacos está aunado a las características fisicoquímicas de cada molécula, principalmente solubilidad, coeficiente de partición, presión de vapor y su coeficiente de absorción son parámetros de interés para valorar su permanencia y movilidad entre los distintos compartimientos ambientales. Así mismo, se puede estimar la vida media ambiental de una sustancia, el tiempo en que se degrada el 50% de la concentración presente. El cual es un indicativo de la persistencia en el ambiente, el riesgo a los seres vivos y su movilización entre los compartimientos.

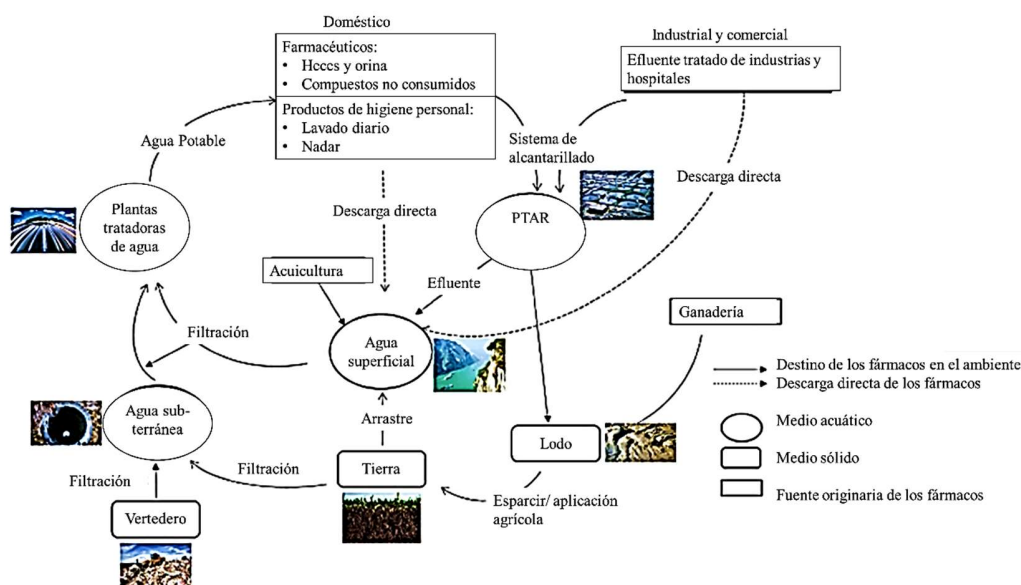


Figura 2. Fuentes y rutas de descarga de los productos farmacéuticos y de cuidado personal al agua, tomado de Yang et al (2017) [49].

2.1.3. Consecuencias

Los compuestos farmacéuticos están diseñados para interactuar con los seres vivos, y generalmente son, por diseño, resistentes a la degradación y persistentes en sistemas acuosos, por ello exhiben efectos nocivos en los organismos por una ingesta no intencional y también tienen un impacto negativo en la salud humana.

Los fármacos pueden afectar a seres vivos según la tasa de exposición y la actividad de la sustancia. Se tiene sospecha de que la presencia de algunos fármacos en el agua, aunque tengan una vida media ambiental corta, provoca efectos comparables a una exposición continua cuando la descarga de estos se realiza de manera recurrente.

Se han documentado casos de disminución de la fauna silvestre por exposición a diclofenaco [4,52]. Algunos grupos de compuestos farmacéuticos han sido relacionados con dificultades en el desarrollo neurológico de seres en gestación [2,53], así como la presencia de antibióticos con el aumento de la resistencia bacteriana a los mismos [54].

Aunque no son conocidos todos los efectos debido a la multiplicidad de sustancias, se tiene consenso en que la presencia de fármacos en el agua debe investigarse más profundamente con el fin de conocer las posibles consecuencias y tomar un camino más acertado hacia la sustentabilidad y seguridad del recurso hídrico mundial [8,55].

2.1.4. Postura global al respecto

Actualmente México, Estados Unidos y la Unión Europea no cuentan con normativas que limiten la concentración de fármacos presentes en el agua (agua potable, cuerpos de agua superficiales, aguas subterráneas o descargas de aguas residuales tratadas). A pesar de esto, hay registro de actividades encaminadas a la regulación de los contaminantes emergentes.

Por ejemplo, Estados Unidos incluye una hormona y nueve antibióticos en la *Drinking Water Contaminant Candidate List (CCL)* [56], lista con contaminantes que no son objeto de regulación pero cuya presencia en el agua del sistema

público se conoce o anticipa como de preocupación a la salud pública. Además, cuenta con un informe técnico con recomendaciones para la creación de normas para los contaminantes emergentes, así como cuatro métodos analíticos no avalados para la medición de fármacos y productos de cuidado personal; esteroides y hormonas; polibromodifenil éteres y pesticidas [56,57].

Por otro lado, la Unión Europea adoptó en el 2019 el “Enfoque estratégico de la Unión Europea en materia de productos farmacéuticos en el medio ambiente” donde se incluyen propuestas a fin de que los impactos medioambientales de los medicamentos sean tomados en cuenta en el procedimiento de su comercialización. Además, actualmente en la Unión Europea toda solicitud de autorización para la comercialización de un medicamento de uso humano o veterinario debe ir acompañada de una evaluación de los riesgos para el medio ambiente [58,59].

2.1.5. Procesos de tratamiento de agua

Un tratamiento al agua tiene como objetivo remover contaminantes y alcanzar los estándares de calidad establecidos según su destino, ya sea para consumo humano, agrícola, industrial o para su reingreso a la naturaleza.

I. Servicio municipal (potabilizadores y residuales)

En un inicio los trenes de tratamiento de agua para consumo consistían en: coagulación, floculación, sedimentación y filtración, junto con un proceso de desinfección basado en cloro. Estos procesos han permanecido y se han ido perfeccionando. Uno de los tratamientos que se incorporó en los 1990 en amplios volúmenes fue el uso de membranas de microfiltración.

Por otro lado, las PTARs tienen como objetivo prevenir la contaminación del medio ambiente al tratar las aguas provenientes del sistema de alcantarillado residencial previo a su reincorporación a los cuerpos de agua naturales. En Latinoamérica el agua residual que se trata, se realiza en un 80% con las tecnología de lodos activados, fosa estabilizadora o tratamiento primario mejorado [60]. Estos procesos han mejorado en su eficiencia energética, diseño y desempeño, pero esencialmente permanecen los mismos, aunque la tecnología esté consolidada.

El tratamiento biológico con lodos activados tiene como objetivo reducir la carga orgánica biodegradable del agua residual por medio de un consorcio de microorganismos en condiciones aerobias, aglomerándose los mismos en un lodo que es posteriormente sedimentado y removido. Después del tratamiento anterior es necesario desinfectar el agua.

II. Tratamientos terciarios

Los procesos terciarios se han desarrollado como respuesta a remover contaminantes emergentes presentes en el agua. Entre estos tratamientos sobresalen diversos procesos fisicoquímicos como son la adsorción, el intercambio iónico, la ósmosis inversa, la electrodiálisis y los procesos avanzados de oxidación, entre otros.

La adsorción es un proceso de retención superficial de un analito o adsorbato presente en solución sobre un material sólido, llamado adsorbente. Se ha demostrado que es posible retener gran variedad de sustancias por lo que este proceso es ampliamente utilizado para la remoción de contaminantes en agua,

así mismo se ha propuesto para sanear efluentes acuosos contaminados con fármacos [61–65].

El proceso de ósmosis inversa consiste en un filtrado mecánico por medio de una membrana con poros menor a 20 Å, en el que se buscan remover patógenos, materia orgánica y nutrientes, etc. Este proceso tiene una alta demanda energética debido a la pérdida de presión por la membrana.

El intercambio iónico es un proceso para remover compuestos iónicos que pueden causar malestares o problemas en la salud, generalmente se utiliza para suavizar y desmineralizar agua. Consiste en el intercambio de un ion de la fase acuosa por un ion en la fase sólida, la cual es insoluble y puede ser de materiales naturales como algunas arcillas o sintéticos, como resinas poliméricas.

Los procesos de oxidación avanzada son utilizados para generar radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), los cuales son efectivos en destruir moléculas orgánicas ya que tiene un potencial de oxidación relativamente alto, son muy reactivos, reaccionan de manera rápida y no selectiva. La mineralización de compuestos orgánicos es una solución idónea ya que se elimina la posibilidad de tener residuos de manejo especial de cualquier tipo y su reincorporación al ciclo natural. Dentro de los procesos de oxidación avanzada se encuentra la ozonización y el uso de peróxido de hidrógeno, irradiación UV, fotocátalisis, etc.

III. Efectividad en la remoción de fármacos

Diversos estudios han demostrado la permanencia de fármacos en aguas residuales aún después de pasar por el tratamiento convencional. Wang et al. [66,67] señalan en su revisión bibliográfica que tanto el tipo de agua, el tratamiento y el fármaco influyen en la tasa de remoción, donde una molécula

biodegradable puede alcanzar altos porcentajes de eliminación, mientras que otras son persistentes, como es el caso del ciprofloxacino, estriol, diazepam, carbamazepina, por mencionar algunos.

En la Tabla 3 se muestra la eficiencia de remoción reportada de algunos grupos farmacéuticos en distintas etapas de los trenes de tratamiento. Donde se puede resaltar que fármacos de alto uso como el ibuprofeno son mayormente removidos mientras que los antibióticos presentan normalmente tasas por debajo del 65% después de un tratamiento secundario.

Tabla 3. Eficiencia de remoción de fármacos reportados por tipo de tratamiento en planta de tratamiento de aguas residuales en distintos países. Tomado de Yang et al (2017) [49].

Componente	Tratamiento preliminar	Tratamiento primario	Tratamiento secundario	Tratamiento terciario	Ubicación
Acetaminofen	6	8	>99	>99	EU
Carbamazepina		-19 -36	-42 22	-41	EU Australia
Codeína			53-83.2		China
Clortetraciclina	5	32	>99	>99	EU
DEET		-22 5	43 93	15 92	China China
Doxiciclina	35	40	64	50	EU
Estradiol			93+-14	>99	Corea
Estriol		45	90+-11	>99	Corea
Ibuprofeno			90	25	Grecia
Lincomicina		-31	2	40	EU
Metilparabeno		71.6			China
Oxitetraciclina	28	8	64	39	EU
Sulfadiazina	1	2	22	27	EU
Sulfamerazina	>99		>99	>99	EU
Sulfametoxazol	18	17	69	89	EU
Sulpirida		8	-33	5	China
Tetraciclina	59	50	>99	>99	EU
Triclosán (TCS)	-	42 -20	77 97 75	18 -25	Grecia Australia Corea
Trimetoprima		12	10	9	China

De los tratamientos presentados, se seleccionaron dos procesos terciarios en este proyecto: la adsorción, por su versatilidad y facilidad de operación. Y por otra parte la fotocatalisis, que ofrece la ventaja de eliminar la molécula problema. Ahora se ampliarán las bases teóricas dichos procesos.

2.2. Adsorción

La adsorción en fase líquida-sólido se debe a las interacciones entre el soluto en solución, u adsorbato, y los sitios activos en la superficie del sólido denominado adsorbente; por tanto, la capacidad de adsorción está relacionada con diversos factores que alteran las interacciones ya mencionadas. Los principales factores que afectan la adsorción son: pH, temperatura, propiedades de textura y fisicoquímicas del adsorbente y características fisicoquímicas del adsorbato. Los procesos de adsorción son bien conocido en la industria por su alta flexibilidad, y posibilidad de trabajar con bajas concentraciones de contaminantes [68].

De acuerdo con la magnitud de la fuerza de atracción entre el analito y el adsorbente el fenómeno se puede clasificar como adsorción física o química. (Tabla 4).

Tabla 4. Comparativa de características de la adsorción física y quimisorción, tomado de Crittenden [69]

Parámetro	Adsorción física	Quimisorción
Velocidad del proceso	Limitado por la transferencia de masa	Variable
Tipo de unión	Mecanismos de unión no específicos como fuerzas de van der Waals, condensación de vapor.	Intercambio específico de electrones, enlace químico en la superficie
Tipo de reacción	Reversible, exotérmico	Típicamente no reversible, exotérmico

La adsorción física es un fenómeno reversible, producto de interacciones intermoleculares débiles entre la superficie del sólido, concretamente sus sitios activos, y las moléculas del adsorbato en solución. Dichas interacciones se clasifican en electrostáticas y se encuentran las del tipo: ion-ion, ion-dipolo y dipolo-dipolo. Las interacciones de van der Waals son las fuerzas atractivas o repulsivas entre moléculas debidas a interacciones dipolares y comprenden los tipos de fuerzas siguientes: dipolo permanente-dipolo permanente, dipolo permanente-dipolo inducido y dipolo inducido-dipolo inducido. Estas últimas son las más débiles y mejor conocidas como fuerzas de dispersión de London. Este tipo de interacciones se encuentran en la adsorción física [70], y debido a su falta de especificidad es que las moléculas no se adsorben sobre un sitio específico en la superficie, sino que una vez absorbidas en la superficie se pueden mover libremente en la superficie [71]. La fuerza de estas interacciones está reportada en valores de 2-20 kJ/mol y de 20-40 KJ/mol.

Por otra parte, la adsorción química se debe a una interacción química entre los complejos superficiales del adsorbente y las moléculas del adsorbato. Por lo general, es irreversible; el calor de adsorción es alto y muy similar al calor de una reacción química. Además, este tipo de adsorción es muy específica ya que ocurre solamente sobre cierto tipo de sitios activos de la superficie del adsorbente [71]. Las fuerzas químicas van en un rango de 20-900 kJ/mol.

En la adsorción física, el calor de adsorción es menor que cero, la reacción es exotérmica y mayor a bajas temperaturas. Por otro lado la quimisorción, el calor de adsorción es mayor a cero, la reacción es endotérmica y favorecida a altas temperaturas [72].

2.2.1. Materiales utilizados

En el proceso de adsorción es posible utilizar una gran diversidad de materiales como lo son zeolitas, arcillas, materiales carbonosos, etcétera. En lo que respecta al tratamiento de agua el carbón activado es el material más reconocido. El carbón activado (CA) es ampliamente utilizado en estas aplicaciones ya que es posible obtenerlo a partir de fuentes minerales u orgánicas, además es posible customizar sus características superficiales por medio del proceso de activación lo que le confiere flexibilidad al proceso.

Una de las principales características del carbón activado es su alta área superficial, así como la riqueza de grupos funcionales, ya sean ácidos o básicos de acuerdo con el proceso de fabricación.

El carbón activado consiste en un material con estructura microcristalina orientada de manera aleatoria, que se genera a partir de la descomposición térmica de materiales carbonosos seguido por un proceso de activación, cuyo objetivo es el de formar más poros con una distribución objetivo. Las fuentes de carbono, más comúnmente utilizadas son: la madera, carbón, residuos del petróleo, cortezas frutales, como el coco, residuos vegetales, lignocelulósicos y bituminosos, etcétera. Las técnicas de activación utilizadas a nivel industrial son la química y la física (térmica o por gas).

Los grupos ácidos (hidroxilo, carboxilo, sulfonatos) están neutros cuando se encuentran protonados y con carga negativa cuando están desprotonados. Cuando el pH de la solución excede el pKa estos grupos se vuelven disponibles para atraer cationes. Grupos amina, imida, amida por otro lado cuentan con carga

positiva protonados y con carga neutra cuando están desprotonados, por lo tanto, atraen aniones si el pH está abajo del pH al que se encuentran protonados.

Para los procesos de tratamiento de aguas se busca optar por la regeneración del adsorbente por lo que las atracciones con menor fuerza serán las que se puedan liberar más fácilmente.

Dentro de las técnicas utilizadas para regenerar el carbón activado se ha reportado el uso de ultrasonido, procesos electroquímicos, así como procesos convencionales de regeneración térmica y regeneración química [73–76]. Con el fin de minimizar recursos, la regeneración química es una alternativa que presenta la ventaja de ser realizada in situ, con una baja demanda energética, una pérdida mínima del adsorbente y sin la necesidad de una preparación especializada del personal operativo. Sin embargo, la eficiencia de este proceso dependerá fuertemente del tipo de interacciones que existan entre el adsorbente y el contaminante. Por lo tanto, es esencial contar con la información tanto de la capacidad de adsorción de un material, así como los mecanismos de adsorción con el contaminante de interés para encontrar un proceso de regeneración del adsorbente.

2.2.2. Estudios de equilibrio

Los estudios al equilibrio permiten conocer la capacidad de adsorción del material, se realizan poniendo en contacto una solución de concentración conocida (C_0) con el sólido por un tiempo prolongado hasta que ya no varíe la concentración final (C_e). La cantidad adsorbida (q) de un adsorbato por un sólido, cuando el volumen del sistema (V) y la masa (m) permanecen constantes, se puede calcular con la Ecuación 1:

$$q = \frac{V}{m}(C_0 - Ce) \quad 1$$

Es interesante conocer la capacidad de adsorción al equilibrio en un rango de interés de concentraciones con el fin de determinar la afinidad y factibilidad de remoción de la sustancia en cuestión, así como también para la selección de materiales. A partir de datos experimentales se puede representar el comportamiento por una función o un modelo conocido como isoterma de adsorción. Los experimentos al equilibrio se pueden realizar en reactores en lote, con agitación constante.

La isoterma de adsorción es la relación matemática entre la masa de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente y la concentración del soluto en la solución, una vez que se alcanzó el equilibrio a temperatura constante [77].

Entre los modelos de isotermas de adsorción mejor conocidos y más utilizados se encuentra el modelo de Langmuir, el cual parte de principios termodinámicos. Establece que un sitio activo es capaz de adsorber una molécula de adsorbato, y que todos los sitios tienen la misma energía. Además, no hay interacciones entre las moléculas adsorbidas adyacentes. Y se expresa de acuerdo con la Ecuación 2:

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad 2$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción del material a una determinada concentración, en unidades de masa del soluto sobre masa del adsorbente, q_m es un parámetro que representa la capacidad máxima de adsorción, ya que este modelo supone que hay una saturación del material, K es la constante del modelo

de Langmuir relacionada con el calor de adsorción en unidades de volumen sobre masa y c_e la concentración al equilibrio en unidades de masa por volumen.

El modelo de Freundlich (Ecuación 3) es de origen empírico y representa de manera adecuada algunos comportamientos de adsorción, sin embargo, la expresión exponencial establece que la adsorción aumentará con la concentración de adsorbato, lo cual no describe la realidad física. Es utilizado en sistemas sólido-líquido para superficies energéticamente heterogéneas.

$$q_e = kc_e^{1/n} \quad 3$$

Donde k es la constante relacionada con la capacidad de adsorción $\mu\text{mol}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$ y n denota la intensidad de la adsorción, siendo el valor igual o mayor a uno el correspondiente a una interacción favorable.

Es de amplia utilización el modelo empírico de 3 parámetros denominado Prausnitz-Radke el cuál es una combinación de las características de los dos modelos anteriores, como se muestra en la Ecuación 4

$$q_e = \frac{ACe}{1 + BC_e^\beta} \quad 4$$

Donde A , B y β son los parámetros propios de la misma. Esta ecuación comprende los tres casos particulares siguientes: i) la isoterma de Prausnitz-Radke se convierte en la de Langmuir cuando $\beta=1$, ii) la isoterma Prausnitz-Radke se transforma en la de Freundlich cuando el término BC_e^β es mucho mayor que la unidad, y iii) la isoterma Prausnitz-Radke es lineal cuando el término BC_e^β es mucho menor que la unidad.

Conocer las isotermas de adsorción a distintas temperaturas permite calcular o deducir algunas propiedades termodinámicas del proceso. El efecto de la

temperatura en K (constante de la isoterma de Langmuir) permite calcular el calor de intercambio, ΔH_{in} , por medio de la Ecuación 5:

$$K = K_0 e^{-\Delta H_{in}/RT} \quad 5$$

El proceso de adsorción es exotérmico por naturaleza, es decir, se desprende energía al ocurrir la adsorción. En el caso de adsorción física, el calor de adsorción es de la misma magnitud que el calor de condensación.

2.2.3. Mecanismos de adsorción

Es posible encontrar los mecanismos de adsorción de manera indirecta, mediante la caracterización del adsorbente y el análisis del comportamiento de la adsorción y desorción del contaminante a distintas condiciones del medio acuoso. Es así que basados en estas observaciones se pueden proponer los mecanismos de adsorción involucrados [78,79]. Para compuestos orgánicos se suelen involucrar interacciones entre los anillos aromáticos del compuesto y el carbón activado denominadas interacciones π - π , además de interacción del tipo electroestáticas, intercambio iónico, etc.

2.2.4. Remoción de fármacos por adsorción

La Tabla 5 incluye algunos estudios referentes a la adsorción de los fármacos seleccionados. Carabineiro *et al.* [80] lograron una tasa de adsorción de 230 mg/g de ciprofloxacino (CIP) sobre un CA, en su discusión resaltan la relevancia de la densidad de grupos funcionales para lograr una mayor capacidad de adsorción, además del área superficial, también de asegurar el paso de la molécula por los poros del material. Por otra parte, Mondal *et al.* [81] reportan la máxima adsorción de ranitidina sobre un CA en pH mayores a 7 debido a una interacción entre las

cargas positivas de los grupos de nitrógeno con la superficie del material que presenta un $pH_{PCC} = 7.2$.

Aunque se ha estudiado la remoción de fármacos por adsorción sobre carbón activado de manera diversa, la revisión realizada por Mansour *et al.* [82] en 2018 reveló que de más de 90 estudios sólo dos están dedicados a la remoción de ranitidina, en cambio seis estudios para el ciprofloxacino y ninguno para la clorfenamina, por lo tanto, hay una oportunidad de contribuir en el estudio de estos fármacos y su mecanismo de adsorción sobre materiales carbonosos.

Tabla 5. Estudios de adsorción sobre carbón activado (CA) de algunos fármacos en fase acuosa.

Autor	Fármaco	Material	Mecanismo
Carabineiro <i>et al.</i> , 2012 [83]	CIP	CA de madera, activación química	Interacciones electroestáticas y dispersivas.
Sun <i>et al.</i> , 2016 [84]	CIP	CA de cáscara de toronja, activación química	Interacciones electroestáticas e intercambio iónico.
Mondal <i>et al.</i> , 2015 [85]	RNT	CA de cáscara de frijol y activado con vapor	Interacciones electroestáticas.
Bojić <i>et al.</i> , 2017 [86]	RNT	CA de cáscara de calabaza y activación química	Interacciones electroestáticas.
Ali <i>et al.</i> , 2019 [87]	CPM	CA de hoja de palma	Interacciones electroestáticas.
	CPM	CA de hoja de palma funcionalizado	Interacciones hidrofóbicas.

CIP: ciprofloxacino; RNT: ranitidina; CPM: clorfenamina

2.3. Fotocatálisis

Dentro de los procesos de oxidación avanzada se encuentra la fotocatálisis que ha sido ampliamente estudiada en el tratamiento de efluentes acuosos, sobre todo con el fin de desarrollar materiales fotocatalizadores duraderos, con altas tasas de fotoconversión y que se activen en la región visible del espectro para minimizar costos operativos.

Los tres elementos que deben de estar presentes para que ocurra una reacción fotocatalítica son: un fotón emitido en una determinada frecuencia o longitud de onda, la superficie de un catalizador de un material semiconductor y un agente oxidante, normalmente oxígeno [88]. La reacción inicia cuando un fotón con la energía igual o superior a la energía de banda prohibida de un fotocatalizador alcance la superficie de este, resultando una excitación molecular. La energía de banda prohibida (E_g) se define como la diferencia entre la banda de valencia llena y la banda de conducción vacía del fotocatalizador. La excitación molecular resulta en el movimiento de electrones a una banda de conducción más alta y de un hueco positivo en la banda de valencia más baja (Figura 3). La recombinación del par electrón hueco formado es considerado como la mayor limitante de los procesos fotocatalíticos por lo que se busca la prevención de este para aumentar la eficiencia del proceso.

La fuente de radiación para el proceso puede ser artificial o natural, de acuerdo con el rango de energía a trabajar. De encontrarse en el rango del ultravioleta, es decir entre 200-400 nm: UVA 315 a 400 nm, UVB 280 a 315 nm y UVC de 200 a 280 nm se debe contar con lámparas de rayos UV que están hechas de distintos metales como mercurio, sodio, zinc/calcio, y gases nobles (neón, argón). Siendo

las de mercurio las más comúnmente utilizadas. La energía solar también puede activar el proceso fotocatalítico ya que alrededor del 5% de los rayos solares llegan con una longitud de onda entre los 300-400 nm, sin embargo, presenta la desventaja de ser una fuente intermitente y variable según la ubicación geográfica.

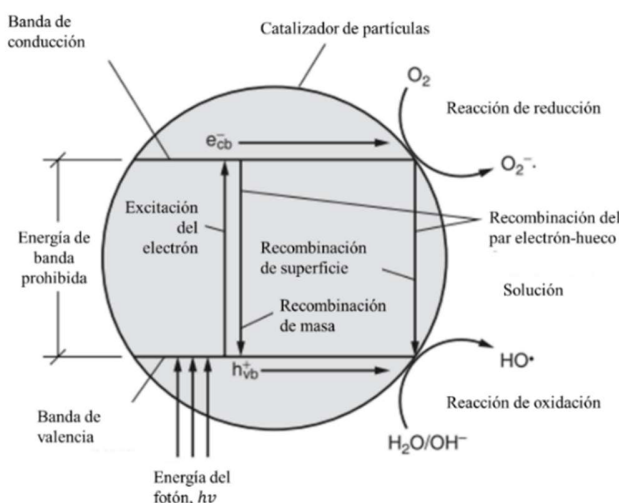


Figura 3. Diagrama esquemático de los procesos de oxidación y reducción involucrados en la reacción fotocatalítica. Adaptado de Crittenden (2012) [69].

2.3.1. Materiales utilizados

Un fotocatalizador es, por definición, una sustancia que se activa por la absorción de un fotón y ayuda a acelerar una reacción sin ser consumido. Algunos factores que afectan su actividad incluyen: estructura, tamaño de partícula, propiedades superficiales, espectro de activación, entre otros.

Podemos obtener la longitud de onda máxima de activación de un material a partir del valor de la energía de banda prohibida y de la ley de Planck (Ecuación 6) donde h es la constante de Planck y c la velocidad de la luz [88].

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

El fotocatalizador más utilizado es el dióxido de titanio, éste se activa en la región UV del espectro, lo que representa un alto costo energético, sin embargo, estudios demuestran su efectividad tanto en porcentaje de degradación como en velocidad y estabilidad química. Una de las principales desventajas de este material es su tamaño de partícula, ya que conlleva dificultades en su recuperación y reutilización, por lo que varios estudios se orientan en la obtención de materiales compuestos de fácil recuperación [89,90].

Por otra parte, los óxidos metálicos son los semiconductores que se han encontrado como fotocatalizadores alternativos debido a su resistencia a la fotocorrosión y a su menor brecha de banda prohibida [91–93].

Por su parte, materiales como los xerogeles de silicio dopados con metales de transición se han tornado atractivos por su fácil proceso de síntesis y, principalmente, a que es posible su diseño para operar en la región visible reduciendo la demanda energética del proceso, así como regular su tamaño para favorecer su recuperación y reúso [94–96].

2.3.2. Estudios de tasa de degradación

En un proceso fotocatalítico, la irradiación de la lámpara, la concentración inicial del contaminante y la carga de catalizador juegan un papel clave y deben de ser considerados dentro los parámetros a evaluar en dicho proceso.

La dependencia en estos factores se ha comprobado de manera experimental variando las condiciones de operación. La dosis del fotocatalizador a emplear es uno de los parámetros experimentales más relevantes, pues de emplearse una dosis demasiado baja pueden presentarse problemas de estancamiento en zonas de baja turbulencia, por otra parte, si se emplea una dosis demasiado

elevada se podrían presentar situaciones de apantallamiento entre las partículas; en ambos casos induciendo a que parte del material resulte inactivo. Debido a lo anterior es indispensable considerar los aspectos fenomenológicos al expresar la tasa de fotoconversión [97].

Los datos experimentales de la caída de la concentración en los experimentos fotoquímicos pueden ser analizados a través de diversos modelos cinéticos. Uno de ellos es el modelo de primer orden, el cual se presenta en la Ecuación 7.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

7

Donde C_A es la concentración del fármaco a un tiempo determinado en ppm; t es el tiempo expresado en minutos; y k_1 es la constante cinética de primer orden (aparente) en min^{-1} . Cabe recalcar que con este modelo se obtendrá una constante cinética aparente, la cual engloba los efectos de varios parámetros operativos como son la intensidad luminosa, la carga del material, por lo que su uso es limitado.

Por otra parte, en procesos heterogéneos, cuando se tiene una componente de adsorción relevante en el proceso fotocatalítico es que se puede utilizar un modelo de primer orden con dos parámetros (Ecuación 8) [98]

$$-\frac{dC_A}{dt} = k'_1 (C_A - B_A)$$

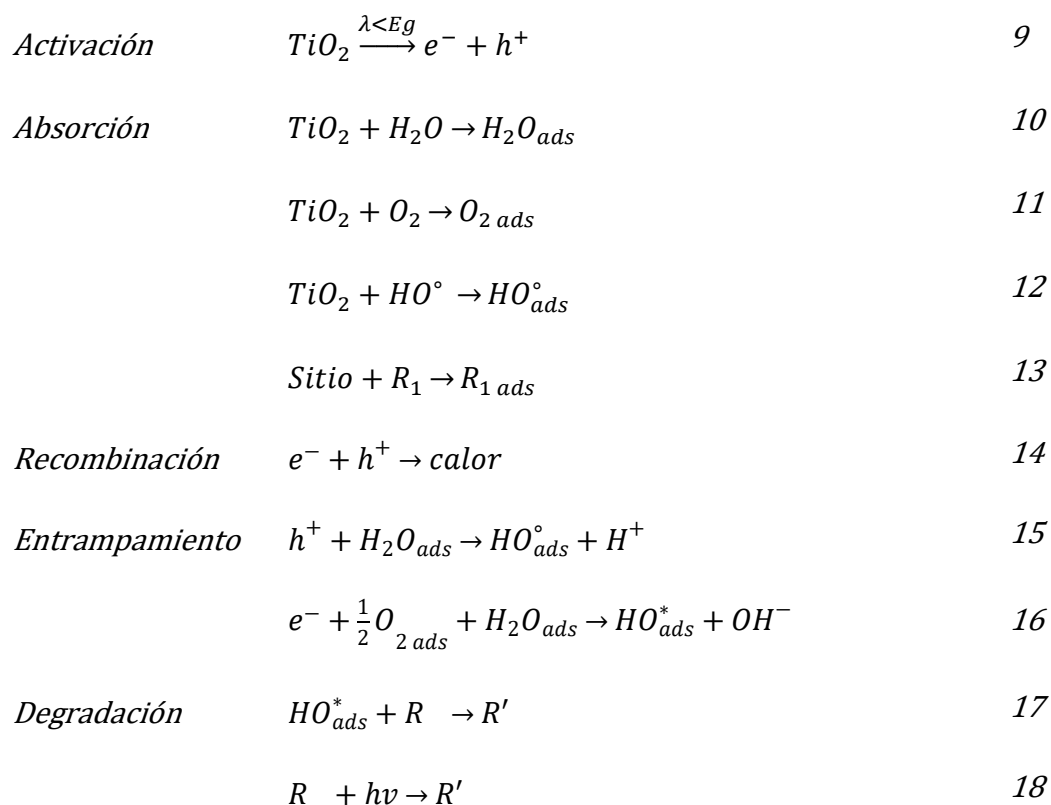
8

Además de los parámetros anteriores, B_A es una constante de adsorción y k'_1 es la constante cinética aparente en min^{-1} .

2.3.3. Mecanismo de degradación

El proceso fotocatalítico de acción del TiO_2 se asocia con la generación de radicales hidroxilo que actúa como agente oxidante, de acuerdo con la propuesta

de Turchi y Ollis [99]. Ellos describen 5 etapas durante este proceso: activación, absorción, recombinación, entrapamiento y degradación, las cuáles se representan enseguida:



Estas etapas se pueden considerar como un mecanismo general para los fotocatalizadores, el cual se debe confirmar para nuevos materiales. Con este fin se pueden realizar pruebas de fotocátalisis en determinadas condiciones, por ejemplo, con la presencia de tetranitrometano (TNM), que con el superóxido forma aniones nitroformos, que al cuantificar lleva a determinar la concentración de radicales formados. Por otra parte, la relevancia del radical hidroxilo en la degradación se puede confirmar con la presencia de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) que actúa como un secuestrador de los huecos disponibles.

2.3.4. Remoción de fármacos por fotocatalisis

Para la remoción de fármacos presentes en solución acuosa, el empleo de TiO_2 como fotocatalizador ha sido ampliamente reportado, sin embargo, para nuestros fármacos de interés se han encontrado pocos estudios, los más significativos se presentan en la Tabla 6.

Así mismo, se han reportado buenos resultados utilizando xerogeles en la degradación de algunos contaminantes emergentes. Acosta-Rangel *et al.* [96] lograron degradar tinidazol (antibiótico) en un 98% usando un xerogel de sílice dopado con hierro a pH 7 bajo radiación solar. López-Ramón *et al.* [100] degradaron un herbicida utilizando un xerogel orgánico de carbono dopado con níquel logrando tasas de 79% en 4 h bajo radiación solar. En la revisión bibliográfica realizada no se encontraron estudios de fotodegradación con los fármacos propuestos en este trabajo utilizando xerogeles de silicio.

Tabla 6. Estudios de fotocatalisis de algunos fármacos en fase acuosa.

Autor	Fármaco	Material	Resultados
Durán-Álvarez <i>et al.</i> (2016)	CIP	$\text{TiO}_2 + \text{Au, Ag, Cu}$	100% mineralización 360 min, solar
Silva <i>et al.</i> (2016)	CIP	TiO_2 y ZnO	300 $\mu\text{g/L}$ 6 min, UV
Hassani <i>et al.</i> (2019)	CIP	TiO_2/ MMT	61% degradación 120 min, UV

2.4. Sumario

La contaminación del agua con fármacos es una problemática global, si bien se desconocen las consecuencias particulares a mediano y largo plazo, y que la normativa actual no obliga aún su control y remoción, es de gran beneficio contar con estudios sobre los procesos adecuados para su remoción con el fin de

encaminar la toma de decisiones a una solución sustentable. Los procesos de adsorción y fotocátalisis han sido reportados para el tratamiento de agua impactada con algunos fármacos, sin embargo, no se ha profundizado en los mecanismos de acción para la remoción de ciprofloxacino, ranitidina y clorfenamina.

3. APORTACIÓN CIENTÍFICA

Determinación de los mecanismos fisicoquímicos presentes en la adsorción y fotodegradación de los fármacos: ranitidina, ciprofloxacino y clorfenamina en fase acuosa empleando materiales carbonosos y de silicio.

4. HIPÓTESIS

La elucidación de los mecanismos que gobiernan la adsorción y fotodegradación de fármacos presentes en fase acuosa, permitirá la comparación de ambos procesos en cuanto a su viabilidad en aplicaciones sustentables.

5. OBJETIVOS

5.1. Objetivo general

Evaluar los procesos de adsorción y fotocátalisis en el tratamiento de efluentes acuosos con fármacos, determinando para ello sus tasas de remoción a diferentes condiciones de operación, sus mecanismos de acción.

5.2. Objetivos específicos

Sintetizar, caracterizar y evaluar diversos materiales empleados en el proceso de adsorción y fotodegradación de fármacos presentes en solución acuosa.

Elucidar los mecanismos fisicoquímicos presentes en la remoción de los contaminantes.

Evaluar la regeneración y reúso de los materiales adsorbentes.

Evaluación del reúso de los materiales fotocatalizadores.

Realizar una comparativa de los materiales utilizados con los materiales de referencia ya reportados en la literatura para adsorción y fotodegradación de los compuestos estudiados.

Evaluación de la sustentabilidad de los materiales fotocatalizadores obtenidos.

6. METODOLOGÍA DEL PROYECTO

Para la mejor comprensión del documento, los capítulos de metodología y resultados se detallan primero los estudios de los procesos terciarios de adsorción y fotodegradación, y posteriormente se presenta una comparativa entre los resultados obtenidos.

6.1. Selección de fármacos modelo

Se han seleccionado los fármacos ciprofloxacino (CIP), ranitidina (RNT) y clorfenamina (CPM) cuyas características son mostradas en la Tabla 7. Se decidió tomar en cuenta fármacos de distintos grupos terapéuticos, que fueran distribuidos por el sistema de salud mexicano, con un consumo habitual, así mismo, que presentaran solubilidad en agua, y que se evidenciara su presencia en efluentes de PTAR.

Posterior a la elección de los fármacos para este proyecto se suspendió la comercialización de la ranitidina. Distintas autoridades alertaron sobre la presencia de la impureza N-Nitrosodimetilamina (NDMA) en los compuestos que contienen ranitidina, dicha sustancia se encuentra catalogada como probable carcinógeno humano. Posterior a la alerta se confirmó la presencia de la NDMA en niveles inaceptables en los fármacos comercializados y, dado que no se ha logrado demostrar su síntesis libre de este compuesto, es que los organismos reguladores han decidido retirar definitivamente del mercado la ranitidina y sus

compuestos asociados entre los periodos de enero a noviembre de 2020 tanto en México, EUA y la UE [101–103].

Tabla 7. Características de los fármacos seleccionados para su estudio.

Fármaco	Peso molecular (g/mol)	Solubilidad (g/L)	Presencia en efluentes	pKa	Tamaño de molécula (Å ²)	Tipo de compuesto
Ciprofloxacino (CIP)	331.34	1.35	Sí	5.8, 8.7	72.9	Ácido
Ranitidina (RNT)	314.41	0.55	Sí	2.7, 8.2	112.0	Anfótero
Clorfenamina (CPM)	274.79	0.55	Sí	4.0, 9.2	16.1	Básico

6.1.1. Diagramas de especiación

Con el fin de conocer el comportamiento de las moléculas en solución acuosa y de acuerdo con la ley de acción de masas y los pK_a reportados para cada fármaco, se procedió a construir los diagramas de especies para cada uno de los fármacos, permitiendo así conocer la carga neta de las moléculas de acuerdo con el pH de la solución.

6.2. Remoción de fármacos por adsorción

Para evaluar la capacidad de adsorción de los fármacos en el material seleccionado y conocer sus mecanismos de acción se realizaron pruebas de adsorción y desorción al equilibrio a diversas condiciones experimentales. Estos resultados junto con la caracterización del material permitieron elucidar los mecanismos presentes en su adsorción. Finalmente se exploró la regeneración química del material, así como varios ciclos de reúso.

6.2.1. Materiales y reactivos

Se utilizó un carbón activado granular comercial de origen lignocelulósico sin modificar, de ahora en adelante referido como CAG, se tamizó para su uso a un tamaño de partícula entre 425 y 850 μm . El CAG fue suministrado por la empresa Jalmek, dicho material es fabricado a partir de un precursor de madera y es activado químicamente con ácido fosfórico.

Todas las aguas utilizadas fueron sintéticas. Los fármacos CIP, RNT y CPM fueron adquiridos de Sigma-Aldrich en grado de alta pureza. Otros reactivos fueron obtenidos de empresas locales que cumplen con el estándar de la Sociedad Americana de Química (ACS, por sus siglas en inglés): ácido clorhídrico al 37% (HCl), hidróxido de sodio (NaOH), bicarbonato de sodio (NaHCO_3), carbonato de sodio (Na_2CO_3), cloruro de sodio (NaCl) y etanol al 99.5% (EtOH) de la empresa Desarrollo de Especialidades Químicas. Se obtuvo el metanol al 99.9% (MeOH) de Tedia.

6.2.2. Caracterización del adsorbente

El CAG se caracterizó con técnicas texturales y de química superficial. El área superficial, el tamaño y distribución de poro se obtuvieron por fisisorción de nitrógeno a 77 K en un equipo de Micrometrics ASAP 2020, donde previamente se desgasificó la muestra al vacío durante 24 horas a 95 °C. Se utilizaron los modelos BET y BJH para obtener el área superficial y la distribución del tamaño de poro. La morfología se observó mediante microscopía electrónica de barrido con un equipo FEI Quanta650F. Finalmente la composición superficial se adquirió por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X con un instrumento Kratos Axis Ultra-DLD.

De manera cuantitativa los grupos funcionales se obtuvieron por titulaciones ácido-base propuestas por Boehm de acuerdo a la metodología ya reportada en la literatura [104]. Se utilizó 0.1 g del CAG en 25 ml de solución neutralizante, después de 5 días se realizó la titulación. Los sitios básicos y ácidos se neutralizaron con HCl y NaOH 0.1 N, respectivamente. Adicionalmente los sitios carboxílicos y lactónicos se titularon con Na_2CO_3 , los sitios carboxílicos con NaHCO_3 , mientras que los sitios fenólicos se obtuvieron por diferencia de los sitios ácidos totales y carboxílicos y lactónicos. Cada titulación se realizó por duplicado.

En cuanto a la carga superficial, se prepararon 23 soluciones neutralizantes con un pH entre 1 y 12, en un matraz volumétrico de 100 ml se adicionaron distintos volúmenes entre 0 y 16 ml de soluciones 0.1 N de NaOH o HCl, y aforando con una solución de 0.1 NaCl. En tubos de centrifuga se adicionaron 0.2 g del material y 45 ml de cada solución neutralizante. Se burbujeo nitrógeno por 2 min en cada botella para prevenir la formación de carbonatos. Los tubos se conservaron a una temperatura constante con un baño térmico, agitando dos veces al día por 15 min a 300 rpm. El resto de cada solución se conservó como blanco. Después de 5 días se midió el pH con un potenciómetro. Las curvas potenciométricas de los pH finales frente al contenido de NaOH o HCl de ambas series de experimentos se representaron en la misma figura. La intersección de ambas curvas corresponde al pH en el punto de carga cero (pH_{PCC}) del material. La carga superficial fue calculada de acuerdo al procedimiento descrito en la literatura [105]. Se obtuvo finalmente la distribución de la carga superficial del material con respecto al pH.

6.2.3. Cuantificación del fármaco

La concentración de cada fármaco en solución se determinó por espectroscopía UV-Vis con un equipo Thermo Scientific Genesys 10S, para lo cual se definió una longitud de onda a la cual se conservaba la relación de linealidad entre la concentración y la absorbancia obtenidas, el intervalo utilizado para la recta de calibrado fue de 5-50 $\mu\text{mol/L}$. En la Tabla 8 se muestra la longitud de onda utilizada para cada uno de los fármacos a distintos pH de la solución, mismos que se obtuvieron de manera experimental y confirmada por revisión bibliográfica. Las soluciones con mayor concentración a la recta de calibrado fueron diluidas previamente para su correcta medición.

Tabla 8. Longitud de onda (expresada en nm) para la cuantificación de cada uno de los fármacos por UV-Vis.

Fármaco	pH 5	pH 7	pH 9
CIP	274	271	270
RNT	228	228	228
CPM	261	261	261

6.2.4. Adsorción al equilibrio

Las isothermas de adsorción se obtuvieron en adsorbedores de lote (Figura 4) colocando una cantidad del adsorbente entre 50 y 100 mg en 45 ml de solución de una concentración inicial conocida del fármaco de interés. Se preparó una solución patrón de 250 $\mu\text{mol/L}$ de cada fármaco, a partir de la cual se obtuvieron las concentraciones definidas para cada experimento empleando agua desionizada. La fuerza iónica de las soluciones se estableció inicialmente a

NaOH 0.01 M y el ajuste al pH del experimento se realizó con soluciones de HCl o NaOH a 1, 0.1 y 0.01 M.

El pH inicial se estableció después de 30 minutos del primer contacto con el adsorbente con soluciones de HCl o NaOH, posteriormente, se controló el pH cada 24 horas hasta alcanzar el equilibrio. Los adsorbentes fueron mantenidos dentro de un agitador orbital a 150 rpm. Se realizaron pruebas preliminares para conocer el tiempo de equilibrio de cada uno de los fármacos, algunos experimentos fueron realizados por duplicado para la obtención del error experimental. Cada isoterma se construyó con varios puntos experimentales en el rango de 40 a 250 $\mu\text{mol/L}$ de concentración inicial.

Las pruebas de adsorción al equilibrio se realizaron a 25°C variando el pH a 5, 7 y 9. Así como a 25 y 45°C manteniendo el pH 7, ya es el valor promedio al que se reportan las aguas residuales municipales [2,106]. La temperatura se mantuvo constante con una precisión de $\pm 1^\circ\text{C}$ mediante un baño térmico.

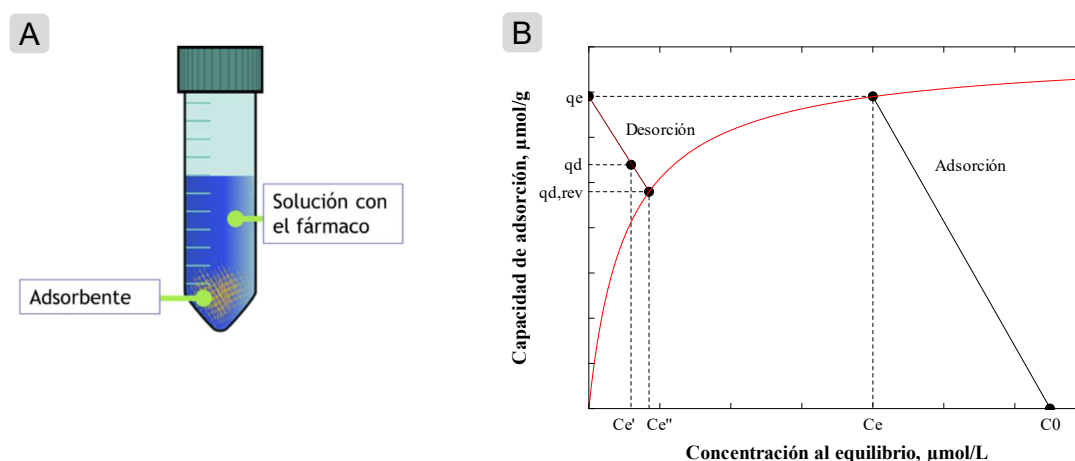


Figura 4. A- Representación del adsorbente en lote; B- isoterma de adsorción representativa con las líneas de operación de adsorción y desorción.

La cantidad de adsorbato retenida por un sólido (q), cuando el volumen del sistema y la masa permanecen constantes, se calcula con la ecuación 19:

$$q = \frac{V}{m}(C_0 - C) \quad 19$$

Donde q representa la cantidad removida en $\mu\text{mol/g}$, V el volumen en L, m la masa del adsorbente en g, C_0 y C la concentración inicial y al equilibrio del fármaco en la solución en $\mu\text{mol/L}$, respectivamente.

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción se representaron con los modelos de Freundlich, Langmuir y Praundnitz-Radke, los cuales se muestran en las ecuaciones 20, 21 y 22, respectivamente. Los parámetros de los modelos se obtuvieron por un ajuste no lineal empleando el método de mínimos cuadrados en el software *Statistica*.

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad 20$$

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad 21$$

$$q_e = \frac{A c_e}{1 + B c_e^\beta} \quad 22$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción del material a la concentración del equilibrio ($\mu\text{mol/g}$), K_F es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción ($\mu\text{mol}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} / \text{g}$) y n denota la intensidad de la adsorción, c_e la concentración al equilibrio ($\mu\text{mol/L}$), q_m es un parámetro que representa la capacidad máxima de adsorción ($\mu\text{mol/g}$), K_L es la constante del modelo de Langmuir relacionada con el calor de adsorción ($\text{L}/\mu\text{mol}$) y A ($\text{L}/\mu\text{mol}$), B ($\mu\text{mol}^\beta / \text{g}^\beta$) and β son los parámetros propios de la isoterma de Prausnitz-Radke.

Por otra parte, se calculó el porcentaje de desviación global (%D) entre los datos experimentales y los calculados a fin de determinar cuál modelo de isoterma representó mejor el equilibrio de adsorción. Dicho porcentaje de desviación se estimó de acuerdo con la ecuación 23.

$$\%D = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|q_{exp\ i} - q_{calc\ i}|}{q_{exp\ i}} \times 100 \quad 23$$

Siendo N el número de datos experimentales; $q_{exp\ i}$ la capacidad de adsorción medida experimentalmente, y $q_{calc\ i}$ la capacidad de adsorción obtenida mediante el modelo de isoterma correspondiente, ambos en $\mu\text{mol/g}$.

6.2.5. Desorción al equilibrio

Las pruebas de adsorción-desorción al equilibrio sirvieron como indicador de la reversibilidad del proceso. Se realizó la adsorción del fármaco a pH 7 y 25°C, se decantó la solución, se lavó el CAG con 3 ml de agua desionizada y removió la solución sobrenadante. Posteriormente se colocaron 40 ml de agua buffer a pH 5 o 7 por el mismo tiempo que se llevó a cabo la adsorción.

Para los experimentos de desorción, se calculó el nuevo punto de equilibrio con la siguiente relación 24:

$$q_d = q_e - \frac{V}{m} (C'_e) \quad 24$$

Donde q_d representa el fármaco remanente en la superficie del adsorbente y q_e la cantidad adsorbida en la fase de adsorción, ambos en $\mu\text{mol/g}$.

Se propone calcular el porcentaje de desorción relativo al equilibrio termodinámico como un indicativo de la reversibilidad del proceso. La $q_{d,rev}$, que representa la cantidad adsorbida remanente para un proceso reversible, se

obtuvo por proyección gráfica, donde la intersección de la línea de operación con la isoterma de adsorción obtenida representa la capacidad de desorción con un 100% de reversibilidad (Figura 4). Ello permitirá obtener el % desorción termodinámica (%DT) de la siguiente manera:

$$\%DT = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_e - q_d}{q_e - q_{d,rev}} \right| \times 100 \% \quad 25$$

Donde $q_{d,rev}$ es la cantidad remanente esperada de acuerdo con la proyección de la isoterma de adsorción en $\mu\text{mol/g}$.

6.2.6. Estudios de regeneración y reúso

Los estudios de regeneración se iniciaron con la adsorción del fármaco a 25°C, pH 7 y una concentración entre 150 y 200 μM . Al llegar al equilibrio se decantó la solución, se lavó el CAG con 3 ml de agua desionizada y se removió la solución sobrenadante. Posteriormente se colocaron 40 ml del diluyente seleccionado para la regeneración química, durante el mismo tiempo que se llevó a cabo la adsorción. Se trabajó con diluyentes orgánicos e inorgánicos HCl 0.1 M, NaOH 0.1 M, etanol (EtOH) 8.5 M y metanol (MeOH) 12.4 M.

Se tomó la muestra final para cuantificar el fármaco en la solución y la cantidad de adsorbato restante en la superficie del CAG se calculó con la Ecuación 24 y el porcentaje de desorción en regeneración (%DR) se obtuvo con la siguiente ecuación, que es similar a la ecuación 7 pero igualando $q_{d,rev} = 0$, esto con el efecto de comparar y elegir el escenario que logra mayor regeneración.

$$\%DR = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_e - q_d}{q_e} \right| \times 100 \% \quad 26$$

Para la evaluación del reuso se ejecutaron ciclos de adsorción-desorción subsecuentes a las mejores condiciones de regeneración. La regeneración se calculó con la ecuación 26 para cada uno de los ciclos. Y de igual manera se calculó la eficiencia de regeneración (%RE) que relaciona la capacidad de adsorción del ciclo $q_{e,r}$ con respecto a la capacidad inicial de adsorción ($q_{e,v}$) del CAG con la siguiente ecuación [73,107]:

$$\%RE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{e,r}}{q_{e,v}} \right| \times 100 \quad 27$$

6.3. Fotodegradación de fármacos

La fotodegradación de los fármacos CIP, RNT y CPM fue estudiado bajo varios procesos. Primeramente, se evaluó la fotoestabilidad de los fármacos bajo luz UV de baja intensidad por medio de un análisis cualitativo. Posteriormente, para evaluar la fotólisis de los fármacos se realizaron experimentos bajo luz UV a 254 nm, analizando la velocidad de reacción, así como los subproductos y la posible ruta de degradación. Finalmente, se evaluaron varios materiales en fotocátalisis heterogénea, tanto de materiales de referencia como algunos sintetizados para este propósito.

6.3.1. Materiales y reactivos

Los fármacos ciprofloxacino clorhidrato (CIP), ranitidina clorhidrato (RNT) y maleato de clorfenamina (CPM) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich en grado de alta pureza, la misma empresa suministró ácido fórmico (HCOOH), solución de hidróxido de amonio (NH₄OH), nitrato de zinc hexahidratado (Zn(NO₃)₂ · 6H₂O),

nitrate de níquel(II) hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y cloruro de hierro(III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Los reactivos: ácido clorhídrico (HCl) al 37% y 2-propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, iPrOH) se obtuvieron de PanReac AppliChem (ITW Reagents) en grado de alta pureza.

Por otra parte, se emplearon los reactivos tetraetilortosilicato (TEOS) de la marca ACROS Organics, dióxido de titanio (TiO_2) de la marca Fulka, acetonitrilo y metanol grado HPLC-UV de la marca Scharlau,

El agua utilizada para las disoluciones fue de calidad bidestilada (BD) obtenida de un equipo Millipore (Milli-Q Synthesis A10).

6.3.2. Foto-reactor de baja intensidad

El foto-reactor utilizado para pruebas cualitativas de fotoestabilidad de los fármacos se ilustra en la Figura 5. Tiene forma hexagonal, con un aforo de 6 lámparas con encendido individual, ventilación forzada e indicador de temperatura, las paredes se encuentran cubiertas de material reflejante. En el centro del reactor se colocan los contenedores de cuarzo en posición vertical, cuenta con 4 posiciones de agitación magnética. Se contó con 3 modelos de lámparas denominadas UVB, LED y LN (luz negra), mismas que presentan diversos espectros de emisión entre el UV y visible (Figura 5).

6.3.3. Foto-reactor luz ultravioleta

Se utilizó un foto-reactor (Figura 6) donde la fuente de emisión de luz UV se encuentra en el centro y cuenta en la periferia seis posiciones para tubos de cuarzo en posición vertical. La lámpara utilizada para las pruebas tiene una potencia de 15 W, de mercurio de baja presión marca Heraeus Noblelight (TNN

15/32 56001721) la cual emite radiación a 254 nm. El foto-reactor cuenta con agitación individual, además de un baño termostático digital de circulación refrigerado de la marca Frigitem.

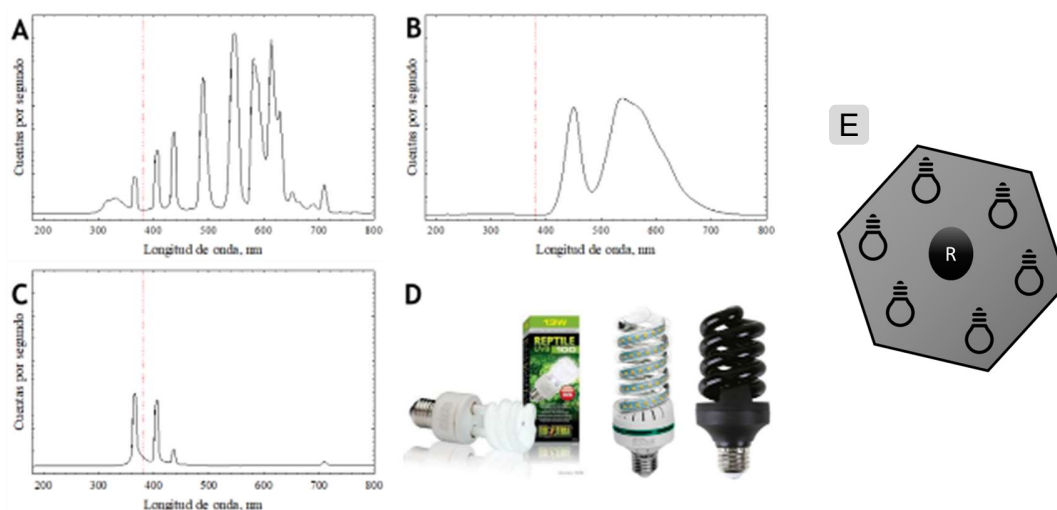


Figura 5. A, B, C- Espectros de emisión de las lámparas utilizadas: UVB, LED, Luz negra (LN). D- Imágenes ilustrativas de las lámparas. E- Esquema del foto-reactor (R) utilizado para las pruebas de fotoestabilidad, con seis lámparas.

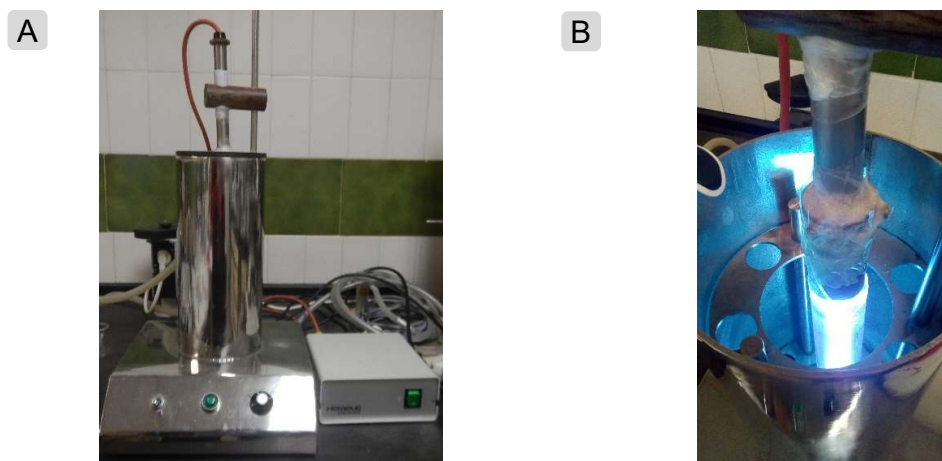


Figura 6. A, B- Fotografías del foto-reactor-UV utilizado para las pruebas de fotodegradación.

6.3.4. Simulador solar

Para simular la radiación solar se utilizó un equipo SOLARBOX 1500 de la marca NEURTEK (Figura 7), el mismo equipado con una lámpara de xenón, que emite en el espectro de 300 a 800 nm. Cuenta con un control de irradiancia de 300 a 1000 W/m², así como enfriamiento por ventilación forzada. La lámpara se encuentra en la parte superior del equipo, por lo que los tubos de cuarzo se colocan en posición semi horizontal con el fin que la radiación incida directamente sobre la solución. Además, cuenta con agitación para 3 tubos a la vez.



Figura 7. Fotografía del simulador solar utilizado en las pruebas de degradación.

6.3.5. Cuantificación del fármaco

Para las pruebas de fotodegradación, se cuantificó el fármaco con la técnica de cromatografía líquida de alto rendimiento (o HPLC, por sus siglas en inglés) acoplado a una medición por espectroscopía UV-Vis de la marca Thermo-Fisher. Se desarrolló un método isocrático en fase inversa, a una velocidad de flujo de 0.35 ml/min, con una columna C-18 (tamaño de partícula de 2.6 μ m; 4.6 x 150 mm) de la marca Phenomenex Kinetex. El volumen de inyección fue de 50 μ L. La fase móvil se compuso de agua bidestilada acidificada con ácido fórmico al

0.1% v/v y acetonitrilo con una relación de acuerdo a las metodologías reportadas en la literatura [108–112] y resumidas en la Tabla 9.

Las muestras de experimentos en fase heterogénea fueron previamente centrifugadas en un equipo *Eppendorf centrifuge 5424* durante 10 minutos a una velocidad de 12,000 rpm.

Tabla 9. Parámetros de los métodos de análisis por HPLC para la cuantificación de cada uno de los fármacos.

Fármaco	Relación fase móvil	Duración (min)	Detección (nm)
CIP	80:20	11	271
RNT	50:50	10	228
CPM	70:30	10	260

6.3.6. Subproductos

Los subproductos de degradación de clorfenamina se identificaron con un cromatógrafo de líquidos de alta eficacia (UPLC) marca Waters (modelo Acquity I Class) acoplado a un espectrómetro de masas de alta resolución marca Waters (modelo Xevo TQ-S).

6.3.7. Fotoestabilidad de los fármacos

Con el fin de determinar la sensibilidad de los fármacos a la luz UV y visible se realizó un estudio cualitativo con el equipo descrito en la sección 6.3.2. En distintos tubos de cuarzo, se colocaron 25 ml de solución a una concentración inicial de 250 μ M de cada fármaco la cual se expuso durante cuatro horas de irradiación, se tomaron muestras periódicamente. Las mismas se analizaron con el espectrofotómetro UV-Vis en un rango de 190 a 400 nm con el fin de visualizar cambios en la forma del espectro característico de cada fármaco. Se realizó este

experimento con los tres tipos de lámparas disponibles (Figura 5). En este experimento solo fue posible obtener conclusiones cualitativas.

6.3.8. Fotólisis UV

Con el fin de determinar la ruta de degradación de los fármacos seleccionados se realizaron varias series de experimentos que permitieran observar el efecto de diversos factores en la velocidad y porcentaje de degradación. En la Tabla 10 se enlistan todos los experimentos realizados por fármaco, los cuáles permitieron observar el efecto de distintas condiciones iniciales como son la concentración, el pH, el tipo de radiación o el agua. Cada uno es relevante para elucidar el mecanismo de degradación de las moléculas. Así mismo se realizó el análisis de los subproductos generados a distintos tiempos del proceso para una condición por fármaco.

Tabla 10. Experimentos realizados para el estudio de fotólisis de los fármacos seleccionados.

Fármaco	[F] μM	pH	Radiación	Agua
CIP / RNT / CPM	42	~6	UV	BD
	42	~6	Solar	BD
	42	3	UV	BD
	70	3	UV	BD
	140	3	UV	BD
	42	7	UV	BD
	42	9	UV	BD
	42	Libre	UV	Potable
	140	~6	UV	BD

BD: agua bidestilada.

Los datos obtenidos de las cinéticas de degradación de cada fármaco se ajustaron al modelo de primer orden explicado en la sección 6.3.12. También se calcularon varios parámetros del proceso como el coeficiente de absorción molar, su rendimiento cuántico, la constante de velocidad de degradación aparente

normalizada (k'_E) y el porcentaje de eliminación para una dosis del 400 J m^{-2} con una radiación de 254 nm (R_{254}).

Para preparar las soluciones a las concentraciones iniciales determinadas normalmente se realizó una solución madre con $250 \mu\text{M}$ del fármaco en agua bidestilada y sin control de pH. Posteriormente se realizaron las diluciones para alcanzar la concentración inicial del experimento. Cuando fue necesario el ajuste de pH se realizó en el volumen del experimento con soluciones de HCl y NaOH a 0.1 M.

Cada experimento se realizó en tubos de cuarzo de 1 cm de diámetro y un volumen inicial de 25 ml. La radiación ultravioleta a 254 nm fue suministrada por el equipo descrito en la sección 6.3.3 por 60 minutos. Por otra parte, los experimentos bajo radiación solar fueron realizados a 450 W/m^2 por el equipo 6.3.4 durante 120 minutos, se duplicó el tiempo previendo que la degradación fuera más lenta.

Se tomaron muestras a intervalos regulares de tiempo y se analizaron con un equipo HPLC acoplado a detector UV-Vis para cuantificar el compuesto principal (sección 6.3.5) o con un UPLC acoplado a masas para identificar los subproductos (sección 6.3.6).

6.3.9. Fotocatálisis homogénea

I. Foto-Fenton

Se realizaron algunos experimentos en fase homogénea, Fenton y Foto-Fenton con una relación molar de $5000:1 \text{ H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ haciendo uso de radiación UV. Las condiciones experimentales se presentan en la Tabla 11.

Para preparar las soluciones a las concentraciones iniciales determinadas normalmente se realizó una solución madre con 250 μM del fármaco en agua bidestilada, se ajustó el pH a 3 con soluciones de 0.1 y 1 M de HCl. Posteriormente se realizaron las diluciones para alcanzar la concentración inicial del experimento, las cuáles fueron aforadas con agua bidestilada a pH 3.

Por otra parte, se prepararon soluciones de sulfato de hierro (II) (FeSO_4) a una concentración de ~ 600 ppm, y sulfito de sodio Na_2SO_3 con una concentración de 500 ppm. A partir de la condición establecida para el experimento, dichas concentraciones y el volumen del experimento, se estimó el volumen a adicionar.

Tabla 11. Experimentos realizados de Foto-Fenton para los fármacos seleccionados.

Fármaco	C_0 , ppm	H_2O_2 , ppm	$\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$	Radiación
CIP	50	1000	5000:1	UV
CIP	25	5000	0	-
CPM	50	1000	5000:1	UV
CPM	25	5000	5000:0.5	-
RNT	50	1000	5000:1	UV
RNT	10	5000	5000:1	UV

Cada experimento se realizó en tubos de cuarzo de 1 cm de diámetro y un volumen inicial de 25 ml. La radiación ultravioleta a 254 nm fue suministrada por el equipo descrito en la sección 6.3.3. Una vez el volumen tubo de cuarzo estaba dentro del foto-reactor se colocaron los reactivos para el proceso, tanto la sal metálica y el H_2O_2 , de manera simultánea que se encendía la luz UV.

Se tomaron muestras a tiempos determinados. En los viales para depositar las muestras se depositó un volumen equivalente de la solución Na_2SO_3 para la interrupción del proceso Fenton, posteriormente se cuantificaron las muestras por HPLC (sección 6.3.5).

6.3.10. Fotocatálisis heterogénea

I. Dióxido de titanio

Se realizaron experimentos con el dióxido de titanio como material de referencia, a una carga de 1 g/L, como se ha reportado en la literatura [113].

Partiendo de una solución madre de 50 o 100 mg/L de cada fármaco se obtuvieron disoluciones a la concentración inicial determinada, 25 mg/L para los experimentos con radiación UV y 15 mg/L para los experimentos bajo radiación solar. Los experimentos se realizaron en tubos de cuarzo con un volumen de 30 ml. No se realizó ajuste del pH. La radiación ultravioleta a 254 nm fue suministrada por el equipo descrito en 6.3.3 durante 15 minutos. Por otra parte, la radiación solar por el equipo descrito en la sección 6.3.4 durante 120 minutos.

En ambos casos se mantuvo el contacto al fotocatalizador en oscuridad durante 30 minutos previo al inicio de la radiación para cuantificar la adsorción, si la hubiera. Las muestras obtenidas a intervalos de tiempo determinados se centrifugaron a 12,000 rpm y el sobrenadante fue analizado por la técnica HPLC (sección 6.3.5).

II. Xerogeles de silicio

Los xerogeles de silicio fueron sintetizados por el método de sol-gel, el cual está descrito en la sección 6.3.11. Se realizaron estudios preliminares para estudiar la influencia de la síntesis del material, el tipo de metal (Ni, Zn o Fe), la dosis del metal y el tamaño de partícula, así como el tipo de radiación utilizada en base a las constantes cinéticas aparentes y a los porcentajes de degradación obtenidos. Para el material más prometedor se realizaron ciclos de reuso y su caracterización. A continuación, se detallan los alcances de dichos estudios.

Los resultados de los diseños de experimentos se analizaron con la herramienta Minitab.

III. Estudio preliminar de xerogeles de silicio dopados con Ni o Zn - UV

Primeramente, se estudiaron los materiales obtenidos por polimerización bajo radiación UV. Se realizó un diseño de cuadrado latino (Tabla 12), con el fin de analizar los factores de fármaco (CIP, RNT, CPM), metal (Ni, Zn o ninguno) y concentración del metal (0.15, 1.5 o 2.9 mmol) sobre la variable de respuesta de velocidad, representado en la constante cinética, y en el porcentaje de degradación del fármaco inicial a tiempos determinados del proceso.

Tabla 12. Experimentos resultantes del diseño cuadrado latino para evaluar los materiales sintetizados bajo radiación UV.

ID material	Fármaco	Metal	Cantidad de metal en síntesis
XGS-Ni-Pol-2.9	RNT	Ni	2.9
XGS	CPM	Si	2.9
XGS-Zn-Pol-2.9	CIP	Zn	2.9
XGS-Ni-Pol-1.5	CPM	Ni	1.5
XGS	CIP	Si	1.5
XGS-Zn-Pol-1.5	RNT	Zn	1.5
XGS-Ni-Pol-0.15	CIP	Ni	0.15
XGS	RNT	Si	0.15
XGS-Zn-Pol-0.15	CPM	Zn	0.15

Cada experimento tuvo una concentración inicial del fármaco de 25 mg/L, se realizaron en tubos de cuarzo con un volumen de 30 ml y una carga de 1 g/L. No se realizó ajuste del pH. Se mantuvo el contacto al fotocatalizador en oscuridad durante 30 minutos previo al inicio de la radiación para observar alguna contribución por adsorción. La radiación ultravioleta a 254 nm fue suministrada por el equipo descrito en 6.3.3 durante 30 minutos.

IV. Estudio preliminar xerogeles de silicio dopados con Ni o Zn - Solar

Para analizar más a detalle la influencia del metal y su concentración del fotocatalizador en el porcentaje de degradación para los materiales obtenidos por polimerización se realizó un diseño factorial completo 2^3 fijando el tipo de fármaco (Tabla 13). Los factores para estudiar fueron: el metal, concentración del metal, así como el tamaño de partículas al que fue tamizado, identificándose como tamaño M las partículas entre 0.1 y 0.25 mm y tamaño S con un tamaño menor a 0.1 mm.

Tabla 13. Experimentos del diseño 2^3 realizados para el estudio de xerogeles de silicio dopados con Ni o Zn por polimerización bajo luz solar.

ID material	Metal	Cantidad de metal en síntesis	Tamaño
XGS-Ni-Pol-2.9	Ni	2.9	M
XGS-Zn-Pol-2.9	Zn	2.9	M
XGS-Ni-Pol-1.5	Ni	1.5	M
XGS-Zn-Pol-1.5	Zn	1.5	M
XGS-Ni-Pol-2.9	Ni	2.9	S
XGS-Zn-Pol-2.9	Zn	2.9	S
XGS-Ni-Pol-1.5	Ni	1.5	S
XGS-Zn-Pol-1.5	Zn	1.5	S

Se seleccionó el fármaco CPM para esta prueba ya que tiene menor velocidad de degradación bajo luz solar. La concentración inicial de estos experimentos fue de 15 mg/L. Los experimentos se realizaron en tubos de cuarzo con un volumen de 30 ml y una carga de 1 g/L. No se realizó ajuste del pH. Se mantuvo el contacto al fotocatalizador en oscuridad durante 30 minutos previo al inicio de la radiación para observar alguna contribución por adsorción. La radiación solar fue suministrada con el equipo descrito en la sección 6.3.4 durante 60 minutos.

V. Estudio de xerogeles de silicio dopados con Fe o Zn - Solar

Como se vio la necesidad de ahondar en el estudio del tipo de síntesis se realizó un diseño factorial completo 2^2 , fijando de nueva cuenta el tipo de fármaco a CPM (Tabla 14). Es así como los factores a estudiar fueron: el metal Fe o Zn y el tipo de síntesis, por polimerización con una concentración de metal de 2.9 mmol, o por impregnación en 25 ml de la sal metálica al 0.4 M.

Los experimentos se realizaron a una concentración inicial de 15 mg/L, en tubos de cuarzo con un volumen de 30 ml y una carga de 1 g/L en un tamaño de partícula M (entre 0.25 y 0.5 mm). No se realizó ajuste del pH. Se mantuvo el contacto al fotocatalizador en oscuridad durante 30 minutos previo al inicio de la radiación para observar alguna contribución por adsorción. La radiación solar fue suministrada con el equipo descrito en la sección 6.3.4 durante 60 minutos.

Tabla 14. Experimentos del diseño 2^2 realizados para el estudio del tipo de síntesis utilizada para los xerogeles de silicio.

ID material	Metal	Síntesis
XGS-Zn-Pol-2.9	Zn	Polimerización
XGS-Zn-Im-0.4	Zn	Impregnación
XGS-Fe-Pol-2.9	Fe	Polimerización
XGS-Fe-Im-0.4	Fe	Impregnación

VI. Análisis del mecanismo

Con base a los estudios anteriores se seleccionaron algunos materiales para su estudio detallado desde la caracterización de los materiales, mecanismo y reúso.

Los experimentos se realizaron a una concentración inicial de 15 mg/L, en tubos de cuarzo con un volumen de 30 ml y una carga de 1 g/L en un tamaño de partícula S (menor a 0.1 mm). No se realizó ajuste del pH. Se mantuvo el contacto

al fotocatalizador en oscuridad durante 30 minutos previo al inicio de la radiación para observar alguna contribución por adsorción. La radiación solar fue suministrada con el equipo descrito en la sección 6.3.4 durante 60 minutos.

El mecanismo de degradación fue analizado experimentalmente utilizando moléculas secuestradoras o *scavengers*: tert-Butanol (tBuOH) como secuestrador del radical HO•, thiourea que anula el efecto de HO•, e_{aq}^- y H•, finalmente NO₃⁻ que inhibe el efecto de e_{aq}^- . El experimento se preparó como el resto, adicionando la sustancia con el fin de alcanzar una concentración de 0.1 M en la solución.

Finalmente, los ciclos de reuso de los fotocatalizadores se realizaron simplemente retirando la solución acuosa del experimento finalizado y utilizar el material de nueva cuenta sin ningún tratamiento de regeneración.

6.3.11. Síntesis de xerogeles de silicio

Los xerogeles de silicio (XGS) como potenciales fotocatalizadores se sintetizaron con base en la técnica de sol-gel propuesta por varios autores [96,114,115]. El proceso sol-gel implica la evolución de redes inorgánicas a través de la formación de una suspensión coloidal de especies sólidas en un líquido llamado sol, que se convierte en gel mediante la policondensación. Un gel es una red rígida e interconectada con cadenas poliméricas. Estos materiales se doparon con un metal de transición con el fin de abatir la energía de banda prohibida y que actúen como fotocatalizadores.

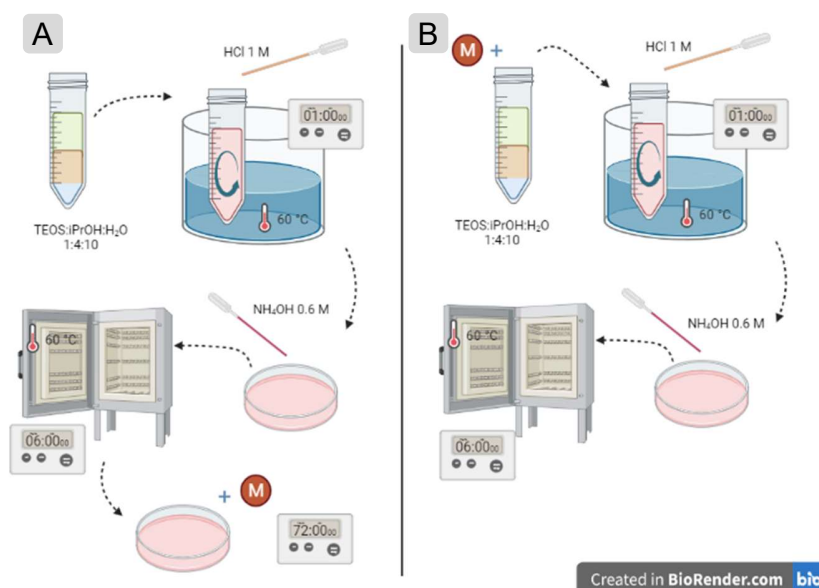


Figura 8. Metodología de síntesis de los xerogeles de silicio, A- impregnación, B- polimerización. M representa el metal la incorporación del metal. Creado con BioRender.com

Brevemente, el sol fue compuesto de tetraetilortosilicato (TEOS), iPrOH y agua a una relación molar de 1:4:10; la solución homogénea fue acidificada con 100 μ L de HCl (1 M) y mantenida a 60°C por 1 h en baño maría. Posteriormente se adicionó la base alcalina 100 μ L de NH₄OH (0.6 M), e inmediatamente depositado en cajas Petri de polipropileno. El sol fue mantenido a 60°C por 6 h dentro de un horno eléctrico hasta que se formó un gel (llamado XGS). La incorporación del metal se hizo por dos vías distintas. Para incorporarlo por impregnación, el gel se colocó en 25 mL de solución con el metal a incorporar (0.1, 0.2, o 0.4 M) por 3 días con agitación constante. Como alternativa el hierro se incorporó por polimerización durante la etapa de formación del sol diluido en el agua a dos relaciones molares de metal: sílice, ya sea 1: 10 (0.1) o 1:3 (0.3). Posterior a esto, los materiales fueron lavados 3 veces con iPrOH y otras 3 con agua (Figura 8). El secado de los materiales se realizó por 3 días a 60°C en horno eléctrico. Cada lote de síntesis de XGS inició con 29 mmol de TEOS, resultando

alrededor de 1.6 g del material sintetizado. Posterior al secado los materiales fueron triturados y tamizados, clasificándolos en 3 tamaños: entre 0.5 y 0.25 mm (L), rango de 0.25 a 0.1 mm (M) y los menores a 0.1 mm (S).

Tabla 15. Nomenclatura de los xerogeles de silicio sintetizados.

ID	Tipo de síntesis	Metal	Cantidad de metal en síntesis
XGS	-	-	-
XGS-Ni-Pol-X.X	Polimerización	Níquel	0.15, 1.5, 2.9 mmol
XGS-Zn-Pol-X.X	Polimerización	Zinc	0.15, 1.5, 2.9 mmol
XGS-Zn-Im-X.X	impregnación	Zinc	25 ml a 0.4 M
XGS-Fe-Pol-X.X	Polimerización	Hierro (III)	2.9, 5.8, 9.7 mmol
XGS-Fe-Im-X.X	impregnación	Hierro (III)	25 ml a 0.1, 0.2, 0.4 M

Tabla 16. Técnicas de caracterización para los fotocatalizadores.

Prueba	Propiedad observada
Fisisorción de N ₂	Área específica Tamaño promedio de poro Distribución de poros Volumen de poros
Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS)	Morfología y composición superficial
Difracción de rayos X (XRD)	Estructura de los cristales
Análisis termogravimétrico (TGA)	Estabilidad térmica
Espectroscopia infrarrojo (FTIR)	Grupos funcionales superficiales
Espectroscopía Raman	Composición química superficial
Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	Composición química superficial y grupos funcionales superficiales
Espectroscopia de reflectancia difusa (DR UV/Vis)	Energía de banda prohibida
Fotoluminiscencia (PL)	Espectros de emisión

Para dopar los xerogeles se utilizaron distintas sales metálicas: nitrato de zinc hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), nitrato de níquel (II) hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), o con cloruro de hierro (III) hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$).

La identificación de los materiales sintetizados se encuentra en la Tabla 15, donde X.X indica la cantidad de metal utilizado durante la síntesis. Los materiales seleccionados para su estudio detallado se caracterizaron de acuerdo con las técnicas analíticas presentadas en la Tabla 16.

6.3.12. Estudios cinéticos

El análisis de los datos obtenidos de las cinéticas de degradación del fármaco se representaron con los modelos matemáticos de primer orden (ecuaciones 28-30), así como al modelo de primer orden con dos parámetros[98] (ecuaciones 31-33), éste último ha sido reportado para un proceso donde existe adsorción además de la fotodegradación. La estimación de los parámetros fue por un ajuste no lineal, minimizando el error al cuadrado con ayuda del software *Statistica*.

Modelo de primer orden:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad 28$$

$$\varphi_A = \frac{C_A}{C_0} \quad 29$$

$$-\frac{d\varphi_A}{dt} = k_1 \varphi_A \quad 30$$

Donde φ_A es un parámetro adimensional de la concentración, C_A y C_0 son la concentración del fármaco a un tiempo determinado y a tiempo cero, respectivamente, ambos en ppm; t es el tiempo expresado en minutos; y k_1 es la constante cinética de primer orden (aparente) en min^{-1} .

Modelo de primer orden con dos parámetros:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k'_1 (C_A - B_A) \quad 31$$

$$\beta = \frac{B_A}{C_0} \quad 32$$

$$-\frac{d\varphi_A}{dt} = k'_1 (\varphi_A - \beta_A) \quad 33$$

Además de los parámetros anteriores, β_A es una constante de ajuste adimensional y k'_1 es la constante cinética aparente en min^{-1} .

En ambos casos se cuantificó el porcentaje de desviación (%D) entre los valores experimentales y calculados con la ecuación 34:

$$\%D = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|\varphi_{A_{exp i}} - \varphi_{A_{cal i}}|}{\varphi_{A_{exp i}}} \times 100 \quad 34$$

Siendo N el número de datos experimentales; $\varphi_{A_{exp i}}$ la relación de concentraciones experimental, y $\varphi_{A_{cal i}}$ la relación de concentraciones calculada por el modelo cinético, ambos adimensionales.

6.3.13. Parámetros de fotólisis

En el proceso de fotólisis directa es posible calcular varios parámetros para contribuir al análisis del proceso. Uno es el coeficiente de absorción molar (ϵ_λ), el cual se obtiene a partir del espectro de absorción UV-Vis, toma en cuenta la longitud de la celda de medición (l) y la concentración del fármaco (c), así como el valor observado de absorción a determinada longitud de onda de interés (A_λ), como se muestra en la ecuación 35.

$$\epsilon_\lambda = \frac{A_\lambda}{c \cdot l} \quad 35$$

Donde ϵ_λ está expresado en m^2/mol , c en mol/m^3 y l en m , mientras que la absorbancia A_λ es adimensional.

Así mismo, el rendimiento cuántico (Φ_λ) relaciona la constante cinética del proceso con la cantidad de fotones absorbidos por la molécula (ecuación 36). Otro parámetro que tendría utilidad en la comparativa de procesos es la constante de velocidad de degradación aparente normalizada (k'_E , ecuación 37).

$$\Phi_\lambda = \frac{k_\lambda}{2.303 E_\lambda \epsilon_\lambda} \quad 36$$

$$k'_E = \frac{k_\lambda}{E_\lambda} \quad 37$$

Donde Φ_λ es el rendimiento cuántico en mol/Einstein, k_λ es la constante cinética obtenida para el proceso en s^{-1} , 2.303 es una constante de conversión, E_λ es la energía emitida en Einstein / $s \cdot m^2$, ϵ_λ está expresado en m^2/mol , y k'_E está expresada en $m^2/Einstein$.

La energía suministrada por la lámpara del foto-reactor 6.3.3 fue determinada por actinometría resultando en $1.027 \cdot 10^{-4}$ Einstein/ $s \cdot m^2$.

Por otra parte, la Unión Europea recomienda en el proceso de desinfección una dosis de radiación de $400 J/m^2$, para determinar el porcentaje de degradación de cada fármaco a esta condición se definió el parámetro R_{254} (ecuación 38). el cuál con el equipo descrito en la sección 6.3.3 corresponde a 8.3 s de proceso y una energía radiante de $8.49 \cdot 10^{-4}$ Einstein $\cdot m^2$.

$$R_{254} = 1 - e^{-(k'_E \times 8.49 \times 10^{-4})} \quad 38$$

6.3.14. Análisis energético

Por su parte, la demanda energética de un proceso fotocatalítico se puede obtener a partir del análisis de la energía emitida por las lámparas acumulada en el tiempo de tratamiento, y relacionarlo a la caída de la concentración del fármaco, que es el objetivo del proceso.

$$\xi = 0.06E \times t \quad 39$$

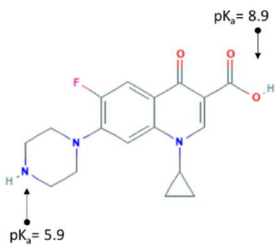
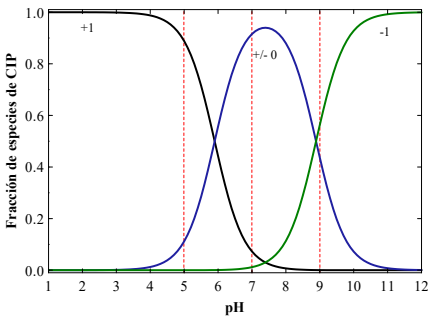
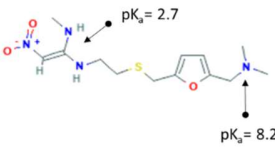
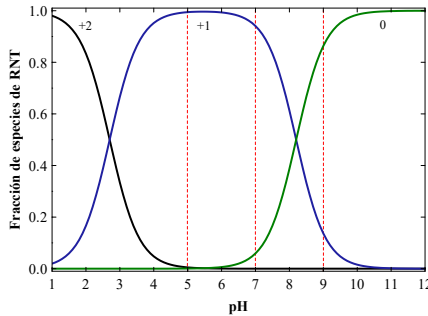
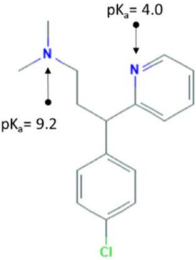
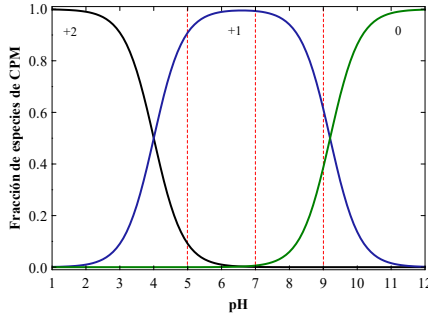
Donde ξ representa la energía acumulada por unidad de área en $kJ m^{-2}$; E la energía radiante emitida por las lámparas, en $W m^{-2}$; t es el tiempo de reacción, en min y 0.06 es un factor de conversión. Se consideró que el foto-reactor UV tiene una energía de $796 W/m^2$ y el simulador solar $450 W/m^2$.

7. RESULTADOS

7.1. Diagramas de especiación

Las moléculas y los diagramas de especiación de los fármacos seleccionados se encuentran en la Tabla 17.

Tabla 17. Estructura molecular y diagrama de especiación para los fármacos seleccionados.

Fármaco	Molécula	Diagrama de especiación
CIP	 <p>Chemical structure of Ciprofloxacin (CIP) showing two ionizable groups. The pKa values are indicated as 5.9 and 8.9.</p>	 <p>Speciation diagram for CIP. The y-axis is 'Fracción de especies de CIP' (0.0 to 1.0) and the x-axis is 'pH' (1 to 12). Three curves represent species with charges +1, +/- 0, and -1. Vertical dashed lines indicate the pKa values at 5.9 and 8.9.</p>
RNT	 <p>Chemical structure of Rofloxicin (RNT) showing two ionizable groups. The pKa values are indicated as 2.7 and 8.2.</p>	 <p>Speciation diagram for RNT. The y-axis is 'Fracción de especies de RNT' (0.0 to 1.0) and the x-axis is 'pH' (1 to 12). Three curves represent species with charges +2, +1, and 0. Vertical dashed lines indicate the pKa values at 2.7 and 8.2.</p>
CPM	 <p>Chemical structure of Ciprofloxacin mesilato (CPM) showing two ionizable groups. The pKa values are indicated as 9.2 and 4.0.</p>	 <p>Speciation diagram for CPM. The y-axis is 'Fracción de especies de CPM' (0.0 to 1.0) and the x-axis is 'pH' (1 to 12). Three curves represent species with charges +2, +1, and 0. Vertical dashed lines indicate the pKa values at 9.2 and 4.0.</p>

7.2. Remoción de fármacos por adsorción

Los resultados aquí presentados fueron publicados en la Revista *Environmental Technology & Innovation* de Elsevier, en noviembre de 2021 [116].

7.2.1. Caracterización textural y fisicoquímica

La caracterización del CAG mostró que la superficie es de carácter ácido, con un punto de carga cero cercano a dos, por arriba del cual la superficie se encuentra cargada negativamente. En la Figura 9-A se presenta el diagrama de la distribución de carga en función del pH, evidenciando una carga neta negativa, de -70, -120 y -150 C/g para los valores de pH 5, 7 y 9, respectivamente.

Por otra parte, en la Tabla 18 se presentan los resultados de la cuantificación de los sitios activos por el método potenciométrico de Boehm. Los resultados revelaron la predominancia de los sitios fenólicos, seguidos de los carboxílicos, mientras que no fue posible cuantificar sitios lactónicos. Estos resultados son coherentes con las características ácidas del material.

Mas aún, la caracterización textural del material reveló que el CAG es un material del tipo mesoporoso al presentar una isoterma de fisorción de nitrógeno del tipo IV y un *loop* de histéresis del tipo H3 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [117] (Figura 9-B). Por otra parte, el empleo del método BET arrojó un valor de área superficial de 940 m²/g, mientras que el método BJH indicó un diámetro y volumen promedio de poro de 3.8 nm y 0.68 cm³/g, respectivamente. La distribución del volumen de poro por diámetro mostró el mayor volumen de poro se encuentra entre 1 y 5 nm (Figura 9-C). Comparando el tamaño de poro con el tamaño topográfico de las moléculas de estudio (que van de 16.1 a 112 Å²), se consideró como favorable tener esta distribución de

poros para la adsorción de los fármacos seleccionados, evitando así posibles impedimentos estéricos y geométricos entre las moléculas de los fármacos y los poros del adsorbente seleccionado, que pudieran afectar en los procesos de adsorción y desorción.

Tabla 18. Presencia de sitios activos en la superficie del CAG en meq/g.

Carboxílicos	Fenólicos	Lactónicos	Sitios ácidos totales	Sitios básicos
0.4	1.0	ND	1.40	0.34

ND no detectado

La morfología observada por microscopía electrónica de barrido se presenta en la Figura 9-D y E, la cual corresponde con la topología regularmente observada para partículas de carbón activado a partir de un precursor de madera.

El análisis XPS del CAG reveló la predominancia de carbón y oxígeno. En la Tabla 21 se presentan los porcentajes atómicos cuantificados, observando además de los elementos antes mencionados, la presencia de nitrógeno y fósforo, el primero adjudicable a la biomasa de origen y el segundo al agente activante empleado en la síntesis del material. El análisis de alta resolución de las regiones del C 1s, O 1s y N 1s se presenta en la Figura 14, dicho análisis reveló la presencia de grupos funcionales del tipo hidroxilo, carbonilo y carboxílicos [118], sin embargo, no se detectaron señales de enlaces de nitrógeno, esto es atribuible a la baja concentración de este elemento en la superficie del material, lo cual queda corroborado por el análisis elemental antes mencionado. Resultados similares han sido obtenidos por otros autores para diversos CAG [118,119].

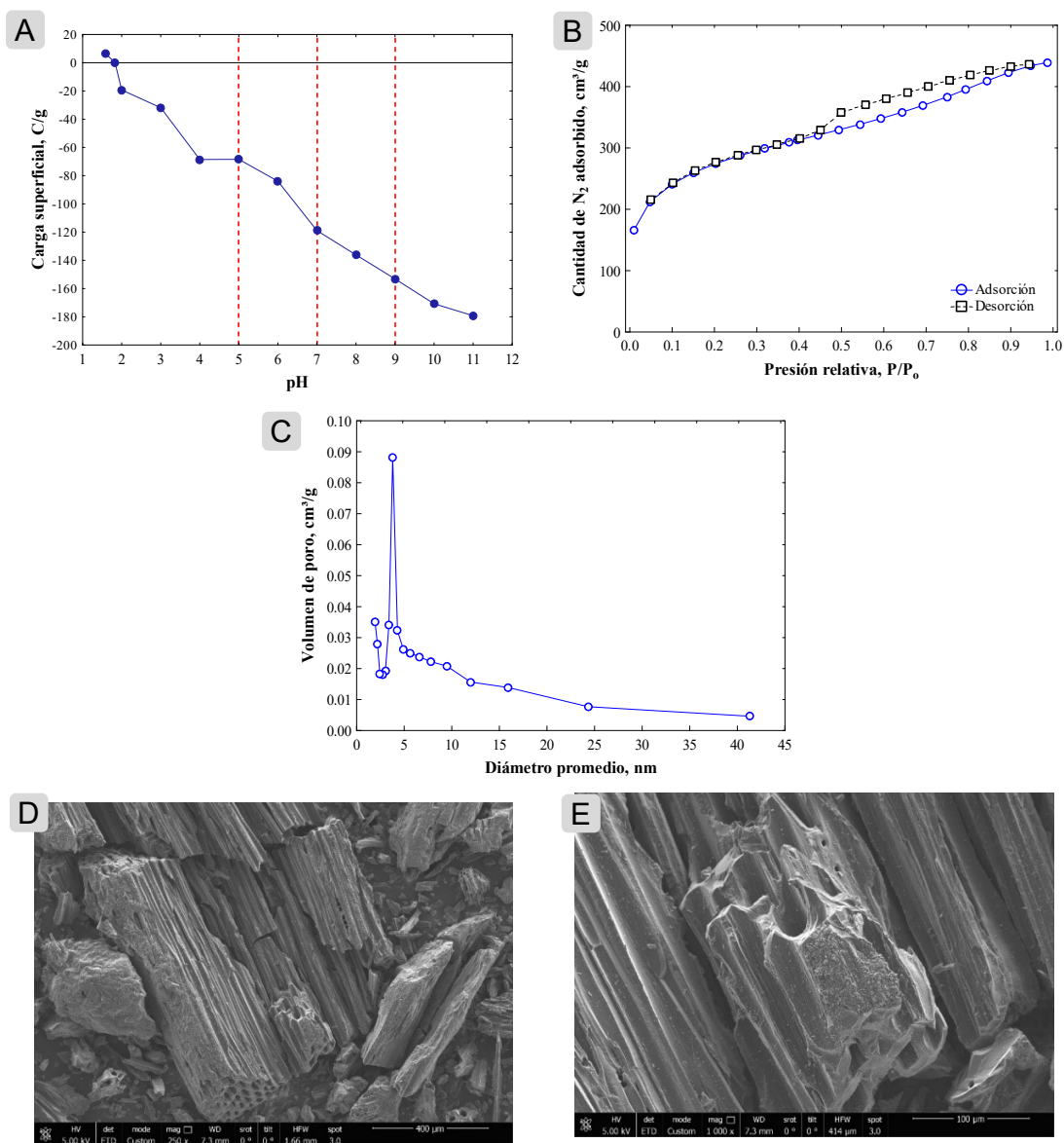


Figura 9. Caracterización superficial del CAG. A- carga superficial en función del pH. B- isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno. C- distribución del tamaño de poro. D, E- microfotografías obtenidas a distintas magnificaciones.

7.2.2. Isoterma de adsorción

En la Tabla 19 se muestran los parámetros estimados para los modelos de las isotermas de adsorción, junto con el porcentaje de desviación global para la remoción de CIP, RNT y CPM. Se observó que tanto el modelo de Langmuir como el de Prausnitz-Radke (P-R) interpretan satisfactoriamente la mayoría de los

casos analizados. Por otra parte, el promedio del porcentaje de desviación global para el modelo P-R presenta 7.6%, frente a un 7.7 y 9.2% para los modelos de Langmuir y Freundlich, respectivamente. Por ello se consideraron en el resto del estudio las isotermas de adsorción del modelo P-R.

Tabla 19. Parámetros de los modelos de isotermas al equilibrio para las condiciones y los fármacos estudiados.

Adsorbato	pH	T °C	Freundlich			Langmuir			Prausnitz-Radke			q ₅₀ μmol/g	
			K _F μmol ^{1-1/n} L ^{1/n} /g	n	%D	q _m μmol/g	K _L L/μmol	%D	A L/g	B L ^β /μmol ^β	β		%D
CIP	5	25	113.6	3.0	13.8	698	0.042	10.2	51.27	0.188	0.82	11.0	454
	7	25	348.8	6.3	5.8	761	0.170	8.2	104.00	0.165	0.95	8.9	668
	9	25	53.8	2.3	7.4	641	0.018	5.3	19.98	0.121	0.76	4.7	297
	7	45	250.7	3.7	2.3	975	0.081	6.6	312.80	0.956	0.78	2.0	737
RNT	5	25	124.1	3.9	9.1	431	0.090	6.2	35.80	0.096	0.97	5.0	340
	7	25	149.3	3.1	11.7	616	0.111	8.7	66.82	0.104	0.99	8.7	521
	9	25	123.4	2.5	11.8	695	0.089	10.6	74.12	0.164	0.89	10.8	585
	7	45	55.8	1.9	7.7	782	0.029	6.3	24.12	0.040	0.95	6.9	456
CPM	5	25	116.6	3.2	5.7	641	0.041	6.6	24.60	0.055	0.93	7.7	398
	7	25	236.3	4.3	12.2	785	0.077	8.2	49.00	0.095	0.90	9.5	582
	9	25	202.8	3.2	15.3	1048	0.047	10.7	42.00	0.050	0.95	11.0	687
	7	45	119.6	2.5	7.9	1071	0.025	3.2	30.79	0.038	0.96	5.5	587

Además, se estimó la capacidad de adsorción a una concentración al equilibrio de 50 μM (q₅₀), como valor de referencia a fin de realizar un análisis más detallado, los valores se condensan en la última columna de la Tabla 19. En las siguientes secciones se detalla el estudio de los mecanismos para cada compuesto.

I. Adsorción CIP - CAG

El efecto del pH sobre las isotermas de adsorción del CIP sobre el CAG se muestra en la Figura 10-A. Es posible apreciar que la remoción del fármaco se ve favorecida a pH 7. De acuerdo con los valores estimados de q_{50} la cantidad removida incrementa un 47% al aumentar el pH de 5 a 7, mientras que disminuyen un 35% al pasar de pH 5 a 9. Esto se puede explicar ya que a pH 9 la molécula se presenta en un 50% en la especie cargada negativamente la cual podría estar interactuando de manera repulsiva hacia la superficie del carbón que es abundante en sitios ácidos. El resto de las moléculas se presentan en la especie zwitteriónica, presentando actividad en el grupo ácido O^- y el sitio básico NH^+ , siendo este último el que podría presentar interacciones atractivas hacia la superficie del material.

Mientras que a pH 7 se presenta la mayor capacidad de adsorción, debido a que más del 90% de las moléculas se encuentran con carga zwitteriónica (Tabla 17), multiplicándose las interacciones atractivas ya mencionadas, así mismo el 10% de las moléculas que se encuentran con carga positiva podrían presentar interacciones atractivas con la superficie.

Finalmente, la capacidad de adsorción disminuye a pH 5 con respecto al pH 7, aun cuando se tiene mayor presencia de moléculas con carga positiva (90% vs 10%). Lo que sugiere que además de la adsorción por el grupo amino, en la especie zwitteriónica se propician interacciones del tipo π - π , las cuáles serían responsables de la mayor capacidad de adsorción. Diversos autores han estudiado la adsorción de CIP sobre materiales carbonosos reportando evidencia de interacciones hidrofóbicas [120,121] e interacciones dispersivas del tipo π - π

[80,121] a pH cercanos a 7, mientras que a pH ácidos la presencia de interacciones electroestáticas [121] así como interacciones pi-cación [80,84,122], también se reporta una disminución en la capacidad de adsorción con el aumento del pH, debido a una repulsión neta entre las cargas negativa de la molécula y el adsorbente [122] cuyo comportamiento concuerda con lo que encontramos en este estudio.

Adicionalmente, el efecto de la temperatura en la cantidad removida de CIP fue analizada con los datos de q_{50} reportados en la Tabla 19, donde es posible observar un incremento cercano al 10% en la cantidad removida al aumentar la temperatura de 25 a 45 °C, lo que podría sugerir un proceso endotérmico (Figura 10-B).

Con el objetivo de dilucidar de una mejor manera las interacciones adsorbato-adsorbente en la remoción de CIP sobre CAG se realizaron pruebas de reversibilidad del proceso de adsorción con soluciones acuosas a diversos valores de pH. Los resultados de la Figura 10-C, revelaron una desorción parcial del fármaco y que la cantidad que permanece adsorbida es similar a valores de pH 5 y 7. Por otra parte, la cuantificación de la desorción termodinámica para este fármaco mostró un %DT de 53% para pH 7 mientras que de 33% para pH 5, lo que revela interacciones del tipo de químicas entre el CIP y la superficie carbonosa del adsorbente.

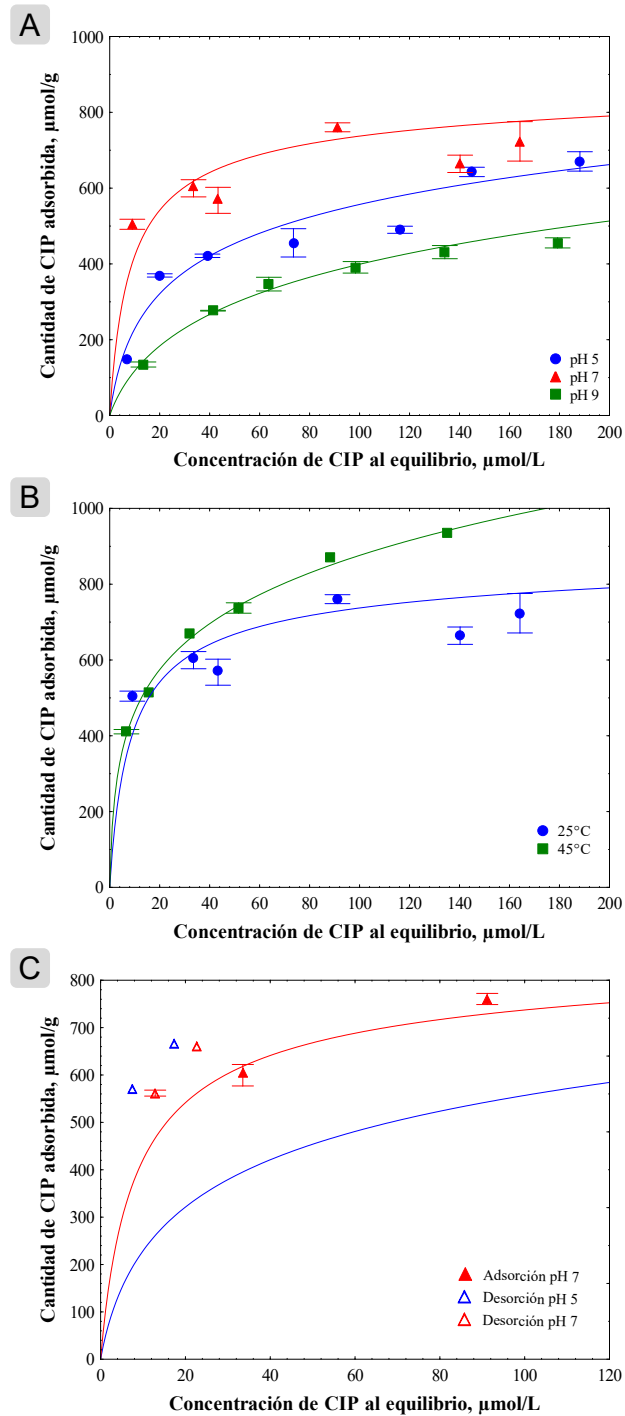


Figura 10. Adsorción de CIP en CAG. A- 25°C y varios pH. B- pH 7 y diferentes temperaturas. C- Prueba de reversibilidad. Los puntos corresponden a datos experimentales, se muestran barras de error. Las líneas continuas son el modelo P-R.

Por lo anterior se propone que los mecanismos presentes en la adsorción de CIP sobre CAG a pH 7 son interacciones dispersivas debido al aumento de capacidad de adsorción con la presencia de la especie zwitteriónica, también la presencia de interacciones electroestáticas entre las especies cargadas positivamente y los grupos ácidos del CAG, finalmente debido a la reversibilidad incompleta del proceso se evidencia un mecanismo de quimisorción, el cuál podría atribuirse a un intercambio catiónico con los anillos aromáticos como ya ha sido reportado anteriormente [80,84,122].

II. Adsorción RNT - CAG

En la Figura 11-A se muestran las isothermas de adsorción de RNT a distintos valores de pH. Se observa un aumento en la capacidad de adsorción con respecto al pH cuando se superan la concentración al equilibrio de 30 $\mu\text{mol/L}$. Comparando los valores de q_{50} a un pH de 9 la adsorción se obtiene el mayor valor, mientras que la diferencia de adsorción entre pH 9 y pH 7 es de solo 12%. La menor capacidad de adsorción se presentó a pH 5 donde la capacidad bajo 35% respecto a pH 7 en el valor de q_{50} .

En cuanto a la molécula, ésta tiene una carga neta positiva a pH 5 y 7, y mayormente neutra a pH 9, mientras que la superficie del CAG tiene carga negativa. Debido a la diferencia de cargas es de esperarse interacciones electroestáticas atractivas a pH 5 y 7, también se espera la formación de puentes de hidrógeno entre la molécula neutra y la superficie del material a pH altos debido a la activación de los grupos fenólicos. A pH 5 y 7 aunque no se observa una diferencia significativa en la especie predominante del fármaco observamos un cambio notable en cuanto a la capacidad de adsorción. Este comportamiento

se puede relacionar con el aumento de la carga negativa en la superficie de material.

Otros autores han encontrado evidencia de interacciones electroestáticas entre materiales carbonosos y RNT [86,123,124], así como puentes de hidrógeno entre la molécula neutra y la superficie del material [123,125] e incluso interacciones dipolo-dipolo [125].

El efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción (Figura 11-B) fue tal que ésta disminuyó con el aumento de la temperatura de 25 a 45°C lo que sugiere un proceso exotérmico.

Por otro lado, las pruebas de reversibilidad termodinámica para este fármaco mostraron una desorción parcial, con %DT de 75% para pH 7 mientras que de 71% para pH 5 (Figura 11-C). Al tratarse de una desorción parcial, sugiere la existencia de interacciones del tipo químicas, al no lograr una desorción completa desde el punto de vista termodinámico.

Los mecanismos que se identificaron en la adsorción de RNT sobre el CAG son interacciones electroestáticas entre el grupo amino y la superficie del material, así como los puentes de hidrógeno entre la molécula neutra y los grupos fenólicos, y de menor manera algún tipo de interacción química.

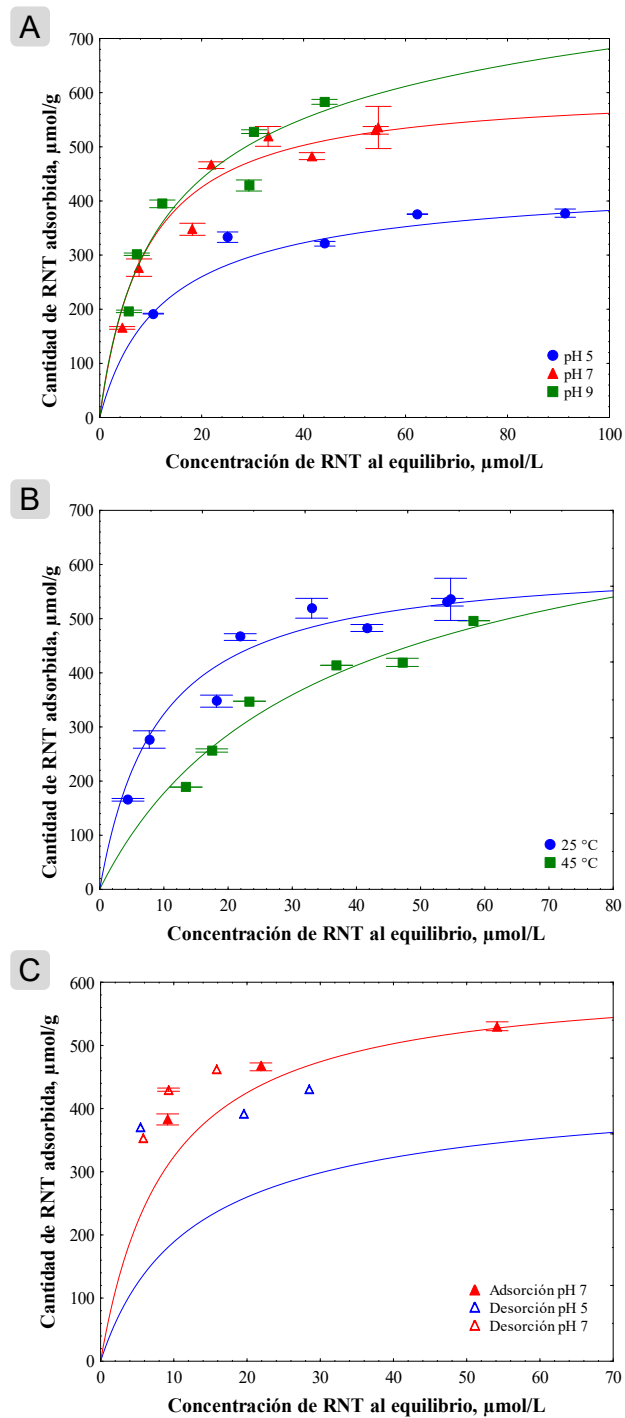


Figura 11. Adsorción de RNT en CAG. A- 25°C y varios pH. B- pH 7 y diferentes temperaturas. C- Prueba de reversibilidad. Los puntos corresponden a datos experimentales, se muestran barras de error. Las líneas continuas son el modelo P-R.

III. Adsorción CPM - CAG

Respecto a la adsorción de clorfenamina se puede ver en la Figura 12-A el efecto del pH en la capacidad de adsorción. La CPM en su forma sólida habitualmente se encuentra como una sal orgánica de maleato, lo que denota la afinidad entre esta molécula y los grupos carboxílicos, por lo tanto, es de esperar que la adsorción ocurra sobre este tipo de sitios presentes en la superficie del CAG. En la Figura 12-A observamos la mayor capacidad de adsorción a pH 9. También se observa una tendencia clara entre el aumento del pH y la capacidad de adsorción, donde la q_{50} de pH 5 a 7 aumenta un 46% y de pH 7 a 9 aumenta un 18%.

De acuerdo con su diagrama de especiación, a pH 5 y 7 la especie predominante de CPM tiene carga positiva y presentaría interacciones atractivas hacia la superficie del CAG, sin embargo, observamos un cambio notable en cuanto a la capacidad de adsorción. Este comportamiento se puede relacionar con la activación de los grupos en la superficie del material, ya que los grupos carboxílicos se encuentran disociados a valores de pH de 3 a 6.

A pH 9 la molécula CPM se encuentra con carga neutra en un 40% y aun así se observa una mayor capacidad de adsorción, esto se puede deber a interacciones dispersivas, ya que la nube electrónica se encuentra más disponible gracias a la estabilidad de la molécula.

Algunos autores han deducido los mecanismos de este fármaco en materiales carbonosos son principalmente las interacciones electroestáticas [87,126,127], puentes de hidrógeno [87,126], intercambio iónico [126] y adsorción química [127]

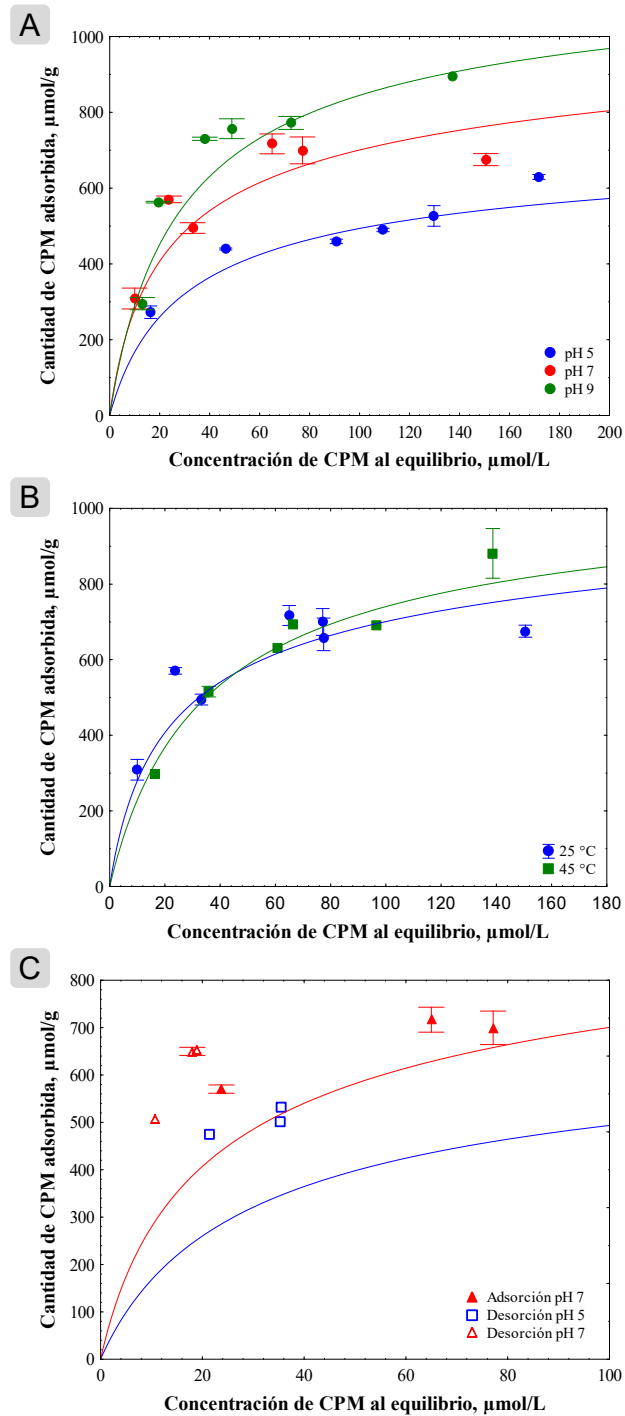


Figura 12. Adsorción de CPM en CAG. A- 25°C y varios pH. B- pH 7 y diferentes temperaturas. C- Prueba de reversibilidad. Los puntos corresponden a datos experimentales, se muestran barras de error. Las líneas continuas son el modelo P-R.

Respecto al efecto de la temperatura (Figura 12-B) se observó que la capacidad de adsorción se mantuvo sin cambios al aumentar de 25 a 45°C.

Las pruebas de reversibilidad termodinámica para este fármaco lograron un %DT de 56% para pH 7 mientras que de 61% para pH 5 (Figura 12-C), presentando una desorción parcial y mostrando la existencia de interacciones químicas.

Es así como se proponen los mecanismos de interacciones dispersivas entre el anillo aromático del fármaco y los anillos de las capas de grafeno del CAG, así como interacciones electrostáticas entre la amina terciaria y los grupos ácidos del material, y quimisorción.

7.2.3. Regeneración química

A partir de la propuesta de los mecanismos presentes en la adsorción de estos fármacos en el que se involucran principalmente mecanismos físicos, es que se plantea la posibilidad de realizar una regeneración química del material que contravenga en las fuerzas atractivas presentes. Esta opción es sencilla y asequible para aplicaciones a gran escala [107].

Se ha reportado el uso de diversos diluyentes para lograr la regeneración de materiales carbonosos y lograr el reúso del material en ciclos subsecuentes. Cooney *et al.* [128] proponen el uso de compuestos orgánicos como el metanol, mientras que Larasati *et al.* [20] reportan el éxito de regenerar compuestos hidrofóbicos con una mezcla de etanol y NaOH. A su vez, se ha reportado el uso de ácidos para el mismo efecto [129]. Para este estudio se decidió trabajar con cuatro diferentes diluyentes, dos inorgánicos y dos orgánicos HCl 0.1 M, NaOH

0.1 M, EtOH 8.5 M y MeOH 12.4 M, incorporando el uso de NaOH como un diluyente básico sin reportes previos en su uso.

Se obtuvieron los porcentajes de desorción en regeneración (%DR) mediante la ecuación 8, mismos que son resumidos en la Tabla 20. En la Figura 13 se muestran los puntos experimentales obtenidos, junto con la isoterma de adsorción a pH 7 en la línea continua y las líneas de operación de adsorción y desorción en líneas discontinuas. Para la regeneración del CIP (Figura 13-A) se aprecia que los cuatro diluyentes siguen la línea de operación proyectada, también que la regeneración con HCl, EtOH o MeOH se logran valores cercanos a la isoterma, es decir que la regeneración no va más allá del equilibrio termodinámico. Mientras que en la regeneración con NaOH se observa mayor avance en el proceso de regeneración, logrando un proceso viable. Esto concuerda con el comportamiento de la capacidad de adsorción observada a distintos pH. Finalmente, al no llegar a remover la totalidad del fármaco de la superficie se refuerza la presencia de interacción del tipo químicas en parte de las moléculas.

La regeneración de la RNT (Figura 13-B) se observa como los diluyentes inorgánicos lograron una mayor regeneración que los orgánicos por la solubilidad en agua que tiene esta molécula. Se ha encontrado que la regeneración con HCl fue superior en 5% frente al NaOH para el caso del RNT, en acuerdo con el efecto pH examinado. La poca diferencia entre estos dos escenarios sugiere que la molécula neutra de RNT que se encuentra a altos pH tiene bajo nivel de interacción con la superficie del material por lo que permite su alta capacidad de regeneración.

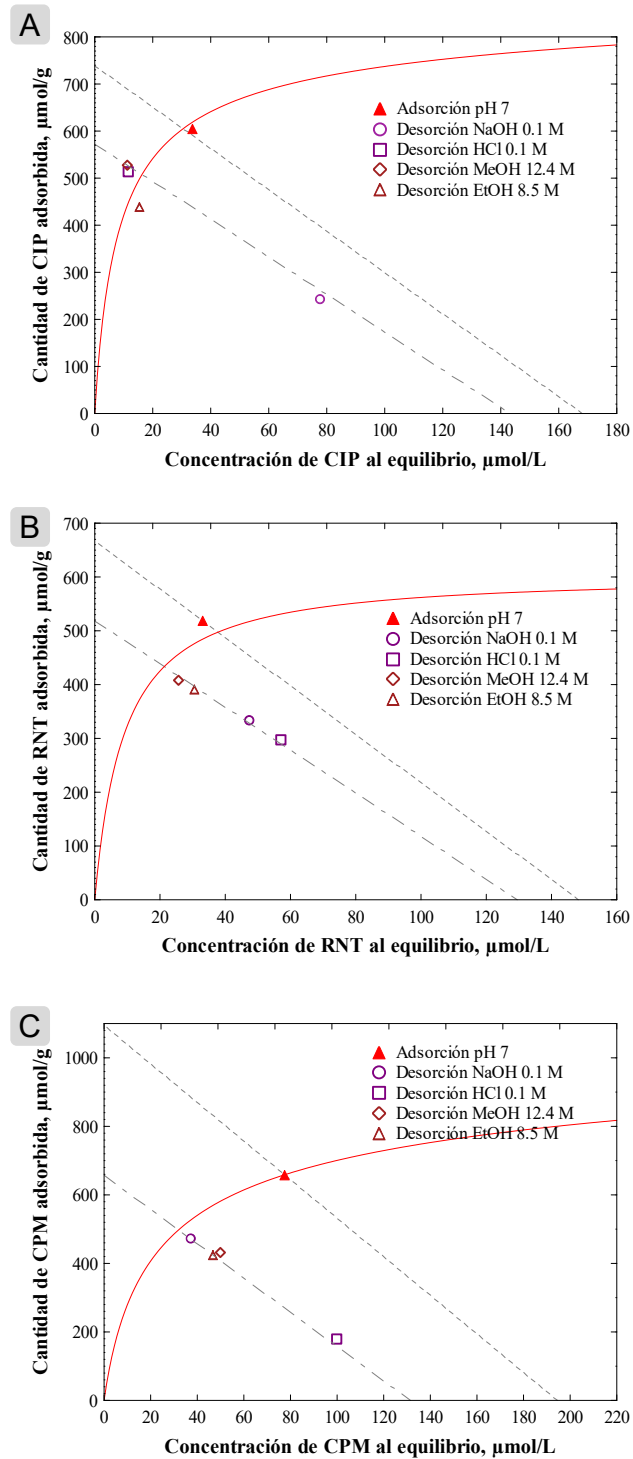


Figura 13. Pruebas de desorción con varios medios para A- CIP, B- RNT y C- CPM. C_0 : 180 micromolar, m : 0.01 g. Línea continua modelo P-R (25°C, pH 7); líneas discontinuas: líneas de operación de adsorción y desorción.

En el caso de la CPM (Figura 13-C) se observa que un diluyente inorgánico tiene la mejor eficiencia de regeneración, el HCl, concordando con el efecto pH discutido. La gran diferencia entre los demás diluyentes sugiere que el cambio de las polaridades de la molécula y la superficie es el principal mecanismo de desorción para este fármaco. Se ha reportado que los diluyentes orgánicos no son tan eficientes para compuestos solubles en agua [107], lo cual ha sido corroborado con estos resultados.

Tabla 20. Porcentajes de desorción obtenidos en promedio para cada una de las condiciones estudiadas.

	NaOH 0.1 M	HCl 0.1 M	Metanol 12.4M	Etanol 8.5 M
CIP	57%	8%	8%	24%
RNT	37%	44%	20%	24%
CPM	28%	73%	37%	36%

En resumen, la regeneración del material con CIP se obtuvo con una solución de 0.1 M NaOH, mientras que para RNT y CPM la mejor regeneración se obtuvo con 0.1 M HCl. Este comportamiento confirma que uno de los mecanismos dominantes en la adsorción de estos fármacos son las interacciones electroestáticas, ya que al invertirse las polaridades de la superficie y del material se logró la desorción de la superficie. Al tener una regeneración parcial en todos los casos se puede hablar de la existencia de interacciones químicas, para lo cual se realizó un estudio por XPS de las muestras antes y después de la regeneración.

En el caso de las muestras obtenidas tras la adsorción CIP y la regeneración del GAC (C-CIP y C-CIP-R, respectivamente), es posible apreciar que la relación O/C se mantiene constante, sin embargo, la proporción de N 1s aumento 27 y 22

veces, respectivamente (Tabla 21). Más aun, se logró cuantificar en la superficie de los carbonos Cl 2p y F 1s, ambos heteroátomos presentes en la estructura molecular del fármaco en cuestión (Tabla 17). Esta evidencia corrobora, por una parte, la adsorción del fármaco y, además, que este permanece adsorbido aun tras la regeneración del material, sugiriendo la presencia de mecanismos de quimisorción. Por otra parte, el análisis de alta resolución presentado en la Figura 14-A para el C 1s revela que las muestras que poseen CIP adsorbido incrementaron su intensidad entorno a los 286 eV, esto es adjudicable a los enlaces C-N [118,130], además, los espectros en la región O 1s describen un aumento de intensidad en la región de los enlaces carbonilo (531.2 eV), finalmente, el análisis en la región N 1s revela una amplia curva en la región de los enlaces N-C de grupos terminales como aminas, amidas e imidas (399.6 eV) [130] y C-N-C de heterociclos como los pirroles (400.9 eV) [118], esta información en conjunto describe los diversos enlaces químicos presentes en la estructura del CIP, ratificando de esta forma la presencia del compuesto en la superficie del GAC aun tras la regeneración del material.

Tabla 21. Concentración atómica (%) superficial de los materiales obtenida por XPS, para el CAG sin utilizar, CAG con los fármacos adsorbidos (C-CIP, C-RNT, C-CPM) y CAG regenerado (C-CIP-R, C-RNT-R, C-CPM-R).

Elemento	GAC	C-CIP	C-CIP-R	C-RNT	C-RNT-R	C-CPM	C-CPM-R
C 1s	85.5	82.1	80.8	82.3	82.6	82.0	82.2
O 1s	13.7	13.2	13.2	13.4	13.7	12.6	13.1
N 1s	0.1	2.7	2.2	3.0	2.6	4.3	3.9
P 2p	0.8	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2
S 2p		0.2		0.5	0.7	0.1	0.3
Cl 2p		0.1	0.2	0.2	0.1	0.4	0.3
Na 1s		0.6	3.0	0.4	0.1	0.4	
F 1s		0.7	0.5				

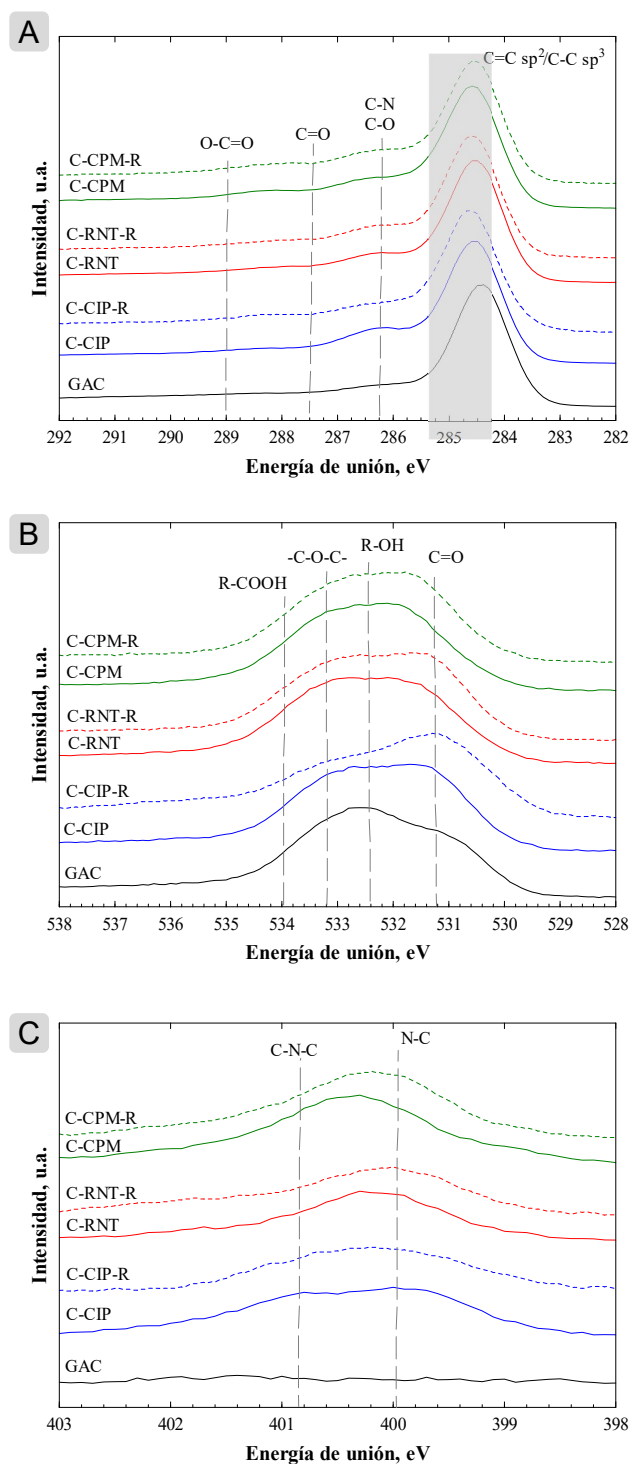


Figura 14. Resultados de XPS para las regiones de A- C1s, B- O1s y C- N1s. En cada una se muestra el espectro para CAG sin utilizar, CAG con los fármacos adsorbidos (C-CIP, C-RNT, C-CPM) y CAG regenerado (C-CIP-R, C-RNT-R, C-CPM-R).

Para las muestras de GAC obtenidas tras la adsorción de RNT y la regeneración del material (C-RNT y C-RNT-R, respectivamente) es posible apreciar que las proporciones de carbón y oxígeno permanecen constantes con respecto al material original, no obstante, sobresalen la presencia de azufre y nitrógeno, este último en una presencia hasta 30 veces superior al GAC prístino, ambos elementos están presentes en la estructura molecular de la RNT y su presencia en las muestras indica la presencia de dicho fármaco en la superficie del carbón. El análisis de alta resolución para las regiones del C1s y O1s presentados en la Figura 14-A y B, respectivamente, presentan un comportamiento similar al descrito para el CIP, sin embargo, para el N1s el espectro se acentúa entorno a los 400 eV (Figura 14-C), región a la que corresponden los enlaces N-C presentes en los enlaces amina [118,130], los cuales se encuentran en la estructura molecular de la RNT. Estos resultados son indicativos de la presencia del fármaco en la superficie del carbón, incluso tras la regeneración, lo que indica el desarrollo de interacciones adsorbato-adsorbente fuertes.

La cuantificación elemental superficial para las muestras C-CPM y C-CPM-R, las cuales corresponden al CAG con CPM adsorbido y tras el proceso de regeneración, respectivamente. En ambas muestras se observa que la relación O/C permaneció constante, sin embargo, se detectó la presencia de diversos heteroátomos como el nitrógeno y el cloro, ambos presentes en la molécula de la CPM. En el caso particular del nitrógeno este superó hasta 40 veces la cantidad detectada para el material de partida, mientras que el cloro no se había cuantificado. Los espectros de alta resolución presentados en la Figura 14,

revelan, de forma similar a las muestras con los otros fármacos, un aumento en la intensidad en la región del enlace C-N en la región del C1s [118], mientras que en la región del O1s, la señal predominante corresponde a los enlaces R-OH, propios de los grupos hidroxilo y carboxilo [118,119]. Por otra parte, el espectro de la región N 1s presenta su máxima intensidad entre las energías de enlace correspondientes a enlaces N-C y C-N-C, a 399.6 y 400.9 eV, respectivamente, este comportamiento se puede deber a la conjunción de ambas señales ya que la molécula de CPM presenta dos grupos nitrogenados, uno correspondiente a una amina terciaria y otro aun anillo piridínico [130]. Estos hallazgos sugieren que la CPM permanece aún tras la regeneración del carbón, sugiriendo interacciones fuertes, del tipo quimisorción.

7.2.4. Reúso del material

A partir de los mejores escenarios para la regeneración se decidió evaluar el reúso del material. Este se realizó durante tres ciclos de adsorción y desorción, los cuáles fueron ejecutados de manera consecutiva de la misma manera que en la sección anterior, sólo a las mejores condiciones de regeneración para cada par de adsorbato-adsorbente.

En la Figura 15 se muestran los resultados de cada ciclo en barras, donde la barra representa la cantidad de adsorbente en la superficie del material al final del ciclo de adsorción (barras oscuras) o de desorción (barras claras). Se observa que para los tres fármacos el CAG es capaz de adsorber posterior a la regeneración, de igual manera se observa que no se obtiene una desorción total del fármaco para ninguno de los ciclos estudiados.

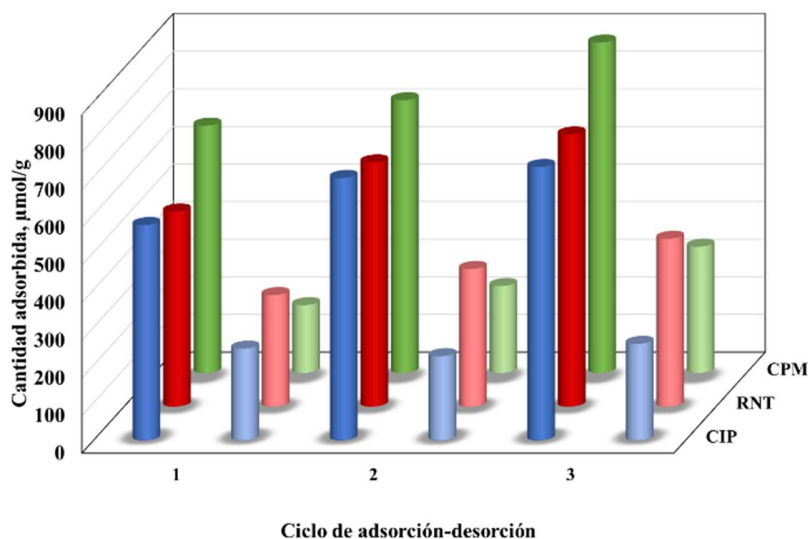


Figura 15. Capacidad de adsorción explorada en ciclos de adsorción a pH 7 y desorción con HCl (RNT y CPM) y con NaOH (CIP). Las barras representan la cantidad adsorbida en la superficie del CAG después de la adsorción (color oscuro) y desorción (color claro).

En la Figura 16 se muestran los puntos al equilibrio de la prueba de adsorción y desorción de cada ciclo realizado para cada fármaco, donde también se muestra la isoterma de adsorción a pH 7 como referencia. A partir de estos resultados se calculó la eficiencia de regeneración con la Ecuación 9 (%RE), considerando la capacidad de adsorción del ciclo 2 (o 3) con respecto a la capacidad de adsorción del ciclo 1, por lo que es un indicador de la capacidad de adsorción del material posterior a la regeneración. Se encuentran resumidos en la Tabla 22.

Tabla 22. Porcentajes de eficiencia de regeneración (%RE) obtenidos para los ciclos 2 y 3.

Fármaco	%RE		
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3
CIP	100	79	88
RNT	100	68	69
CPM	100	83	98

Para el CIP se observó que la capacidad de adsorción se comportó de acuerdo con la isoterma obtenida para pH 7 (Figura 16-A), la regeneración de mantuvo en promedio de $63 \pm 6\%$ DR. Se obtuvieron valores por arriba del 80% en términos de eficiencia de regeneración, es decir que su capacidad de adsorción se vio mermada en un 20% para el segundo ciclo y sólo en un 12% para el tercer ciclo.

En el caso de RNT (Figura 16-B) presenta en apariencia una tendencia a la saturación del material, es decir, un menor porcentaje de regeneración (%DR) en los ciclos 2 y 3 comparado al 1 con valor promedio de $43\% \pm 3$, así como un aumento en la cantidad de fármaco remanente en la superficie. Sin embargo, el %RE mostró que la capacidad de adsorción se mantiene cerca del 70% respecto a la capacidad de adsorción inicial (Tabla 22), debido a que en los ciclos 2 y 3 se logra adsorber más cantidad de RNT en la superficie del CAG, denotando que el punto de equilibrio va más allá de la isoterma obtenida. Cabe recalcar que la isoterma calculada a pH 7 tiene puntos validados hasta una concentración al equilibrio de $60 \mu\text{mol/L}$.

Para la CPM (Figura 16-C) se observa un comportamiento similar al obtenido para la RNT con un porcentaje de regeneración %DR de $68\% \pm 5$, obteniendo valores de %RE en aumento, pasando de 83% a 98%, del ciclo 2 al 3 (Tabla 22), por lo que en este caso la retención de moléculas posterior a la regeneración no obstaculizó la adsorción de nuevas moléculas. Esto es factible ya que la superficie del material no está saturada a las condiciones de estudio, esto se corrobora al calcular la superficie cubierta por las moléculas adsorbidas como se ha reportado en otros estudios [79], resultando que el área ocupada por las

moléculas de CPM es de 7% y 9%, después del primer y tercer ciclo de adsorción, respectivamente.

Los resultados obtenidos muestran que, para este adsorbente, la regeneración en 3 ciclos es redituable, así mismo son valores comparables a lo reportado por Cooney *et al.* [128] donde establecen el rango de pérdida de capacidad de adsorción entre 20-25% utilizando diluyentes orgánicos, o incluso a los valores obtenidos por Larasati *et al.* [107] donde para compuestos pequeños como el fenol obtuvieron valores de 78 a 84%RE, utilizando una mezcla de diluyente orgánico e inorgánico.

Adicionalmente, la conservación de la estructura del adsorbente fue examinada por MEB, esto considerado como un aspecto relevante en el reuso de los materiales. En las micrografías (Figura 17) se observa la morfología del CAG después de la adsorción y después de 3 ciclos de reuso, los cuales no presentan diferencias en la estructura comparados con el CAG prístino (Figura 9).

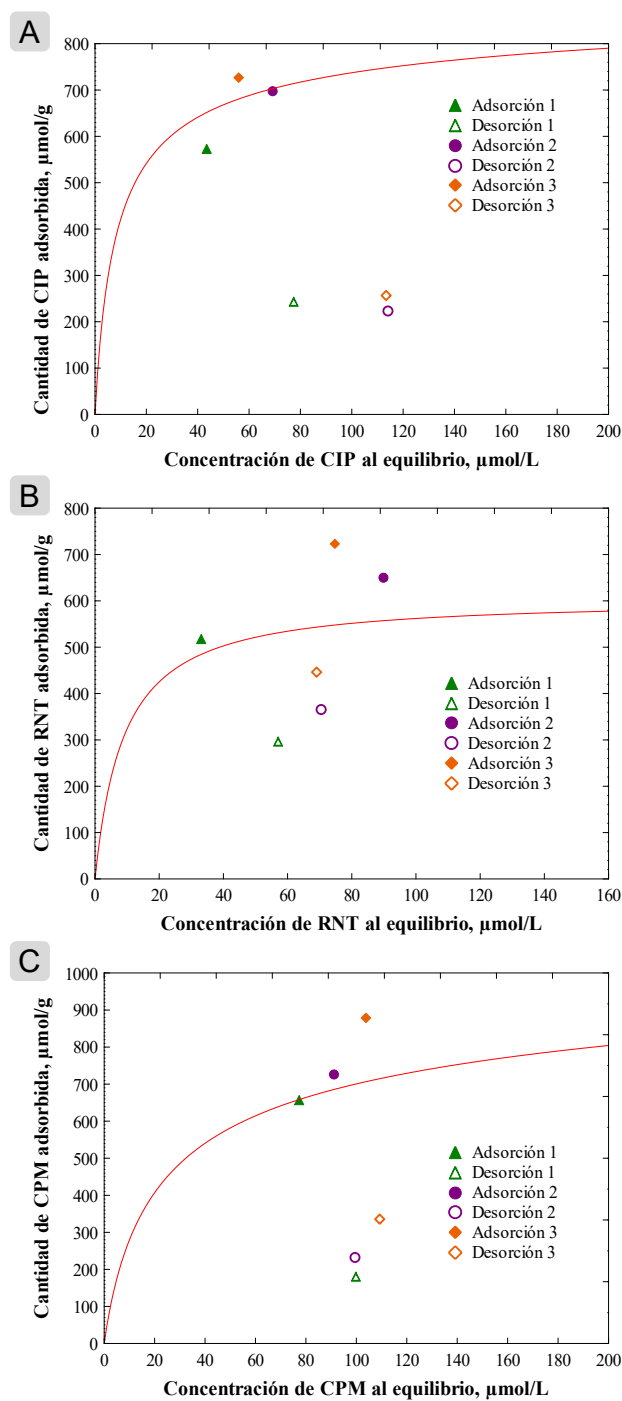


Figura 16. Representación de los puntos al equilibrio de los ciclos de reúso para A- CIP. Adsorción: C_0 : $180 \mu\text{M}$, m_0 : 10 mg . Desorción con $\text{NaOH } 0.1 \text{ M}$. B- RNT. Adsorción: C_0 : $150 \mu\text{M}$, m_0 : 10 mg . Desorción con $\text{HCl } 0.1 \text{ M}$. y C- CPM. Adsorción: C_0 : $200 \mu\text{M}$, m_0 : 8 mg . Desorción con $\text{HCl } 0.1 \text{ M}$. Las líneas continuas son el modelo P-R a pH 7.

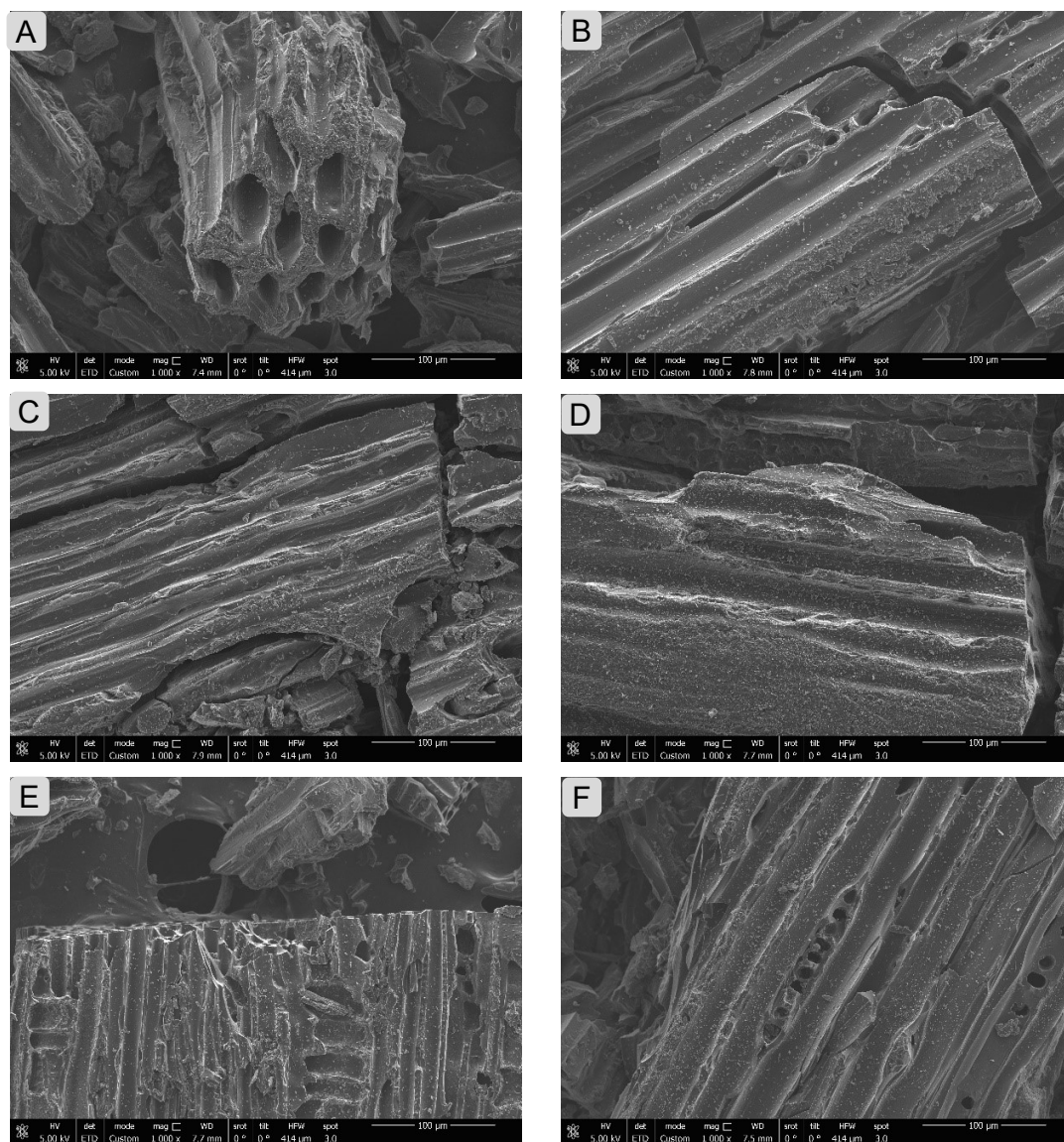


Figura 17. Micrografías obtenidas por MEB para el CAG con fármacos adsorbidos CIP, RNT o CPM (A, C y E) y el material regenerado (B, D, y F).

7.3. Degradación de fármacos

7.3.1. Fotoestabilidad

Los espectros de emisión de las lámparas utilizadas se encuentran en la Figura 5. En la Tabla 23 se resumen las observaciones obtenidas de las pruebas de fotoestabilidad. En la Figura 18 se muestran los espectros UV-Vis de las soluciones al inicio y final del experimento.

En los experimentos realizados bajo la radiación de la lámpara LED no se observaron alteraciones en los espectros respecto a los iniciales para los 3 fármacos hasta por 4 horas de irradiación. Se atribuye a que esta lámpara emite radiación solamente en el espectro visible de 400 a 700 nm y tiene bajo consumo energético.

Por otra parte, la irradiación con la lámpara de luz negra (LN), que emite en el UV (365 nm) y en el visible a 400 nm, modificó ligeramente el espectro de la CPM, solamente fuera de los picos característicos.

Tabla 23. Resumen de las observaciones a las modificaciones del espectro UV-vis obtenido por cada fármaco y tipo de lámpara después de 4 horas de exposición.

Fármaco	Lámpara		
	LED	UVB	LN
CIP	Sin variaciones	Con variaciones	Sin variaciones
RNT	Sin variaciones	Ligeras variaciones	Sin variaciones
CPM	Sin variaciones	Sin variaciones	Ligeras variaciones

Finalmente, la lámpara UVB la cuál emite radiación en la región ultravioleta además del visible, alteró los espectros del CIP a partir de una hora de exposición, notablemente en el pico entre 320 y 340 nm, acentuándose conforme aumenta el tiempo de irradiación, además de que la solución adquirió una

coloración amarillenta. También se alteró la intensidad de los picos en el espectro posterior a las 4 horas para la RNT.

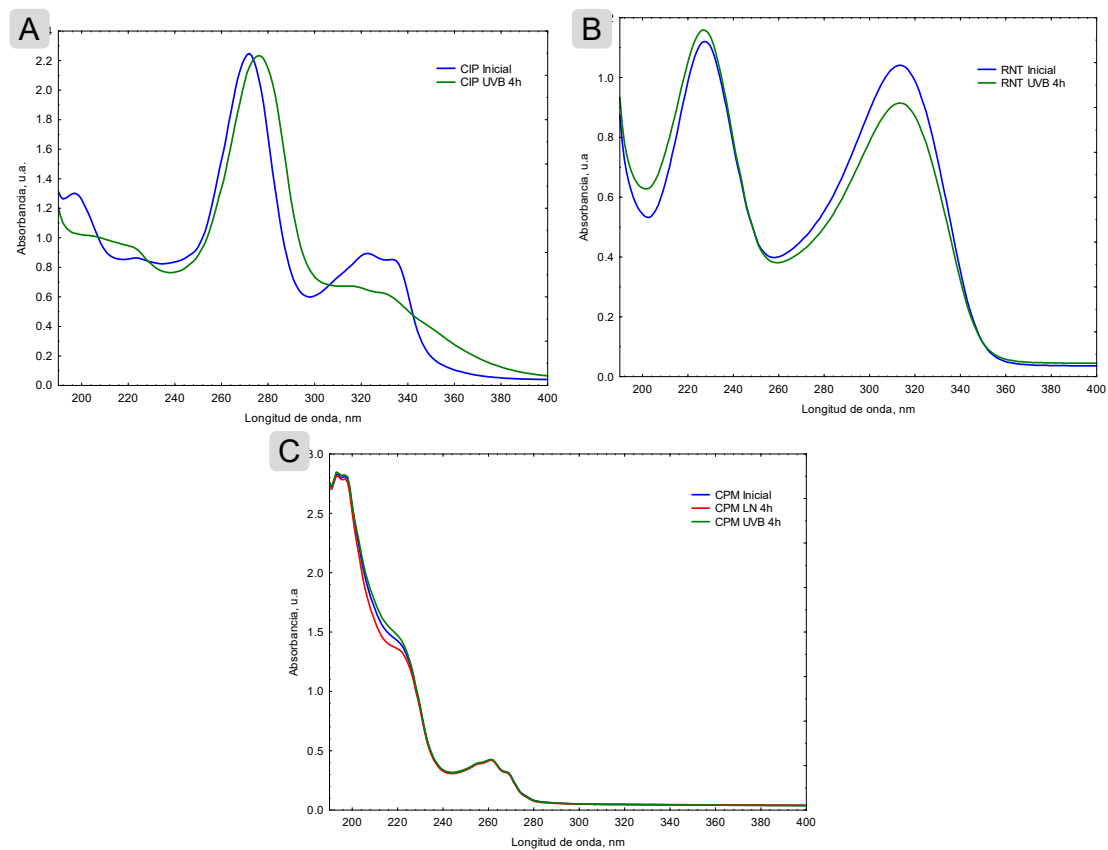


Figura 18. Espectros obtenidos para los fármacos en estudio. Comparación entre el inicial y después de 4 horas. Para A- CIP, B- RNT y C- CPM.

7.3.2. Fotólisis UV

A continuación, se presentan los estudios de fotólisis que se diferencian de los anteriores por la técnica de cuantificación utilizada, la concentración inicial de las soluciones, así como la especificidad de la luz irradiada en las muestras.

En la Tabla 24 se encuentran el listado de experimentos realizados junto con sus resultados, tales como la constante cinética de primer orden, el porcentaje de degradación a distintos tiempos, el coeficiente de absorción molar, su rendimiento cuántico, la constante de velocidad de degradación aparente normalizada (k'_E) y el porcentaje de eliminación para una dosis del 400 J m^{-2} con una radiación de 254 nm (R_{254}).

De acuerdo con algunos organismos europeos una dosis de radiación de 400 J m^{-2} , es el valor mínimo recomendado para la desinfección de aguas. La lámpara UV utilizada en estos experimentos tiene una energía radiante de $8.49 \times 10^{-4} \text{ Einstein} \cdot \text{m}^2$ para la longitud de onda de 254 nm, por lo tanto, el tiempo mínimo para lograr la radiación mínima de desinfección sería de 8.3 s. Por esta razón se calcula el porcentaje de degradación a este tiempo utilizando el modelo cinético obtenido.

I. Efecto radiación

Se puede observar que, para los 3 fármacos seleccionados la radiación solar presenta menores tasas de degradación y valores de constante cinética respecto a los observado con radiación UV. Destacamos el caso del CIP ya que fue el que menor diferencia presentó de los 3 casos estudiados, donde es 4.4 veces mayor su valor de k_1 bajo radiación UV que el solar. Esto era de esperarse ya que la

radiación solar presenta menor energía para degradar las moléculas de manera directa. Enseguida profundizaremos en la fotólisis por UV.

La molécula del CIP se logró degradar en un 85% después de 120 min bajo irradiación solar, mientras que con irradiación UV llegó a un 97% en 60 minutos.

II. Efecto pH

El pH de la solución es relevante para algunos PAOS, es por ello pertinente conocer el comportamiento de la fotólisis con respecto al valor del pH para valorar adecuadamente la contribución de cualquier proceso adicional. Se estudió a pH 3 porque es el sugerido para otros procesos, el pH 7 que es el presente en agua potable y a pH 9 como referencia alcalina.

Los efectos del pH en la constante cinética se presentan en la Figura 19-A donde se observa diversos comportamientos. El CIP tiende a aumentar su constante cinética con el aumento del pH (experimentos 3, 6 y 7), vemos en la Figura 19-B como su coeficiente de absorción molar se incrementa con el aumento del pH, siguiendo la misma tendencia que la constante cinética. Por lo tanto, la mayor degradación de la molécula con el aumento del pH se explica ya que ésta absorbe mayor energía por mol.

Por otro lado, la RNT se observa una disminución de su constante cinética con el aumento del pH (experimentos 12, 15 y 16), dicho comportamiento no sigue el comportamiento del coeficiente de absorción molar de esta molécula, el cuál aumenta ligeramente con el pH. Sin embargo, la especie mayoritariamente presente pasa de ser la +1 a la 0, y debido a que entra en resonancia la molécula adquiere una mayor estabilidad dificultando la degradación por fotólisis.

Finalmente, el CPM presenta una ligera disminución en la constante cinética con el aumento del pH (experimentos 21, 24 y 25), el cuál puede relacionarse con su coeficiente de absorción molar, el cuál presenta el mismo comportamiento.

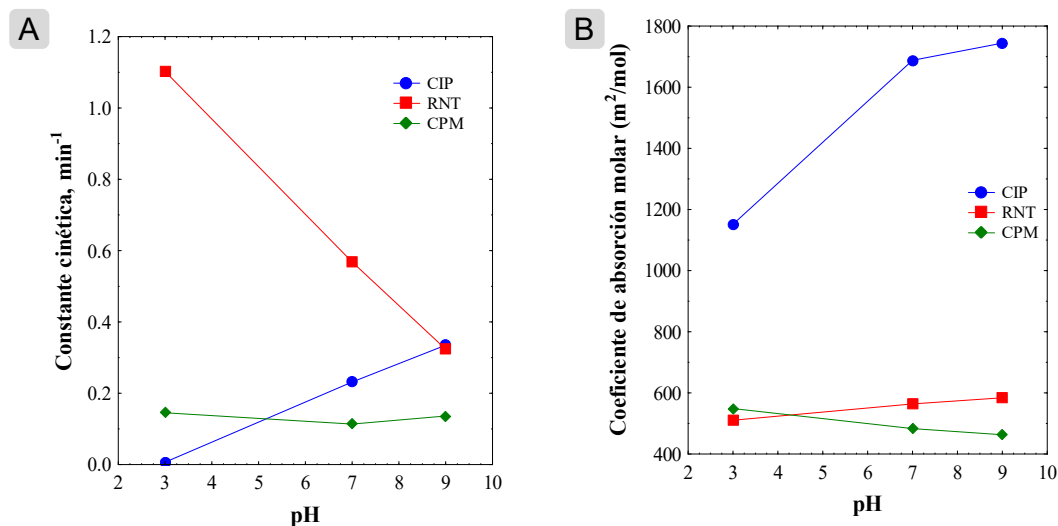


Figura 19. Efecto del pH en: A- la constante cinética y B- el coeficiente de absorción molar para los fármacos CIP, RNT y CPM.

III. Efecto de la concentración

De manera general se puede observar en la Figura 21 (D-F), así como en las constantes cinéticas en la Tabla 24, que el aumento de la concentración conlleva a ralentizar el proceso. Esto es congruente ya que al aumentar la cantidad de moléculas con la misma energía disponible disminuye la velocidad de la degradación. Cabe recalcar que en el caso de CIP se tiene una gran dispersión de datos, ya que los experimentos se realizaron a pH 3, cuyo proceso ya es lento para este compuesto.

IV. Efecto matriz acuosa

Hasta este punto los experimentos descritos han sido realizados en agua ultrapura o desionizada. Con el fin de valorar los efectos de la presencia de diversos iones y sales disueltas es que se realiza un experimento con agua de

grifo o potable. Se decidió compararlo con los experimentos realizados a pH 7 por su similitud de pH en la Figura 22.

Se observa un efecto positivo para la degradación del CIP, su constante cinética aumenta 2.1 veces en agua de grifo. Mientras que para la RNT la constante cinética disminuye siendo 0.6 veces en agua de grifo con respecto al agua ultrapura. Finalmente, para la CPM se encuentra menor diferencia en las constantes cinéticas, siendo 0.85 veces en agua de grifo.

Se puede observar en la Tabla 24 que los valores de R_{254} se encuentran valores de máximo 14.09%, siendo el promedio de 3.3%, lo que quiere decir que un tratamiento típico de desinfección no es suficiente para degradar estos fármacos por lo que se requiere de un tratamiento adicional para su eliminación. Ya sea un incremento en el tiempo de irradiación con UV u otro tratamiento complementario.

Tabla 24. Experimentos de fotólisis realizados junto con los parámetros obtenidos.

#	Fármaco	C ₀ , μM	pH	Radiación	k ₁ min ⁻¹	%D	Deg % (1 min)	Deg % (5 min)	Deg % (30 min)	Coef de absorción molar, m ² ·mol ⁻¹	K' _{E3} , m ² ·Eins ⁻¹	Rendimiento cuántico, mol·Eins ⁻¹	R _{254λ} %
1	CIP	45	~6	UV	0.128	32	4	49	89	1151.7	20.77	0.008	1.75
2	CIP	45	~6	Solar	0.029	20	11	25	60				
3	CIP	42	3	UV	0.007	4	0	4	28	1151.7	1.08	0.000	0.09
4	CIP	70	3	UV	0.004	1	1	4	13	1151.7	0.64	0.000	0.05
5	CIP	140	3	UV	0.005	4	0	15	18	1151.7	0.82	0.000	0.07
6	CIP	42	7	UV	0.232	6	17	70	95	1688.0	37.59	0.010	3.14
7	CIP	42	9	UV	0.335	17	18	88	100	1744.1	54.32	0.014	4.51
8	CIP	42	~	UV - Pot	0.497	17	47	94	100	1151.7	80.69	0.030	6.62
9	CIP	140	~6	UV	0.081	8	3	39	62	1688.0	13.16	0.003	1.11
10	RNT	42	~6	UV	0.510	43	22	66	100	510.5	82.76	0.070	6.79
11	RNT	42	~6	Solar	0.008	10	0	2	14				
12	RNT	42	3	UV	1.103	40	58	89		510.5	178.92	0.152	14.09
13	RNT	70	3	UV	0.337	9	17	85	98	510.5	54.72	0.047	4.54
14	RNT	140	3	UV	0.226	5	23	68	94	510.5	36.74	0.031	3.07
15	RNT	42	7	UV	0.568	15	43	92	98	564.0	92.22	0.071	7.53
16	RNT	42	9	UV	0.324	20	22	88	98	584.0	52.51	0.039	4.36
17	RNT	42	~	UV - Pot	0.364	10	19	86	97	510.5	59.11	0.050	4.89
18	RNT	140	~6	UV	0.248	22	12	78	93	564.0	40.23	0.031	3.36
19	CPM	38	~6	UV	0.232	5	48	86	99	548.7	37.65	0.030	3.15
20	CPM	38	~6	Solar	0.000	3	4	4	3				
21	CPM	42	3	UV	0.145	5	6	56		548.7	23.60	0.019	1.98

#	Fármaco	C_0 , μM	pH	Radiación	k_1 , min^{-1}	%D	Deg % (1 min)	Deg % (5 min)	Deg % (30 min)	Coef de absorción molar, $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	k'_{E_2} , $\text{m}^2 \cdot \text{Eins}^{-1}$	Rendimiento cuántico, $\text{mol} \cdot \text{Eins}^{-1}$	R_{254} , %
22	CPM	70	3	UV	0.141	3	11	52	95	548.7	22.90	0.018	1.93
23	CPM	140	3	UV	0.069	3	4	34	83	548.7	11.14	0.009	0.94
24	CPM	42	7	UV	0.114	3	9	46	96	483.2	18.45	0.017	1.55
25	CPM	42	9	UV	0.136	4	10	52	95	463.1	22.11	0.021	1.86
26	CPM	42	~	UV - Pot	0.110	4	7	43	95	548.7	17.79	0.014	1.50
27	CPM	140	~6	UV	0.097	5	3	43	75	483.2	15.74	0.014	1.33

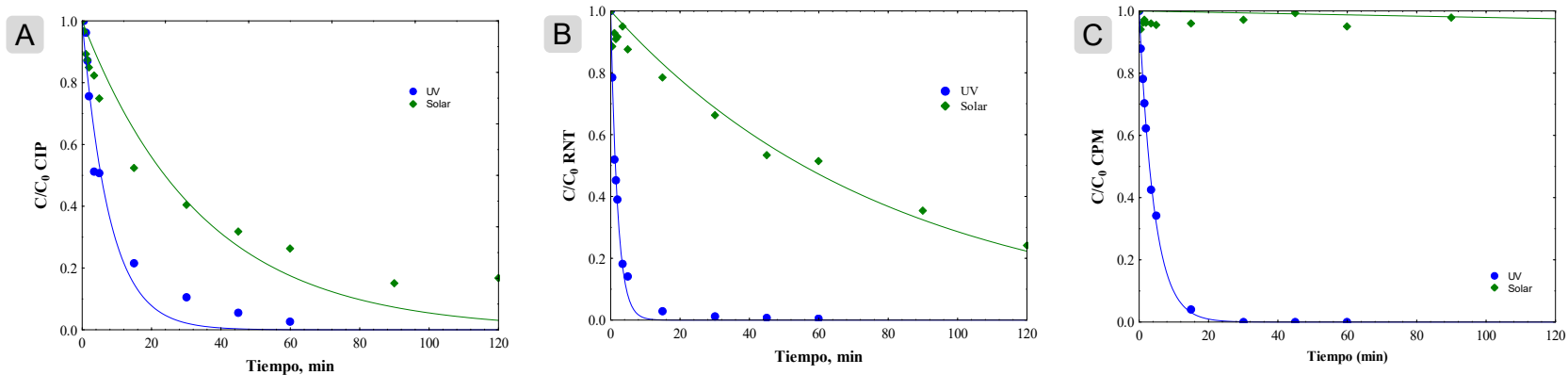


Figura 20. Cinéticas de degradación del efecto de la radiación, pH libre, $C_0 = 42 \mu\text{M}$. A- CIP; B- RNT; C- CPM. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas al modelo obtenido.

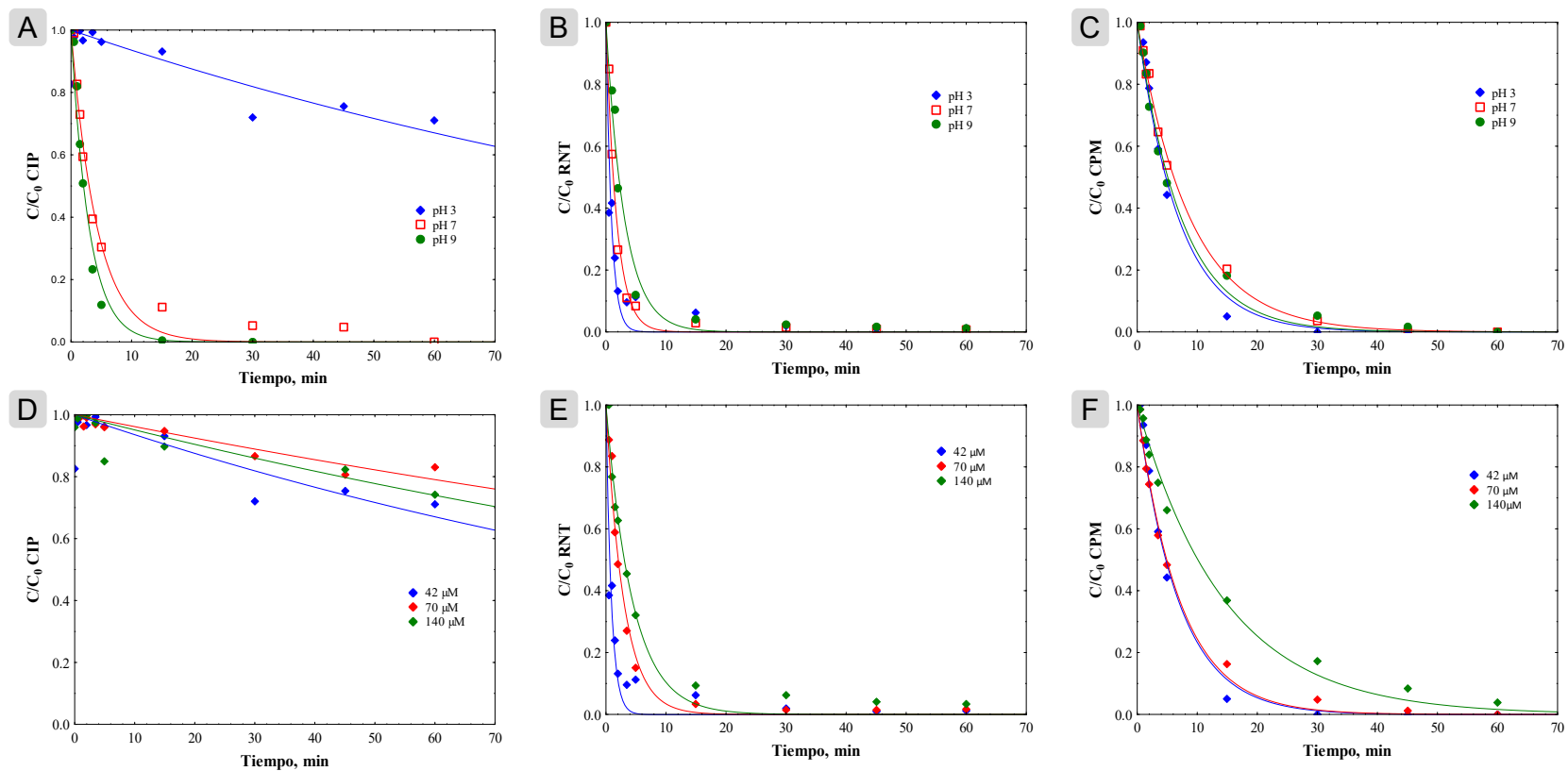


Figura 21. Cinéticas de degradación del efecto del pH A- CIP; B- RNT; C- CPM, $C_0 = 42 \mu\text{M}$, radiación UV. Efecto de la concentración inicial, D- CIP; E- RNT; F- CPM, pH 3, radiación UV. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas al modelo obtenido.

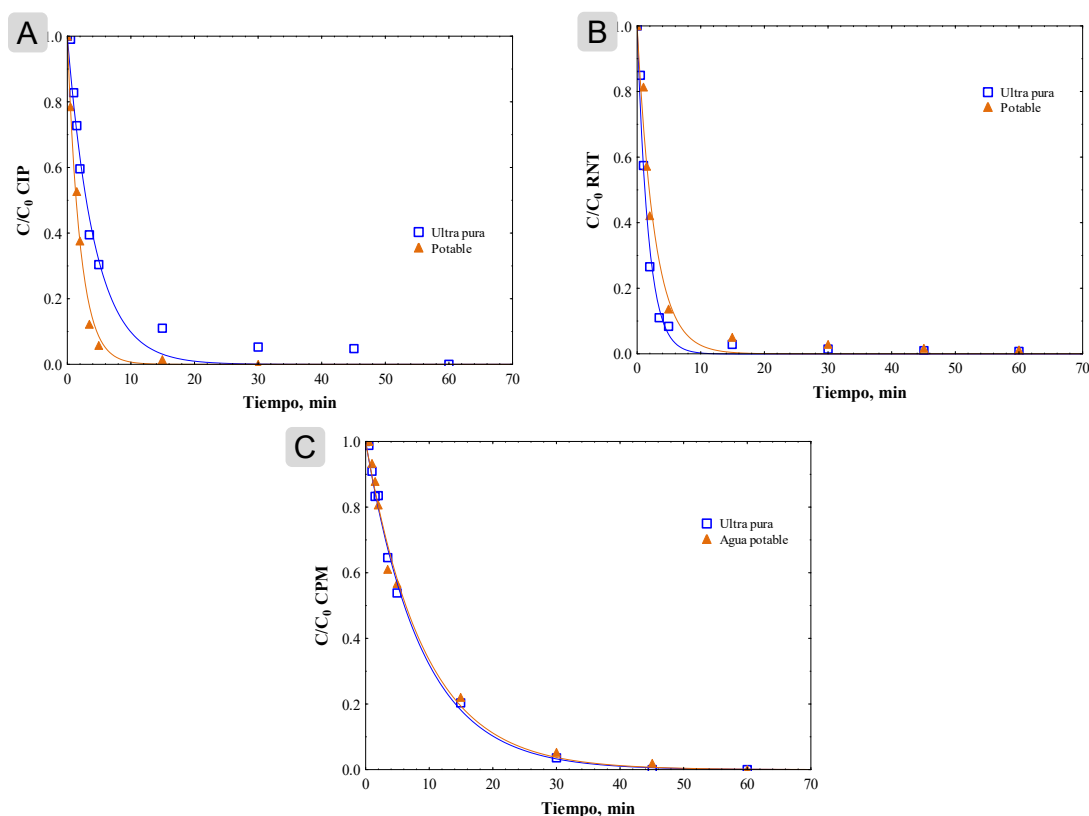


Figura 22. Cinéticas de degradación del efecto del tipo de agua, pH libre, $C_0 = 42 \mu\text{M}$. A- CIP; B- RNT; C- CPM. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas al modelo obtenido.

V. Subproductos

Si bien la degradación del compuesto inicial es relevante estudiarla y en este caso presenta buenas tasas de degradación, es necesario analizar los subproductos presentes a distintos tiempos para descifrar los posibles caminos de degradación. La fotodegradación de CIP, RNT y CPM fue llevada a cabo sin control de pH (experimentos 9, 18 y 27), se obtuvieron muestras a tiempo: 0, 1, 2, 3.5, 5 y 15 min, que fueron analizadas por UPLC acoplado a masas.

En la Tabla 25 se encuentran los subproductos mayoritarios que se lograron identificar de cada compuesto inicial, la concentración o abundancia es relativa

ya que no se cuenta con los estándares de los subproductos para lograr una cuantificación. En el anexo A se encuentran las listas completas de los subproductos encontrados para la fotodegradación de CIP, RNT y CPM (experimentos 9, 18 y 27) a distintos tiempos de proceso.

Tabla 25. Lista de subproductos principales por compuesto inicial, abundancia relativa en espectro de masas de alta resolución (%).

Fármaco inicial	ID sub-producto	m/z	Tiempo (min)					
			0	1	2	3.5	5	15
CIP	Sub A	330.14	-	100.20	56.03	100.00	100.00	73.86
	Sub B	312.13	-	22.03	-	29.67	-	-
	Sub C	288.13	-	25.15	100.00	65.37	33.50	40.74
	Sub D	346.13	-	-	-	-	-	100.05
RNT	Sub A	300.13	-	35.80	75.58	83.95	100.00	56.03
	Sub B	284.14	-	28.31	42.32	38.72	36.19	29.28
	Sub C	239.10	-	100.00	83.27	71.40	40.95	-
	Sub D	312.37	-	-	-	28.99	32.30	51.07
	Sub E	156.10	-	-	70.62	53.70	58.95	100.00
CPM	Sub A	255.96	-	7.71	-	-	-	-
	Sub B	294.12	-	-	56.84	16.93	-	-
	Sub C	311.20	-	-	-	11.77	5.30	21.94
	Sub D	212.08	-	-	-	100.00	-	74.78
	Sub E	328.12	-	-	-	26.65	100.05	99.95
	Sub F	280.10	-	-	-	-	-	43.73
	Sub G	242.09	-	17.34	-	29.47	-	48.70
	Sub H	230.35	-	-	-	10.02	-	23.51

A partir de estos resultados es que se proponen las estructuras moleculares y las posibles rutas de degradación en las Figura 23. Es posible observar la fragmentación de la molécula inicial en todos los casos, demostrándose así la acción degradativa de la radiación UV en las estructuras moleculares de los fármacos estudiados.

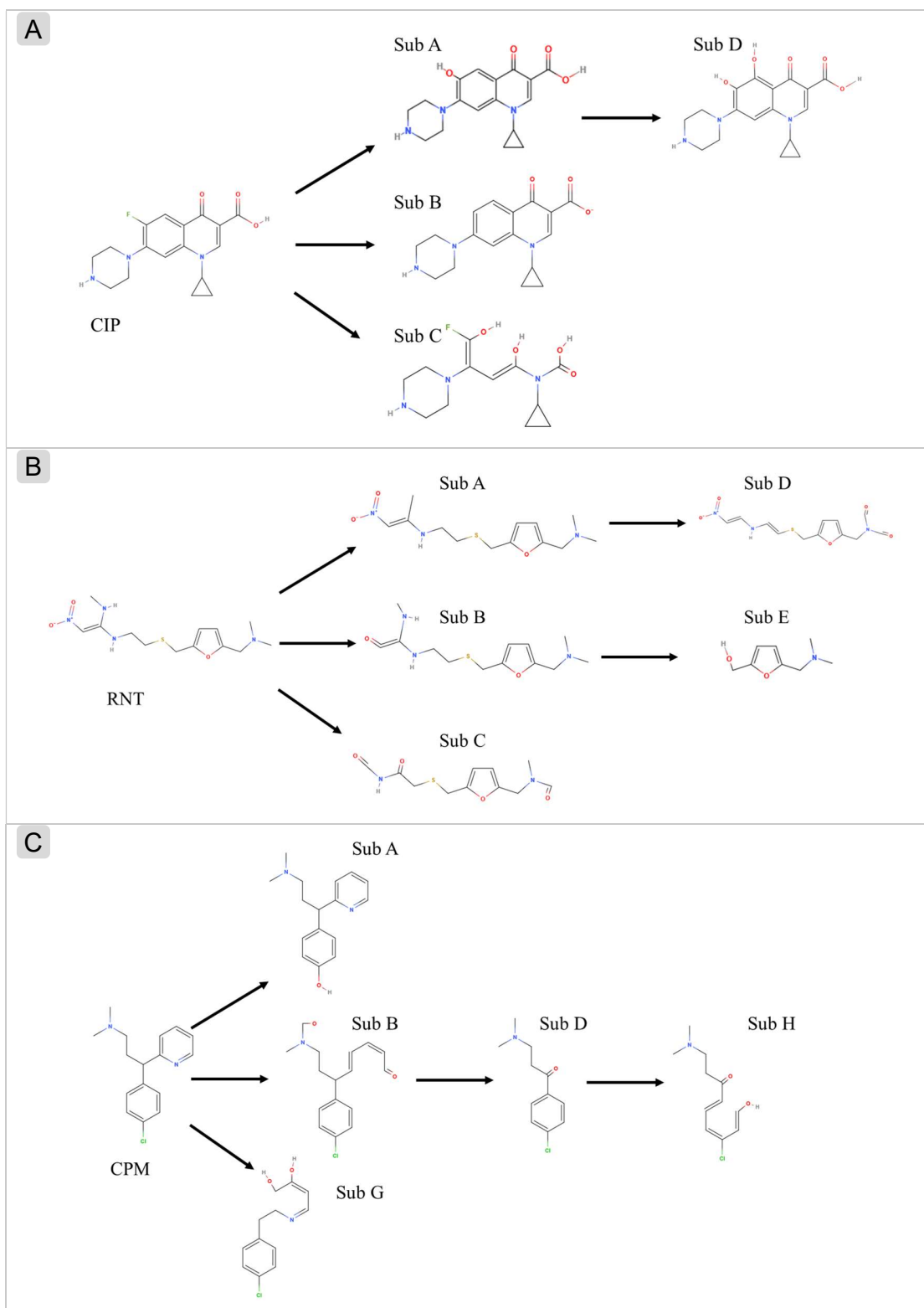


Figura 23. Estructuras moleculares y ruta de degradación propuestas para los fármacos A- CIP; B- RNT; y C- CPM.

El mecanismo propuesto para la fotólisis del ciprofloxacino señala cuatro subproductos principales (Figura 23-A). Los primeros dos, SubA y SubB, presentan la ruptura del enlace del grupo halogenado enlazado a la estructura aromática. Además, para el SubA se presenta la inserción de un grupo hidroxilo en la posición del flúor: Por otra parte, el SubD de manera similar al SubA, presenta una doble inserción a la estructura aromática de grupos OH, estas inserciones pueden deberse a ataques oxidativos derivados de la formación de especies oxidantes como consecuencia de la aportación energética al medio. El SubC es el único subproducto que presenta la ruptura de las estructuras aromáticas, dejando en los puntos de lisis grupos oxigenados, este resultado puede asociarse por una parte a la desestabilización energética de las estructuras aromáticas y por otra al ataque de especies oxidantes.

En el caso de la fotólisis de la ranitidina, se identificó la formación de cinco estructuras moleculares (Figura 23-B). El primer subproducto, SubA, surge como consecuencia de la pérdida de la amina secundaria más próxima al extremo de la cadena y al grupo nitro; derivado de este subproducto se asocia la molécula SubD, la cual presenta la pérdida del grupo metilo adjunto a la amina secundaria previamente fotolisada y la oxidación de los grupos metil asociados a la amina terciaria ubicada en el extremo opuesto de la molécula. Por otra parte, el SubB puede asociarse con la pérdida oxidativa del grupo nitro, mientras que el SubE demuestra la ruptura estructural en el grupo sulfuro. Finalmente, el SubC presenta la pérdida del extremo estructural que alojaba a los grupos nitro y amino, además de la inserción de especies oxigenadas en la cadena alifática y el grupo amino terciario. Estos resultados pueden asociarse, en primera instancia, con la

desestabilización energética conducida por la irradiación del sistema y con el ataque de especies oxidantes producidas en el medio acuoso, como pueden ser oxígeno singlete y radical superóxido.

En el caso de la clorfenamina se han podido identificar cinco subproductos (Figura 23-C). Para la molécula señalada como SubA se identifica una sustitución del grupo halogenado por un grupo hidroxilo, esto puede ser resultado de un ataque oxidativo. El resto de los subproductos identificados presentan cambios estructurales significativos, por ejemplo, el SubB presenta una apertura del ciclo piridínico debido a un ataque oxidativo al átomo de nitrógeno, mientras que la molécula SubD presenta la pérdida completa del mencionado ciclo, a su vez, y de forma progresiva el subproducto SubH presenta además la apertura de la estructura aromática asociada al cloro. Finalmente, la molécula SubG presenta la apertura del anillo piridínico y la pérdida de la amina terciaria presente en la estructura original.

En general, se pueden apreciar transformaciones estructurales significativas en los compuestos farmacéuticos sometidos al tratamiento radiativo, las causas principales pueden asociarse con la desestabilización energética de las moléculas y el ataque de especies oxidativas. En este sentido, diversos autores han señalado la viabilidad de la formación del radical anión superóxido $O_2^{\cdot-}$ en medio acuoso a consecuencia de la interacción con electrones libres generados en la ruptura de estructuras moleculares, así como también a consecuencia de procesos de fotosensibilización desarrollados por las estructuras aromáticas presentes en los compuestos farmacéuticos [131,132].

Como conclusión de este estudio se constata que no es posible degradar en su totalidad las moléculas estudiadas por un proceso de fotólisis, aún más, que la dosis de radiación recomendada por la UE alcanza bajos porcentajes de degradación bajo irradiación UV. Es por ello necesario analizar otros procesos que logren mejores resultados.

7.3.3. Fotocatálisis homogénea

I. Foto-Fenton

Para evaluar el proceso de fotodegradación en fase homogénea se realizaron experimentos de Fenton y Foto-Fenton con una relación molar de 5000:1 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ haciendo uso de radiación UV. Las condiciones experimentales y los resultados se muestran en la Tabla 26, donde se calculó la velocidad inicial de proceso al minuto del proceso, en base a este valor se obtuvo la degradación a 8.3 segundos, mientras que la degradación a 1 minuto es la experimental.

Tabla 26. Experimentos Foto-Fenton realizados, así como la velocidad inicial de proceso y porcentajes de degradación obtenidos.

Fármaco	C_0 , ppm	H_2O_2 , ppm	$\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$	Radiación	Velocidad inicial de proceso, min^{-1}	Deg % (8.3 s)	Deg % (1 min)
CIP	50	1000	5000:1	UV	1.173	14%	83%
CIP	25	5000	0	-	0.396	5%	30%
CPM	50	1000	5000:1	UV	1.828	22%	89%
CPM	25	5000	5000:0.5	-	0.249	3%	48%
RNT	50	1000	5000:1	UV	0.767	10%	46%
RNT	10	5000	5000:1	UV	1.355	17%	86%

El proceso Fenton consiste en la generación de radicales hidroxilo a partir de la ruptura del peróxido de hidrogeno por medio del Fe^{2+} . Se observaron altas velocidades iniciales de degradación y que de manera general a los 2 minutos ya no fue posible detectar el fármaco.

Si bien las velocidades de degradación inicial y el % de degradación tienen resultados prometedores, se requirieron altas concentraciones de peróxido de hidrógeno, lo cual representaría un costo elevado, además de los inconvenientes ambientales que representa la fabricación y el manejo de esta sustancia. Además, que este proceso a gran escala genera lodos de manejo especial [133,134].

7.3.4. Fotocatálisis heterogénea

I. Dióxido de titanio

El dióxido de titanio (TiO_2) es el fotocatalizador utilizado como referencia con el cual se realizaron experimentos bajo luz UV y solar, en todos los casos con una carga de 1 g/L del material, se enlistan los experimentos y los parámetros obtenidos en la Tabla 27.

Tabla 27. Valores de las constantes cinéticas, así como sus porcentajes de desviación para cada experimento realizados con carga de 1 g/L de TiO_2 .

Fármaco	C_0 , ppm	Radia-ción	Ads, mg/g	k_1 , min^{-1}	%D	k_1' , min^{-1}	β	%D	Deg % (8 s)	Deg % (15 min)
CPM	15	Solar	0.7	0.291	3	0.291	0.000	3	4	100
	15	UV	1.0	0.413	11	0.416	0.003	11	5	100
	25	UV	0.3	0.145	9	0.145	0.000	9	2	91
RNT	15	Solar	0.3	0.145	16	0.147	0.008	16	2	93
	15	UV	3.8	0.219	8	0.249	0.068	8	3	87
	25	UV	0.0	0.071	11	0.196	0.402	11	2	60
CIP	15	Solar	1.1	0.404	15	0.398	0.000	15	5	100
	15	UV	0.4	0.425	16	0.441	0.017	15	6	100
	25	UV	4.8	0.176	5	0.217	0.104	5	3	87

Para evaluar la adsorción del fármaco se permitió el contacto entre la solución y el fotocatalizador por 30 minutos previo a la irradiación, es decir en oscuridad, los valores calculados para la adsorción durante este periodo fueron entre 0.5 y

4.5 mg/g, menos del 10% de la remoción por adsorción, por lo que fueron considerados no significativos.

En este caso, se puede observar que, tanto el modelo de primer orden, como el de primer orden con 2 parámetros describen adecuadamente los resultados con porcentajes de error menores a 16%, lo que quiere decir que la componente de adsorción no tiene una afectación en el proceso como ya se ha mencionado.

En los resultados se observa la coherencia en el comportamiento de la constante cinética frente a las condiciones de concentración y radiación utilizada. Ya que, con la radiación solar, la cuál es de menor intensidad energética, se observó una menor velocidad de degradación con respecto a la UV para los 3 fármacos, siendo más notable para el CPM y CIP. Esto se debe al proceso de activación del TiO_2 , el cual requiere de fotones con alto contenido energético para la generación del par electrón-hueco y la posterior generación de radicales hidroxilo.

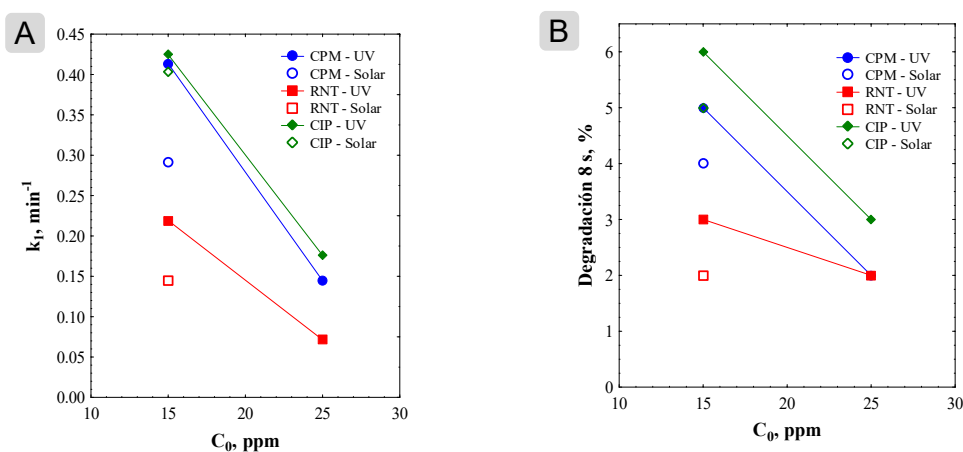


Figura 24. Tendencia de la constante cinética (k_1). A- con respecto a la concentración inicial; B- con respecto al tipo de radiación utilizada en la fotocatalisis de distintos fármacos con TiO_2 .

Además, al aumentar la concentración inicial del fármaco también disminuyó la constante cinética aparente en todos los casos bajo radiación UV, disminuyendo en 2.9, 1.3 y 2 veces para CPM, RNT y CIP, respectivamente (Figura 24) [96,135].

En la Figura 25 se observan las cinéticas de degradación para algunos experimentos de esta sección. En ellas se observa que el CIP y la CPM son degradados por arriba del 80%, mientras que la RNT es degradado en un 60% después de 15 minutos de proceso. También se observa el ajuste gráfico de los datos a los modelos cinéticos presentados en la Tabla 27.

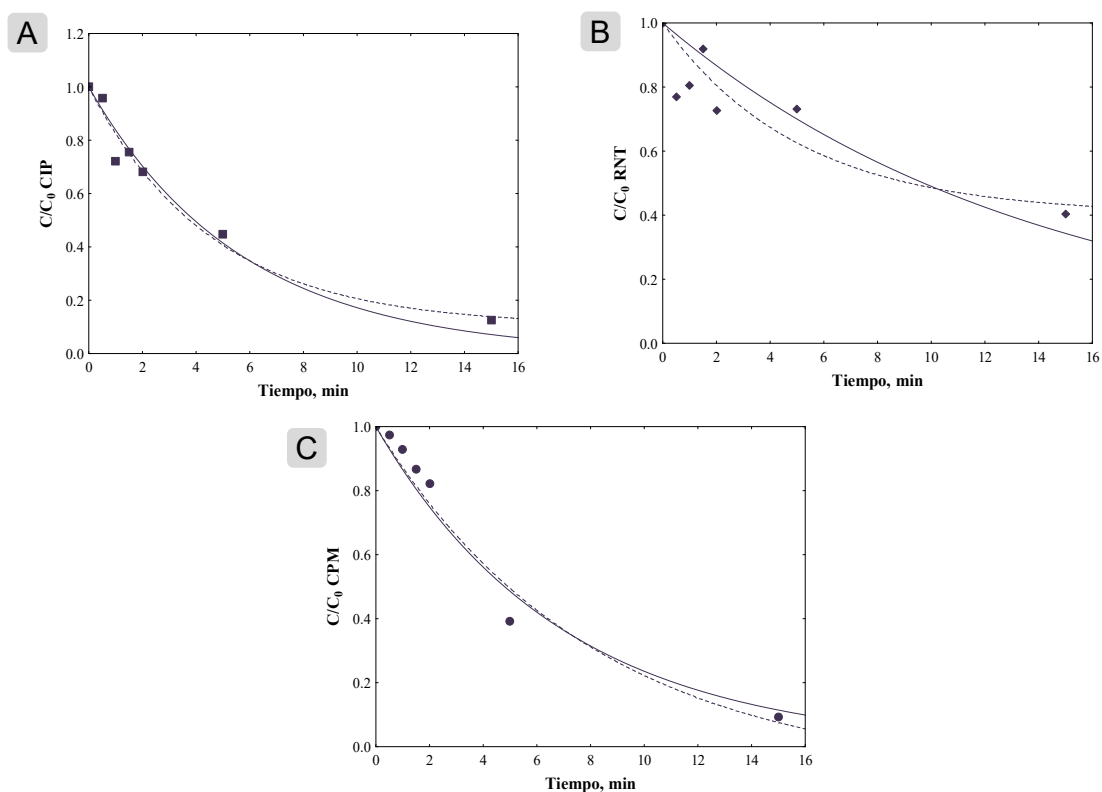


Figura 25. Cinéticas de degradación de A- CIP, B- RNT y C- CPM. Carga de 1 g/L de TiO_2 . $C_0 = 25$ mg/L, radiación UV. Los puntos corresponden a los datos experimentales, la línea continua al modelo de primer orden y la línea interrumpida al modelo de primer orden de dos parámetros.

Un proceso fotocatalítico heterogéneo implica por lo general procesos de adsorción, fotólisis y fotocatalisis y se puede visualizar la contribución de cada una de estas componentes. En este caso se observó que el TiO_2 tiene una contribución no significativa de la adsorción, siendo más predominantes los otros dos procesos. En la Figura 26 se muestra la contribución de fotólisis y del TiO_2 para cada fármaco y por tipo de radiación en las constantes cinéticas aparentes.

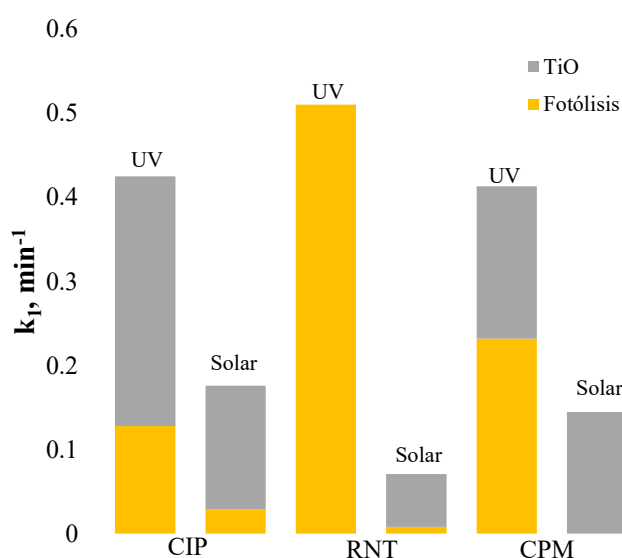


Figura 26. Contribución de fotólisis y fotocatalisis con TiO_2 en la constante cinética aparente por fármaco y por tipo de radiación.

Se observa que, para la degradación del CIP, CPM y RNT-solar la presencia del catalizador presentó una contribución real a la constante cinética y es favorable para el proceso de degradación. Mientras que para la degradación de la RNT bajo radiación UV la presencia del fotocatalizador no mejoró los resultados de la fotólisis directa.

Se busca que los procesos fotocatalíticos heterogéneos logren trabajar con bajos requerimientos energéticos, lo que vuelve conveniente el uso del espectro visible para lograr trabajar bajo radiación solar, así como con una alta capacidad

de recuperación del fotocatalizador y su habilidad de reuso. En este sentido el TiO_2 presenta la desventaja de que para un funcionamiento a mayor velocidad requiere radiación UV, además de que su uso en polvo requiere de un proceso complicado de recuperación lo que dificulta su reuso.

En los siguientes apartados se presentan los estudios realizados con xerogeles de silicio dopados con metales de transición, que buscan ser de fácil recuperación y tener un desempeño competitivo bajo radiación solar.

II. Desarrollo de XGS

En la sección 6.3.11 se describió el método de síntesis de los xerogeles de silicio (XGS), siguiendo ese procedimiento se obtuvieron xerogeles de silicio dopados con diversos metales de transición como se detalla en la Tabla 15 de dicha sección. Algunas fotos del proceso se muestran en la Figura 27.

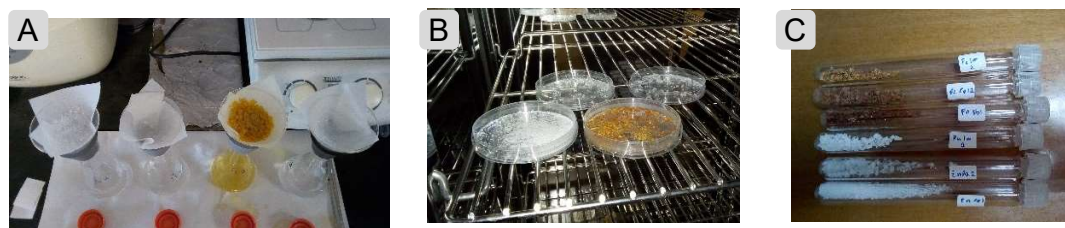


Figura 27. Fotografías del proceso de síntesis de los xerogeles. A- lavado; B- secado; C- almacenado.

En un primer momento se sintetizaron materiales sólo por la vía de polimerización, con níquel o zinc, a diversas concentraciones del metal. Estos materiales fueron probados en la degradación de fármacos tanto bajo luz UV y solar. Enseguida se sintetizaron materiales por impregnación con zinc o hierro, con el fin de analizar el impacto del método de síntesis ahora solo bajo radiación solar, cuyos resultados orientaron todo el estudio a los materiales obtenidos por impregnación.

Finalmente se realizó un estudio a profundidad en los materiales de hierro obtenidos por impregnación y polimerización, tanto en caracterización, degradación de diversos fármacos, reúso y mecanismo. A continuación, se describirán los resultados obtenidos con cada uno de los materiales.

III. Xerogeles de silicio dopados con Ni o Zn - UV

Se realizó un diseño de experimentos para explorar la afectación de los factores de fármaco, metal y concentración del metal en la constante de degradación aparente, así como del porcentaje de degradación a un minuto.

En la Tabla 28 se presentan los resultados obtenidos para los experimentos realizados de acuerdo con el diseño de experimentos. Se observó que en promedio el porcentaje de desviación del modelo cinético de dos parámetros fue de 12%, mientras que fue de 20% para el modelo de primer orden, por tanto, el modelo de primer orden con dos parámetros se utiliza para el análisis, así como para el cálculo de la degradación a los 8.3 segundos mostrado en la Tabla 28.

Tabla 28. Experimentos del cuadrado latino y valores de las constantes cinéticas obtenidas, así como sus porcentajes de degradación en el estudio de xerogeles de silicio de Ni y Zn, bajo irradiación UV con una concentración inicial de 25 mg/L.

Fármaco	Metal	[M]	k_1 min ⁻¹	k_1' min ⁻¹	β	Degradación, % (8.3 s)	Degradación, % (1 min)
CIP	Si	-	0.22	0.35	0.186	3.7%	32.1%
	Ni	0.15	0.08	0.29	0.167	3.1%	4.4%
	Zn	2.9	0.23	0.27	0.086	3.3%	37.6%
CPM	Si	-	0.14	0.16	0.061	2.0%	12.2%
	Ni	1.5	0.18	0.19	0.024	2.4%	18.3%
	Zn	0.15	0.13	0.14	0.028	1.8%	1.4%
RNT	Si	-	0.19	0.22	0.076	2.7%	23.0%
	Ni	2.9	0.18	0.19	0.049	2.4%	20.7%
	Zn	1.5	0.20	0.21	0.036	2.7%	17.0%

El análisis estadístico (Tabla 29) mostró que la constante cinética es afectada por los tres factores estudiados del fármaco, el metal y su concentración, al tener valores p por debajo de 0.05, siendo más significativo el efecto del fármaco. En la Figura 28 se observa la gráfica de los efectos principales y de las interacciones, donde la mayor velocidad promedio se observó para el CIP, el material de sílice y una carga media de metal. Los resultados para la degradación a 60 segundos, sin embargo, no presentaron diferencias significativas entre los factores estudiados. Se utilizó el análisis de varianza con un nivel de significancia de 0.95.

Tabla 29. Análisis de varianza para las 2 variables de respuesta consideradas estudio de xerogeles de silicio de Ni y Zn.

Fuente	GL	Constante cinética (k_1')				Degradación 60 s			
		SC*	MC*	Valor F	Valor p	SC*	MC*	Valor F	Valor p
Fármaco	2	<u>30.82</u>	<u>15.41</u>	<u>346.7</u>	<u>0.003</u>	31.13	15.56	0.91	0.524
Metal	2	<u>2.02</u>	<u>1.01</u>	<u>22.75</u>	<u>0.042</u>	9.45	4.72	0.28	0.784
[M]	2	<u>3.09</u>	<u>1.54</u>	<u>34.75</u>	<u>0.028</u>	36.02	18.01	1.05	0.488
Error	2	0.09	0.04			34.27	17.16		
Total	8	36.02				110.9			

SC: Suma de cuadrados ($\times 10^{-3}$) y MC: Cuadrados medio ($\times 10^{-3}$)

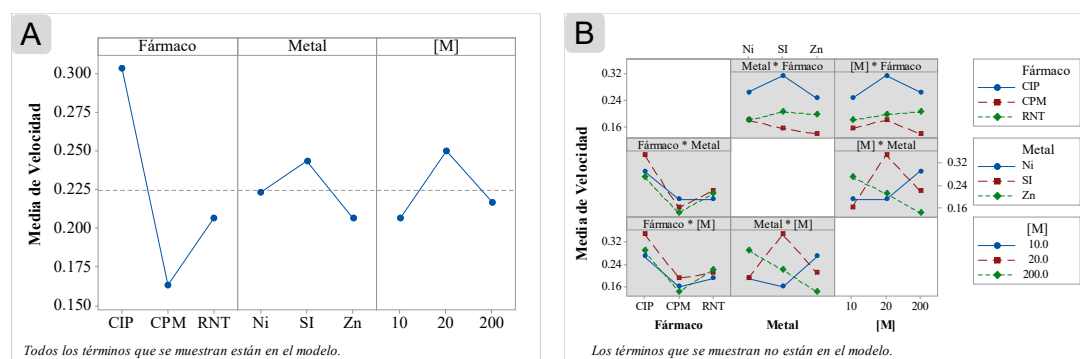


Figura 28. Gráficas obtenidas a partir del DOE para A- los efectos principales; B- efectos de interacción para la variable de respuesta de la constante cinética o velocidad.

En cuanto al desempeño de este proceso con respecto a la fotólisis directa con UV o el TiO_2 , se observan diversos comportamientos según el fármaco a degradar. Para la degradación de CIP se observa que se tiene un beneficio en la constante cinética aparente ya que pasa de un valor de 0.004 min^{-1} para la fotólisis directa, y de 0.176 min^{-1} con TiO_2 a valores de 0.220 min^{-1} con XGS y a 0.230 min^{-1} con XGS-Zn. Por otra parte, para la RNT ningún XGS de esta etapa logró superar la constante cinética aparente de 0.337 min^{-1} obtenida con una fotólisis UV. Finalmente, en el caso del CPM se pasó de valores de 0.141 y 0.145 min^{-1} de la constante cinética aparente a un máximo 0.180 min^{-1} con el material XGS-Ni.

IV. Xerogeles de silicio dopados con Ni o Zn - Solar

Se eligió el fármaco con menor constante cinética en fotólisis solar (CPM) para analizar a detalle los efectos del metal, su concentración y tamaño de partícula con un diseño de experimentos factorial 2^3 , cuyos resultados se muestran en la Tabla 30. Se obtuvieron porcentajes de degradación menores a 12% en un tiempo de 30 minutos para todos los materiales empleados. El análisis de varianza mostró que ninguno de los factores estudiados afecta significativamente la variable de respuesta (Tabla 31).

Esta serie de experimentos presenta resultados sin ninguna ventaja frente a los resultados obtenidos por TiO_2 . Con base a estos resultados se decidió descartar los materiales dopados con níquel ya que presentan los menores porcentajes de degradación.

Tabla 30. Resultados de porcentajes de degradación a distintos tiempos para el DOE 2³ de xerogeles de Ni o Zn, bajo irradiación solar con una concentración inicial de 15 mg/L.

Metal	[M]	Tamaño	Degradación, % (1 min)	Degradación, % (5 min)	Degradación, % (30 min)
Si	-	D	7%	7%	11%
Ni	2.9	C	3%	8%	7%
Zn	2.9	C	3%	4%	4%
Ni	1.5	C	0%	0%	2%
Zn	1.5	C	0%	5%	8%
Ni	2.9	D	1%	0%	0%
Zn	2.9	D	6%	0%	0%
Ni	1.5	D	2%	9%	12%
Zn	1.5	D	4%	9%	9%

Tabla 31. Análisis de varianza para las 2 variables de respuesta consideradas en el estudio de xerogeles de silicio de Ni y Zn.

Fuente	Degradación 300 s					Degradación 1800 s			
	GL	SC*	MC*	Valor F	Valor p	SC*	MC*	Valor F	Valor p
Metal	1	0.03	0.03	0.01	0.913	0.008	0.008	0.00	0.956
[M]	1	1.46	1.46	0.62	0.476	4.89	4.89	2.10	0.221
Tamaño	1	0.003	0.003	0.00	0.972	0.003	0.003	0.00	0.973
Error	4	9.48	2.37			9.35	2.34		
Total	7	10.97				14.26			

SC: Suma de cuadrados ($\times 10^{-3}$) y MC: Cuadrados medio ($\times 10^{-3}$)

V. Xerogeles de silicio dopados con Fe o Zn - Solar

Para continuar con el estudio de materiales bajo radiación solar es que se propone analizar el efecto de la síntesis del material, así como el tipo de metal, para lo cual se realizaron una serie de experimentos con dichos materiales en la degradación de CPM, cuyos resultados se muestran en la Tabla 32. De manera general se observa que los materiales sintetizados por impregnación alcanzan mayores porcentajes de degradación que los de polimerización para ambos metales. En la Tabla 33 se muestra el análisis estadístico que indica que no hay una diferencia significativa entre los factores estudiados: tipo de metal y ruta de

síntesis. En la Figura 29 se observa una tendencia a aumentar el porcentaje de degradación cuando el material está sintetizado por impregnación y contiene Fe.

Tabla 32. Resultados de porcentajes de degradación a distintos tiempos para el DOE 2² de xerogeles de Fe o Zn, bajo irradiación solar con una concentración inicial de 15 mg/L.

Metal	Síntesis	Degradación, % (1 min)	Degradación, % (5 min)	Degradación, % (30 min)
-	-	2%	2%	7%
Si	-	2%	5%	17%
Zn	Polimerización	0%	0%	0%
Zn	impregnación	1%	4%	12%
Fe	Polimerización	1%	1%	6%
Fe	impregnación	3%	8%	24%

Tabla 33. Análisis de varianza con la degradación a 1800 s como variable de respuesta considerada en el estudio de xerogeles de silicio de Fe y Zn.

Degradación 1800 s					
Fuente	GL	SC*	MC*	Valor F	Valor p
Metal	1	8.10	8.10	9.00	0.205
Síntesis	1	22.50	22.50	25.00	0.126
Error	1	0.90	0.90		
Total	3	31.50			

SC: Suma de cuadrados ($\times 10^{-3}$) y MC: Cuadrados medio ($\times 10^{-3}$)

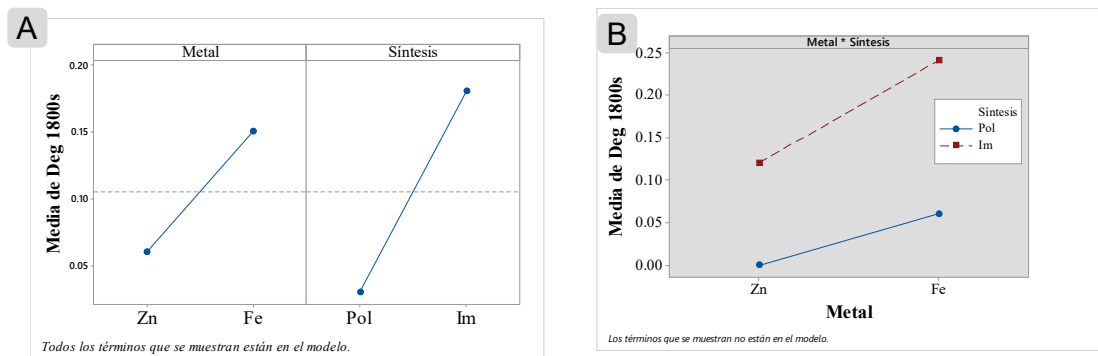


Figura 29. Gráficas obtenidas a partir del DOE para A- los efectos principales; B- efectos de interacción para la variable de respuesta de degradación a 1800 s.

7.3.5. Xerogeles dopados con Fe

Con base a los resultados anteriores se decidió profundizar en los xerogeles de silicio dopados con hierro(III), los siguientes resultados fueron publicados en la revista *Catalyst* bajo el título *Synthesis and Use of Silica Xerogels Doped with Iron as a Photocatalyst to Pharmaceuticals Degradation in Water* [136].

I. Caracterización de los materiales

El análisis de las isothermas de adsorción de N₂ reveló que los materiales obtenidos son de carácter microporoso (Tabla 34), con un tamaño de poro promedio en torno a 1.9 nm y un área superficial alrededor de 350 m²/g. Los materiales dopados con hierro(III) por impregnación mostraron una disminución menor al 5% del área superficial con respecto al XGS. Se puede observar una ligera disminución del área superficial y del volumen de poro de los XGS-Fe-Im con el aumento de la dosis de Fe, indicativo de la presencia de hierro albergado en la estructura y superficie del material soporte. En cuanto a los materiales XGS-Fe-Pol, la disminución del área superficial y volumen de poros fue más evidente, del 9% respecto al blanco, debido a un mayor “*trapping effect*” de clústeres de Fe dentro de la estructura del material base derivado del proceso de polimerización.

Tabla 34. Características texturales de los distintos XGS

Material	Área superficial aparente (m ² /g)	Diámetro de poro promedio (Å)	Volumen de poro (cc/g)
XGS	355.1	19.8	0.200
XGS-Fe-Im-0.2	351.0	19.1	0.195
XGS-Fe-Im-0.4	338.1	18.7	0.185
XGS-Fe-Pol-0.3*	323.4	-	0.149

*Obtenido con una isoterma de adsorción de CO₂ (modelo Dubinin-Radushkevich)

La superficie de los materiales se examinó por medio de SEM (Figura 30). Las micrografías mostraron una estructura compacta de los mismos, tanto del material blanco como de los XGS dopados. En todos los materiales se presentan superficies lisas, con fracturas continuas resultados del proceso de molturación de los materiales. No es posible observar la formación de conglomerados metálicos, lo que indica que en todos los casos el Fe se encuentra disperso en la superficie. El estudio superficial por EDS permitió confirmar la presencia del hierro superficial para los XGS dopados por impregnación, mientras que los materiales dopados por polimerización solamente se logró observar hierro superficial en el material con mayor proporción Fe/Si (Figura 31).

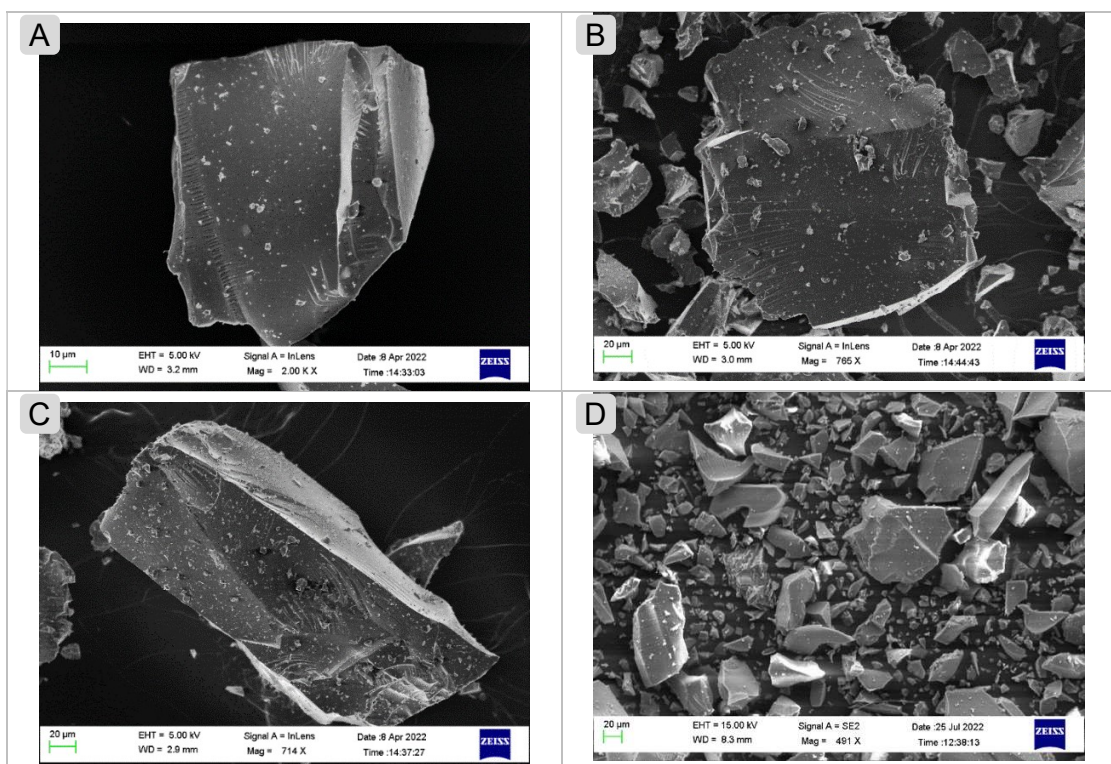


Figura 30. Micrografías obtenidas para A- XGS; B- XGS-Fe-Im-0.4; C- XGS-Fe-Pol-0.1; y D- XGS-Fe-Pol-0.3.

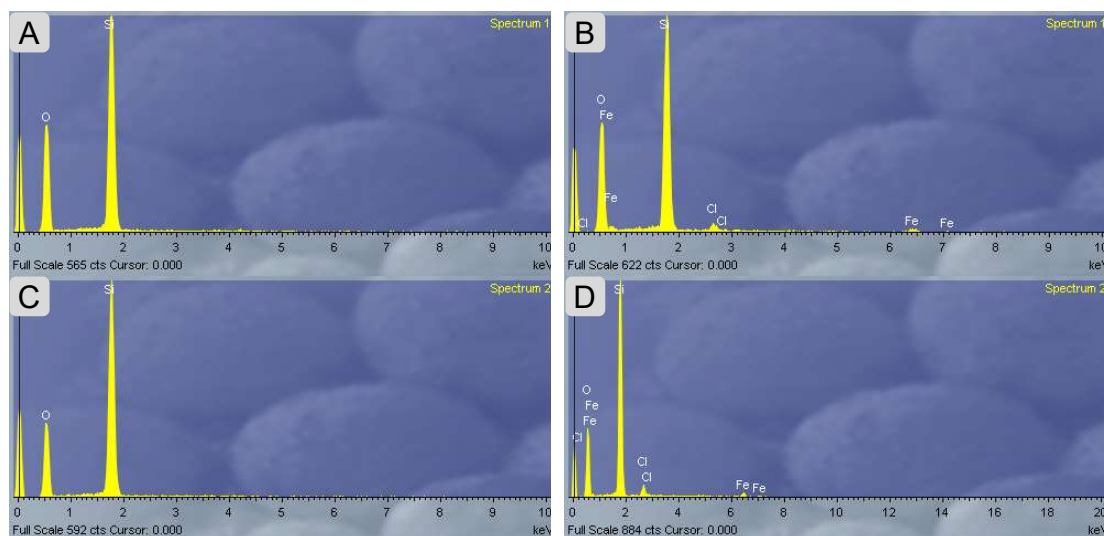


Figura 31. Espectros EDX obtenidos para A- XGS; B- XGS-Fe-Im-0.4; C- XGS-Fe-Pol-0.1; y D- XGS-Fe-Pol-0.3.

Por otra parte, en el XRD (Figura 32A) es posible apreciar una amplia banda entre los ángulos 2θ de 15° a 30° con una señal máxima a los 24° correspondiente a la sílice amorfa presente en los 3 materiales. Así mismo, para los materiales con hierro se observaron ligeras señales a los ángulos de 27° , 35° , 39° , 47° y 56° . Estas señales pueden ser asociadas a la presencia de hierro superficial en la forma de oxihidróxidos de hierro, en concreto con la acageneita (beta-FOOH) [137]. La presencia de estas difracciones confirma que el hierro se encuentra en la superficie y está enlazado a átomos de oxígeno, lo que cabía esperarse considerando los precursores y la ruta de síntesis. Mientras que la baja intensidad en las señales se puede atribuir a una baja concentración del metal.

La estabilidad térmica de los XGS fue estudiada por un estudio de TGA (Figura 32B). El material XGS mostró una pérdida de peso de 12% a los 110°C , mientras que para los materiales XGS-Fe-Im-0.4 y XGS-Fe-Pol-0.1 se observó una pérdida de peso de 19% a la misma temperatura, esta pérdida de peso se asocia a la pérdida de humedad y compuestos restante de la síntesis. Los materiales

que contienen hierro podrían tener una mayor pérdida de peso debido a una mayor cantidad de compuestos residuales de la síntesis debido a los pasos adicionales para incorporar el metal. Los materiales XGS-Fe mostraron una gran estabilidad térmica, perdiendo peso de manera gradual un 20% en total hasta los 900°C. Las curvas de descomposición térmica de los materiales dopados con Fe mostraron un perfil similar al XGS, indicativo de la total compatibilidad y adecuación del uso de este tipo de materiales para albergar hierro.

En el estudio por FTIR (Figura 32C) del material XGS se logró identificar los grupos Si-OH por su banda característica de estiramiento a los 790 cm^{-1} , por otra parte el grupo Si-O-Si fue identificado por las bandas a 450, 930 y 1045 cm^{-1} que corresponden a los movimientos de estiramiento (simétrico y asimétrico) y flexión [115,138]. Sin embargo, con esta técnica no se aprecian diferencias entre los espectros del material blanco con los materiales dopados con hierro, ya que las señales del enlace Fe-O suelen estar en los números de onda $880\text{-}860\text{ cm}^{-1}$ y pueden verse eclipsadas por las señales de los grupos silanoles.

Los espectros por Raman (Figura 32D) muestran la presencia de Fe en los materiales XGS-Fe-Im, en las bandas $331\text{ y }720\text{ cm}^{-1}$ [139] siendo la banda más intensa en la muestra con mayor cantidad de Fe. Por otro lado, la presencia del metal en el XGS-Fe-Pol sólo es evidente en la muestra con mayor concentración de Fe, mientras que en la de menor no aparece dicha banda. Una mayor concentración del precursor metálico durante el proceso de polimerización hace que las posibilidades de que el metal bañe homogéneamente al material soporte y de que pueda difundir hacia la superficie sean mayores, mientras que cuando la concentración de Fe es baja la mayor parte de los clústeres metálicos quedan

entrapados dentro de la matriz del xerogel. No hay aparición ni movimiento evidente de otras bandas importantes en los espectros de los materiales tras la incorporación del metal, de nuevo mostrando la inexistencia de una reacción entre la matriz de silicio y el Fe, siendo ambos totalmente compatibles.

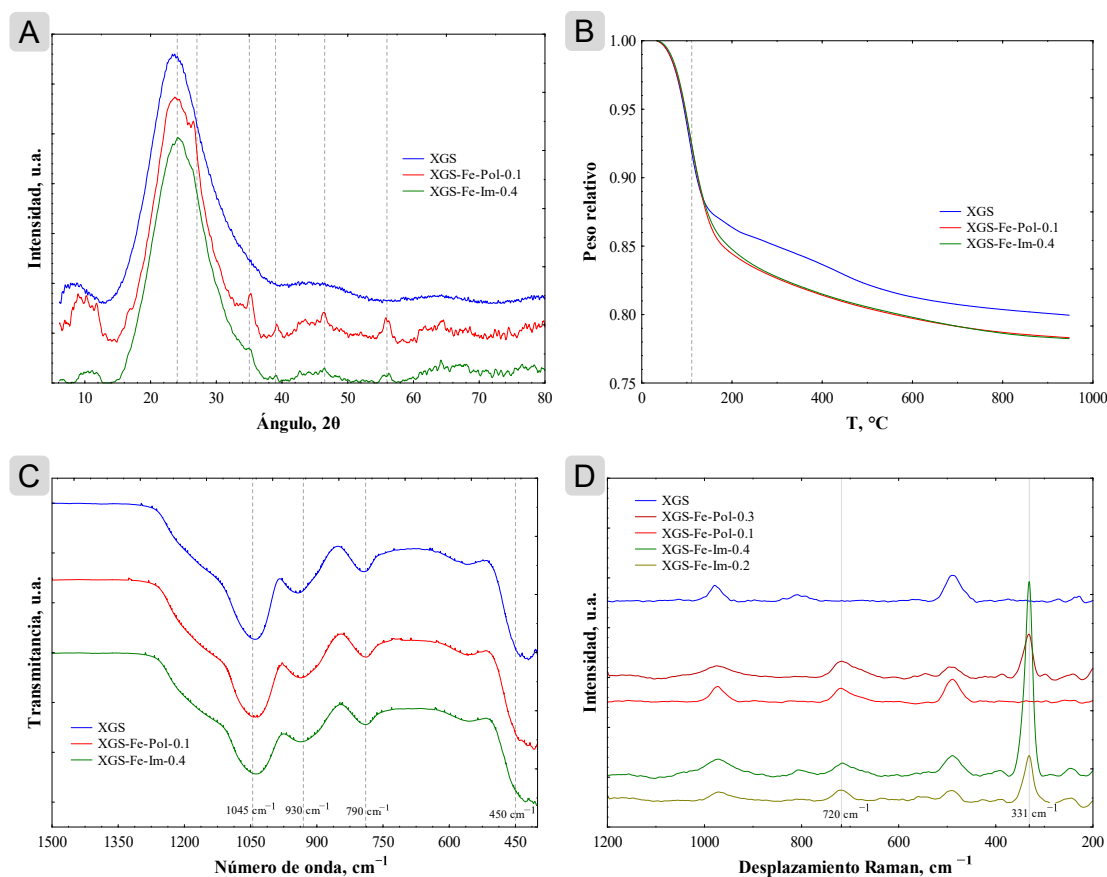


Figura 32. Caracterización superficial para los materiales XGS y los xerogelos de silicio dopados con hierro. A- XRD; B- TGA; C- FTIR; D- Raman.

En la Tabla 35 se presentan los porcentajes de composición química superficial obtenidos por XPS. Las cantidades minoritarias de carbono, nitrógeno y cloro provienen de los reactivos precursores de la síntesis. Como era de esperarse los elementos mayoritarios son silicio y oxígeno, se observa también que la relación O/Si se mantuvo, en la mayoría de los casos en 2.5, lo que revela que la adhesión del hierro no alteró estos enlaces. Además, para los materiales

dopados con hierro se logró cuantificar la presencia del ion metálico. Analizando la correlación elemental O/Fe esta fue decayendo en el siguiente orden XGS-Fe-Pol-0.3>XGS-Fe-Im-0.4> XGS-Fe-Im-0.2, lo cual se puede asociar con el grado de vinculación del hierro con el oxígeno en la superficie de los materiales.

Los espectros de alta resolución del silicio y hierro (Figura 33) para el material XGS y XGS-Fe-Im-0.2. Se aprecia para ambos materiales una señal de Si 2p, entre 102 y 106 eV. Diversos autores han reportado que, en este intervalo de energía, se localizan los enlaces Si-OH, Si-O-Si, Si-O-Fe, a 103.6, 103.1 y 101.9 eV, respectivamente lo cual es esperado para estos materiales [140]. Al comparar los espectros de ambos materiales es posible apreciar que no hay ningún cambio significativo en su forma, se puede deber al bajo contenido de hierro con respecto al Si y O ya que para el material Im 0.2 la relación Si/Fe es de 4.9.

Tabla 35. Composición química superficial de los xerogeles obtenida por XPS, todas las cantidades son porcentajes.

Material	O 1s	Si 2p	Fe 2p	C 1s	N 1s	Cl 2p
XGS	67.72	27.12	-	5.00	0.16	-
XGS-Fe-Pol-0.3	59.05	23.97	1.42	14.10	0.29	1.18
XGS-Fe-Im-0.2	57.66	19.19	3.96	15.89	0.41	2.90
XGS-Fe-Im-0.4	55.24	21.88	2.65	16.67	0.55	3.01
XGS-Fe-Im-0.2-O	59.82	20.87	3.10	15.20	0.37	0.64
XGS-Fe-Im-0.4-O	62.46	24.01	1.45	11.32	0.47	0.28

* La -O al final del material significa que el material es reutilizado (*outworn*, en inglés).

Con respecto a los espectros la región del Fe 2p, es posible apreciar que para el XGS no se presenta señal de este elemento como esperado. Por otra parte, para el material XGS-Fe-Im-0.2 es posible ver el doblete de señal atribuidas al hierro 2p en 725 y 711 eV, se corresponden a las regiones Fe 2p 1/2 y Fe 2p 3/2, respectivamente. En la región de Fe 2p 3/2 se ha reportado que el hierro puede presentarse enlazado con el oxígeno de las siguientes formas: Fe₂O₃, FeO(OH)

a 711 y 713 eV, respectivamente, la primera interacción nos indica que se encuentra enlazado con el oxígeno y que su estado de oxidación es Fe^{3+} . [96] Resultados similares fueron observados para los materiales XGS-Fe-Im-0.4 y XGS-Fe-Pol-0.3 (Figura 33).

En conjunto, los resultados obtenidos por XRD, SEM-EDS, espectroscopía Raman, y XPS confirman la presencia de hierro en la superficie de los materiales XGS-Fe.

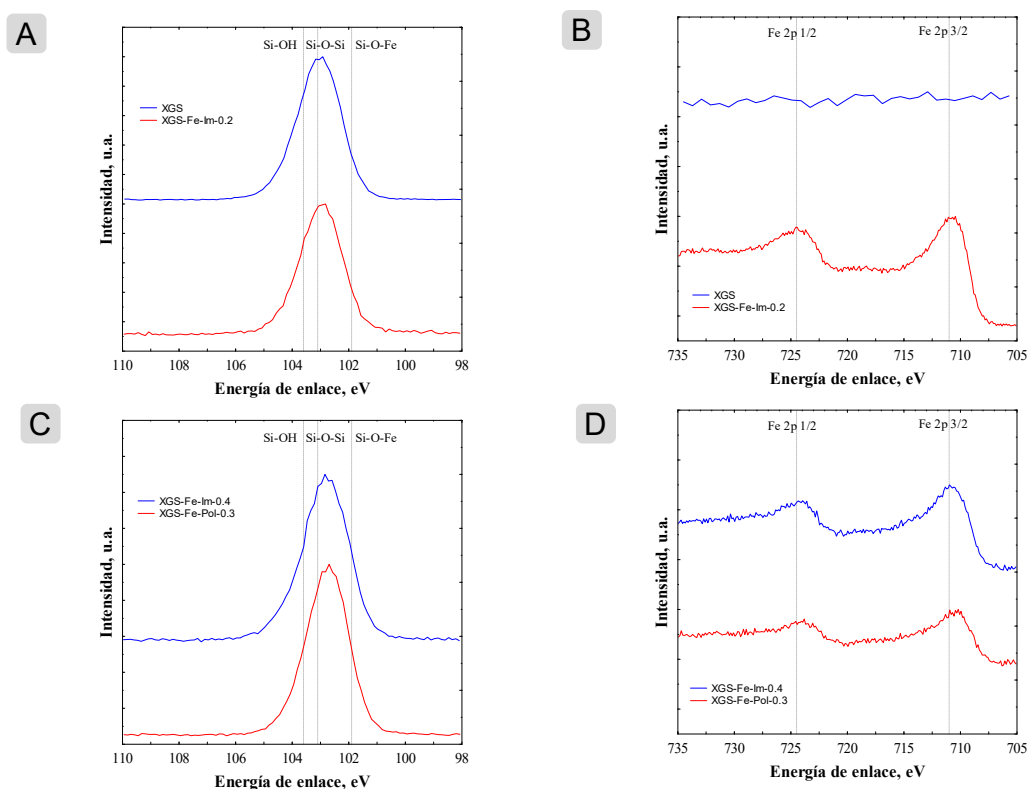


Figura 33. Espectros de alta resolución de XPS para XGS y XGS-Fe-Im-0.2 A- región Si 2p; y B- región Fe 2p. C y D muestran los espectros de XGS-Fe-Im-0.4 y XGS-Fe-Pol-0.3.

Se calculó la energía de banda prohibida para los materiales por medio de la teoría de Kubelka-Munk [96]. Para el material XGS se obtuvo un valor de 4.25 eV, mientras que para los materiales dopados con hierro se observaron valores de 2.95 y 3.05 eV para XGS-Fe-Pol-0.3 y 0.1, respectivamente. Y de 3.03 y 3.08 eV

para XGS-Fe-Im-0.2 y 0.4 (Figura 34). Es así como los materiales dopados con hierro son activos en la región del espectro electromagnético visible en un rango entre 402 y 420 nm.

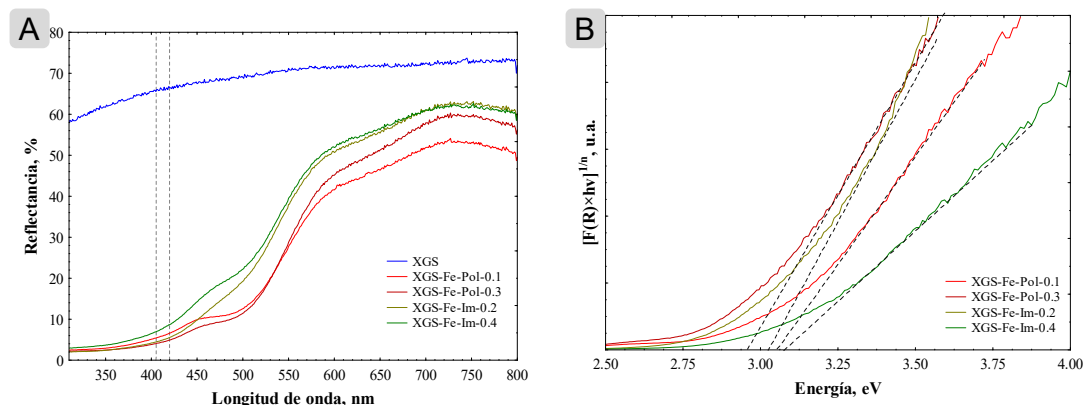


Figura 34. A- Espectro de reflectancia difusa para los XGS; B- gráfico de Kubelka-Munk para la determinación del band gap.

Por otro lado, los estudios de fotoluminiscencia (Figura 35) mostraron que la presencia del metal disminuye la intensidad de la emisión, es decir, se extiende el tiempo de vida media del par electrón hueco. Además, se reveló que los materiales XGS-Fe-Im mostraron una disminución mayor a comparación que los XGS-Fe-Pol. Estos resultados son relevantes para comprender el desempeño de un fotocatalizador.

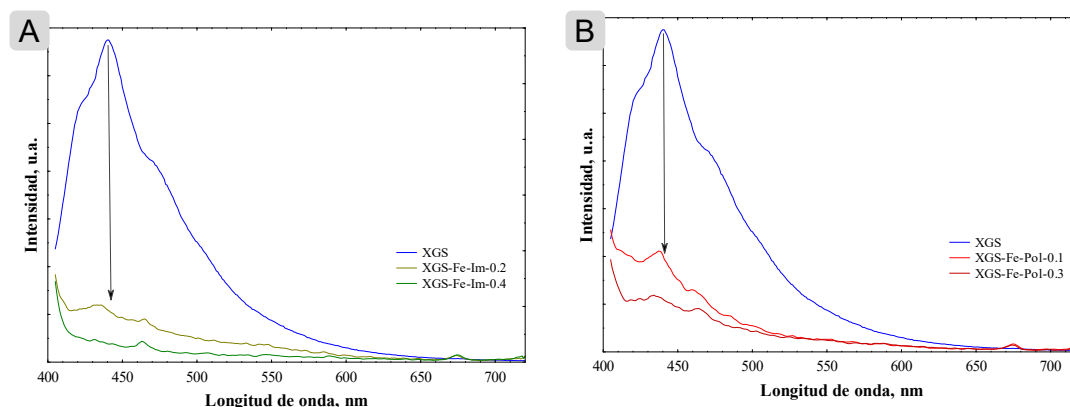


Figura 35. Espectros de fotoluminiscencia de emisión para A- XGS-Fe-Im-0.2 y 0.4; B- XGS-Fe-Pol-0.1 y 0.3.

II. Degradación de CPM

Las cinéticas de degradación de CPM realizadas bajo radiación solar simulada se muestran en la Figura 36. Cabe recalcar que la adsorción del fármaco fue nula para los 30 minutos previo al inicio de la radiación en todos los experimentos realizados. La molécula de CPM mostró una gran estabilidad ya que después de 60 minutos de fotólisis directa, solamente se logró un 12% de degradación. La presencia del XGS no contribuyó a mejorar este resultado, alcanzando de igual manera 12%. En cuanto a los materiales dopados con hierro por polimerización, una carga de 1 g/L de XGS-Fe-Pol-0.3 logró una degradación de 12% de CPM, es decir, sin un beneficio respecto a la fotólisis solar. Por otra parte, el fármaco es completamente degradado en 30 minutos de irradiación con la presencia del material XGS-Fe-Im-0.4 que fue dopado por impregnación.

Si bien la caracterización textural no presentó diferencias significativas entre los materiales dopados con hierro por la vía de impregnación a la vía de polimerización, si se observaron diferencias en cuanto a la cantidad de hierro superficial. La presencia de hierro superficial es relevante para el proceso fotocatalítico, ya que es necesario que el fotón logre promover la activación del material y la formación de especies oxidantes; al tener el material dopado por impregnación mayor cantidad de hierro superficial que el dopado por polimerización se tienen más posibilidades de formar dichas especies. Esto, aunado a los tiempos de vida media promedio del par electrón hueco, que el estudio de PL sugiere que es mayor en los materiales XGS-Fe-Im, la posibilidad de que se formen las especies oxidantes aumenta y explica el resultado obtenido.

Por consiguiente, los materiales dopados por polimerización son descartados para su uso como materiales fotocatalíticos dentro de este estudio.

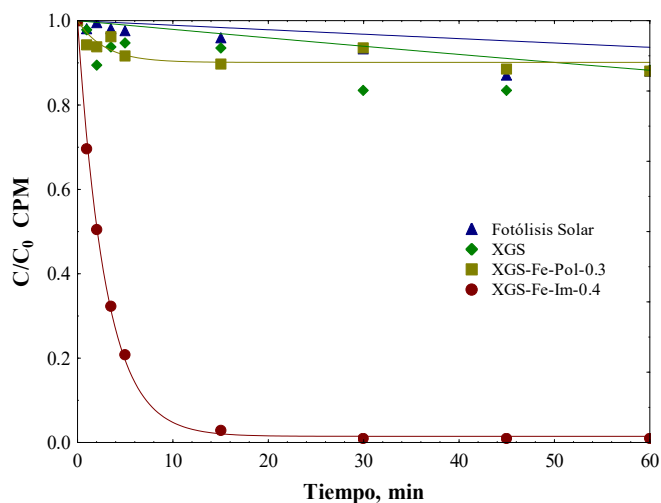


Figura 36. Degradación de CPM bajo irradiación solar directa, o en presencia de XGS, XGS-Fe-Pol-0.3 o XGS-Fe-Im-0.4, carga de 1 g/L, $C_0=15$ ppm.

En la Tabla 36 se enlistan los experimentos realizados, así como las constantes cinéticas obtenidas para el modelo de primer orden, y para el modelo de primer orden de dos parámetros, este modelo ha sido reportado para el ajuste de datos experimentales en procesos fotocatalíticos heterogéneos [98]. Observamos que, para los materiales obtenidos por impregnación, el modelo de dos parámetros logró representar mejor los datos experimentales, con un menor porcentaje de desviación que el de primer orden. Es por esto que el modelo de 2 parámetros se utilizó para la representación gráfica de las cinéticas.

Tabla 36. Lista de los experimentos realizados, así como las constantes cinéticas obtenidas con sus porcentajes de desviación. En todos los casos la $C_0 = 15$ ppm.

Fármaco	Material	Carga, g/L	k_1 (min ⁻¹)	%D	k_1' (min ⁻¹)	β_A	%D
CPM	-	-	0.001	3%	-	-	-
	XGS	1	0.002	5%	0.139	0.856	2%
	XGS-Fe-Pol-0.1	1	0.001	2%	0.020	0.945	2%
	XGS-Fe-Pol-0.3	1	0.003	4%	0.350	0.901	2%
	XGS-Fe-Im-0.1	1	0.007	2%	0.024	0.611	1%
	XGS-Fe-Im-0.2	0.5	0.195	32%	0.206	0.026	31%
	XGS-Fe-Im-0.2	1	0.323	42%	0.332	0.015	24%
	XGS-Fe-Im-0.2-M	1	0.065	10%	0.085	0.096	7%
	XGS-Fe-Im-0.2-L	1	0.125	9%	0.142	0.054	7%
	XGS-Fe-Im-0.2	1.5	0.359	13%	0.361	0.003	9%
	XGS-Fe-Im-0.4	0.5	0.317	27%	0.324	0.010	13%
	XGS-Fe-Im-0.4	1	0.330	43%	0.340	0.015	22%
	XGS-Fe-Im-0.4	1.5	0.367	2%	0.366	0.000	2%
	XGS-Fe-Im-0.4-tBuOH	1	0.006	4%	0.213	0.873	2%
	XGS-Fe-Im-0.4-NO ³⁻	1	0.349	16%	0.350	0.007	11%
	XGS-Fe-Im-0.4-Thiourea	1	0.001	2%	0.330	0.956	0%
	XGS-Fe-Im-0.2-O	0.5	0.005	4%	0.075	0.789	3%
XGS-Fe-Im-0.4-O	1	0.004	2%	0.007	0.326	1%	
XGS-Fe-Im-0.4-O	1.5	0.009	5%	0.011	0.172	5%	
RNT	-	-	0.125	11%	-	-	-
	XGS-Fe-Im-0.2	1	0.336	47%	0.390	0.069	10%
	XGS-Fe-Im-0.4	1	0.465	49%	0.544	0.066	5%
CIP	-	-	0.029	12%	-	-	-
	XGS-Fe-Im-0.2	1	0.020	5%	0.043	0.325	3%
	XGS-Fe-Im-0.4	1	0.015	7%	0.068	0.508	5%

* Las letras -M y -L representan el tamaño de partícula, y la -O para materiales reutilizados.

Se estudió el efecto de la concentración de hierro durante el dopaje por impregnación en las cinéticas de degradación de CPM (Figura 37-A). Para el material XGS-Fe-Im-0.1 se observó una constante cinética de primer orden de 0.007 min⁻¹, mientras que las constantes cinéticas para los materiales XGS-Fe-Im-0.2 M y 0.4 M fueron de 0.323 y 0.330 min⁻¹, respectivamente. Es por lo que se decidió profundizar en el estudio de estos dos materiales. La semejanza de su

velocidad se puede deber a la cantidad de hierro superficial ya que se observó una pequeña variación entre ambos materiales por el estudio de XPS.

En cuanto al efecto del tamaño de partícula se estudió para el material XGS-Fe-Im-02 (Figura 37-B), donde la constante cinética se vio favorecida con el menor tamaño de partícula. En cuanto a porcentajes de degradación por tiempo podemos apreciar que a 60 minutos de tratamiento la mayor diferencia observada fue solamente de 6%. Estos resultados se pueden relacionar con que, a mayor tamaño de partícula se disminuye la superficie en contacto con el medio acuoso y por otra puede ocurrir un efecto de apantallamiento o bloqueo de fotones que retrasa el proceso de fotodegradación.

El estudio del efecto de la carga de estos materiales (Figura 37-C y D) mostró que hay un aumento de la constante cinética con el aumento de la carga de 0.5 a 1.5 g/L en ambos casos; siendo más notable con XGS-Fe-Im-0.2 donde aumentó un 46% la constante cinética entre la menor y mayor carga, sin embargo, el cambio más significativo se observó del aumento de carga de 0.5 a 1 g/L para este material. Por su parte, el material XGS-Fe-Im-0.4 aumento un 13% el valor de la constante cinética mientras que la carga de material se incrementó 3 veces (de 0.5 a 1.5 g/L).

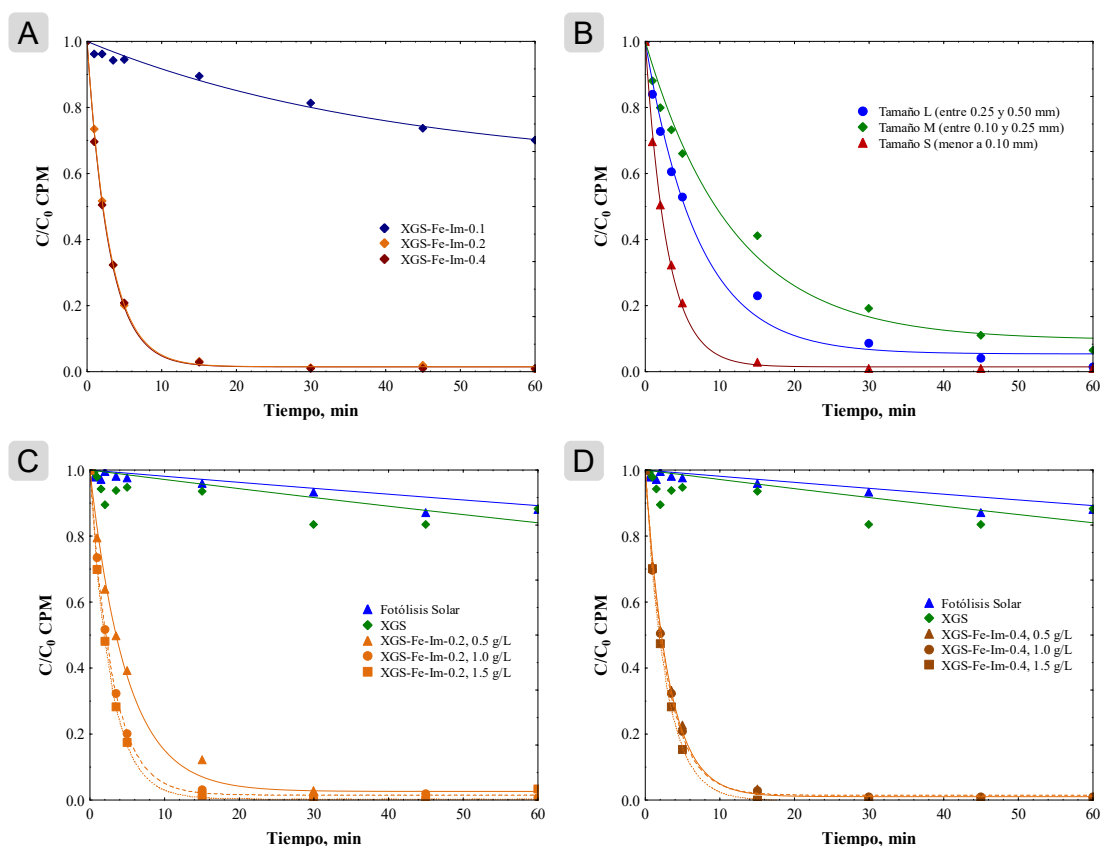


Figura 37. Estudios de degradación de CPM con materiales XGS-Fe-Im, en todos los casos la $C_0=15$ ppm. A- efecto de la concentración de impregnación durante la síntesis, carga de 1 g/L; B- Efecto tamaño de partícula en la degradación de CPM con el material XGS-Fe-Im-0.2; C y D- Efecto carga de material en la degradación de CPM con los materiales XGS-Fe-Im-0.2 y 0.4.

Pocos autores han reportado la degradación fotocatalítica de CPM con materiales dopados con hierro. Wang et al [108] trabajaron con partículas de hierro zero valente, a pH 3, en oscuridad y con 0.1 ml de H_2O_2 , alcanzando una constante cinética de 0.059 min^{-1} . Por otra parte, Mar-Ortiz et al [135] utilizaron un xerogel de carbón con hierro, a pH 3 y bajo luz visible, observando constantes cinéticas de 0.092 a 0.420 min^{-1} , este valor debido a la adición de H_2O_2 .

Para analizar el mecanismo de degradación, las propiedades electrónicas fueron calculadas. Para esto, los datos obtenidos por XPS en el intervalo de 0 a 7 eV fueron utilizados para estimar la banda de valencia (E_{VB}), tal como lo han

reportado varios autores [141–144]. El valor de la banda de conducción (E_{CB}) fue estimado sustrayendo el valor del band gap ($E_{VB} = E_{CB} - E_g$) [145]. Es conocido que el potencial redox de HO^\bullet/OH^- es 1.99 eV y el de $O_2/O_2^{\bullet-}$ es -0.046 eV. Como se muestra en la Figura 38-A, los materiales XGS-Fe-Im tienen un potencial de trabajo que incluye ambos valores, por lo que podría seguir ambas vías.

Para complementar los resultados anteriores, se utilizaron distintas moléculas secuestradores de electrones, huecos o ambos (Figura 38B y Tabla 36). La presencia de iones NO_3^- incrementó el valor de la constante cinética de degradación en un 5.8%. Ya se ha observado en otros estudios el efecto de incremento de la constante cinética debido a la presencia de NO_3^- ya que promueven la formación de radicales HO^\bullet en irradiaciones mayores a 280 nm [146]. Mientras que, tanto la tiourea, como el tertbutanol inhibieron el proceso fotocatalítico, por lo que se propone que la degradación de la CPM se efectúa mayormente a través de los radicales HO^\bullet (Tabla 36) [98].

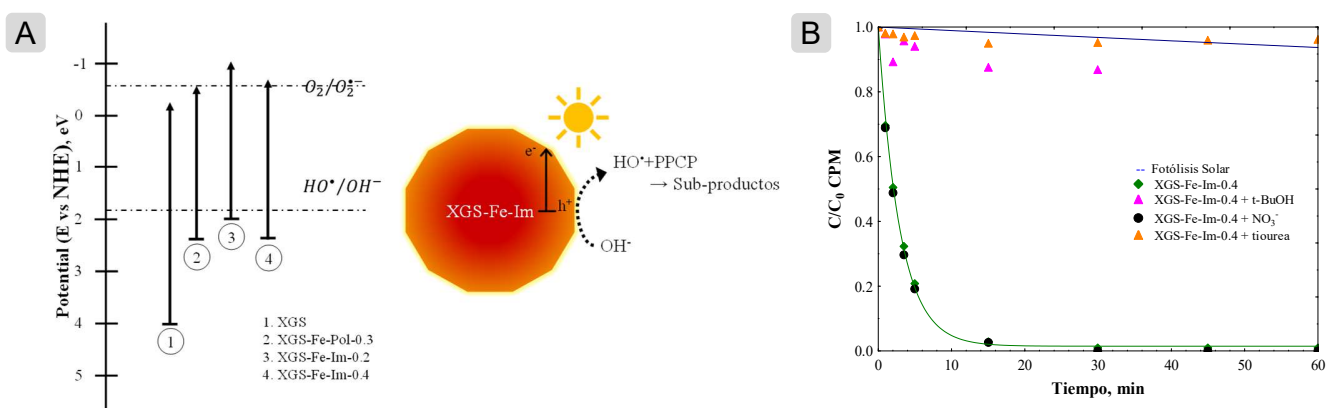


Figura 38. A- Estructura de bandas para diversos materiales. B- Estudio del mecanismo de degradación en la degradación de CPM con el material XGS-Fe-Im-0.4 y distintos scavengers. $C_0=15$ ppm.

Es así como se propone que el material XGS-Fe-Im-0.4 promueve la formación de radicales hidroxilo, mediante la reacción del hueco con los aniones OH⁻, y que estos juegan el rol principal en la degradación de compuestos farmacéuticos.

Los materiales XGS-Fe-Im-0.2 y 0.4 fueron probados en un ciclo de reúso donde se observó una disminución de la velocidad de degradación entre 97 y 99 % (Figura 39 y Tabla 36). Ante estos resultados se realizaron análisis de hierro en la solución, donde se evidenció la lixiviación del metal para los dos materiales, siendo notablemente superior para el material XGS-Fe-Im-0.4, alrededor de 5.3 veces lo observado en el XGS-Fe-Im-0.2 (Tabla 37). La lixiviación del hierro se incrementó bajo la irradiación solar con respecto a la del material mantenido en oscuridad en 1.6 y 4.9 veces para XGS-Fe-Im-0.2 e Im-0.4, respectivamente. Además, la caracterización mostró la disminución del hierro superficial en los materiales gastados (Tabla 35, los materiales reutilizados se indican con -O al final), así como un incremento en la emisión de la fotoluminiscencia para el material gastado (Figura 39). Confirmando que el material pierde su efectividad debido a que cuenta con menos hierro superficial, y su tiempo de recombinación es más rápido por lo que es menor la posibilidad de generación de radicales para la degradación del contaminante. La pérdida del hierro superficial se puede deber a un ataque de los radicales generados a la matriz polimérica, propiciando la liberación de este. La disminución de la efectividad de estos materiales indica que se trata de un promotor de radicales hidroxilo, más que de un fotocatalizador.

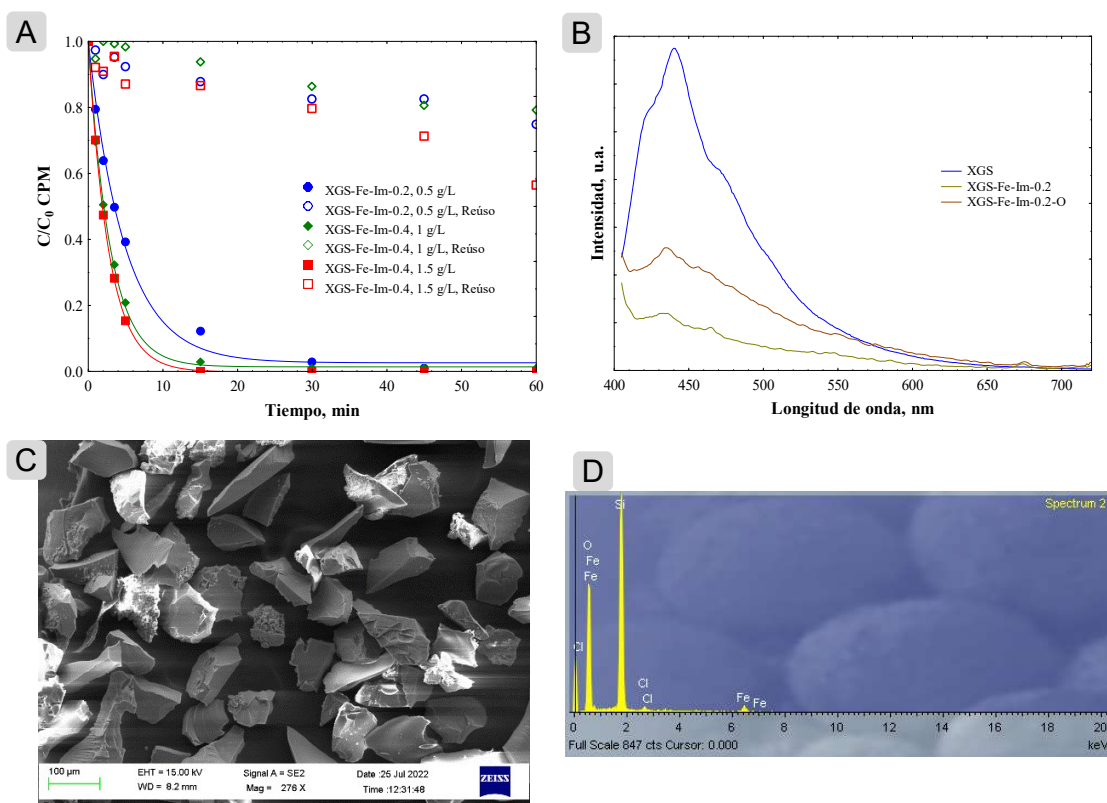


Figura 39. A- degradación de CPM para las pruebas de reúso de algunos materiales. $C_0 = 15$ ppm; B- Espectro de emisión por fotoluminiscencia para XGS-Fe-Im-0.2 y el material gastado; C- micrografía y D- Espectro EDS para el material XGS-Fe-Im-0.2-O.

Tabla 37. Concentración de hierro en la solución obtenida por espectroscopía de absorción atómica, con una carga de 1 g/L.

Material	Concentración Fe, mg/L	
	30 min, oscuridad	30 min, radiación solar
XGS-Fe-Im-0.2	1.57	2.61
XGS-Fe-Im-0.4	2.82	13.89

III. Degradación de RNT y CIP

Los materiales se probaron para la degradación de otros fármacos de interés, RNT y CIP (Figura 40 y Tabla 36). En la degradación de la RNT se observó constantes cinéticas de degradación de 0.336 y 0.465 min^{-1} , con los materiales XGS-Fe-Im-0.2 y 0.4, respectivamente, mientras que los porcentajes de degradación a los 15 minutos fueron iguales entre sí. Hay pocos reportes en la degradación de RNT por fotocatalisis. Radjenovic et al. [109] utilizaron una planta piloto con CPC, utilizando dos procesos, fotocatalisis heterogénea con TiO_2 y foto-Fenton, reportaron constantes cinéticas de 0.146 y 0.230 min^{-1} , respectivamente, para la degradación de RNT. Por su parte Zou et al. [147] desarrolló compositos MoS_2/RGO , alcanzando una constante cinética de 0.021 min^{-1} bajo luz visible.

Por otro lado, en la degradación del CIP se observó una constante cinética de degradación de 0.020 y 0.015 min^{-1} , con los materiales XGS-Fe-Im-0.2 y 0.4, respectivamente. Ha sido reportado por Zheng et al [148] la degradación de CIP utilizando TiO_2 y un composito grafitizado con TiO_2 bajo luz UV para alcanzar constantes cinéticas de 0.102 y 0.107 min^{-1} , respectivamente. Por otro lado, Nuñez-Salas et al [113] alcanzó una constante cinética de 0.041 min^{-1} en la degradación de CIP bajo luz UV utilizando un composito $\text{FeTiO}_3/\text{ZnO}$.

Respecto a las constante cinéticas obtenidas se puede van en orden de mayor a menor $\text{RNT} > \text{CPM} > \text{CIP}$, lo que se puede atribuir a la complejidad estructural de las moléculas, donde la RNT sería la de menor complejidad con un solo ciclo y una configuración semi-lineal, la CPM presenta dos anillos aromáticos separados y finalmente el CIP presenta 2 estructuras aromáticas fusionadas con enlaces en

resonancia lo que dificulta la efectividad del ataque radicalario y su consecuente degradación [149].

La degradación obtenida en este estudio con los materiales XGS-Fe-Im-0.2 e Im-0.4 para los 3 fármacos estudiados, CPM, RNT y CIP, demostró ser comparable a otros estudios de degradación de CPM o RNT, con la ventaja de que no se realizaron ajustes de pH, ni se requirió algún agente oxidante adicional.

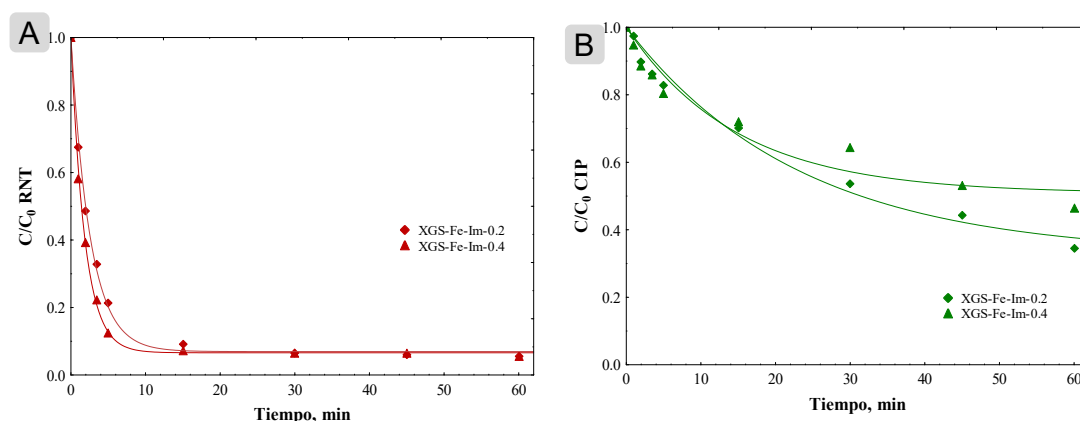


Figura 40. Degradación de fármacos utilizando los xerogeles sintetizados. Carga de 1 g/L y $C_0 = 15$ ppm; A- RNT, B-CIP

IV. Comparación XGS-Fe-Im contra proceso homogéneo

Con el fin de comparar la actividad del material XGS-Fe-Im-0.2 con su homólogo foto-Fenton-like es que se realizaron diversos experimentos con el Fe^{3+} en fase homogénea a 5 ppm (Figura 41 y Tabla 38). Por una parte, adicionando como promotor de radicales hidroxilo el peróxido de hidrógeno (25 ppm) y por otra adicionando XGS (1 g/L). Todos los experimentos se realizaron a pH 3.

En la degradación de la CPM se observa cómo la velocidad del proceso homogéneo es 1.8 veces mayor al del material XGS-Fe-Im-0.2, resaltando que a los 15 minutos se logra degradar más del 97% en ambos procesos. Así mismo,

el proceso con el material dopado es 6 veces más rápido que el proceso heterogéneo con el XGS. Por lo que el hierro superficial del material XGS-Fe-Im-0.2 tiene un efecto sinérgico en la degradación de CPM.

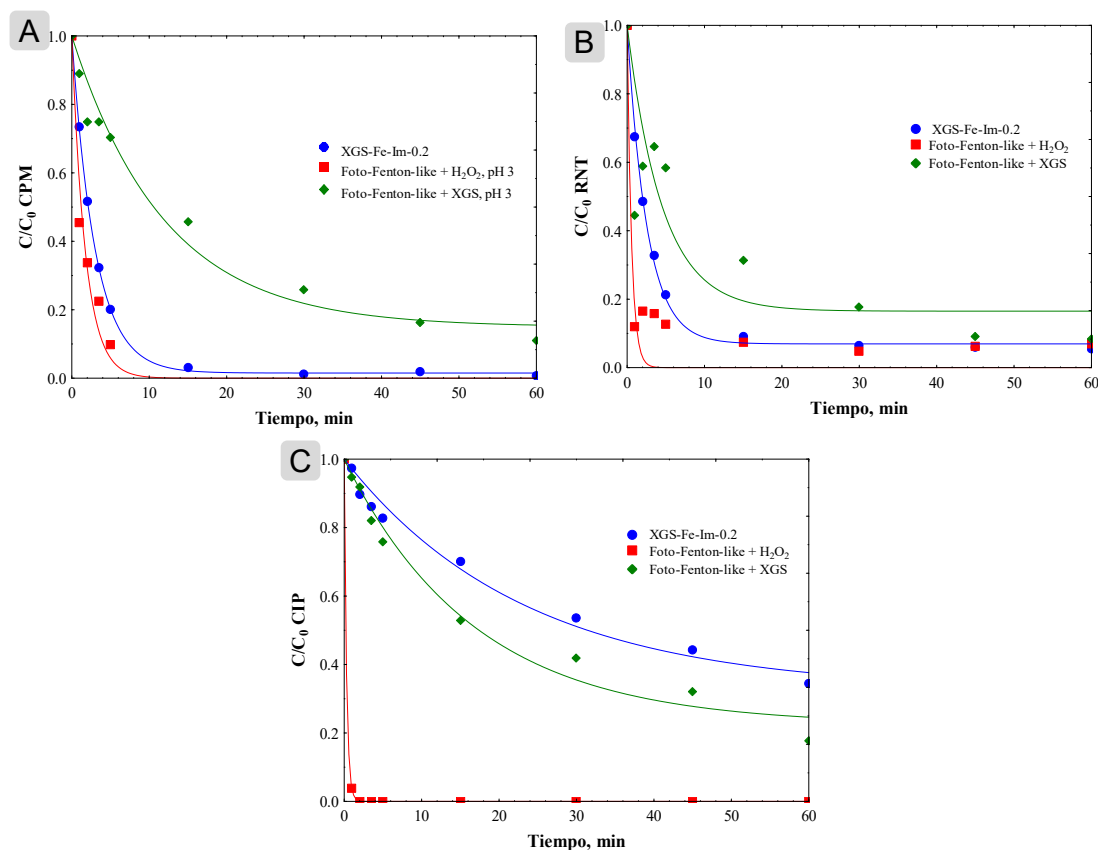


Figura 41. Cinéticas de degradación con los materiales sintetizados y experimentos foto-Fenton like. $C_0=15$ ppm. A- CPM; B-RNT y C-CIP

El XGS puede promover la formación de radicales hidroxilo en la presencia del Fe^{3+} , sin embargo, se observa una mayor velocidad de degradación cuando ha sido incorporado al XGS por el proceso de impregnación respecto a cuando es incorporado en fase homogénea.

Tabla 38. Constantes cinéticas para los experimentos Foto-Fenton-like realizados bajo radiación solar. $C_0 = 15 \text{ ppm}$.

Fármaco	Material	pH	k (min ⁻¹)	%D	k (min ⁻¹)	B	%D
CPM	XGS-Fe-Im-0.2	~3	0.323	42%	0.332	0.015	24%
	-	3	0.595	29%	-	-	-
	XGS	3	0.053	8%	0.080	0.150	11%
	XGS-M	3	0.066	4%	0.080	0.050	4%
	XGS-L	3	0.077	6%	0.090	0.057	5%
RNT	XGS-Fe-Im-0.2	~3	0.336	47%	0.390	0.069	10%
	-	3	1.753	71%	-	-	-
	XGS	3	0.130	33%	0.220	0.165	31%
CIP	XGS-Fe-Im-0.2	~3	0.020	5%	0.043	0.325	3%
	-	3	3.287	0%	-	-	-
	XGS	3	0.032	7%	0.060	0.224	2%

Los ciclos de reúso del XGS para el proceso foto-Fenton-like consistieron en recuperar el XGS, reemplazar la solución del experimento, ajustar el pH 3 y adicionar el hierro (III). Se comprobó la posibilidad de reutilizar el material al menos durante 4 ciclos (Figura 42). Además, se observó un incremento en la constante cinética aparente hasta 1.7 veces la observada en el primer ciclo.

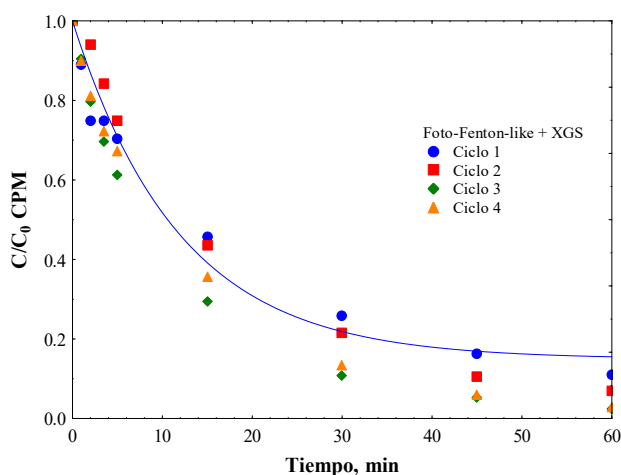


Figura 42. Ciclos de foto-Fenton-like con XGS como promotor de radicales hidroxilo para degradación de CPM. $C_0 = 15 \text{ ppm}$.

7.3.6. Análisis energético

En la Figura 43 se muestra el decaimiento de la concentración en función de la energía suministrada acumulada de los procesos probados en esta tesis a manera de comparación. La energía acumulada se calculó con lo descrito en la Sección 6.3.14.

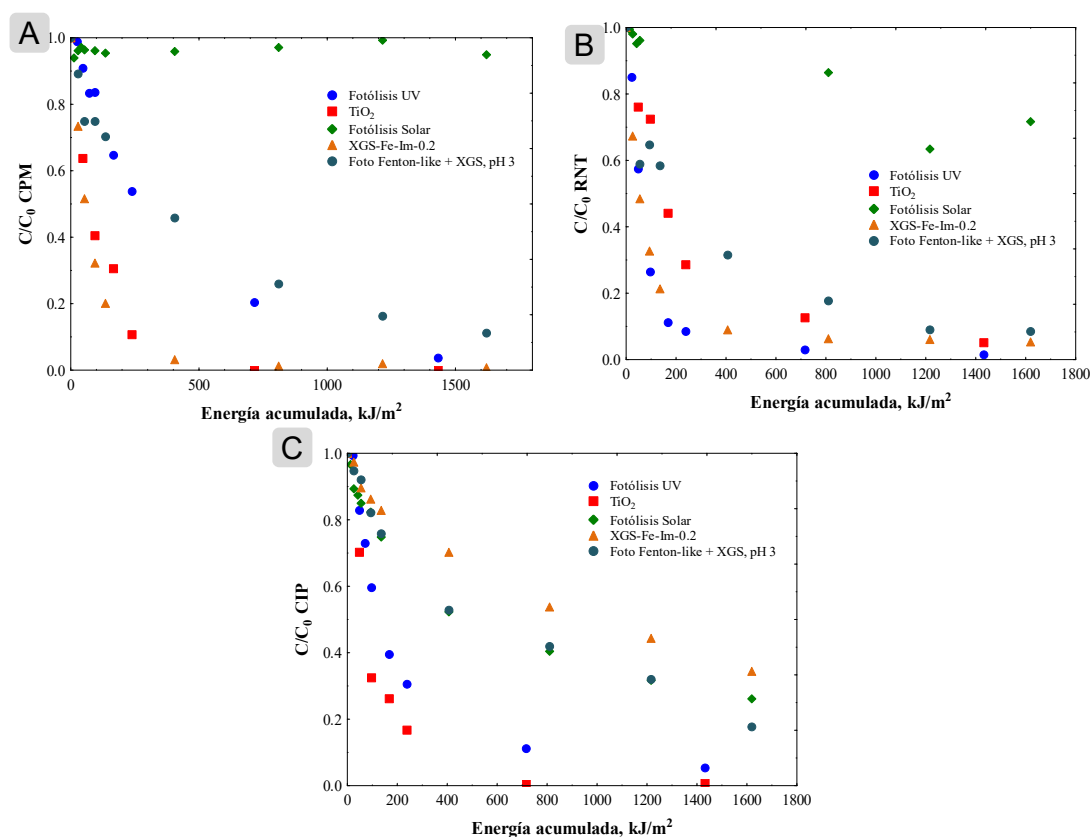


Figura 43. Cinéticas de degradación en función de la energía acumulada para los procesos de fotólisis, y fotocatalisis con TiO_2/UV , $XGS-Fe-Im-0.2/$ solar y foto-Fenton like con $XGS/$ solar. $C_0=15$ ppm. A- CPM; B-RNT y C-CIP

Se puede observar que, en la degradación de CPM, el decaimiento logrado con el material $XGS-Fe-Im-0.2$ fue el mayor, logrando incluso ser mejor que el TiO_2 en función de la energía suministrada. Los procesos en orden ascendente para la degradación de CPM fueron: fotólisis solar < foto-Fenton like + XGS < fotólisis UV < TiO_2 < $XGS-Fe-Im-0.2$.

Por otra parte, para la degradación de RNT fue más eficiente el proceso de fotólisis UV. Siendo en orden ascendente: fotólisis solar < foto-Fenton like + XGS < TiO₂ < XGS-Fe-Im-0.2 < fotólisis UV. La degradación con el material XGS-Fe-Im-0.2 supero en velocidad al uso del TiO₂ de nueva cuenta.

En contraste, se observó que, para la degradación del CIP, el mayor rendimiento energético se obtuvo con la presencia del TiO₂ como fotocatalizador. Los procesos en orden son: XGS-Fe-Im-0.2 < fotólisis solar < foto-Fenton like + XGS < fotólisis UV < TiO₂. Siendo el uso del material XGS-Fe-Im-0.2 el de menor caída de concentración para este fármaco.

En este análisis energético se corrobora que la complejidad de la molécula tiene un impacto en la degradación de esta. Además, que el uso de un fotocatalizador bajo radiación solar logra resultados comparables a los obtenidos con un fotocatalizador bajo radiación UV para la degradación de CPM y RNT, colaborando así en la reducción de la demanda energética de un proceso fotocatalítico. Mientras que para moléculas más complejas y estables como el CIP se requirió radiación UV más un fotocatalizador.

7.3.7. Análisis de la síntesis de los XGS

Se realizó un análisis bajo los 12 principios de la ingeniería verde de la síntesis de los materiales XGS y XGS-Fe-Im-0.2 con respecto al TiO₂. Para esto se utilizó la herramienta *DOZN Quantitative Scoring Analysis* [150] con el fin de comparar dichos materiales y evaluar de manera relativa aspectos asociados a la sostenibilidad. Esta herramienta agrupa los principios en 3 categorías para su análisis comparativo, las categorías son: mejora del uso de los recursos,

incremento de la eficiencia energética y reducción de los riesgos a la persona y al medio ambiente.

La herramienta DOZN toma como información de partida las condiciones de la síntesis (temperatura, tiempo y número de etapas), así como los reactivos o sustancias utilizadas y su peligrosidad. A partir de dicha información asigna un puntaje o score DOZN con el cuál señala aspectos mejorables en cuanto a la sustentabilidad de dicha síntesis, ya sea por la vía de sustitución de solventes o materiales por alguno de menor peligrosidad o en las condiciones de síntesis. Un menor puntaje representa una mayor sustentabilidad.

Para las condiciones y cantidades de los materiales XGS y XGS-Fe-Im-0.2 se tomaron las condiciones experimentales trabajadas en esta tesis. Mientras que para el TiO₂ se tomó una referencia bibliográfica para los parámetros de la síntesis por la vía sol-gel [151]. Los resultados se muestran en la Tabla 39.

Tabla 39. Puntajes DOZN obtenidos para los materiales estudiados por principio de la ingeniería verde.

Principio	XGS	XGS-Fe-Im-0.2	TiO ₂
1. Prevención	0	0	20.83
2. Economía atómica	6.24	15.05	8.62
3. Síntesis química menos peligrosa	6.32	9.39	11.41
4. Diseño de productos químicos más inocuos	0.71	0.53	0.88
5. Disolventes y auxiliares inocuos	1.98	4.98	2.75
6. Diseño para la eficiencia energética	0.13	0.13	2.55
7. Uso de materias primas renovables	6.24	15.05	8.62
8. Reducción de derivados	0	0	0
9. Catálisis	0.18	0.18	0.14
10. Diseño para la sostenibilidad	0.34	0.26	0.40
11. Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación	0	0	0
12. Química inherentemente inocua para la prevención de accidentes	5.37	8.48	9.40
Global	27.51	54.05	65.60

Los resultados mostraron que la síntesis del TiO_2 tiene un mayor puntaje DOZN global. En cuanto al material XGS los mayores puntajes se obtuvieron en los principios de 2, 3, 7 y 12; lo que indica la necesidad trabajar la optimización de la reacción para asegurar la mayor economía atómica entre reactivos y productos, así como sustituir los reactivos utilizados para reducir la peligrosidad de estos.

El material XGS-Fe-Im-0.2 obtuvo los mayores puntajes en los principios 2, 3, 7 y 12, como el XGS, pero doblando los puntajes de los principios 2 y 7, lo que indica que hay una mayor necesidad de reducir los residuos generados y optimización de la economía atómica. Además, la peligrosidad aumenta debido a uso de la sal de hierro(III).

Finalmente, para el TiO_2 , que obtuvo el mayor puntaje global, los principios de mayor puntaje fueron el 1, 3 y 12, indicando que es primordial disminuir los residuos generados durante la síntesis, así como la revisión de las sustancias utilizadas, para sustituirlas por sustancias menos peligrosas.

Se observa, que de manera relativa la síntesis de XGS-Fe-Im-0.2 representa un puntaje global 20% menor que el TiO_2 . En la Figura 44 se muestran los puntajes por categoría, donde se observa que el XGS presenta los menores puntajes en las 3 categorías presentadas. El material TiO_2 tiene un mayor impacto en cuanto a la eficiencia energética del proceso, ya que requiere un paso de sinterización a 450°C . Por otra parte, los procesos de síntesis de XGS-Fe-Im-0.2 y TiO_2 presentan un puntaje similar en la categoría de reducir la peligrosidad a la persona y al medio ambiente, siendo ligeramente menor para el XGS-Fe-Im-

0.2. Y en cuanto al uso de recursos el material TiO_2 requiere una mayor optimización de estos.

Basado en lo anterior podemos concluir que, en cuanto a los principios de la ingeniería verde, el material XGS-Fe-Im-0.2 presenta mayor sustentabilidad con respecto al TiO_2 en un 20% de manera global.

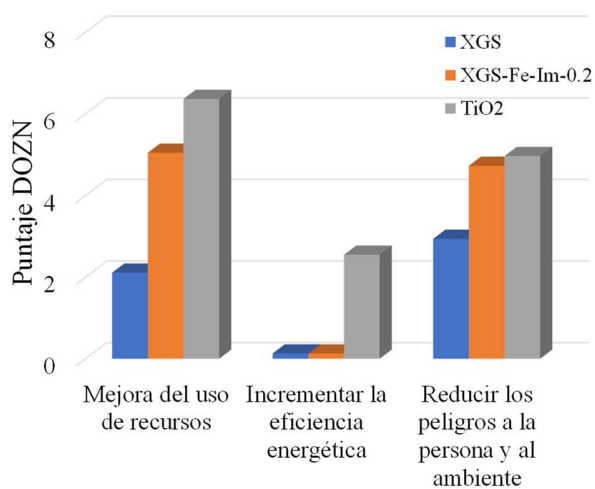


Figura 44. Puntaje DOZN obtenidos por categoría de la síntesis de los materiales XGS, XGS-Fe-Im-0.2 y TiO_2 .

8. CONCLUSIONES

A lo largo de este proyecto de tesis se logró evaluar la remoción de clorfenamina (CPM), ranitidina (RNT) y ciprofloxacino (CIP) mediante los procesos de adsorción y fotoquímicos, las conclusiones sobre los resultados obtenidos por área serán mencionados a continuación.

8.1. Remoción de fármacos por adsorción

Se lograron capacidades de adsorción al equilibrio de 761, 616 y 785 $\mu\text{mol/g}$ para CIP, RNT y CPM, respectivamente, en un CAG comercial sin modificar. El CAG utilizado es un material de un precursor de madera y químicamente activado con ácido fosfórico, se evidenció que es mesoporoso de alta área superficial con características superficiales ácidas. Las isothermas de adsorción fueron propiamente descritas con el modelo de Prausnitz-Radke con una desviación promedio de 7.6% con respecto a los datos experimentales. Mediante análisis de las isothermas de adsorción a distintas condiciones y los diagramas de especiación se propone que, los mecanismos predominantes para la adsorción de los fármacos fueron interacciones dispersivas del tipo π - π , interacciones electroestáticas atractivas, así como quimisorción para CIP y CPM, e interacciones electroestáticas atractivas, puentes de hidrogeno y quimisorción para RNT.

Al existir principalmente interacciones físicas se llevó a cabo una regeneración química del material adsorbente con diversos diluyentes orgánicos e inorgánicos. Encontrando que los solventes orgánicos no otorgan resultados adecuados, debido a la alta solubilidad de los compuestos estudiados. Es interesante notar que el mejor agente desorbente para el CIP fue 0.1 M NaOH, por otra parte, el 0.1 M HCl resultó ser el más adecuado para RNT y CPM. Se realizaron ciclos de reuso del material, logrando observar por 3 ciclos que la eficiencia de regeneración se mantiene superior al 70%, probando así el potencial del CAG en la remoción de fármacos del agua, así como la posibilidad de su regeneración y reuso.

De esta manera, se demuestra la viabilidad del uso del CAG en escenarios de casos reales simulados, brindando importantes conocimientos y sentando las bases para la aplicación de este tipo de materiales en los procesos industriales existentes para la remediación de aguas residuales contaminadas con fármacos.

8.2. Remoción de fármacos por fotodegradación

Fue posible degradar los fármacos seleccionados (CPM, RNT y CIP) por fotólisis UV, se evaluó los efectos del pH y la matriz acuosa en la constante cinética aparente obtenida. Las constantes cinéticas aparentes obtenidas a pH 6 y con una concentración inicial de 45 μM fueron de 0.128, 0.510 y 0.232 min^{-1} para CIP, RNT y CPM, respectivamente. Además se obtuvo que para RNT el pH ácido favorece el proceso, mientras que para el CIP y la CPM se favorece más a un pH básico. Estos comportamientos se relacionaron con su coeficiente de absorción molar. Así mismo, se lograron identificar algunos subproductos para cada uno de los fármacos, así como proponer sus rutas de degradación.

Por otra parte, se sintetizaron varias series de xerogeles de silicio dopados por dos vías: impregnación o polimerización, y con distintos metales: Ni, Zn y Fe. Los materiales dopados con Ni y Zn fueron descartados para su uso debido a las bajas tasas de degradación de los fármacos logradas bajo radiación solar. En cambio, se obtuvieron resultados prometedores con los materiales dopados con hierro(III), por lo que se estudiaron a detalle.

La caracterización de los materiales dopados con hierro (III) demostró que la adición de la sal de hierro por impregnación y por polimerización conducen a un abatimiento en la energía de banda prohibida de los xerogeles de silicio de 4.25 eV sin el metal para alcanzar una energía de banda prohibida en torno a 3 eV. Así mismo, los estudios de PL sugieren que el tiempo de recombinación del par electrón-hueco es más extenso para los materiales que fueron dopados por impregnación. Por otra parte, las pruebas de fotodegradación empleando los materiales sintetizados indican que el XGS (sin metal) no presenta ninguna actividad fotocatalítica, igualmente los materiales XGS-Fe-Pol, no ocurriendo de la misma forma con los materiales XGS-Fe-Im donde se obtuvieron curvas de decaimiento con constantes cinéticas de 0.323, 0.336 y 0.020 min^{-1} para CPM, RNT y CIP, respectivamente. Con base a la caracterización realizada se puede deducir que la diferencia entre los materiales obtenidos por impregnación y polimerización es el tiempo de recombinación del par electrón-hueco. Además, se demostró por medio de pruebas con agentes secuestradores de electrones que el proceso de fotodegradación se realiza principalmente por la generación de radicales hidroxilo en el medio acuoso.

Sin embargo, al estudiar la capacidad de reuso de los materiales XGS-Fe-Im se observó que la constante cinética de degradación disminuyó un 99% con respecto al 1er ciclo, la caracterización mostró que se debe a la pérdida de hierro superficial, así como a una disminución en el tiempo de recombinación del par electrón-hueco. Esto conduce a concluir que el material sintetizado XGS-Fe-Im actúa en realidad como un fotopromotor de especies oxidantes, en particular de radicales hidroxilo, y no como un verdadero fotocatalizador.

De igual manera, se evaluó el material XGS-Fe-Im en la degradación de los compuestos farmacéuticos de RNT y CIP, resultando en que la tasa de degradación se ve impactada por la complejidad estructural del contaminante. Siendo la mayor constante cinética aparente para RNT>CPM>CIP.

Posteriormente se propuso el uso de XGS como promotor de radicales hidroxilo en un proceso foto-Fenton like, logrando constantes cinéticas de 0.080, 0.220 y 0.062 min^{-1} , a pH 3, bajo radiación solar y una concentración inicial de 15 ppm para CPM, RNT y CIP, respectivamente.

Se llevó a cabo la comparación de las curvas de decaimiento de distintos procesos fotoquímicos con respecto a la energía suministrada, donde para el CPM y RNT se observaron curvas similares entre los procesos TiO_2/UV y XGS-Fe-Im-0.2/Solar. Mientras que para el CIP el mayor decaimiento requirió el uso de la luz UV.

Finalmente, una evaluación de la sustentabilidad de la síntesis de XGS, XGS-Fe-Im-0.2 y TiO_2 por medio de los 12 principios de la química verde a través de la herramienta DOZN mostró que el material sintetizado XGS-Fe-Im-0.2 presenta 20% menos puntaje que el TiO_2 sintetizado vía sol-gel.

8.3. Perspectivas de estudio

Los resultados obtenidos permiten proponer la combinación de los procesos de adsorción y foto-Fenton like+XGS para fármacos como el CPM y RNT. Por una parte, el proceso de adsorción en un CAG demostró tener, no sólo una buena capacidad de adsorción, sino una posibilidad de regeneración en un medio ácido, el cuál es necesario para un proceso foto-Fenton like. Por otro lado, el proceso foto-Fenton like+XGS presentó tasas de degradación similares posterior a varios ciclos de reúso bajo radiación solar.

Así mismo sería interesante realizar un tratamiento al xerogel de silicio con hierro(III) para evitar la lixiviación del metal y lograr su uso como fotocatalizador bajo radiación solar.

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Aitken, M. Kleinrock, A. Simorellis, D. Nass, The Global Use of Medicine in 2019 and Outlook to 2023, *IQVIA Inst. Hum. Data Sci.* (2019) 1–56.
- [2] P. Tenorio-Chávez, M. Cerro-López, L.I. Castro-Pastrana, M.M. Ramírez-Rodrigues, J.M. Orozco-Hernández, L.M. Gómez-Oliván, Effects of effluent from a hospital in Mexico on the embryonic development of zebrafish, *Danio rerio*, *Sci. Total Environ.* 727 (2020) 138716. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138716>.
- [3] A. Shaliutina-Kolešová, O. Shaliutina, R. Nian, The effects of environmental antidepressants on macroinvertebrates: a mini review, *Water Environ. J.* 34 (2020) 153–159. <https://doi.org/10.1111/wej.12448>.
- [4] R.E. Green, I. Newton, S. Shultz, A.A. Cunningham, M. Gilbert, D.J. Pain, V. Prakash, Diclofenac poisoning as a cause of vulture population declines across the Indian subcontinent, *J. Appl. Ecol.* 41 (2004) 793–800. <https://doi.org/10.1111/j.0021-8901.2004.00954.x>.
- [5] A.Q. da Silva, D.M. de Souza Abessa, Toxicity of three emerging contaminants to non-target marine organisms, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 18354–18364. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05151-9>.
- [6] T. aus der Beek, F.-A.A. Weber, A. Bergmann, S. Hickmann, I. Ebert, A. Hein, A. Küster, Pharmaceuticals in the environment-Global occurrences and perspectives, *Environ. Toxicol. Chem.* 35 (2016) 823–835. <https://doi.org/10.1002/etc.3339>.
- [7] Department of Economic and Social Affairs, S. Development, THE 17 GOALS, (2015). <https://sdgs.un.org/goals>.
- [8] G.T. Ankley, B.W. Brooks, D.B. Huggett, J.P. Sumpter, Repeating history: Pharmaceuticals in the environment, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 8211–8217. <https://doi.org/10.1021/es072658j>.
- [9] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy, The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters, *Water Res.* 43 (2009) 363–380. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047>.
- [10] A. Sadezky, D. Löffler, T. Ternes, Proposal of an environmental indicator and classification system of pharmaceutical product residues for environmental management, *Proj. Eur. Knappe, Deliv. D12.* (2008).

- [11] W.-J. Sim, J.-W. Lee, S.-K. Shin, K.-B. Song, J.-E. Oh, Assessment of fates of estrogens in wastewater and sludge from various types of wastewater treatment plants, *Chemosphere*. 82 (2011) 1448–1453. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.045>.
- [12] Y. Yu, L. Wu, A.C. Chang, Seasonal variation of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants, *Sci. Total Environ*. 442 (2013) 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.001>.
- [13] M. Al Aukidy, P. Verlicchi, A. Jelic, M. Petrovic, D. Barcelò, Monitoring release of pharmaceutical compounds: Occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy, *Sci. Total Environ*. 438 (2012) 15–25. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.061>.
- [14] J. Pinnekamp, S. Beier, C. Cramer, H.F. Schröder, C. Mauer, D. Selke, Eliminierung von Spurenstoffen aus Krankenhausabwässern mit Membrantechnik und weitergehenden Behandlungsverfahren—Pilotprojekt Kreiskrankenhaus Waldbröl, Rep. Minist. Environ. Conserv. Agric. Consum. Prot. State North Rhine-Westphalia, Düsseldorf, Ger. (2009).
- [15] R. Rosal, A. Rodríguez, J.A. Perdigón-Melón, A. Petre, E. García-Calvo, M.J. Gómez, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation, *Water Res*. 44 (2010) 578–588. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.004>.
- [16] K. Aguilar-Arteaga, J.A. Rodriguez, J.M. Miranda, J. Medina, E. Barrado, Determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in wastewaters by magnetic matrix solid phase dispersion-HPLC, *Talanta*. 80 (2010) 1152–1157. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.08.042>.
- [17] B. Chefetz, T. Mualem, J. Ben-Ari, Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater, *Chemosphere*. 73 (2008) 1335–1343. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.070>.
- [18] E. Gracia-Lor, J. V. Sancho, R. Serrano, F. Hernández, Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia, *Chemosphere*. 87 (2012) 453–462. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.025>.
- [19] A. Peña-Álvarez, A. Castillo-Alanís, Identificación y cuantificación de contaminantes emergentes en aguas residuales por microextracción en fase sólida-cromatografía de gases-espectrometría de masas (MEFS-CG-EM), *TIP*. 18 (2015) 29–42. <https://doi.org/10.1016/j.recqb.2015.05.003>.
- [20] D.R. Baker, B. Kasprzyk-Hordern, Spatial and temporal occurrence of pharmaceuticals and illicit drugs in the aqueous environment and during wastewater treatment: New developments, *Sci. Total Environ*. 454–455 (2013) 442–456. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.043>.

- [21] L. Bijlsma, E. Emke, F. Hernández, P. de Voogt, Investigation of drugs of abuse and relevant metabolites in Dutch sewage water by liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry, *Chemosphere*. 89 (2012) 1399–1406. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.110>.
- [22] A.J. Watkinson, E.J. Murby, S.D. Costanzo, Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling, *Water Res.* 41 (2007) 4164–4176. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.04.005>.
- [23] M.J. Martínez Bueno, A. Agüera, M.J. Gómez, M.D. Hernando, J.F. García-Reyes, A.R. Fernández-Alba, Application of Liquid Chromatography/Quadrupole-Linear Ion Trap Mass Spectrometry and Time-of-Flight Mass Spectrometry to the Determination of Pharmaceuticals and Related Contaminants in Wastewater, *Anal. Chem.* 79 (2007) 9372–9384. <https://doi.org/10.1021/ac0715672>.
- [24] A. Prieto, S. Schrader, C. Bauer, M. Möder, Synthesis of a molecularly imprinted polymer and its application for microextraction by packed sorbent for the determination of fluoroquinolone related compounds in water, *Anal. Chim. Acta.* 685 (2011) 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.11.038>.
- [25] L.H.M.L.M. Santos, M. Gros, S. Rodriguez-Mozaz, C. Delerue-Matos, A. Pena, D. Barceló, M.C.B.S.M. Montenegro, Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals, *Sci. Total Environ.* 461–462 (2013) 302–316. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.077>.
- [26] I. Senta, S. Terzic, M. Ahel, Occurrence and fate of dissolved and particulate antimicrobials in municipal wastewater treatment, *Water Res.* 47 (2013) 705–714. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.10.041>.
- [27] B. Shao, D. Chen, J. Zhang, Y. Wu, C. Sun, Determination of 76 pharmaceutical drugs by liquid chromatography–tandem mass spectrometry in slaughterhouse wastewater, *J. Chromatogr. A.* 1216 (2009) 8312–8318. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.08.038>.
- [28] Y. Yang, J. Fu, H. Peng, L. Hou, M. Liu, J.L. Zhou, Occurrence and phase distribution of selected pharmaceuticals in the Yangtze Estuary and its coastal zone, *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 588–596. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.092>.
- [29] B. Li, T. Zhang, Mass flows and removal of antibiotics in two municipal wastewater treatment plants, *Chemosphere*. 83 (2011) 1284–1289. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.03.002>.
- [30] A.J. Watkinson, E.J. Murby, D.W. Kolpin, S.D. Costanzo, The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 2711–2723. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.11.059>.

- [31] R. Hendricks, E.J. Pool, The effectiveness of sewage treatment processes to remove faecal pathogens and antibiotic residues, *J. Environ. Sci. Heal. Part A*. 47 (2012) 289–297. <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.637432>.
- [32] A. Krein, S. Keßler, B. Meyer, J.-Y. Paillet, C. Guignard, L. Hoffmann, Concentrations and loads of dissolved xenobiotics and hormones in two small river catchments of different land use in Luxembourg, *Hydrol. Process.* 27 (2013) 284–296. <https://doi.org/10.1002/hyp.9209>.
- [33] S.L. MacLeod, C.S. Wong, Loadings, trends, comparisons, and fate of achiral and chiral pharmaceuticals in wastewaters from urban tertiary and rural aerated lagoon treatments, *Water Res.* 44 (2010) 533–544. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.056>.
- [34] C.I. Kosma, D.A. Lambropoulou, T.A. Albanis, Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment, *Sci. Total Environ.* 466–467 (2014) 421–438. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.044>.
- [35] J. Radjenovic, M. Petrovic, D. Barceló, Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor, *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (2007) 1365–1377. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0883-6>.
- [36] P. Verlicchi, M. Al Aukidy, A. Galletti, M. Petrovic, D. Barceló, Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment, *Sci. Total Environ.* 430 (2012) 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.055>.
- [37] B.D. Blair, J.P. Crago, C.J. Hedman, R.J.F. Treguer, C. Magruder, L.S. Royer, R.D. Klaper, Evaluation of a model for the removal of pharmaceuticals, personal care products, and hormones from wastewater, *Sci. Total Environ.* 444 (2013) 515–521. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.103>.
- [38] D.G.J. Larsson, C. de Pedro, N. Paxeus, Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 751–755. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.008>.
- [39] C. Robert, A. Bolduc, C. DeBlois, Résultats du Suivi des Produits Pharmaceutiques et de Soins Personnels ainsi que des Hormones dans des Eaux Usées, de l'Eau de Surface et de l'Eau Potable au Québec, *Bibliothèque Arch. Natl. Du Québec*. (2011).
- [40] Z. Liu, Y. Kanjo, S. Mizutani, Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment — physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 731–748. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.08.039>.
- [41] M.P. Fernandez, M.G. Ikonou, I. Buchanan, An assessment of estrogenic organic contaminants in Canadian wastewaters, *Sci. Total*

- Environ. 373 (2007) 250–269.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.11.018>.
- [42] B.L.L. Tan, D.W. Hawker, J.F. Müller, F.D.L. Leusch, L.A. Tremblay, H.F. Chapman, Comprehensive study of endocrine disrupting compounds using grab and passive sampling at selected wastewater treatment plants in South East Queensland, Australia, *Environ. Int.* 33 (2007) 654–669.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.01.008>.
- [43] K.S. Machado, Determinação de hormônios sexuais femininos na Bacia do Alto Iguaçu, Região Metropolitana de Curitiba-PR, 2010.
<http://hdl.handle.net/1884/26942>.
- [44] J.-Y. Pailler, A. Krein, L. Pfister, L. Hoffmann, C. Guignard, Solid phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones in surface water and wastewater in Luxembourg, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 4736–4743. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.04.042>.
- [45] E.-A. Edson Baltazar, M.-N. Petia, M.-C. Gabriela, M.-M. Gabriela, R.-S. Norma, S.-Z. Manuel, Presencia y tratamiento de compuestos disruptores endócrinos en aguas residuales de la Ciudad de México empleando un biorreactor con membranas sumergidas, *Ing. Investig. y Tecnol.* 14 (2013) 275–284. [https://doi.org/10.1016/s1405-7743\(13\)72242-x](https://doi.org/10.1016/s1405-7743(13)72242-x).
- [46] I. Pérez-Alvarez, H. Islas-Flores, L.M. Gómez-Oliván, D. Barceló, M. López De Alda, S. Pérez Solsona, L. Sánchez-Aceves, N. SanJuan-Reyes, M. Galar-Martínez, Determination of metals and pharmaceutical compounds released in hospital wastewater from Toluca, Mexico, and evaluation of their toxic impact, *Environ. Pollut.* 240 (2018) 330–341.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.116>.
- [47] J. Siemens, G. Huschek, C. Siebe, M. Kaupenjohann, Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system, Mexico City-Mezquital Valley, *Water Res.* 42 (2008) 2124–2134. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.11.019>.
- [48] C.D. Metcalfe, P.A. Beddows, G.G. Bouchot, T.L. Metcalfe, H. Li, H. Van Lavieren, Contaminants in the coastal karst aquifer system along the Caribbean coast of the Yucatan Peninsula, Mexico, *Environ. Pollut.* 159 (2011) 991–997. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.11.031>.
- [49] Y. Yang, Y.S. Ok, K.H. Kim, E.E. Kwon, Y.F. Tsang, Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review, *Sci. Total Environ.* 596–597 (2017) 303–320.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>.
- [50] M. Patel, R. Kumar, K. Kishor, T. Mlsna, C.U. Pittman, D. Mohan, Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: Chemistry, occurrence, effects, and removal methods, *Chem. Rev.* 119 (2019) 3510–3673. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299>.

- [51] M.F. Meyer, S.M. Powers, S.E. Hampton, An Evidence Synthesis of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in the Environment: Imbalances among Compounds, Sewage Treatment Techniques, and Ecosystem Types, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 12961–12973. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02966>.
- [52] R. Cuthbert, M.A. Taggart, V. Prakash, M. Saini, D. Swarup, S. Upreti, R. Mateo, S.S. Chakraborty, P. Deori, R.E. Green, Effectiveness of action in India to reduce exposure of gyps vultures to the toxic veterinary drug diclofenac, *PLoS One*. 6 (2011) e19069. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0019069>.
- [53] S.O. de García, P.A. García-Encina, R. Irusta-Mata, Dose–response behavior of the bacterium *Vibrio fischeri* exposed to pharmaceuticals and personal care products, *Ecotoxicology*. 25 (2016) 141–162. <https://doi.org/10.1007/s10646-015-1576-8>.
- [54] M. Kostich, R. Länge, *Ecotoxicology, environmental risk assessment and potential impact on human healthy*, *Issues Environ. Sci. Technol.* 2016-Janua (2016) 180–215. <https://doi.org/10.1039/9781782622345-00180>.
- [55] S. Jobling, R. Owen, Ethinyl estradiol: Bitter Pill for the Precautionary Principle, in: *Late Lessons from Early Warn. Sci. Precaution, Innov.*, 2013: pp. 331–339. <http://www.eea.europa.eu/publications/late-lessons-2>.
- [56] USEPA, Request for nominations of drinking water contaminants for the contaminant candidate list, *Fed. Regist.* 71 (2018) 60704–60708. <https://www.federalregister.gov/documents/2018/10/05/2018-21748/request-for-nominations-of-drinking-water-contaminants-for-the-fifth-contaminant-candidate-list> (accessed November 11, 2020).
- [57] O. Miarov, A. Tal, D. Avisar, A critical evaluation of comparative regulatory strategies for monitoring pharmaceuticals in recycled wastewater, *J. Environ. Manage.* 254 (2020) 109794. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109794>.
- [58] C. Europea, Enfoque estratégico de la Unión Europea en materia de productos farmacéuticos en el medio ambiente, 2019.
- [59] European Medicines Agency, Guideline on the Environmental Risk Assessment of Medicinal Products for Human Use, *Eur. Med. Agency*. 44 (2018) 48. http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Scientific_guideline/2009/10/WC500003978.pdf.
- [60] A. Noyola, A. Padilla-Rivera, J.M. Morgan-Sagastume, L.P. Güereca, F. Hernández-Padilla, Typology of Municipal Wastewater Treatment Technologies in Latin America, *Clean - Soil, Air, Water*. 40 (2012) 926–932. <https://doi.org/10.1002/clen.201100707>.
- [61] C.-C. Lin, C.-Y. Lee, Adsorption of ciprofloxacin in water using Fe₃O₄ nanoparticles formed at low temperature and high reactant concentrations

- in a rotating packed bed with co-precipitation, *Mater. Chem. Phys.* 240 (2020) 122049. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122049>.
- [62] E.-A. Moacă, C.-V. Mihali, I.-G. Macașoi, R. Racoviceanu (Băbuță), C. Șoica, C.-A. Dehelean, C. Păcurariu, S. Florescu, Fe₃O₄@C Matrix with Tailorable Adsorption Capacities for Paracetamol and Acetylsalicylic Acid: Synthesis, Characterization, and Kinetic Modeling, *Molecules*. 24 (2019) 1727. <https://doi.org/10.3390/molecules24091727>.
- [63] M. Otero, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, Adsorption of salicylic acid onto polymeric adsorbents and activated charcoal, *React. Funct. Polym.* 60 (2004) 203–213. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2004.02.024>.
- [64] V. Rakić, N. Rajić, A. Daković, A. Auroux, The adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin, *Microporous Mesoporous Mater.* 166 (2013) 185–194. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.049>.
- [65] M.I. Hoppen, K.Q. Carvalho, R.C. Ferreira, F.H. Passig, I.C. Pereira, R.C.P. Rizzo-Domingues, M.K. Lenzi, R.C.R. Bottini, Adsorption and desorption of acetylsalicylic acid onto activated carbon of babassu coconut mesocarp, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 102862. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102862>.
- [66] J. Wang, S. Wang, Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review, *J. Environ. Manage.* 182 (2016) 620–640. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>.
- [67] R.R.Z. Tarpani, A. Azapagic, A methodology for estimating concentrations of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in wastewater treatment plants and in freshwaters, *Sci. Total Environ.* 622–623 (2018) 1417–1430. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.059>.
- [68] A. Khadir, A. Mollahosseini, R.M.A. Tehrani, M. Negarestani, A Review on Pharmaceutical Removal from Aquatic Media by Adsorption: Understanding the Influential Parameters and Novel Adsorbents, in: *Nanotechnol. Life Sci.*, Springer Science and Business Media B.V., 2020: pp. 207–265. https://doi.org/10.1007/978-3-030-42284-4_8.
- [69] J.C. Crittenden, *Water treatment principles and design*, John Wiley and Sons, 2012. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [70] D. Cooney, *Adsorption Design for Wasterwater Treatment*, Lewis Publishers, 1999.
- [71] R. Leyva-Ramos, Capítulo 3 Fundamentos de adsorción en sistemas líquido- sólido, *Fundam. Adsorción*. (n.d.) 1–15.
- [72] B. Volesky, *Sorption and Biosorption*, BV Sorbex, 2003. <https://books.google.com.mx/books?id=oJ5FAQAIAAJ>.
- [73] Q. Chen, H. Liu, Z. Yang, D. Tan, Regeneration performance of spent

- granular activated carbon for tertiary treatment of dyeing wastewater by Fenton reagent and hydrogen peroxide, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 19 (2017) 256–264. <https://doi.org/10.1007/s10163-015-0410-y>.
- [74] M. El Gamal, H.A. Mousa, M.H. El-Naas, R. Zacharia, S. Judd, Bio-regeneration of activated carbon: A comprehensive review, *Sep. Purif. Technol.* 197 (2018) 345–359. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.015>.
- [75] T. Mariño Peacock, H. Crespo Sariol, Á. Sánchez Roca, J. Puente Torres, G. Gryglewicz, J. Yperman, R. Carleer, D. Vandamme, G. Reggers, K. Vanreppelen, G. Cuyvers, W. Vercruyssen, L. Salomón García, Efficiency evaluation of thermally and chemically regenerated activated carbons used in a water cleaning system by acoustic emission analysis, *J. Porous Mater.* 28 (2021) 451–469. <https://doi.org/10.1007/s10934-020-01005-9>.
- [76] M. Mustafa, I. Kozyatnyk, C. Gallampois, P. Oesterle, M. Östman, M. Tysklind, Regeneration of saturated activated carbon by electro-peroxone and ozonation: Fate of micropollutants and their transformation products, *Sci. Total Environ.* 776 (2021) 145723. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145723>.
- [77] R. Leyva-Ramos, Capítulo 3: Fundamentos de adsorción en sistemas líquido-sólido, in: Litter, Sancha, Ingallinella (Eds.), *Tecnol. Económicas Para El Abatimiento Arsénico En Aguas*, CYTED, 2010.
- [78] Z. Abbas, S. Ali, M. Rizwan, I.E. Zaheer, A. Malik, M.A. Riaz, M.R. Shahid, M.Z. ur Rehman, M.I. Al-Wabel, A critical review of mechanisms involved in the adsorption of organic and inorganic contaminants through biochar, *Arab. J. Geosci.* 11 (2018) 448. <https://doi.org/10.1007/s12517-018-3790-1>.
- [79] D.H. Carrales-Alvarado, I. Rodríguez-Ramos, R. Leyva-Ramos, E. Mendoza-Mendoza, D.E. Villela-Martínez, Effect of surface area and physical–chemical properties of graphite and graphene-based materials on their adsorption capacity towards metronidazole and trimethoprim antibiotics in aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 402 (2020) 126155. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126155>.
- [80] S.A.C. Carabineiro, T. Thavorn-Amornsri, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials, *Water Res.* 45 (2011) 4583–4591. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.06.008>.
- [81] S. Mondal, K. Aikat, G. Halder, Ranitidine hydrochloride sorption onto superheated steam activated biochar derived from mung bean husk in fixed bed column, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 488–497. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.005>.
- [82] F. Mansour, M. Al-Hindi, R. Yahfoufi, G.M. Ayoub, M.N. Ahmad, The use of activated carbon for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions: a review, *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology.* 17 (2018) 109–145. <https://doi.org/10.1007/s11157-017-9456-8>.

- [83] S.A.C. Carabineiro, T. Thavorn-Amornsri, M.F.R. Pereira, P. Serp, J.L. Figueiredo, Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin, *Catal. Today*. 186 (2012) 29–34. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.08.020>.
- [84] Y. Sun, H. Li, G. Li, B. Gao, Q. Yue, X. Li, Characterization and ciprofloxacin adsorption properties of activated carbons prepared from biomass wastes by H₃PO₄ activation, *Bioresour. Technol.* 217 (2016) 239–244. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.047>.
- [85] S. Mondal, K. Sinha, K. Aikat, G. Halder, Adsorption thermodynamics and kinetics of ranitidine hydrochloride onto superheated steam activated carbon derived from mung bean husk, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 187–195. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.11.021>.
- [86] D. Bojić, M. Momčilović, D. Milenković, J. Mitrović, P. Banković, N. Velinov, G. Nikolić, Characterization of a low cost *Lagenaria vulgaris* based carbon for ranitidine removal from aqueous solutions, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) 956–964. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.018>.
- [87] S.N.F. Ali, E.I. El-Shafey, S. Al-Busafi, 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.* 7 (2019) 102860. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102860>.
- [88] H. De Lasa, B. Serrano, M. Salaiques, *Photocatalytic Reaction Engineering*, Springer US, Boston, MA, 2005. <https://doi.org/10.1007/0-387-27591-6>.
- [89] L. Prieto-Rodriguez, S. Miralles-Cuevas, I. Oller, A. Agüera, G.L. Puma, S. Malato, Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations, *J. Hazard. Mater.* 211–212 (2012) 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.008>.
- [90] M. Miceli, P. Frontera, A. Macario, A. Malara, Recovery/Reuse of Heterogeneous Supported Spent Catalysts, *Catalysts*. 11 (2021) 591. <https://doi.org/10.3390/catal11050591>.
- [91] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.P. Pirard, Synthesis of transition metal-doped carbon xerogels by solubilization of metal salts in resorcinol-formaldehyde aqueous solution, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 3217–3227. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.08.013>.
- [92] K. Sridharan, T. Kuriakose, R. Philip, T.J. Park, Transition metal (Fe, Co and Ni) oxide nanoparticles grafted graphitic carbon nitrides as efficient optical limiters and recyclable photocatalysts, *Appl. Surf. Sci.* 308 (2014) 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.121>.
- [93] A.M. Buckley, M. Greenblatt, The preparation and characterisation of silica aerogels and xerogels doped with transition metal species, *J. Non. Cryst. Solids*. 146 (1992) 97–110. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80481-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80481-8).

- [94] J. Rivera-Utrilla, M.V. López-Ramón, M. Sánchez-Polo, M.Á. Álvarez, I. Velo-Gala, Characteristics and Behavior of Different Catalysts Used for Water Decontamination in Photooxidation and Ozonation Processes, *Catalysts*. 10 (2020) 1485. <https://doi.org/10.3390/catal10121485>.
- [95] M.A. Morosanova, K. V. Chaikun, E.I. Morosanova, Silica and Silica–Titania Xerogels Doped with Iron(III) for Total Antioxidant Capacity Determination, *Materials (Basel)*. 14 (2021) 2019. <https://doi.org/10.3390/ma14082019>.
- [96] A. Acosta-Rangel, M. Sánchez-Polo, A.M.S. Polo, J. Rivera-Utrilla, M.S. Berber-Mendoza, Tinidazole degradation assisted by solar radiation and iron-doped silica xerogels, *Chem. Eng. J.* 344 (2018) 21–33. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.051>.
- [97] H. de Lasa, B. Serrano, M. Salaiques, *Photocatalytic Reaction Engineering*, Springer US, Boston, MA, 2005. <https://doi.org/10.1007/0-387-27591-6>.
- [98] R. Ocampo-Pérez, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, R. Leyva-Ramos, Enhancement of the catalytic activity of TiO₂ by using activated carbon in the photocatalytic degradation of cytarabine, *Appl. Catal. B Environ.* 104 (2011) 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.02.015>.
- [99] C.S. Turchi, D.F. Ollis, Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack, *J. Catal.* 122 (1990) 178–192. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90269-P](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90269-P).
- [100] M. V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, A.M.S. Polo, A.J. Mota, F. Orellana-García, M.A. Álvarez, Photocatalytic oxidation of diuron using nickel organic xerogel under simulated solar irradiation, *Sci. Total Environ.* 650 (2019) 1207–1215. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.113>.
- [101] AVISO PREVENTIVO (ACTUALIZACIÓN) | Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios | Gobierno | gov.mx, (n.d.). <https://www.gob.mx/cofepris/articulos/aviso-preventivo-actualizacion?idiom=es> (accessed March 10, 2022).
- [102] FDA Updates and Press Announcements on NDMA in Zantac (ranitidine) | FDA, (n.d.). <https://www.fda.gov/drugs/drug-safety-and-availability/fda-updates-and-press-announcements-ndma-zantac-ranitidine> (accessed March 10, 2022).
- [103] Ema, Ranitidine EMA-H-A31-1491 - PHC, (n.d.). www.ema.europa.eu/contact (accessed March 10, 2022).
- [104] J.J. Salazar-Rabago, R. Leyva-Ramos, Novel biosorbent with high adsorption capacity prepared by chemical modification of white pine (*Pinus durangensis*) sawdust. Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions, *J. Environ. Manage.* 169 (2016) 303–312. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.12.040>.
- [105] R. Leyva-Ramos, M.S. Berber-Mendoza, J. Salazar-Rabago, R.M. Guerrero-Coronado, J. Mendoza-Barron, Adsorption of lead(II) from

- aqueous solution onto several types of activated carbon fibers, *Adsorption*. 17 (2011) 515–526. <https://doi.org/10.1007/s10450-010-9313-3>.
- [106] R. Hernández-Tenorio, J.L. Guzmán-Mar, L. Hinojosa-Reyes, N. Ramos-Delgado, A. Hernández-Ramírez, Determination of pharmaceuticals discharged in wastewater from a public hospital using lc-ms/ms technique, *J. Mex. Chem. Soc.* 65 (2021) 94–108. <https://doi.org/10.29356/jmcs.v65i1.1439>.
- [107] A. Larasati, G.D. Fowler, N.J.D. Graham, Chemical regeneration of granular activated carbon: preliminary evaluation of alternative regenerant solutions, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 6 (2020) 2043–2056. <https://doi.org/10.1039/D0EW00328J>.
- [108] L. Wang, J. Yang, Y. Li, J. Lv, J. Zou, Removal of chlorpheniramine in a nanoscale zero-valent iron induced heterogeneous Fenton system: Influencing factors and degradation intermediates, *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 1058–1067. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.042>.
- [109] J. Radjenović, C. Sirtori, M. Petrović, D. Barceló, S. Malato, Characterization of intermediate products of solar photocatalytic degradation of ranitidine at pilot-scale, *Chemosphere*. 79 (2010) 368–376. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.02.014>.
- [110] H. Olvera-Vargas, N. Oturan, M.A. Oturan, E. Brillas, Electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton treatments of the pharmaceutical ranitidine in pre-pilot flow plant scale, *Sep. Purif. Technol.* 146 (2015) 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.03.046>.
- [111] T. Haddad, K. Kümmerer, Characterization of photo-transformation products of the antibiotic drug Ciprofloxacin with liquid chromatography-tandem mass spectrometry in combination with accurate mass determination using an LTQ-Orbitrap, *Chemosphere*. 115 (2014) 40–46. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.013>.
- [112] J.C. Durán-Álvarez, E. Avella, R.M. Ramírez-Zamora, R. Zanella, Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using mono- (Au, Ag and Cu) and bi- (Au–Ag and Au–Cu) metallic nanoparticles supported on TiO₂ under UV-C and simulated sunlight, *Catal. Today*. 266 (2016) 175–187. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.033>.
- [113] R.E. Núñez-Salas, A. Hernández-Ramírez, V. Santos-Lozano, L. Hinojosa-Reyes, J.L. Guzmán-Mar, M.Á. Gracia-Pinilla, M. de Lourdes Maya-Treviño, Synthesis, characterization, and photocatalytic performance of FeTiO₃/ZnO on ciprofloxacin degradation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 411 (2021) 113186. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113186>.
- [114] M. Hernández-Campos, A.M.S. Polo, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, M.S. Berber-Mendoza, G. Andrade-Espinosa, M.V. López-Ramón, Lanthanum-doped silica xerogels for the removal of fluorides from waters, *J. Environ. Manage.* 213 (2018) 549–554.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.016>.

- [115] G. Andrade-Espinosa, V. Escobar-Barrios, R. Rangel-Mendez, Synthesis and characterization of silica xerogels obtained via fast sol–gel process, *Colloid Polym. Sci.* 288 (2010) 1697–1704. <https://doi.org/10.1007/s00396-010-2311-x>.
- [116] C.B. García-Reyes, J.J. Salazar-Rábago, M. Sánchez-Polo, M. Loredó-Cancino, R. Leyva-Ramos, Ciprofloxacin, ranitidine, and chlorphenamine removal from aqueous solution by adsorption. Mechanistic and regeneration analysis, *Environ. Technol. Innov.* 24 (2021) 102060. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102060>.
- [117] M. Thommes, K. Kaneko, A. V Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, IUPAC Technical Report Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* (2015) aop. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [118] R.J.J. Jansen, H. van Bekkum, XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon, *Carbon N. Y.* 33 (1995) 1021–1027. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00030-H](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00030-H).
- [119] C. Moreno-Castilla, M. López-Ramón, F. Carrasco-Marín, Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon N. Y.* 38 (2000) 1995–2001. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00048-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00048-8).
- [120] J.G. Shang, X.R. Kong, L.L. He, W.H. Li, Q.J.H. Liao, Low-cost biochar derived from herbal residue: characterization and application for ciprofloxacin adsorption, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 13 (2016) 2449–2458. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1075-3>.
- [121] M. Bizi, F.E. El Bachra, Evaluation of the ciprofloxacin adsorption capacity of common industrial minerals and application to tap water treatment, *Powder Technol.* 362 (2020) 323–333. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.11.047>.
- [122] B. Zhang, X. Han, P. Gu, S. Fang, J. Bai, Response surface methodology approach for optimization of ciprofloxacin adsorption using activated carbon derived from the residue of desilicated rice husk, *J. Mol. Liq.* 238 (2017) 316–325. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.022>.
- [123] D.B. França, S.M. Torres, E.C.C.S. Filho, M.G. Fonseca, M. Jaber, Understanding the interactions between ranitidine and magadiite: Influence of the interlayer cation, *Chemosphere.* 222 (2019) 980–990. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.154>.
- [124] S. Das, V. V. Goud, Characterization of a low-cost adsorbent derived from agro-waste for ranitidine removal, *Mater. Sci. Energy Technol.* 3 (2020) 879–888. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2020.10.009>.
- [125] F.A. Abu Al-Rub, M.M. Fares, A.R. Mohammad, Use of nanohybrid nanomaterials in water treatment: highly efficient removal of ranitidine, *RSC*

- Adv. 10 (2020) 37050–37063. <https://doi.org/10.1039/D0RA05530A>.
- [126] E.I. El-Shafey, S.N.F. Ali, S. Al-Busafi, H.A.J. Al-Lawati, Preparation and characterization of surface functionalized activated carbons from date palm leaflets and application for methylene blue removal, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 2713–2724. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.015>.
- [127] A. Sharma, K.K. Thakur, P. Mehta, D. Pathania, Efficient adsorption of chlorpheniramine and hexavalent chromium (Cr(VI)) from water system using agronomic waste material, *Sustain. Chem. Pharm.* 9 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2018.04.002>.
- [128] D.O. Cooney, A. Nagerl, A.L. Hines, Solvent regeneration of activated carbon, *Water Res.* 17 (1983) 403–410. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(83\)90136-7](https://doi.org/10.1016/0043-1354(83)90136-7).
- [129] J. Valentín-Reyes, R.B. García-Reyes, A. García-González, E. Soto-Regalado, F. Cerino-Córdova, Adsorption mechanisms of hexavalent chromium from aqueous solutions on modified activated carbons, *J. Environ. Manage.* 236 (2019) 815–822. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.014>.
- [130] T.I.T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N.M.D. Brown, High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.08.033>.
- [131] M. Hayyan, M.A. Hashim, I.M. AlNashef, Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications, *Chem. Rev.* 116 (2016) 3029–3085. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00407>.
- [132] R.S. Ray, S. Mehrotra, U. Shankar, G. Suresh Babu, P.C. Joshi, R.K. Hans, Evaluation of UV-induced superoxide radical generation potential of some common antibiotics, *Drug Chem. Toxicol.* 24 (2001) 191–200. <https://doi.org/10.1081/DCT-100102610>.
- [133] S. Foteinis, J.M. Monteagudo, A. Durán, E. Chatzisyneon, Environmental sustainability of the solar photo-Fenton process for wastewater treatment and pharmaceuticals mineralization at semi-industrial scale, *Sci. Total Environ.* 612 (2018) 605–612. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.277>.
- [134] Y. Jia, Y. Bai, J. Chang, Y. Zhai, T. Zhang, K. Ren, J. Hong, Life cycle assessment of hydrogen peroxide produced from mainstream hydrogen sources in China, *J. Clean. Prod.* 352 (2022) 131655. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.131655>.
- [135] A.F. Mar-Ortiz, J.J. Salazar-Rábago, M. Sánchez-Polo, M. Rozalen, F.J. Cerino-Córdova, M. Loredó-Cancino, Photodegradation of antihistamine chlorpheniramine using a novel iron-incorporated carbon material and solar radiation, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 6 (2020) 2607–2618. <https://doi.org/10.1039/D0EW00413H>.

- [136] C.B. García-Reyes, J.J. Salazar-Rábago, M.S. Polo, V.C. Ramos, Synthesis and Use of Silica Xerogels Doped with Iron as a Photocatalyst to Pharmaceuticals Degradation in Water, *Catalysts*. 12 (2022) 1341. <https://doi.org/10.3390/catal12111341>.
- [137] G. Andrade Espinosa, Síntesis De Xerogeles De Sílice Como Soporte De Partículas De Hidro(Óxidos) De Hierro Para La Adsorción De Arsénico Presente En Solución Acuosa, 2011. <https://ipicyt.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1010/564> (accessed September 21, 2022).
- [138] M. Barczak, Amine-modified mesoporous silicas: Morphology-controlled synthesis toward efficient removal of pharmaceuticals, *Microporous Mesoporous Mater.* 278 (2019) 354–365. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.01.012>.
- [139] S. Das, M.J. Hendry, Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes, *Chem. Geol.* 290 (2011) 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.09.001>.
- [140] H. Fu, X. Ding, C. Ren, W. Li, H. Wu, H. Yang, Preparation of magnetic porous NiFe₂O₄/SiO₂ composite xerogels for potential application in adsorption of Ce(IV) ions from aqueous solution, *RSC Adv.* 7 (2017) 16513–16523. <https://doi.org/10.1039/C6RA27219C>.
- [141] K. López-Velázquez, J.L. Guzmán-Mar, T.J. Montalvo-Herrera, S.Y. Mendiola-Alvarez, M. Villanueva-Rodríguez, Efficient photocatalytic removal of four endocrine-disrupting compounds using N-doped BiOBr catalyst under UV-Vis radiation, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 106185. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106185>.
- [142] N. Kamarulzaman, M.F. Kasim, N.F. Chayed, Elucidation of the highest valence band and lowest conduction band shifts using XPS for ZnO and Zn_{0.99}Cu_{0.01}O band gap changes, *Results Phys.* 6 (2016) 217–230. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.04.001>.
- [143] D. Wu, S. Yue, W. Wang, T. An, G. Li, L. Ye, H.Y. Yip, P.K. Wong, Influence of photoinduced Bi-related self-doping on the photocatalytic activity of BiOBr nanosheets, *Appl. Surf. Sci.* 391 (2017) 516–524. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.144>.
- [144] F. Chang, C. Li, J. Chen, J. Wang, J. Luo, Y. Xie, B. Deng, X. Hu, Enhanced photocatalytic performance of g-C₃N₄ nanosheets–BiOBr hybrids, *Superlattices Microstruct.* 76 (2014) 90–104. <https://doi.org/10.1016/J.SPML.2014.10.002>.
- [145] B. Zhang, S. Fu, D. Wang, S. Jiao, Z. Zeng, X. Zhang, Z. Xu, Y. Liu, C. Zhao, J. Pan, D. Liu, J. Wang, Synthesis and Enhanced Light Photocatalytic Activity of Modulating Band BiOBr_X1–X Nanosheets, *Nanomaterials*. 11 (2021) 2940. <https://doi.org/10.3390/nano11112940>.
- [146] J.J. Salazar-Rábago, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, R. Leyva-Ramos,

- R. Ocampo-Pérez, F. Carrasco-Marin, Organic xerogels doped with Tris (2,2'-bipyridine) ruthenium(II) as hydroxyl radical promoters: Synthesis, characterization, and photoactivity, *Chem. Eng. J.* 306 (2016) 289–297. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.053>.
- [147] X. Zou, J. Zhang, X. Zhao, Z. Zhang, MoS₂/RGO composites for photocatalytic degradation of ranitidine and elimination of NDMA formation potential under visible light, *Chem. Eng. J.* 383 (2020) 123084. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123084>.
- [148] X. Zheng, S. Xu, Y. Wang, X. Sun, Y. Gao, B. Gao, Enhanced degradation of ciprofloxacin by graphitized mesoporous carbon (GMC)-TiO₂ nanocomposite: Strong synergy of adsorption-photocatalysis and antibiotics degradation mechanism, *J. Colloid Interface Sci.* 527 (2018) 202–213. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.054>.
- [149] L.G. Wade, *Organic Chemistry*, Prentice Hall PTR, 2011. <https://books.google.com.mx/books?id=DOOkpwAACAAJ>.
- [150] Evaluador cuantitativo de química sostenible DOZN™, (n.d.). <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/services/software-and-digital-platforms/dozn-tool> (accessed February 21, 2023).
- [151] R. Vijayalakshmi, V. Rajendran, Synthesis and characterization of nano-TiO₂ via different methods, *Sch. Res. Libr.* 4 (2012) 1183–1190. <https://doi.org/10.11648/j.nano.20140201.11>.

10. RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Cinthia Berenice García Reyes

Candidata para el grado de

Doctorado en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Tesis: REMEDIACIÓN DE EFLUENTES ACUOSOS CONTAMINADOS CON FÁRMACOS MEDIANTE PROCESOS DE ADSORCIÓN Y FOTOQUÍMICOS

Campo de estudio: Procesos sustentables, impacto ambiental

Biografía: Nací el 17 de diciembre de 1985 en San Nicolás de los Garza, Nuevo León, mis padres son Martha Elva Reyes Rubalcava, Manuel Cristóbal García Muñoz, mis hermanos Juan Manuel, Cristóbal Enrique y Eduardo Daniel García Reyes, Evelin García Rojas.

Educación: egresada de la Universidad Autónoma de Nuevo León, de la Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables en febrero 2018, previamente de Ingeniero Mecánico Administrado en agosto 2008 con Mención Honorífica de Excelencia y un año de estudios (2005-2006) en la École nationale supérieure d'arts et métiers (ENSAM) en Burdeos, Francia.

Experiencia profesional: Actualmente docente de bachillerato general dentro de la UANL, previamente docente de asignatura para las carreras de IQ e IAm del a UANL, así como Ingeniero de proyectos de inversión en Ternium México (agosto 2008- enero 2016) participando en proyectos interdisciplinarios de laminación en frío, llegando a coordinar inversiones de 25 MUSD.

ANEXO A

Tabla A1. Lista de compuestos detectados por UPLC en la degradación de CIP por fotólisis UV por tiempo de proceso. Cantidades en abundancia relativa.

m/z	Tiempo de proceso (min)					
	0	1	2	3.5	5	15
83.06	-	60.23	48.15	53.31	13.53	24.93
135.07	-	5.26	5.16	-	-	-
143.06	-	26.12	19.55	23.25	5.65	10.14
152.06	-	9.75	9.63	8.37	-	-
165.05	-	-	9.24	21.40	6.52	9.66
165.85	-	-	-	6.13	-	-
185.59	-	15.59	27.63	27.33	-	15.51
186.09	-	56.73	-	32.00	20.74	17.94
200.04	-	8.77	6.91	7.59	-	-
206.60	-	5.95	9.24	42.70	-	16.39
206.75	-	28.27	-	-	6.82	-
208.20	-	-	6.81	7.59	-	-
208.48	-	8.19	-	-	-	-
214.09	-	30.21	26.46	29.47	8.57	12.69
228.28	-	8.97	6.81	7.20	-	-
242.01	-	-	7.68	6.91	-	-
242.27	-	8.28	-	-	-	-
243.11	-	17.93	15.76	14.79	-	6.36
270.19	-	5.65	-	-	-	-
Sub C 288.13	-	25.15	100.00	65.37	33.50	40.74
289.14	-	5.26	11.19	-	8.57	-
289.49	-	-	-	13.62	-	8.42
304.23	-	-	-	5.25	-	-
Sub B 312.13	-	22.03	-	29.67	-	-
314.12	-	8.67	6.42	6.23	-	-
328.33	-	-	-	6.61	-	8.91
329.15	-	-	9.63	-	-	14.95
329.28	-	-	-	23.54	7.50	-
Sub A 330.14	-	100.20	56.03	100.00	100.00	73.86
331.14	-	21.25	14.69	21.89	20.74	-
CIP 332.14	64.59	7.41	5.25	-	5.26	-
333.13	13.72	-	5.35	10.89	-	-
Sub D 346.13	-	-	-	-	-	100.05

Tabla A2. Lista de compuestos detectados por UPLC en la degradación de RNT por fotólisis UV por tiempo de proceso. Cantidades en abundancia relativa.

m/z	Tiempo de proceso (min)					
	0	1	2	3.5	5	15
83.06	-	46.79	63.42	41.63	33.85	53.89
102.05	-	-	-	-	-	11.58
143.29	-	26.95	31.32	20.72	16.34	27.82
147.06	-	-	-	-	17.51	-
147.17	-	-	12.26	32.98	-	13.42
151.58	-	20.43	32.10	33.56	31.91	-
152.23	-	-	-	-	-	17.32
154.08	-	39.69	100.00	100.00	83.46	76.07
155.34	-	-	13.42	17.32	16.15	-
Sub E 156.1	-	-	70.62	53.70	58.95	100.00
158.06	-	-	-	11.67	-	-
160.00	-	-	-	-	-	17.90
169.09	-	-	-	-	-	60.80
172.09	-	37.84	48.25	41.05	38.91	10.80
176.33	-	-	-	20.72	-	-
178.66	-	-	10.99	-	-	-
179.05	-	-	-	-	11.09	26.95
180.21	-	-	-	-	-	10.89
186.43	-	19.16	28.89	25.00	18.48	22.67
189.15	-	-	-	-	-	11.38
195.37	-	10.80	23.83	18.87	25.39	18.58
206.25	-	-	-	10.99	-	-
214.09	-	56.23	82.30	94.94	51.56	86.67
215.19	-	-	-	-	-	11.58
Sub C 239.1	-	100.00	83.27	71.40	40.95	-
241.24	-	-	-	-	-	12.94
242.01	-	11.19	-	-	-	-
243.11	-	16.54	25.19	24.32	14.88	25.97
255.23	-	-	10.21	-	-	-
256.01	-	12.35	11.97	-	-	12.84
259.12	-	-	-	-	11.77	16.73
261.06	-	-	-	-	-	18.87
268.45	-	-	-	14.98	17.41	28.89
Sub B 284.14	-	28.31	42.32	38.72	36.19	29.28

m/z	Tiempo de proceso (min)					
	0	1	2	3.5	5	15
291.38	-	-	-	12.45	-	20.53
Sub A 300.13	-	35.80	75.58	83.95	100.00	56.03
301.10	-	-	-	-	13.23	-
302.26	-	-	16.54	20.62	18.58	11.38
305.37	-	-	-	-	-	32.39
307.31	-	-	-	-	-	17.51
Sub D 312.367	-	-	-	28.99	32.30	51.07
313.15	-	-	-	-	-	11.28
314.31	-	-	-	-	10.99	10.41
RNT 315.477	100.00	11.58	44.94	20.33	30.64	-
316.15	18.39	-	-	-	-	-

Tabla A3. Lista de compuestos detectados por UPLC en la degradación de CPM por fotólisis UV por tiempo de proceso. Cantidades en abundancia relativa.

m/Z	Tiempo de proceso (min)								
	0	1	2	3.5	5	15			
83.06	-	70.33	8.77	69.26	57.59	10.70	15.68	41.78	31.41
122.53	-	5.97	-	5.06	-	-	-	-	-
135.07	-	7.23	-	8.07	-	-	-	-	-
143.06	-	45.18	-	28.02	25.29	-	7.50	18.61	10.88
149.68	-	8.77	-	-	-	-	17.33	-	-
152.06	-	12.91	-	10.12	9.14	-	-	6.54	-
158.58	6.61	-	13.68	-	-	-	-	-	-
179.09	8.75	-	15.03	-	-	7.68	-	-	-
180.12	-	8.09	5.11	6.42	5.35	-	-	-	-
186.22	-	24.28	-	15.95	14.98	-	6.52	11.12	7.66
199.93	-	6.26	-	12.06	-	-	-	-	-
200.04	-	12.04	-	-	10.02	-	-	7.04	-
206.14	-	5.59	-	5.06	-	-	-	-	-
208.20	-	9.06	-	9.73	6.71	-	-	5.19	-
Sub D 212.08	-	-	-	-	100.00	-	-	-	74.78
213.25	-	-	-	-	12.84	-	-	-	13.98
214.09	-	58.48	-	29.67	56.23	-	12.76	44.92	79.25
215.19	-	6.94	-	-	7.00	-	-	-	14.46

m/Z	Tiempo de proceso (min)								
	0	1	2	3.5	5	15			
216.36	-	-	-	-	-	-	-	10.55	21.57
224.15	-	7.42	-	5.74	-	-	-	-	-
226.08	-	-	-	-	-	-	-	-	5.12
227.98	-	-	-	12.55	-	-	-	-	-
228.02	-	12.52	-	-	8.37	-	-	6.17	-
229.06	-	-	-	5.06	-	-	-	-	-
Sub H 230.353	-	-	-	-	10.02	-	-	-	23.51
232.30	-	-	-	-	-	-	-	-	5.22
235.62	-	-	-	-	-	-	6.52	-	-
241.88	-	-	-	8.46	-	-	-	-	-
Sub G 242.09	-	17.34	-	-	29.47	-	-	-	48.70
243.04	-	13.87	-	11.97	11.48	-	-	5.58	9.60
244.35	-	-	-	-	11.38	-	-	-	19.52
Sub A 255.959	-	7.71	-	5.25	-	-	-	-	-
257.16	-	100.00	-	-	-	-	100.00	-	-
258.16	-	19.36	-	-	-	-	27.46	-	-
CPM 275.13	100.00	-	100.00	-	27.63	41.34	-	-	14.65
277.13	33.56	-	35.07	-	9.14	14.59	-	-	-
Sub F 280.1	-	-	-	-	-	-	-	-	43.73
282.05	-	-	-	-	-	-	-	-	27.00
284.21	-	-	-	10.21	-	-	-	-	-
291.12	-	-	-	5.16	-	-	-	9.49	10.07
Sub B 294.12	-	-	56.84	-	16.93	100.00	-	-	-
296.12	-	-	28.03	-	6.61	34.14	-	-	16.69
297.12	-	-	5.97	-	-	7.20	-	-	-
298.38	-	-	-	-	-	-	-	-	43.24
300.32	-	-	-	-	-	-	-	-	17.47
301.10	-	-	5.30	-	14.49	6.42	-	6.08	12.99
302.26	-	-	-	-	8.17	-	-	-	-
308.10	-	-	-	-	-	-	-	-	54.23
309.11	-	-	-	-	23.15	-	-	-	14.84
310.10	-	-	-	-	38.72	-	-	-	65.91
Sub C 311.201	-	-	-	100.00	11.77	-	-	5.30	21.94

