



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

POSGRADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

**APLICACIÓN DE TECNOLOGÍAS NOVEDOSAS Y
CONVENCIONALES PARA LA ELIMINACIÓN
MULTICOMPONENTE DE ANTIBIÓTICOS DEL AGUA**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

SERNA CARRIZALES JUAN CARLOS

DIRECTORES DE TESIS:

DR. RAÚL OCAMPO PÉREZ

DRA. ESTHER BAILÓN GARCÍA



REPOSITORIO INSTITUCIONAL



UASLP-Sistema de Bibliotecas
Repositorio Institucional Tesis digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en este Trabajo Terminal está protegido por la Ley Federal de Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos.

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde se obtuvo, mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto o con fines de lucro, reproducción, edición o modificación será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



APLICACIÓN DE TECNOLOGÍAS NOVEDOSAS Y CONVENCIONALES PARA LA ELIMINACIÓN MULTICOMPONENTE DE ANTIBIÓTICOS DEL AGUA © 2024 by MC. SERNA CARRIZALES JUAN CARLOS is licensed under Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International. To view a copy of this license, visit <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Este proyecto se realizó en el Laboratorio de Procesos Avanzados de Oxidación adscrito a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, en el periodo comprendido entre Agosto de 2020 a Marzo de 2024, bajo la dirección del Dr. Raúl Ocampo Pérez.

“El programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Sistema Nacional de Posgrados de Calidad (SNP) del CONAHCYT, registro 000896, en el Nivel Consolidado. Número de registro de la beca otorgada por CONAHCYT: 895570

Los datos del trabajo titulado Aplicación de Tecnologías Novedosas y Convencionales para la Eliminación Multicomponente de Antibióticos del Agua se encuentra bajo el resguardo de la Facultad de Ciencias Químicas y pertenece a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Junio, 2024

Comité Académico del Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química
Facultad de Ciencias Químicas

Por medio de la presente comunicamos que la Tesis llevada a cabo por el alumno de Doctorado M.C. Juan Carlos Serna Carrizales titulada, APLICACIÓN DE TECNOLOGÍAS NOVEDOSAS Y CONVENCIONALES PARA LA ELIMINACIÓN MULTICOMPONENTE DE ANTIBIÓTICOS DEL AGUA ha sido concluida y aprobada por el comité tutorial para iniciar los trámites correspondientes para su titulación, la cual tendrá lugar el próximo día 10 de Junio del 2024 a las 9:00 horas en Auditorio chico de la facultad de Ciencias Químicas, UASLP.

Dra. Erika Padilla Ortega

Presidente

Dr. Nahum Andrés Medellín Castillo

Vocal

Dr. Raúl González García

Vocal

Dr. Raúl Ocampo Pérez

Vocal

Dr. José Valente Flores Cano

Vocal



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

POSGRADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

**APLICACIÓN DE TECNOLOGÍAS NOVEDOSAS Y CONVENCIONALES PARA LA
ELIMINACIÓN MULTICOMPONENTE DE ANTIBIÓTICOS DEL AGUA**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

P R E S E N T A:

SERNA CARRIZALES JUAN CARLOS

SINODALES

Dra. Erika Padilla Ortega

Presidente

Dr. Nahum Andrés Medellín Castillo

Vocal

Dr. Raúl González García

Vocal

Dr. Raúl Ocampo Pérez

Vocal

Dr. José Valente Flores Cano

Vocal

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P.

JUNIO 2024

INTEGRANTES DEL COMITÉ TUTORIAL ACADÉMICO

Dr. Raúl Ocampo Pérez: Director de tesis. Adscrito al Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dra. Esther Bailón García: Codirector de tesis. Adscrita al Posgrado de Química Inorgánica de la Universidad de Granada, Granada, España.

Dra. Erika Padilla Ortega: Sinodal de tesis. Adscrito al Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Nahúm Andrés Medellín Castillo: Sinodal de tesis. Adscrito al Posgrado en Tecnología y Gestión del Agua de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. José Valente Flores Cano: Sinodal de tesis. Adscrito al Posgrado de Ciencias de la Tierra de la Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, Nuevo León.

Carta Cesión de Derechos

San Luis Potosí SLP a Junio/10/2024

En la ciudad de San Luis Potosí el día 10 del mes de Junio del año 2024. El que suscribe Juan Carlos Serna Carrizales Alumno(a) del programa de posgrado Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química adscrito a Facultad de Ciencias Químicas manifiesta que es autor(a) intelectual del presente trabajo terminal, realizado bajo la dirección de: Dr. Raúl Ocampo Pérez y cede los derechos del trabajo titulado Aplicación de Tecnologías Novedosas y Convencionales para la Eliminación Multicomponente de Antibióticos del Agua a la **Universidad Autónoma de San Luis Potosí**, para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir de forma total o parcial texto, gráficas, imágenes o cualquier contenido del trabajo si el permiso expreso del o los autores. Éste, puede ser obtenido directamente con el autor o autores escribiendo a la siguiente dirección A195043@alumnos.uaslp.mx o raul.ocampo@uaslp.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Juan Carlos Serna Carrizales

Nombre y firma del alumno

Carta de Análisis de Similitud

San Luis Potosí SLP a 05/junio/2024

L.B. María Zita Acosta Nava
Biblioteca de Posgrado FCQ

Asunto: Reporte de porcentaje de similitud de tesis de grado

Por este medio me permito informarle el porcentaje de similitud obtenido mediante Ithenticate para la tesis titulada: Aplicación de tecnologías novedosas y convencionales para la eliminación multicomponente de antibióticos del agua, presentada por el autor Juan Carlos Serna Carrizales. La tesis es requisito para obtener el grado de Doctorado en el Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química. El análisis reveló un porcentaje de similitud de 21% excluyendo referencias y metodología.

Agradezco sinceramente su valioso tiempo y dedicación para llevar a cabo una revisión exhaustiva de la estructura de la tesis. Quedo a su disposición para cualquier consulta o inquietud que pueda surgir en el proceso.

Sin más por el momento, le envío un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E

Dr. Erik César Herrera Hernández
Coordinador Académico del Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Grupo de Investigación en Materiales de Carbono
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada, España

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología
(CONACYT)
CVU No. 895570

Centro de Investigación y Estudio de Posgrado
Facultad de Ingeniería
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Grupo de Investigación de Materiales con Impacto, Mar&mpac
Facultad de Ciencias Básicas
Universidad de Medellín, Colombia

Laboratorio Nacional de Proyección Térmica (CENAPROT)
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN
CINVESTAV Querétaro

Grupo de Investigación en Materiales y Fenómenos de Superficie
Departamento de Biotecnologías y Ambientales
Universidad Autónoma de Guadalajara

AGRADECIMIENTOS POR APOYO TÉCNICO

Al Dr. Raúl Ocampo Pérez, por permitirme trabajar en el Laboratorio de Procesos Avanzados de oxidación para llevar a cabo la parte experimental de este proyecto, así como el uso de equipos de UV-Vis y HPLC.

Al Dr. Nahum Andrés Medellín Castillo, por permitirme el uso del horno de pirolisis y del infrarrojo (FTIR) en el Laboratorio de Ciencias Ambientales.

Al Dr. Juan Muñoz Saldaña y Sebastián Pérez, por la realizaron de los análisis SEM, XPS, DRX, Raman en el Departamento de Biotecnologías y Ambientales.

A la Dra. María Angelica Forgionny y Dra. Elizabeth Florez, por la realización de las simulaciones DFT para la interpretación de los resultados de adsorción.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por ayudarme a terminar este proyecto, gracias por darme el valor y la fuerza para poder hacer este sueño realidad. Por guiar mis pasos y darme la inteligencia para poder culminar esta tesis.

A mis queridos padres por su amor incondicional, sacrificio y constante apoyo que han sido la base sobre la cual he construido este logro académico. Gracias por creer en mí, por alentarme a perseguir mis sueños y por estar a mi lado en cada paso del camino.

Me siento agradecido con mis hermanos Gerardo y Karla, su apoyo inquebrantable y sus palabras de aliento han sido un bálsamo para el alma en los momentos de estrés y agotamiento. Gracias por ser mi familia y mi equipo de apoyo más cercano.

Expreso mi profunda gratitud a mi director de tesis, Dr. Raúl Ocampo por su orientación experta, paciencia, consejos y apoyo constante a lo largo de este proceso.

A mis sinodales por su apoyo y revisión de este trabajo, además de su tiempo, colaboración y consejos.

A Itzel Zarate en el apoyo de la realización de los proyectos de investigación y su apoyo como amiga en diversas situaciones.

A Angélica Forgionny por su amistad y apoyo en la realización de estos trabajos de investigación.

A Angélica Aguilar por su apoyo personal y técnico para la realización de la parte experimental.

Agradezco a mis amigos y compañeros de laboratorio Liz, Michel, Yadira, Karen, Samuel, Elías, Daniela, Leydi.

A Karina, Saúl Maruri, Saúl Osmar y Moisés, su constante apoyo, humor y animo fueron mi ancla durante este desafiante viaje académico. Gracias por estar siempre a mi lado, celebrando los triunfos y brindando consuelo en los momentos difíciles.

RESUMEN

Los compuestos sulfametoxazol (SMX) y metronidazol (MNZ) son contaminantes emergentes comúnmente encontrados en aguas superficiales y residuales, con potencial impacto en la salud pública y el medio ambiente incluso a niveles traza. Una alternativa eficiente para su eliminación es la tecnología de adsorción.

Se evaluaron procesos de adsorción individual y binaria utilizando carbón activado granular (CAG F400) para SMX y MNZ en solución acuosa, empleando un diseño experimental Box-Behnken y análisis de varianza. Se empleó la teoría de densidad funcional (DFT) para caracterizar las interacciones entre los antibióticos y la superficie del CAG F400. Se obtuvieron capacidades de adsorción (q_e) de 1.61 mmol g^{-1} para SMX y 1.10 mmol g^{-1} para MNZ, y se determinó que el modelo de isoterma de Prausnitz-Radke se ajustaba mejor a los datos experimentales. Para la adsorción binaria, se logró una capacidad total de 1.13 mmol g^{-1} evidenciando una adsorción competitiva. Los factores significativos que determinaron la eliminación en solución binaria fueron el pH y la concentración inicial de antibióticos.

Se discutió la aplicación de los procesos avanzados de oxidación (UV/H₂O₂ y ozonación) para la degradación de SMX y MNZ en sistemas únicos y binarios, con altas eficiencias de eliminación y la identificación de subproductos degradados mediante cromatografía líquida de alta resolución acoplado a masas.

Se sintetizó y evaluó carbón activado impregnado con Fe²⁺ y Fe³⁺ elaborado a partir de bagazo de maguey para la eliminación de sulfametazina (SMT), alcanzando eficiencias de eliminación del 61% y 78%, respectivamente, en ciclos de adsorción-degradación acoplados.

Palabras clave: adsorción, degradación, ozonación, fotólisis, proceso Fenton-like

ABSTRACT

The sulfamethoxazole (SMX) and metronidazole (MNZ) compounds are emerging contaminants commonly found in surface and wastewater, with potential impact on public health and the environment even at trace levels. An efficient alternative for their removal is adsorption technology.

Individual and binary adsorption processes were evaluated using granular activated carbon (GAC F400) for SMX and MNZ in aqueous solution, employing a Box-Behnken experimental design and analysis of variance. Density functional theory (DFT) was used to characterize the interactions between the antibiotics and the surface of GAC F400. Adsorption capacities (q_e) of 1.61 mmol g^{-1} for SMX and 1.10 mmol g^{-1} for MNZ were obtained, and it was determined that the Prausnitz-Radke isotherm model best fit the experimental data. For binary adsorption, a total capacity of 1.13 mmol g^{-1} was achieved, demonstrating competitive adsorption. Significant factors determining removal in binary solution were pH and initial antibiotic concentration.

The application of advanced oxidation processes (UV/H₂O₂ and ozonation) for the degradation of SMX and MNZ in single and binary systems was discussed, showing high removal efficiencies and the identification of degraded by-products using high-resolution liquid chromatography coupled to mass spectrometry.

Activated carbon impregnated with Fe²⁺ and Fe³⁺ synthesized and evaluated from agave bagasse for sulfamethazine (SMT) removal, achieving removal efficiencies of 61% and 78%, respectively, in coupled adsorption-degradation cycles.

Keywords: adsorption, degradation, ozonation, photolysis, Fenton-like processes.

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUCCIÓN | 24 |
| 2. ANTECEDENTES | 26 |
| 3. OBJETIVO GENERAL | 36 |
| 4. HIPÓTESIS | 36 |
| 5. JUSTIFICACIÓN | 36 |
| CAPÍTULO 1: OPTIMIZACIÓN DE ADSORCIÓN BINARIA DE METRONIDAZOL Y SULFAMETOXAZOL EN SOLUCIÓN ACUOSA SOPORTADA CON CÁLCULOS DFT | |
| | 38 |
| 1.1. INTRODUCCIÓN | 38 |
| 1.1. MATERIALES Y MÉTODOS | 41 |
| 1.1.1. Adsorbatos | 41 |
| 1.1.2. Adsorbente | 43 |
| 1.1.3. Determinación de la concentración de sulfonamidas y nitroimidazoles | 44 |
| 1.1.4. Obtención de los datos de equilibrio de adsorción individual y multicomponente. | 45 |
| 1.1.5. Caracterización de la interacción antibiótico-superficie | 47 |
| 1.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 48 |
| 1.2.1. Equilibrio de adsorción individual y multicomponente | 48 |
| 1.2.1.1. Equilibrio de adsorción individual | 48 |
| 1.2.1.2. Equilibrio de adsorción binaria | 52 |
| 1.2.2. Caracterización de la interacción antibiótico-superficie | 60 |
| 1.3. CONCLUSIONES | 64 |
| CAPÍTULO 2: APLICACIÓN DE LA INTELIGENCIA ARTIFICIAL A LA OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA PARA LA MEJORA | |

| | |
|--|------------|
| DE LA CALIDAD DE AGUAS CONTAMINADAS CON COMPUESTOS FARMACÉUTICOS..... | 64 |
| 2.1. INTRODUCCIÓN..... | 64 |
| 2.2. MATERIALES Y MÉTODOS..... | 67 |
| 2.2.1. Antibióticos..... | 67 |
| 2.2.2. Determinación de la concentración y mineralización de sulfonamidas y nitroimidazoles..... | 70 |
| 2.2.3. Obtención de datos experimentales sobre la degradación de MNZ y SMX..... | 71 |
| 2.2.3.1. Sistema UV y UV/H₂O₂..... | 71 |
| 2.2.3.2. Sistema de ozonación..... | 72 |
| 2.2.4. Determinación de datos experimentales sobre la degradación binaria de SMX/MNZ mediante el sistema UV/H₂O₂..... | 73 |
| 2.2.5. Determinación de datos experimentales para la degradación binaria de SMX/MNZ por ozonación..... | 74 |
| 2.2.6. Estudio de los ensayos de degradación mediante redes neuronales artificiales (RNA)..... | 80 |
| 2.2.7. Identificación de subproductos de degradación por UV, UV/H₂O₂ y ozonación..... | 82 |
| 2.3. DISCUSIÓN Y RESULTADOS..... | 82 |
| 2.3.1. Degradación de sulfonamidas y nitroimidazoles mediante procesos avanzados de oxidación..... | 82 |
| 2.3.2. Degradación con el sistema UV/H₂O₂..... | 85 |
| 2.3.3. Ozonación (O₃)..... | 91 |
| 2.3.4. Comparación de las eficiencias de degradación en el presente estudio y en la bibliografía..... | 98 |
| 2.3.5. Aplicación de redes neuronales artificiales en sistemas de degradación..... | 102 |
| 2.3.6. Comparación de los modelos RNA y RSM..... | 103 |

| | |
|--|-----|
| 2.3.7. Posibles subproductos de degradación de SMX y MNZ..... | 104 |
| 2.4. CONCLUSIONES | 108 |
| CAPÍTULO 3: PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE RESIDUOS DE AGAVE Y SU APLICACIÓN SINÉRGICA EN UN SISTEMA HÍBRIDO DE ADSORCIÓN-PAOS PARA LA ELIMINACIÓN EFICAZ DE SULFAMETAZINA DE SOLUCIONES ACUOSAS | |
| | 110 |
| 3.1. INTRODUCCIÓN..... | 110 |
| 3.2. MATERIALES Y MÉTODOS..... | 113 |
| 3.2.1. Contaminante modelo | 113 |
| 3.2.2. Preparación de materiales de carbón activado dopados con hierro. | 115 |
| 3.2.3. Caracterización de los materiales de carbón activado con hierro | 116 |
| 3.2.4. Proceso de adsorción – Fenton-like de sulfametazina utilizando persulfato como agente oxidante y AG-Fe-II y AG-Fe-III como agentes activadores | 117 |
| 3.2.5. Determinación de la concentración de SMT en solución | 118 |
| 3.2.6. Lavado y recuperación de catalizadores para ciclos de reutilización | 118 |
| 3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 119 |
| 3.3.1. Análisis fisicoquímico, textural y morfológico de materiales | 119 |
| 3.3.2. Pruebas de estabilidad de AG-Fe-II y AG-Fe-III | 128 |
| 3.3.3. Cinéticas de adsorción-Fenton-like..... | 130 |
| 3.3.3.1. Efecto de pH..... | 130 |
| 3.3.3.2. Efecto de la concentración de persulfato..... | 133 |
| 3.3.3.3. Efecto de la cantidad de masa de AG-Fe-II y Ag-Fe-III presente en el sistema..... | 135 |
| 3.3.3.4. Efecto de la concentración inicial de SMT | 137 |
| 3.3.4. Caracterización después del proceso de remoción | 138 |

| | |
|---|------------|
| 3.3.5. Reúso de AG-Fe-II y AG-Fe-III para el proceso adsorción-Fenton-like | 142 |
| 3.4. CONCLUSIONES | 144 |
| 6. CONCLUSIONES GENERALES | 146 |
| 7. REFERENCIAS | 148 |

| Índice de tablas | Pág. |
|---|-------------|
| Tabla 1.1 Propiedades fisicoquímicas de MNZ y SMX. | 41 |
| Tabla 1.2 Propiedades texturales de CAG. | 42 |
| Tabla 1.3 Diseño experimental del proceso de adsorción binario. | 46 |
| Tabla 1.4 Valores de los parámetros de los modelos de isoterma de adsorción de Langmuir, Freundlich y Prausnitz-Radke en el proceso de adsorción individual de MNX y SMX sobre CAG F400 a 25 °C y pH 7. | 50 |
| Tabla 1.5 Anova para el modelo de superficie cuadrático de q_{SMX} . | 52 |
| Tabla 1.6 Anova para el modelo de superficie cuadrático de q_{MNZ} . | 53 |
| Tabla 1.7 Anova para el modelo de superficie cuadrático de q_{TOTAL} . | 54 |
| Tabla 1.8 Energías de adsorción (E_{ads}) de SMX y MNZ en la superficie oxigenada carbonácea. | 61 |
| Tabla 2.1 Propiedades fisicoquímicas de los fármacos. | 69 |
| Tabla 2.2 Diseño experimental para la degradación binaria de MNZ y SMX mediante el proceso UV/H ₂ O ₂ . | 75 |
| Tabla 2.3 Diseño experimental de las pruebas de degradación por ozono. | 77 |
| Tabla 2.4 Anova para el modelo de superficie cuadrático de k_{MNZ} por proceso UV/H ₂ O ₂ . | 86 |
| Tabla 2.5 Anova para el modelo de superficie cuadrático de k_{SMX} por proceso UV/H ₂ O ₂ . | 86 |
| Tabla 2.6 Anova para el modelo de superficie cuadrático de porcentaje de degradación de MNZ por proceso UV/H ₂ O ₂ . | 87 |

| | | |
|------------|--|-----|
| Tabla 2.7 | Anova para el modelo de superficie cuadrático de porcentaje de degradación de SMX por proceso UV/H ₂ O ₂ . | 87 |
| Tabla 2.8 | Anova para el modelo de superficie cuadrático de k _{MNZ} por proceso de ozono. | 94 |
| Tabla 2.9 | Anova para el modelo de superficie cuadrático de k _{SMX} por proceso de ozono. | 94 |
| Tabla 2.10 | Anova para el modelo de superficie cuadrático de porcentaje de degradación de MNZ por proceso ozono. | 95 |
| Tabla 2.11 | Anova para el modelo de superficie cuadrático de porcentaje de degradación de SMX por proceso ozono. | 95 |
| Tabla 2.12 | Tabla comparativa de procesos de remoción de MNZ y SMX. | 98 |
| Tabla 2.13 | Subproductos encontrados en el proceso UV/H ₂ O ₂ y ozono. | 106 |
| Tabla 3.1 | Propiedades fisicoquímicas de SMT. | 112 |
| Tabla 3.2 | Cuantificación de la superficie según los espectros XPS. | 123 |
| Tabla 3.3 | Asignaciones de las principales bandas espectrales basadas en sus energías de enlace (BE) y porcentaje atómico (at%) para muestras antes de la reacción. | 124 |
| Tabla 3.4 | Resultados de cuantificación de acuerdo con el método de Rietveld. | 140 |
| Tabla 3.5 | Asignaciones de las principales bandas espectrales basadas en sus energías de enlace (BE) y porcentaje atómico (at%) para muestras después de la reacción. | 140 |

| Índice de Figuras | Pág. |
|---|-------------|
| Figura 1.1 Diagramas de especiación de a) MNZ y b) SMX. | 41 |
| Figura 1.2 Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K para CAG F400 | 43 |
| Figura 1.3 Isoterma de adsorción individual de MNZ y SMX sobre CAG F400 a 25 °C y pH 7. | 51 |
| Figura 1.4 Correlación en los valores experimentales y valores predichos en el proceso de adsorción a) SMX, b) MNZ. | 54 |
| Figura 1.5 Curva de superficie de respuesta para a) q_{MNZ} , b) q_{SMX} , c) q_{TOTAL} en función de [SMX] y pH, d) q_{TOTAL} en función de [MNZ] y pH. | 58 |
| Figura 1.6 Energías de adsorción (E_{ads}) para ambos antibióticos en grupos funcionales de los modelos para el material carbonáceo en sistemas mono y multicomponente. | 62 |
| Figura 1.7 Modos de adsorción más estables de moléculas antibióticas en modelos carbonosos. | 63 |
| Figura 2.1 Diagrama de especiación de a) MNZ y b) SMX. | 68 |
| Figura 2.2 Fotorreactor para el sistema de degradación UV y UV/H ₂ O ₂ . | 71 |
| Figura 2.3 Sistema experimental para la degradación por ozono. | 72 |
| Figura 2.4 Arquitectura de la RNA (entrada, capa oculta y salida) para ambos sistemas de degradación: a) UV/H ₂ O ₂ y b) ozono. | 79 |
| Figura 2.5 Entrenamiento, validación y prueba de la RNA para los resultados: a) UV/H ₂ O ₂ y b) ozono. | 80 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figura 2.6 | Cinética de degradación de SMX y MNZ: a) UV y UV/H ₂ O ₂ , b) ozono, c) cinética de mineralización en términos de concentración de TOC para el sistema UV/H ₂ O ₂ , d) cinética de mineralización en términos de concentración de TOC para el sistema ozono. | 83 |
| Figura 2.7 | Curvas de superficie de respuesta para constantes cinéticas de degradación y porcentaje de degradación por el proceso UV/H ₂ O ₂ : a) y c) MNZ, b) y d) SMX. | 88 |
| Figura 2.8 | Curvas de superficie de respuesta para constantes cinéticas de degradación y porcentaje de degradación por el proceso ozono: a) y c) MNZ, b) y d) SMX. | 96 |
| Figura 2.9 | Entrenamiento, validación y prueba de la RNA para los resultados: a) UV/H ₂ O ₂ y b) ozono. | 101 |
| Figura 2.10 | Experimental vs predicho en ensayos de degradación a) UV/H ₂ O ₂ y b) ozono. | 101 |
| Figura 2.11 | Mecanismo de degradación de SMX propuesto. | 104 |
| Figura 2.12 | Mecanismo de degradación de MNZ propuesto. | 105 |
| Figura 3.1 | Diagrama de especiación de sulfametazina. | 113 |
| Figura 3.2 | a) Patrones de difracción para biomasa de agave carbonizada (AG) y carbonizada impregnada con Fe ²⁺ (AG-Fe-II) y Fe ³⁺ (AG-Fe-III), b) Espectros raman para AG, AG-Fe-II y AG-Fe-III. | 120 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figura 3.3 | Micrografías SEM a diferentes aumentos y mapeos SEM-EDX para AG, AG-Fe-II y AG-Fe-III. | 122 |
| Figura 3.4 | Espectros XPS para AG, AG-Fe-II y AG-Fe-III. | 125 |
| Figura 3.5 | Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K para a)AG, b)AG-Fe-II y c)AG-Fe-III. | 127 |
| Figura 3.6 | Lixiviación de Fe para a) AG-Fe-II y b) AG-Fe-III. | 128 |
| Figura 3.7 | Efecto de pH para la adsorción-fenton like. | 131 |
| Figura 3.8 | Determinación del punto de carga cero para a) AG-Fe-II y b) AG-Fe-III. | 132 |
| Figura 3.9 | Efecto de concentración de persulfato de potasio. | 133 |
| Figura 3.10 | Degradación de SMT usando K ₂ S ₂ O ₈ sin catalizador. | 134 |
| Figura 3.11 | Efecto de masa de catalizador. | 135 |
| Figura 3.12 | Efecto de concentración inicial de SMT. | 136 |
| Figura 3.13 | Caracterización morfológica de los materiales después de la reacción: a) AG-Fe-II y b) AG-Fe-III. | 137 |
| Figura 3.14 | Caracterización estructural de los materiales después de la reacción. a) patrones de DRX y b) cambios en la composición después de la reacción a diferente pH. | 138 |
| Figura 3.15 | Patrones de DRX tras la reacción para AG-Fe-II (pH 3 y 9). | 139 |
| Figura 3.16 | Caracterización superficial de los catalizadores después de la reacción. | 141 |
| Figura 3.17 | Ciclos de reúso de los materiales a) AG-Fe-II y b) AG-Fe-III. | 143 |

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, miles de productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCP) son fabricados en el mundo (Kumar, M. et al., 2023). El crecimiento demográfico y el decaimiento en la calidad de vida de las personas ha causado un incremento excesivo en el uso de antibióticos para el tratamiento de bacterias, los cuales después de ser tomados, no son consumidos por completo en el organismo, causando que su eliminación posterior llegue al medio ambiente (Jiang et al., 2023). Por otro lado, las industrias también desechan una gran cantidad de residuos orgánicos a las aguas, como son, los colorantes provenientes de las industrias textiles, insecticidas y pesticidas por parte de la industria agropecuaria, así como desechos de medicamentos proveniente de hospitales (Du, R. et al., 2023). Ocasionando que la contaminación por medicamentos se ha convertido en un problema global, principalmente porque la mayoría de los compuestos son químicamente polares, por lo cual no son absorbidos por el subsuelo y pueden llegar hasta aguas subterráneas, llegando hasta los suministros de agua potable (Hu, Y. et al., 2023). Debido a su complejidad para ser tratados en condiciones naturales, suelen ser removidos por diferentes técnicas, sin embargo, en algunas los resultados fueron insatisfactorios, especialmente respecto a la eficiencia que presenta cada uno, o en el uso de químicos o de materiales que ocasiona la aparición de nuevos compuestos que pueden llegar a ser más tóxicos que el contaminante de origen (Liu et al., 2023).

Los procesos más usados para tratar a los contaminantes emergentes se dividen en convencionales que engloba los procesos de adsorción, precipitación, biológicos, intercambio iónico y ultrafiltración (Dong, M. et al., 2023; Lun et al., 2022), y emergentes que engloba principalmente los procesos avanzados de oxidación como los procesos fenton, fotofenton,

fotólisis, ozonación, por mencionar algunos (Wang, Z. et al., 2023; Xue et al., 2023). Los procesos avanzados de oxidación han dado resultados satisfactorios en la remoción de estos contaminantes orgánicos, estos proceso suelen ir acompañados de materiales que ayudan a soportar los procesos y a mejorarlos respectos a los procesos comunes (Chen, L. et al., 2023).

De acuerdo con la información anterior, el objetivo de este trabajo es la aplicación de las diferentes tecnologías convencionales y emergentes post tratamiento para la remoción de diferentes compuestos farmacéuticos, como acetaminofen, sulfametoxazol, sulfametazina, metronidazol, ivermectina, entre otros contaminantes emergentes.

2. ANTECEDENTES

Recientemente el problema con los contaminantes emergentes en la vida acuática y humana va en aumento, afectando de diferentes formas, como puede ser: con problemas mortales, errores en la muda, deformidades anatómicas, además de afectan en el crecimiento de la flora acuática.

En la actualidad, varios investigadores han demostrado que existen diferentes tecnologías para eliminar o disminuir la concentración de los contaminantes emergentes, tecnologías convencionales como la adsorción, así como novedosas como los proceso avanzados de oxidación, han sido puestas a prueba para tratar este tipo de contaminante.

Las tecnologías convencionales son conocidas también como tratamientos físicos en donde se utilizan métodos de separación que no contienen modificaciones en su estructura para aumentar su eficacia (Daud et al., 2022). Entre las tecnologías físicas más comunes se encuentran la adsorción, filtración, separación por membranas.

La adsorción es una técnica que se define como la acumulación de una sustancia sobre la superficie de un material normalmente poroso. Entre los factores que afectan al proceso de adsorción se encuentran: el área específica y estructura de poro, la disponibilidad de los sitios activos, la naturaleza del adsorbente, la solubilidad del adsorbato, temperatura, pH, el tipo y concentración de compuesto a eliminar y la presencia de otros compuestos (Shukre et al., 2022). Además, existen diferentes tipos de adsorbentes como la alúmina activada, sílice poroso, arcillas, zeolitas y el carbón activado, este último el más utilizado por su alta eficiencia de adsorción (Wu et al., 2021). Los materiales de carbono se sintetizan a partir de una biomasa alta en contenido de carbono, llevándose a una carbonización para posteriormente activarlo ya se

física (CO_2 , N_2) o químicamente (KOH) ambas a aproximadamente $800\text{ }^\circ\text{C}$ (He et al., 2021). De esta forma se obtiene un material anfótero, el cual se puede mover en todo el rango de pH y presenta grupos funcionales tanto ácidos (hidroxilo, lactona, carboxílico) como básicos (carbonilo quinona y éter) (Sarker, P. et al., 2023; Serna-Carrizales et al., 2021a).

La adsorción es de las tecnologías más usadas debido a que es de bajo costo y fácil operación, además, actualmente existen diversos materiales adsorbentes a partir de residuos agroindustriales (hidrochar y biochar) los cuales llevan diferentes rutas de síntesis. Uçar et al., (2009) sintetizaron biocarbón activado a partir de semilla de granada activado con cloruro de zinc (ZnCl_2), usando dos temperatura de síntesis (600 y $800\text{ }^\circ\text{C}$), los mejores resultados fueron a $600\text{ }^\circ\text{C}$ en donde se tiene mejor estabilidad del material, además de una buena distribución de poros y área superficial alta. Por otro lado, Gomez-Delgado et al., (2022) desarrollaron materiales carbonosos a partir de ramitas de yerba mate (hierba que se da en Argentina), carbonizados a 773 K , para posteriormente realizar una activación con KOH a 353 K . Su aplicación posterior se basó en la adsorción gaseosa de dióxido de carbono y metano, obteniendo capacidades de adsorción de 5.4 mmol g^{-1} para CO_2 .

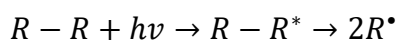
Para poder profundizar mejor los estudios de adsorción, se suelen realizar simulaciones de la forma en que interaccionan las moléculas sobre el material adsorbente a nivel molecular, aplicando la teoría funcional de la densidad (DFT), esto nos permite evaluar como interacción los diferentes grupos funcionales que contienen los materiales carbonosos en el proceso de adsorción, considerando efectos como el efecto de solvatación implícito y explícito, la influencia de la carga superficial y el efecto de la temperatura (Zhao et al., 2023). Para simular la estructura carbonosa se usan cinco anillos de benceno fusionados con bordes superiores

insaturados y saturados a un tamaño ya establecido, esto representa una sección de la capa de grafeno, en donde, el tamaño molecular de este grupo no influye en su reactividad. La reactividad depende de la forma y ubicación de un sitio activo, presentando mayor reactividad los sitios centrales. En este sentido, Attarki et al., (2023) utilizaron simulaciones de dinámica Monte Carlo (MD) y DFT para estudiar la adsorción de azul de metileno, mediante el software Gaussian09 se calcularon los descriptores de reactividad, mediante la energía MO desocupada más baja y más alta se obtuvieron las propiedades electrónicas de la estructura de la molécula, además, mediante las funciones de Fukui se predijeron los centros de adsorción del colorante. Como resultados más sobresalientes se encontró que los orbitales HOMO (energía orbital molecular ocupada más alta) se distribuyeron en los grupos amino N(38) y los carbonos C(3), C(2) y C(4) de la moléculas de azul de metileno, mientras que los orbitales LUMO (energía orbital molecular ocupada más baja) fueron localizados en los grupos amino N(19) y los carbonos C(11), C(12) y C(13), lo que indica que en estos átomos se encuentran los sitios activos donde se adsorbió el azul de metileno.

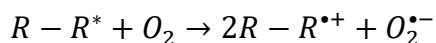
Por otro lado, los procesos avanzados de oxidación son procesos fisicoquímicos que producen cambios en la estructura química de los contaminantes, mediante la generación de especies reactivas de poder oxidativo alto entre las que destacan los radicales hidroxilo y persulfato. El radical hidroxilo puede generarse por varios medios, desde procesos fotoquímicos como la luz solar, hasta procesos electroquímicos (Kumari & Kumar, 2023). Estos procesos tienen como objetivo: obtener una mineralización completa de los contaminantes, en especial de los compuestos orgánicos recalcitrantes, para poder transformarlos por completo en dióxido de

carbono y agua, además, poder degradar los compuestos orgánicos más biodegradables y menos tóxicos, eliminar color y olor, así como, desinfectar el agua tratada (Saravanan et al., 2022).

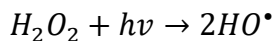
Los procesos más utilizados se encuentran la fotólisis directa e indirecta, fotocatalisis, ozonación, ozonación catalítica, así como los procesos fenton. La fotólisis directa es aquella en donde se aplica un haz de luz para realizar ruptura en las moléculas, esto se lleva a cabo iniciando con una molécula en estado fundamental, la cual se lleva a un estado de excitación singlete, para posteriormente pasar a estados tripletes (Chen, C. et al., 2023). En la mayoría de los casos, la ruptura llega a producir radicales:



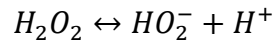
Los radicales formados inician reacciones en cadena, obteniendo productos de menor peso molecular, cuando se tiene presencia de oxígeno en el sistema, es probable que se forma un radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), su poder oxidativo no es tan alto como el del hidroxilo, sin embargo, logra degradar compuestos aromáticos sustituidos (Chen, C. et al., 2023):



La fotólisis indirecta usando peróxido de hidrogeno como oxidante (UV/H₂O₂), se lleva a cabo mediante el rompimiento de la molécula de H₂O₂ por medio de fotones, rompiendo la unión de los enlaces O-O, produciendo los radicales hidroxilo HO[•].



La velocidad en la que se lleva a cabo la degradación por fotólisis indirecta depende del pH, ya que aumenta en condiciones alcalinas, debido a la base conjugada del peróxido de hidrogeno (Dong, S. et al., 2022), formándose:



Llevándose a cabo principalmente el siguiente mecanismo:

- $H_2O_2 + hv \rightarrow 2HO^\bullet$
- $H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$
- $2HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$
- $H_2O_2 + HO_2^\bullet \rightarrow HO^\bullet + O_2 + H_2O$
- $H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow O_2^{\bullet-} + H^+ + H_2O$
- $RH + HO^\bullet \rightarrow \text{Productos de oxidación}$

Este proceso tiene la ventaja de no crear lodos activados al término del tratamiento, su efectividad es muy alta debido a la producción de radicales que tienen un poder degradativo alto, al reaccionar con la molécula contaminantes y llegar hasta la mineralización en donde solo se tenga CO₂ y agua como productos (Hong et al., 2022).

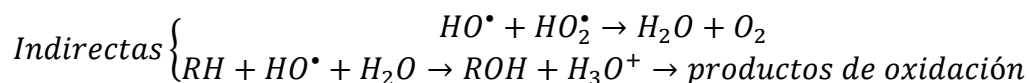
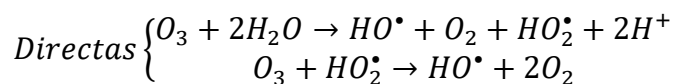
Gan et al., (2023) estudiaron la degradación de lixiviados de sólidos residuales municipales usando la técnica de fotólisis directa por UV, además de realizar una comparación con la indirecta, en donde involucraron dos tipos de oxidante (H₂O₂ y persulfato). Durante el desarrollo encontraron que en los tres casos la degradación se divide en dos etapas: una oxidación parcial

y posteriormente la mineralización completa, se demostró que los radicales sulfato $\bullet\text{SO}_4^-$ se mineralizan en su mayoría con átomos de carbono de mayor estado de oxidación, sin embargo, el pH afecta a los radicales $\bullet\text{SO}_4^-$ debido a que se pueden convertir en radicales $\text{HO}\bullet$ y los radicales $\bullet\text{SO}_4^-$ pueden reaccionar con aniones que estén en el sistema, produciendo una disminución en su poder degradativo, obteniendo porcentajes de degradación del 80%. Huang et al., (2023) sintetizaron in situ geopolímeros de biocarbón dopados con N para la degradación catalítica de tetraciclina, obtuvieron materiales macroporosos con huecos entre los poros y un desorden en la estructura por los geopolímeros amorfos, sin embargo, presenta una estructura grafitica con hibridación en sp^2 , dentro de la catálisis encontraron que el material proporciona sitios catalíticamente activos que ayudaron a la producción de más radicales $\text{HO}\bullet$ y aumentando su poder degradativo, reportando porcentajes de degradación de 72% para 150 min de degradación.

El proceso de ozonación consiste en la adición de ozono molecular para que actúe sobre los sitios nucleofílicos y enlaces insaturados de los compuestos orgánicos. El ozono es una de las moléculas oxidantes más fuertes ($E^0=2.08\text{ V}$), solo por debajo del radical $\text{HO}\bullet$ ($E^0=2.80\text{ V}$), sin embargo, tiene una desventaja al no producirse in situ el ozono en el sistema, la producción de ozono se realiza mediante el ingreso de aire seco u oxígeno a un campo eléctrico fuerte, formando teóricamente 1058 g de ozono mediante 1 kWh de energía eléctrica (van Gijn et al., 2023).

Las reacciones del ozono en el agua se pueden clasificar en directas e indirectas, las reacciones directas se llevan a pH ácido y son donde la molécula de ozono está estable y es la que reacciona con las especies químicas que están en solución, por otro lado, las reacciones indirectas normalmente se llevan a cabo a pH básico, a este pH se logra descomponer el ozono con la

formación de radicales HO^\bullet , dando paso a la descomposición de los compuestos orgánicos presentes, en general, de las reacciones directa se pasa a la reacciones indirectas (Sales-Alba et al., 2023).



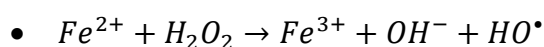
Obteniendo el siguiente mecanismo general:

- $O_3 + HO^\bullet \rightarrow O_2^{\bullet-} + HO_2^\bullet$
- $O_3 + H_2O \rightarrow 2HO_2^\bullet$
- $HO_2^\bullet \rightarrow H^+ + O_2^{\bullet-}$
- $O_2^{\bullet-} + O_3 \rightarrow O_2 + O_3^{\bullet-}$
- $O_3^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO^\bullet + O_2$
- $O_3^{\bullet-} \rightarrow O^{\bullet-} + O_2$
- $HO^\bullet \rightarrow O^{\bullet-} + H^+$
- $HO^\bullet + O_3 \rightarrow HO_2^\bullet + O_2$
- $HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$
- $HO_2^\bullet + O_2^{\bullet-} \rightarrow HO_2^- + O_2$
- $O_3^{\bullet-} + O_2^{\bullet-} + H_2O \rightarrow 2HO^- + 2O_2$

Askarniya et al., (2023) investigaron la degradación de bisfenol S por medio del proceso de ozonación, en primera instancia se encontró que los radicales hidroxilo (HO^\bullet), los radicales superóxido y el oxígeno contribuyeron a la degradación del compuesto, llegando al 81% de

degradación, el estudio de la velocidad de O_3 en el sistema a 0.009, 0.015 y 0.019 mol h^{-1} dando como resultado porcentajes de degradación de 16, 63 y 99%, esto es evidente debido a que al aumentar el flujo se producen mayores radicales en el sistema que ayuda a aumentar la degradación. El pH es otro factor que influye en el proceso de ozonación, como a pH ácidos el ozono es estable descartaron este pH, encontrando que a medida que se aumenta el pH se aumenta la degradación del contaminante, debido que el ozono se descompone a pH básico y se obtiene una mayor cantidad de radicales, pasando del 50% a pH 5 al 99% a pH de 11. Zhang, D. et al., (2023) sintetizaron materiales compuestos de óxido de cerio dopados con partículas de hierro para ser usados como catalizadores para remover amoxicilina mediante ozonación catalítica, encontrando que la actividad catalítica depende de la relación entre el cerio y el hierro que tenga el material. Realizaron estudios de adsorción y de degradación, obteniendo que la adsorción solo con el óxido de cerio logro el 31% de remoción, sin embargo, al aumentar la relación de Ce/Fe fue disminuyendo debido a que la adsorción se favorece en la presencia de óxidos hidratados, los cuales, disminuyen al momento que aumenta la presencia de cerio y hierro en el material. Por otro lado, la ozonación solo con el óxido de cerio fue baja (15% de degradación), sin embargo, al aumentar la relación Ce/Fe se incrementa la degradación hasta un 55% al tener una relación de Ce/Fe = 0.3.

La reacción Fenton se lleva a cabo por medio de una reacción entre peróxidos y iones de hierro para formar especies activas del oxígeno, que ayudan a degradar tanto especies orgánicas como inorgánicas. Este proceso se realiza normalmente a pH ácidos (pH de 3) y se sigue normalmente el siguiente mecanismo de reacción:



- $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+$
- $HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$
- $HO^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$
- $Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$
- $Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$
- $HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2$

Durante el proceso Fenton se puede observar que el hierro mantiene un ciclo pasando su estado de oxidación entre II y III. El radical hidroxilo es el encargado de degradar los compuestos orgánicos y se produce en la primer reacción del sistema, además, de formar una cantidad de Fe^{3+} , la desventaja de este sistema es que se forman lodos a pH básico debido a que el hierro puede precipitar como oxihidróxidos férricos (Singa et al., 2023). Para poder evitar este problema se pueden formular nuevos materiales que sirvan como soporte para las partículas de hierro, para que aún en pH arriba de 3 se logren porcentajes de degradación altos, y se evite la formación de los lodos, usando el material para evitar que el hierro pueda lixiviar en el sistema (Qi et al., 2023).

Wang et al., (2023) realizaron la degradación de fosfato tributilo por medio de un proceso fenton, elucidando las condiciones óptimas para llevar a cabo la degradación (95 °C, pH 2), en donde añadieron peróxido de hidrógeno a un flujo de 0.5 mL/10 min, además, de una adición extra de sal de hierro, esto debido a que se crea una reacción de interfase y la cantidad de radicales no alcanza a reaccionar lo suficiente con el fosfato por lo que el porcentaje de degradación es bajo, por lo tanto, la temperatura se elevó a 95 °C para acelerar la descomposición del peróxido que se va agregando. Cardona et al., (2023) sintetizaron una arcilla pilariada y una montmorilonita

para usarlos como soportes de partículas de hierro para favorecer el proceso fenton en la remoción de triclosán y bisfenol A, en primer instancia la carga de hierro que se soportó en los materiales fue del 20%, obteniendo porcentajes de degradación del 100% para el triclosán en un tiempo de 240 min, mientras que para el bisfenol fue del 80% en un tiempo de 120 min, esto se debe a que la presencia de Fe^{3+} en el material mejora el rendimiento, introduciendo vacantes de oxígeno por parte del hierro, formando grupos hidroxilo en la superficie del material.

3. OBJETIVO GENERAL

Realizar un análisis comparativo de las tecnologías convencionales y novedosas para el tratamiento de aguas, principalmente en la remoción de contaminantes emergentes. Identificando los factores que más tienen desventaja en cada tecnología de los casos de estudio (Fenton, Adsorción, ozonación, fotólisis directa e indirecta).

4. HIPÓTESIS

La implementación de sistemas de tratamiento avanzado, como la combinación de procesos de oxidación avanzada (como ozonación, fotocatalisis, Fenton o peroxidación) con técnicas de adsorción, resultará en una eficiente eliminación de contaminantes emergentes presentes en aguas residuales, ofreciendo una solución sostenible y efectiva para la mejora de calidad del agua y la protección del medio ambiente.

5. JUSTIFICACIÓN

El uso de procesos de oxidación avanzada (POA) y convencionales en el tratamiento de aguas tiene varias ventajas importantes. Los procesos de oxidación avanzada son altamente eficaces en la eliminación de contaminantes emergentes, como productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, pesticidas y compuestos orgánicos persistentes, que son difíciles de eliminar con métodos convencionales de tratamiento de aguas. Los POA generan especies químicas altamente reactivas, como los radicales hidroxilo, que tienen una fuerte capacidad oxidante y pueden degradar una amplia gama de compuestos orgánicos recalcitrantes presentes en las aguas residuales. Pueden adaptarse para tratar diferentes tipos de contaminantes en diferentes condiciones de agua, lo que los hace altamente versátiles. Además, pueden complementar y

mejorar la eficiencia de los procesos convencionales de tratamiento de aguas, como la filtración, sedimentación y desinfección. A menudo, los POA pueden reducir la formación de subproductos tóxicos en comparación con los métodos convencionales de tratamiento, lo que contribuye a la protección de la salud humana y del medio ambiente.

En muchos casos, los métodos convencionales de tratamiento no pueden cumplir con los estándares de calidad de agua más estrictos. En este sentido, la combinación de procesos de oxidación avanzada y convencionales en el tratamiento de aguas ofrece una estrategia integral y eficaz para mejorar la calidad del agua, proteger la salud pública y preservar el medio ambiente.

CAPÍTULO 1: OPTIMIZACIÓN DE ADSORCIÓN BINARIA DE METRONIDAZOL Y SULFAMETOXAZOL EN SOLUCIÓN ACUOSA SOPORTADA CON CÁLCULOS DFT

1.1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos farmacéuticos incluyen una variedad de compuestos orgánicos, considerados contaminantes emergentes (PE), que representan un riesgo potencial para la salud humana y el medio ambiente (Gondi et al., 2022). Entre los fármacos más comunes se encuentran los antibióticos, que suponen una gran preocupación medio ambiental porque la mayoría de ellos tienen una baja biodegradabilidad en condiciones aeróbicas (Moral-Rodríguez et al., 2016). Los antibióticos se utilizan en humanos y animales, pero los organismos no pueden absorberlos completamente y se liberan al medio ambiente en forma activa (Li et al., 2022). Entonces, los antibióticos pueden crear un efecto adverso en la fauna acuática como la bioacumulación, y por consiguiente, entrar en la cadena alimentaria y luego entrar en el cuerpo humano de nuevo (Li et al., 2022). Así, la ingestión de residuos de antibióticos puede alterar el microbioma humano y favorecer la aparición y selección de resistencias en las bacterias que residen en el organismo (Ben et al., 2019). Actualmente, una de las principales preocupaciones sobre la presencia de antibióticos es que las plantas de tratamiento de aguas residuales tienen bajas eficiencias de eliminación de estos compuestos, lo que facilita su acumulación en las masas de agua superficiales y subterráneas (Bilal et al., 2022; Blair et al., 2013; White et al., 2006).

Esta situación aumenta la posibilidad de crear una presión de selección sobre el microbioma ambiental, que puede conducir a la generación de reservorios de resistencia a antibióticos en el medio ambiente (Ben et al., 2019). En este sentido, para evitar la presencia de estos compuestos

en el medio ambiente, es necesario el diseño de sistemas de tratamiento eficientes para la eliminación del fármaco desde la fuente (industrias manufactureras e instalaciones hospitalarias) (Arzate et al., 2019; Ghahari et al., 2021). Las sulfonamidas y los nitroimidazoles pertenecen al grupo de fármacos con mayor interés, ya que se encuentran entre los antibióticos más utilizados para el tratamiento de infecciones bacterianas en humanos y animales (Carvalho & Santos, 2016; Sarker et al., 2019). Los nitroimidazoles se caracterizan por su alta solubilidad en agua y baja biodegradabilidad, lo que conduce a su acumulación y persistencia en los ecosistemas (Moral-Rodríguez et al., 2016). Mientras que las sulfonamidas son menos solubles en agua y muy resistentes a la degradación (Guo et al., 2020; Moral-Rodríguez et al., 2016).

Estudios recientes se han centrado en la eliminación de estos compuestos mediante diversas tecnologías como la adsorción, la separación por membranas, los procesos biológicos, la oxidación electroquímica y los procesos de oxidación avanzada (UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂, O₃) (Manjunath et al., 2020; Phoon et al., 2020; Prasannamedha & Kumar, 2020). El proceso de adsorción es considerado como una tecnología convencional, ha sido ampliamente estudiado para la eliminación de compuestos farmacéuticos debido a su fácil aplicación, bajo costo, alta eficiencia, aplicación a gran escala, y sobre todo, no implica la generación de subproductos o intermedios tóxicos (Kumar, A. et al., 2018; Prasannamedha & Kumar, 2020; Senthamarai et al., 2012). Esta tecnología se ha aplicado con éxito a la eliminación de 30 compuestos antibióticos diferentes (Li et al., 2022). Se han utilizado varios adsorbentes para la adsorción de sulfametoxazol (SMX) y metronidazol (MNZ), como arcillas, marcos metal-orgánicos y materiales de carbón activado (CA). Este último es el más útil debido a su excelente estabilidad fisicoquímica y alta superficie específica (500-2000 m² g⁻¹) (Ahmed et al., 2021; Ariyanto et

al., 2019). En este sentido, Ariyanto et al., (2019) estudiaron el efecto de la estructura de los poros y la oxidación de la superficie de un carbón nanoporoso en el rendimiento de adsorción de MNZ, encontrando que el material de carbón oxidado favorecía la adsorción de MNZ. En el caso de SMX, Li et al., (2022) han evaluado la adsorción de SMX sobre CA, encontrando una capacidad máxima de adsorción de 26.77 mg g⁻¹. Por otro lado, en nuestro grupo de investigación, se ha llevado a cabo la adsorción simple de MNZ y SMX sobre CA, encontrando que el proceso de adsorción está dominado por interacciones dispersivas π - π (Carrales-Alvarado et al., 2018a; Moral-Rodríguez et al., 2016).

De ahí que los estudios recientes se hayan centrado en la elucidación del tipo de adsorción en sistemas simples (Carrales-Alvarado et al., 2018a; Manjunath et al., 2020; Pauletto et al., 2021; Serna-Carrizales et al., 2021b). Sin embargo, pocos estudios se han orientado a la comprensión de las interacciones implicadas durante el proceso de adsorción en sistemas multicomponentes (Forgionny et al., 2022), o han informado sobre el modelado y la optimización de sistemas de adsorción multicomponente (Gopinath et al., 2020; Kavand et al., 2021). En algunos casos, más de un compuesto farmacéutico está presente en una muestra acuosa, siendo necesario optimizar el proceso de adsorción para promover la eliminación de todos los compuestos presentes en la muestra (Bagtash & Zolgharnein, 2018). En particular, no existen estudios reportados hasta el momento para la combinación de sulfonamidas y nitroimidazoles. En este sentido, el objetivo de este trabajo es evaluar la adsorción simple y binaria de metronidazol y sulfametoxazol en solución acuosa utilizando un carbón activado comercial, los resultados se han analizado estadísticamente para determinar las mejores condiciones para poder maximizar la eliminación de ambos fármacos en función del pH de la solución, la temperatura y las concentraciones

iniciales de ambos fármacos. Además, se han elucidado las interacciones entre las funcionalidades de las superficies de carbono y las moléculas farmacéuticas mediante modelos teóricos. Se utilizó el marco de la teoría funcional de la densidad para determinar el orden de adsorción de SMX y MNZ en el carbón activado.

1.1. MATERIALES Y MÉTODOS

1.1.1. Adsorbatos

Como contaminantes modelo se utilizaron sulfametoxazol (SMX) y metronidazol (MNZ) suministrados por Sigma Aldrich con una pureza del 99%. La Tabla 1.1 muestra las propiedades fisicoquímicas de ambas moléculas. Los diagramas de especiación (Figura 1.1) se construyeron para ambas moléculas teniendo en cuenta los valores de pKa. SMX está presente mayoritariamente en su forma catiónica (SMX^+) a $\text{pH} < 3$ debido a la protonación del grupo amino, mientras que a valores de pH entre 4 y 6.5, la molécula es neutra (SMX). Por último, a $\text{pH} > 8$, predomina la forma aniónica (SMX^-) debido a la desprotonación del grupo amino. En cuanto al MNZ, puede presentar tres formas cuando se disuelve en agua: a $\text{pH} < 4$, predomina la forma protonada de la molécula (MNZ^+), a valores de pH en el rango de 4 a 12, la molécula se encontrará en su mayoría en su forma neutra (MNZ), mientras que a $\text{pH} > 12$, predominará la forma aniónica de la molécula (MNZ^-).

Tabla 1.1. Propiedades fisicoquímicas de MNZ y SMX.

| Propiedad fisicoquímica | MNZ | SMX |
|-------------------------|-----|-----|
|-------------------------|-----|-----|

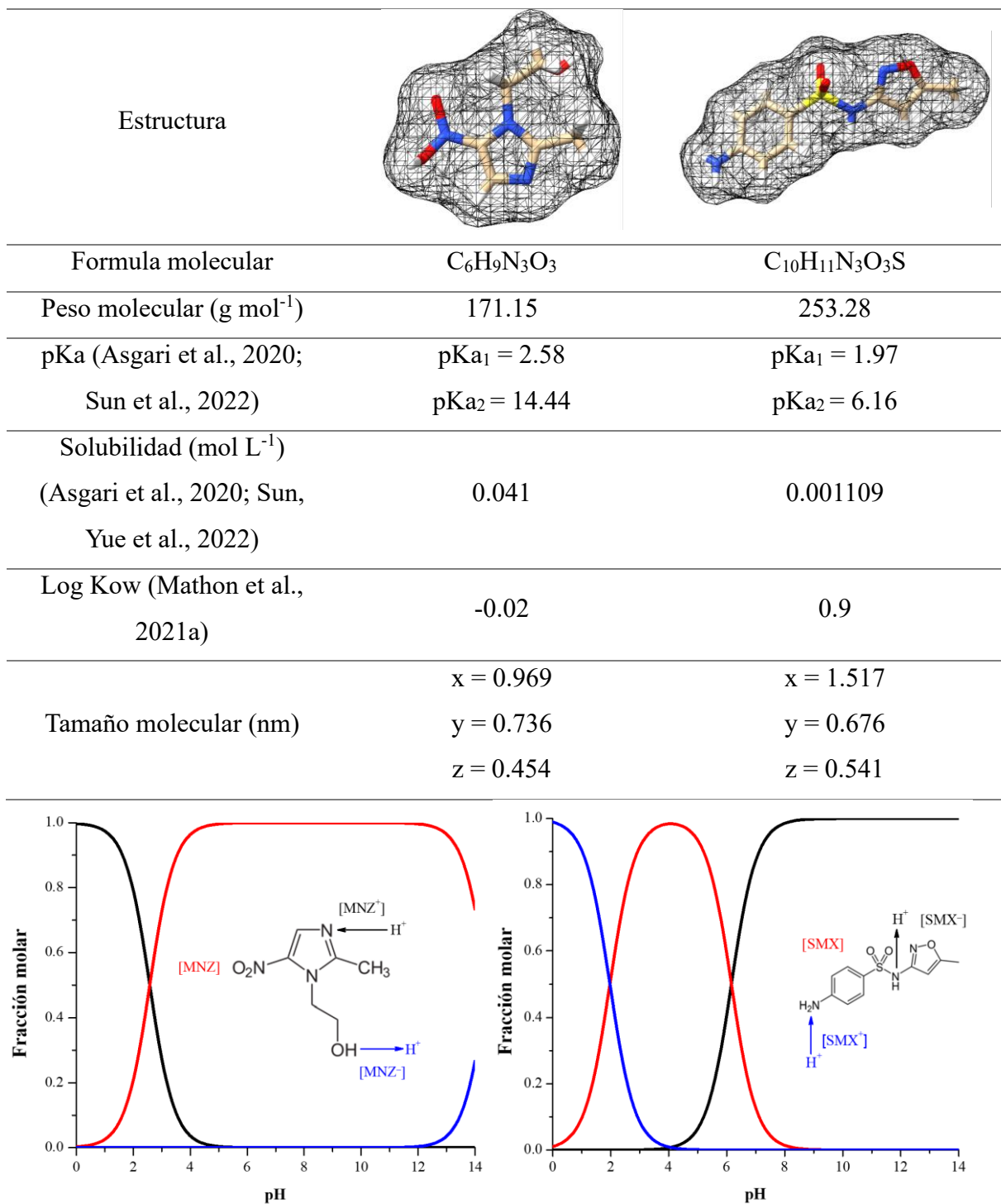


Figura 1.1: Diagramas de especiación de (a) MNZ y (b) SMX.

1.1.2. Adsorbente

Como adsorbente se utilizó carbón activado granular Filtrasorb 400 (F400) (CAG F400) suministrado por Carbon Calgon Corporation. El CAG F400 se fabrica a partir de grados selectos de carbón bituminoso mediante un proceso conocido como reaglomeración. El carbón se tamizó hasta un tamaño medio de partícula de 0.541 mm. Las propiedades químicas y texturales del CAG F400 han sido reportadas previamente en el grupo de investigación. La caracterización textural del CAG F400 se muestra en la Tabla 1.2 y Figura 1.2. El material presenta un área superficial (S_{BET}) de $756 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y es principalmente microporoso. En términos de propiedades químicas, el CAG F400 se caracteriza por una alta concentración de sitios básicos totales (0.486 meq g^{-1}) y un punto de carga cero (pH_{pzc}) de 9.43 (Serna-Carrizales et al., 2021b).

Tabla 1.2. Propiedades textural CAG (Serna-Carrizales et al., 2021)

| | S_{BET} $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ | $W_0 (\text{N}_2)$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ | $W_0 (\text{CO}_2)$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ | $L_0 (\text{N}_2)$ nm | $L_0 (\text{CO}_2)$ nm | $V_{0.95}$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ | V_{meso} $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ |
|------|--|--|---|--------------------------|---------------------------|--|---|
| F400 | 756 | 0.317 | 0.244 | 1.27 | 0.64 | 0.360 | 0.066 |

S_{BET} : Área específica por la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K.

$W_0 (\text{N}_2)$: Volumen de microporo obtenido por adsorción de N_2 .

$W_0 (\text{CO}_2)$: Volumen de microporo determinado por adsorción de CO_2 .

$L_0 (\text{N}_2)$ and $L_0 (\text{CO}_2)$: Tamaño de microporos determinados por la ecuación de Dubinin-Radushkevich.

$V_{0.95}$: Volumen de poro determinado por la ley de Gurvich a presión relativa de 0.95.

V_{meso} : Volumen de mesoporo calculado como volumen de Gurvich.

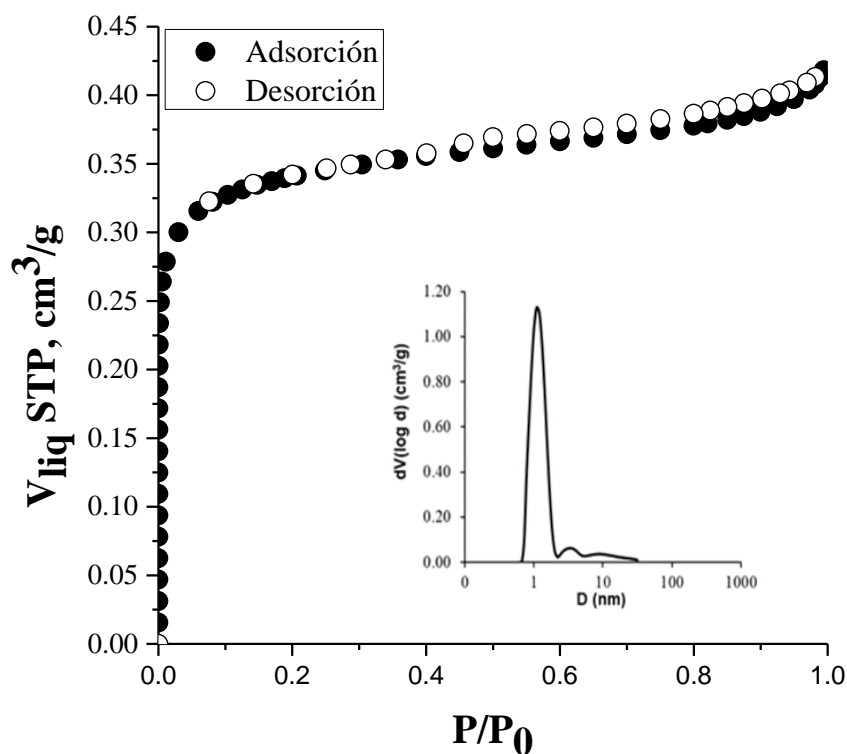


Figura 1.2: Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K para CAG F400.

1.1.3. Determinación de la concentración de sulfonamidas y nitroimidazoles

La concentración de sulfametoxazol (SMX) y metronidazol (MNZ) en una solución acuosa se determinó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) utilizando un equipo Alliance e2695 provisto de un detector de matriz de diodos (longitud de onda a 265 nm). La fase móvil consistió en una solución de ácido acético al 0.1 % y acetonitrilo en una proporción de 70/30, respectivamente, que se introdujeron en el aparato a un caudal de 1 mL min⁻¹. El volumen de inyección de ambas muestras fue de 10 μL y el tiempo de retención de cada uno fue de 1.3 y 2.9 min para MNZ y SMX respectivamente.

1.1.4. Obtención de los datos de equilibrio de adsorción individual y multicomponente

Los datos experimentales de equilibrio de adsorción para ambas moléculas se obtuvieron utilizando un adsorbedor discontinuo. Este sistema ha sido previamente reportado en el grupo de investigación. Consiste en un conjunto de viales de 50 mL de capacidad, que se sumergen en un baño de temperatura controlada. Para el proceso de adsorción simple, las concentraciones iniciales se fijaron en un rango de 0.02 a 2.3 mmol L⁻¹ para MNZ, y de 0.089 a 1 mmol L⁻¹ para SMX. Para el proceso de adsorción binaria, las concentraciones iniciales de ambas moléculas se fijaron en un intervalo de 0.02 a 0.3 mmol L⁻¹, debido a las limitaciones de solubilidad de la molécula de SMX. En todos los casos, se colocaron 50 mL de una solución de concentración inicial conocida en los adsorbedores y se tomó una muestra de 10 mL de cada vial para verificar la concentración inicial. Posteriormente, se añadieron 0.01 g de CAG F400 a cada adsorbedor y se sumergieron en un baño a temperatura constante hasta alcanzar el equilibrio. Durante este periodo, el pH de la solución se mantuvo constante añadiendo gotas de NaOH o HCl según fuera necesario. Una vez alcanzado el equilibrio, se tomó una alícuota de 1 mL de cada adsorbedor y se cuantificó la concentración de soluto (s) presente (s). la capacidad de adsorción individual del CAG F400 se obtuvo mediante un balance de masas (Ecuación (1)).

$$q = \frac{V(C_{A0} - C_e)}{m} \quad (1)$$

Donde q es la cantidad de fármaco adsorbido en mmol g⁻¹, V es el volumen de la solución en L, C_{A0} es la concentración inicial de la solución en mmol L⁻¹, C_e es la concentración de equilibrio en mmol L⁻¹ y m es la masa de CAG F400 empleada en g.

La capacidad de adsorción total del CAG F400 para el sistema binario se calculó sumando la capacidad de adsorción individual de acuerdo con la Ecuación (2).

$$q_T = q_{MNZ} + q_{SMX} \quad (2)$$

Para evaluar el efecto de las variables operativas del sistema (pH, temperatura, concentración inicial de SMX y concentración inicial de MNZ), se utilizó un diseño de experimentos de superficie de respuesta tipo Box Behnken. La Tabla 1.3 muestra el diseño experimental utilizado para obtener los datos de equilibrio binario, que consistió en cuatro factores en tres niveles, con tres réplicas en el plan experimental para un total de 27 experimentos. Los valores mínimo y máximo de pH se fijaron en un rango de 2 a 10, mientras que para la temperatura se fijaron en un rango de 10 a 40 °C. por último, los datos experimentales se ajustaron a un modelo de regresión polinómica de segundo orden que se representa mediante la Ecuación general (3).

$$\begin{aligned} q = & \beta_0 + \beta_1 \times \text{pH} + \beta_2 \times T + \beta_3 \times [\text{MNZ}] + \beta_4 \times [\text{SMX}] + \beta_5 \times \text{pH} \times T + \beta_6 \times \text{pH} \times [\text{MNZ}] \\ & + \beta_7 \times \text{pH} \times [\text{SMX}] + \beta_8 \times T \times [\text{MNZ}] + \beta_9 \times T \times [\text{SMX}] + \beta_{10} \times [\text{MNZ}] \times [\text{SMX}] \\ & + \beta_{11} \times \text{pH}^2 + \beta_{12} \times T^2 + \beta_{13} \times [\text{MNZ}]^2 + \beta_{14} \times [\text{SMX}]^2 \end{aligned} \quad (3)$$

Donde β_0 es la ordenada al origen; β_{1-14} son los coeficientes del modelo; [MNZ] y [SMX] son la concentración inicial de metronidazol y sulfametoxazol respectivamente en mmol L^{-1} ; T es la temperatura del sistema en °C y q representa la capacidad de adsorción de MNZ o SMX en mmol g^{-1} .

Tabla 1.3. Diseño experimental del proceso de adsorción binario

| Exp. No. | pH | Temperature °C | [MNZ] mmol L ⁻¹ | [SMX] mmol L ⁻¹ | q _{MNZ} mmol g ⁻¹ | q _{SMX} mmol g ⁻¹ | q _T mmol g ⁻¹ |
|----------|----|----------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | 8 | 10 | 0.16 | 0.16 | 0.376 | 0.371 | 0.747 |
| 2 | 2 | 25 | 0.02 | 0.16 | 0.058 | 0.418 | 0.476 |
| 3 | 2 | 25 | 0.30 | 0.16 | 0.313 | 0.373 | 0.686 |
| 4 | 8 | 25 | 0.02 | 0.16 | 0.051 | 0.378 | 0.429 |
| 5 | 5 | 40 | 0.30 | 0.16 | 0.534 | 0.497 | 1.032 |
| 6 | 5 | 25 | 0.16 | 0.16 | 0.420 | 0.430 | 0.850 |
| 7 | 2 | 25 | 0.16 | 0.02 | 0.353 | 0.040 | 0.393 |
| 8 | 5 | 10 | 0.30 | 0.16 | 0.565 | 0.370 | 0.935 |
| 9 | 8 | 25 | 0.16 | 0.30 | 0.065 | 0.043 | 0.107 |
| 10 | 5 | 10 | 0.16 | 0.02 | 0.472 | 0.046 | 0.518 |
| 11 | 5 | 25 | 0.02 | 0.30 | 0.049 | 0.502 | 0.551 |
| 12 | 2 | 25 | 0.16 | 0.30 | 0.163 | 0.487 | 0.650 |
| 13 | 5 | 25 | 0.30 | 0.30 | 0.584 | 0.550 | 1.134 |
| 14 | 5 | 40 | 0.16 | 0.30 | 0.244 | 0.596 | 0.840 |
| 15 | 5 | 10 | 0.02 | 0.16 | 0.059 | 0.343 | 0.403 |
| 16 | 5 | 25 | 0.30 | 0.02 | 0.575 | 0.033 | 0.608 |
| 17 | 2 | 10 | 0.16 | 0.16 | 0.279 | 0.356 | 0.635 |
| 18 | 8 | 25 | 0.30 | 0.16 | 0.593 | 0.218 | 0.811 |
| 19 | 8 | 40 | 0.16 | 0.16 | 0.364 | 0.308 | 0.672 |
| 20 | 5 | 40 | 0.21 | 0.02 | 0.460 | 0.049 | 0.509 |
| 21 | 2 | 40 | 0.16 | 0.16 | 0.156 | 0.390 | 0.546 |
| 22 | 5 | 25 | 0.16 | 0.16 | 0.353 | 0.278 | 0.631 |
| 23 | 5 | 40 | 0.02 | 0.16 | 0.061 | 0.380 | 0.441 |
| 24 | 5 | 25 | 0.02 | 0.02 | 0.054 | 0.035 | 0.089 |
| 25 | 5 | 10 | 0.16 | 0.30 | 0.235 | 0.584 | 0.819 |
| 26 | 5 | 25 | 0.16 | 0.16 | 0.336 | 0.278 | 0.614 |
| 27 | 8 | 25 | 0.16 | 0.02 | 0.374 | 0.020 | 0.394 |

1.1.5. Caracterización de la interacción antibiótico-superficie

Las interacciones entre los antibióticos y el material carbonoso fueron caracterizados a través de un modelo teórico. Se realizaron cálculos de primero principios utilizando el marco de densidad teórica (DFT). Los cálculos fueron desarrollados con el software Gaussian09 usando el método DFT-B3LYP y el conjunto de bases 6-31+g(d,p), que se han utilizado ampliamente para el estudio de estos sistemas. Los cálculos de optimización de la geometría se llevaron a cabo considerando el efecto solvente, usando la aproximación IEFPCM (Integral equation

formalism variant of the polarized continuum model). Los valores de la energía potencial mínima local para cada estructura fue calculada usando la Ecuación (4).

$$E_{ads} = E_{(antibiotico+superficie)} - E_{antibioticos} - E_{superficie} \quad (4)$$

1.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.2.1. Equilibrio de adsorción individual y multicomponente

1.2.1.1. Equilibrio de adsorción individual

Para realizar un análisis comparativo, se obtuvieron las isothermas de adsorción individuales de MNZ y SMX (Figura 1.3). Ambas isothermas presentan un comportamiento asintótico tipo “L”, que según la clasificación de Giles indica que los anillos aromáticos presentes en la estructura de SMX y MNZ adsorben paralelamente a los planos grafíticos del CAG F400, este comportamiento ha sido documentado previamente por Serna-Carrizales et al., (2021b) y Carrales-Alvarado et al., (2018a). En la Figura 1.3, se puede observar que a concentraciones de equilibrio (C_e) menores a 0.15 mmol L^{-1} la superficie de carbono mostró una afinidad ligeramente mejor por MNZ, sin embargo, a concentraciones mayores en equilibrio SMX adsorbió mucho mejor que MNZ. Como ejemplo, a una concentración de equilibrio de 0.6 mmol L^{-1} , la capacidad de adsorción hacia SMX y MNZ fue de 1.3 y 1.04 mmol g^{-1} .

Esto puede atribuirse a que los anillos aromáticos de isoxazol y anilina proporcionan una alta densidad de electrones en SMX, además en SMX se pueden proponer más estructuras de resonancia para estabilizar esta molécula. Los dos anillos aromáticos confieren coplanaridad potenciando las interacciones de apilamiento π - π que tiene con la superficie del CAG F400. Además, en la condiciones experimentales ($\text{pH} = 7$ y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) la superficie del CAG F400 está cargada positivamente. De acuerdo con el diagrama de especiación de ambas moléculas

(Figura 1.1), a un pH de 7, la moléculas de SMX se encuentra mayoritariamente en su forma desprotonada con presencia de especies neutras, favoreciendo la adsorción mediante interacciones electrostáticas atractivas e interacciones π - π . En el caso de la molécula MNZ, se encuentra en su forma neutra en un rango de pH de 6 a 12. Así, las interacciones π - π serán predominantes en el proceso de adsorción. Sin embargo, la MNZ presenta dos desventajas en el proceso de adsorción. La primera es que, aunque el MNZ posee un anillo de imidazol, la densidad electrónica disminuye debido al grupo nitro, que es un grupo que retira electrones. Esto disminuye la densidad electrónica sobre el anillo aromático. La segunda es la estructura de MNZ, esta molécula es solo plana en el anillo de imidazol, por lo tanto, el área de interacción para las interacciones de apilamiento π - π es menor que SMX. La discusión sobre este comportamiento durante la adsorción se apoyará en los resultados computacionales presentados en la sección 3.2, asociados a las diferentes interacciones establecidas entre los antibióticos y la superficie del CAG F400.

Los datos experimentales se interpretaron utilizando los modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich y Prausnitz-Radke. Los parámetros isotérmicos se determinaron mediante el método de mínimos cuadrados no lineales utilizando el algoritmo de optimización Leven-Berg-Marquardt y se muestran en la Tabla 1.4. Se calculó el porcentaje medio de desviación (%D) para determinar el mejor ajuste entre los datos experimentales y el modelo. Considerando los valores del coeficiente de determinación (R^2) y el porcentaje medio de desviación (%D) de cada modelo, los modelos de isothermas de Prausnitz-Radke y Langmuir (Figura 1.3) describen adecuadamente los datos experimentales. Las capacidades máximas de adsorción del modelo de Langmuir fueron de 1.61 y 1.10 mmol g⁻¹ para SMX y MNZ, respectivamente. Estos valores

son similares a los obtenidos en la literatura utilizando carbón activado (Carrales-Alvarado et al., 2018b; Serna-Carrizales et al., 2021b).

Tabla 1.4. Valores de los parámetros de los modelos de isoterma de adsorción de Langmuir, Freundlich y Prausnitz-Radke en el proceso de adsorción individual de SMX y MNZ sobre CAG F400 a 25 °C y pH 7.

| Molécula | pH | Langmuir | | | | Freundlich | | | | Prausnitz-Radke | | | | %D |
|----------|----|--|---------------------------|----------------|--------|--|--------|----------------|--------|------------------------|--|--------|----------------|----|
| | | q _m mmol g ⁻¹ | K L mmol ⁻¹ | R ² | % D | K Mmol ^{1/n} L ^{1/n} /g | n | R ² | % D | a L g ⁻¹ | B L ^β mmol ^{-β} | β | R ² | |
| SMX | 7 | 1.5922 | 9.1933 | 0.9770 | 9 | 1.0514 | 6.9717 | 0.9396 | 7 | 10.3337 | 7.2574 | 1.3032 | 0.9884 | 5 |
| MNZ | 7 | 1.5338 | 9.9823 | 0.9701 | 29 | 1.6318 | 2.8842 | 0.8950 | 15 | 51.7981 | 47.2524 | 0.9384 | 0.9646 | 6 |

$$\%D = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{pred}}}{q_{i,\text{exp}}} \right| \right) \times 100\%$$

Donde:

%D es porcentaje de desviación.

q_{i,exp} es la cantidad del compuesto farmacéutico adsorbido al equilibrio por gramo de adsorbente en mmol g⁻¹

q_{i,pred} es la cantidad predicha adsorbida del compuesto farmacéutico con la isoterma de adsorción en mmol g⁻¹.

N representa el número de experimento.

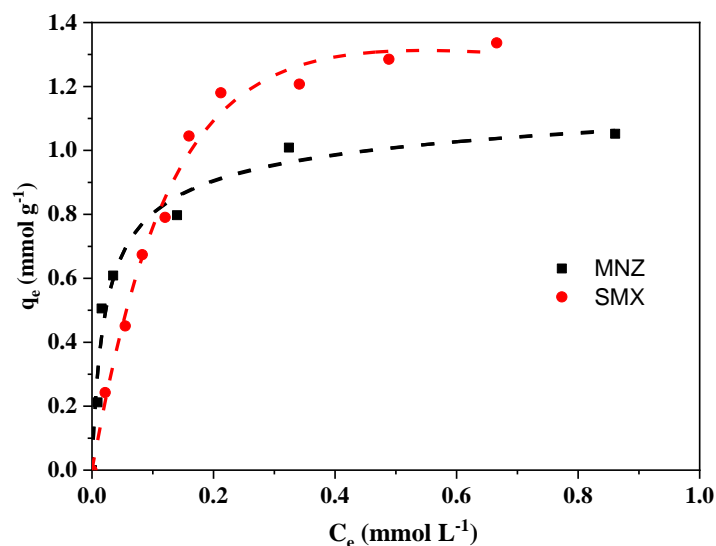


Figura 1.3: Isotherma de adsorción individual de MNZ y SMX sobre CAG F400 a 25 °C y pH 7. Las líneas punteadas representan la predicción del modelo de Prausnitz-Radke.

1.2.1.2. Equilibrio de adsorción binaria

El proceso de adsorción binaria se analizó mediante un diseño de experimentos de superficie de respuesta. Los datos experimentales se analizaron utilizando el software Design-Expert 7.0. Se utilizó un nivel de significancia de 0.05 ($\alpha = 0.05$) para analizar la significación del modelo y sus respectivos coeficientes. En este sentido, el valor de la significancia se utiliza para denotar la significación de cada factor del siguiente modo: el factor es estadísticamente significativo si $p < 0.05$, mientras que si $p > 0.05$ entonces carece de significación estadística. No obstante, dado que algunos factores se situaban en torno al 5%, se procedió a refinar los factores aumentando el nivel de significancia a 0.1 ($\alpha = 0.1$) para abarcar todos los factores que afectaban al sistema. La Tabla 1.4 muestra el análisis de la varianza (ANOVA) para la variable q_{SMX} . Los factores estadísticamente significativos para esta variable son los términos lineales pH, T y [SMX], la

interacción entre el pH y [SMX] y los términos cuadráticos pH^2 , T^2 y $[\text{SMX}]^2$. A partir de los valores de F y p reportados en la Tabla 1.5, el término [SMX] es el factor que más influye en el q_{SMX} dado que muestra el mayor valor de F y el menor valor de p. por último, el modelo mostró un valor p menor a 0.0001 sin falta de ajuste significativo, lo que indica que el modelo puede describir el cambio de q_{SMX} en función de los factores estudiados.

El modelo final para describir el q_{SMX} , tras un proceso de depuración y teniendo en cuenta la jerarquía de los factores, se obtiene la Ecuación (5) que representa la ecuación del modelo.

$$q_{\text{SMX}} = (0.0160 + 0.0576 \times \text{pH} - 8.955 \times 10^{-3} \times T + 5.278 \times [\text{SMX}] - 0.173 \times \text{pH} \times [\text{SMX}] - 4.340 \times 10^{-3} \times \text{pH}^2 + 1.920 \times 10^{-4} \times T^2 - 7.945 \times [\text{SMX}]^2) \quad (5)$$

Tabla 1.5. ANOVA para el modelo de superficie cuadrático de q_{SMX} .

| Factor | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | Valor F | Prob > F |
|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------|--------------------|
| Modelo | 32.27 | 9 | 3.59 | 134.16 | < 0.0001 |
| pH | 0.28 | 1 | 0.28 | 10.55 | 0.0047 |
| T | 0.084 | 1 | 0.084 | 3.14 | 0.0942 |
| [MNZ] | 24.61 | 1 | 24.61 | 920.64 | < 0.0001 |
| [SMX] | 0.35 | 1 | 0.35 | 12.99 | 0.0022 |
| pH * T | 0.096 | 1 | 0.096 | 3.60 | 0.0750 |
| pH * [SMX] | 0.15 | 1 | 0.15 | 5.47 | 0.0318 |
| pH² | 0.32 | 1 | 0.32 | 11.91 | 0.0031 |
| [MNZ]² | 6.18 | 1 | 6.18 | 231.32 | < 0.0001 |
| [SMX]² | 0.16 | 1 | 0.16 | 5.99 | 0.0255 |
| Residual | 0.45 | 17 | 0.027 | | |
| Falta de ajuste | 0.44 | 15 | 0.029 | 3.20 | 0.2639 |
| Error puro | 0.018 | 2 | 9.094 x 10 ⁻⁰³ | | |
| Total | 32.73 | 26 | | | |

Se realizó un análisis similar para identificar los términos significativos durante la adsorción de MNZ, q_{MNZ} , apoyado por el análisis ANOVA mostrado en la Tabla 1.6. Para este caso, los

factores estadísticamente significativos fueron el pH, [SMX], [MNZ], pH^2 y la interacción entre pH y [MNZ]. El modelo matemático para describir la q_{MNZ} , está dado por la Ecuación (6).

$$q_{\text{MNZ}} = 0.0169 + 0.0613 \times \text{pH} + 0.830 \times [\text{MNZ}] - 0.374 \times [\text{SMX}] + 0.171 \times \text{pH} \times [\text{MNZ}] - 6.867 \times 10^{-3} \times \text{pH}^2 \quad (6)$$

Tabla 1.6. ANOVA para el modelo de superficie cuadrático de q_{MNZ} .

| Factor | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | Valor F | Prob > F |
|---------------------------------|-------------------|--------------------|----------------|---------|----------|
| Modelo | 0.810 | 5 | 0.162 | 54.026 | < 0.0001 |
| pH | 0.0430 | 1 | 0.0430 | 14.372 | 0.0011 |
| [MNZ] | 0.673 | 1 | 0.673 | 224.688 | < 0.0001 |
| [SMX] | 0.0328 | 1 | 0.0328 | 10.947 | 0.0033 |
| pH * [MNZ] | 0.0206 | 1 | 0.0206 | 6.870 | 0.0160 |
| pH^2 | 0.0254 | 1 | 0.0254 | 8.492 | 0.0083 |
| Residual | 0.0629 | 21 | 0.00230 | | |
| Falta de ajuste | 0.0590 | 19 | 0.00310 | 1.574 | 0.459 |
| Error puro | 0.00394 | 2 | 0.00197 | | |
| Total | 0.873 | 26 | | | |

La Figura 1.4 muestra la correlación entre los datos experimentales para q_{SMX} y q_{MNZ} , respectivamente con la predicción de las Ecuaciones (5) y (6), donde puede observarse una distribución aleatoria sobre la línea de 45° para ambos casos. Además, el tener una falta de ajuste no significativa indica que las Ecuaciones (5) y (6) pueden predecir la respuesta con éxito.

Finalmente, para la variable q_{TOTAL} (Tabla 1.7) los parámetros significativos son los términos lineales pH, [MNZ], [SMX], la interacción entre los factores pH y [SMX], y los factores cuadráticos pH^2 y $[\text{SMX}]^2$. En este sentido, la expresión para q_{TOTAL} considerando los términos estadísticamente significativos, se presenta en la Ecuación (7).

$$q_{\text{Total}} = -0.541 + 0.214 \times \text{pH} + 1.661 \times [\text{MNZ}] + 5.411 \times [\text{SMX}] - 0.360 \times \text{pH} \times [\text{SMX}] - 0.0162 \times \text{pH}^2 - 8.220 \times [\text{SMX}]^2 \quad (7)$$

Tabla 1.7. ANOVA para el modelo de superficie cuadrático de q_{TOTAL} .

| Factor | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | Valor F | Prob > F |
|--------------------------|-------------------|--------------------|----------------|---------|----------|
| Modelo | 1.202 | 6 | 0.200 | 10.948 | < 0.0001 |
| pH | 0.00357 | 1 | 0.00357 | 0.195 | 0.663 |
| [MNZ] | 0.655 | 1 | 0.655 | 35.782 | < 0.0001 |
| [SMX] | 0.225 | 1 | 0.225 | 12.279 | 0.0022 |
| pH x [SMX] | 0.0917 | 1 | 0.0917 | 5.012 | 0.0367 |
| pH² | 0.137 | 1 | 0.137 | 7.483 | 0.0127 |
| [SMX]² | 0.166 | 1 | 0.166 | 9.075 | 0.0069 |
| Residual | 0.366 | 20 | 0.0183 | | |
| Falta de ajuste | 0.329 | 18 | 0.0183 | 0.997 | 0.613 |
| Error puro | 0.0367 | 2 | 0.0183 | | |
| Total | 1.568 | 26 | | | |

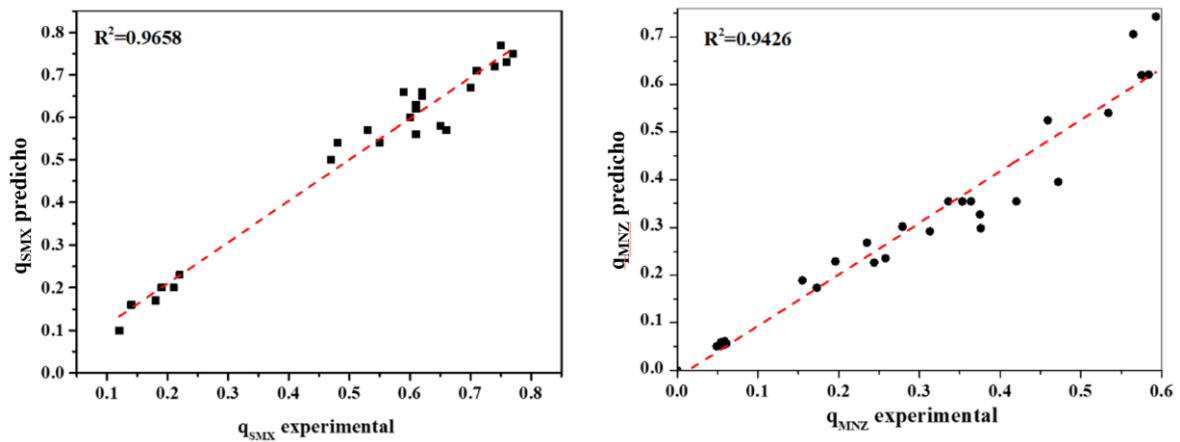


Figura 1.4: Correlación en los valores experimentales y valores predichos en el proceso de adsorción. (a) SMX, (b) MNZ.

A partir de las ecuaciones anteriores, se obtuvieron curvas de superficie de respuesta para q_{MNZ} y q_{SMX} en función de las variables significativas definidas en las Tablas 1.4, 1.5 y 1.6. En la

Figura 1.5a, se muestra la variación de q_{MNZ} en función del pH y [SMX] a concentraciones iniciales de MNZ de 0.03, 0.16 y 0.30 mmol L⁻¹. Los resultados revelan que q_{MNZ} es drásticamente dependiente de la concentración inicial de MNZ, aumentando favorablemente a medida que aumenta la concentración de MNZ. Como ejemplo, a pH 6 y una concentración inicial de SMX de 0.2 mmol L⁻¹ los valores de q_{MNZ} fueron 0.6, 0.4 y 0.2 mmol g⁻¹, con una concentración inicial de MNZ de 0.03, 0.16 y 0.30 mmol L⁻¹, respectivamente. En la Figura 1.5a, también puede observarse que el pH tiene una influencia significativa sobre q_{MNZ} principalmente a concentraciones iniciales superiores a 0.16, independientemente de la presencia de SMX.

En general, se observa que un aumento del pH de la solución y de la concentración inicial de MNZ incrementa la capacidad de adsorción de MNZ. Este efecto se maximiza a pH \approx 8, lo que se asocia al hecho de que las interacciones de apilamiento π - π se ven favorecidas a este pH. Además, se observa que la presencia de SMX durante la adsorción de MNZ tiene un efecto leve, es decir, la q_{MNZ} sólo disminuye un 10% al aumentar la concentración inicial de SMX de 0 a 0.3 mmol L⁻¹, lo que indica una adsorción no competitiva durante la adsorción de MNZ. A pH ácido (\sim pH 2), la capacidad de adsorción para MNZ presenta los valores más bajos, ya que MNZ está mayoritariamente cargado positivamente con una ligera presencia de carga neutra, y CAG F400 está cargado positivamente. Esto conduce al establecimiento de interacciones electrostáticas repulsivas que disminuyen la capacidad de adsorción. Además, el MNZ en forma neutra disminuye significativamente la densidad electrónica en el anillo de imidazol debido a que el grupo nitro desfavorece las interacciones de apilamiento π - π a este pH. Finalmente, durante la adsorción de MNZ en presencia de SMX, la temperatura no fue un parámetro significativo.

Carrales-Alvarado et al., (2018b) mostraron que durante la adsorción simple de MNZ en carbón activado, la capacidad de adsorción a 10, 20 y 30°C no se vio afectada por la temperatura.

La Figura 1.5b muestra la variación de q_{SMX} en función de $[\text{MNZ}]$ y del pH de la solución a diferentes concentraciones iniciales de SMX. Para una concentración inicial de SMX de 0.16 y 0.3 mmol L⁻¹, la capacidad de adsorción de SMX disminuye al aumentar el pH. Esto es congruente con el comportamiento encontrado en el sistema simple, porque, a valores de pH superiores a 10, SMX está mayoritariamente cargado negativamente, así como la superficie de CAG F400, causando interacciones electrostáticas repulsivas. La mayor capacidad de adsorción de SMX se encuentra a pH bajo (pH = 2) independientemente de la presencia de MNZ, donde SMX es neutro y positivo en una proporción 1:1 (Moral-Rodríguez et al., 2016). A este pH existe un grupo amino protonado que genera una carga positiva en la molécula, pero parece que no es una carga positiva lo suficientemente fuerte como para tener interacciones repulsivas significativas con CAG F400. Además, los anillo de anilina e isoxazol poseen una alta densidad electrónica que favorece las interacciones de apilamiento π - π (Moral-Rodríguez et al., 2016). En la Figura 1.5b se puede observar que la presencia de MNZ en el proceso binario no afecta la adsorción de SMX independientemente del pH de la solución. Sin embargo, a concentraciones de $[\text{MNZ}]$ de 0.16 y 0.3 mmol L⁻¹ a pH 2, la presencia de MNZ afecta significativamente a la capacidad de adsorción de SMX. Como ejemplo, a $[\text{SMX}]$ de 0.16 mmol L⁻¹ en ausencia de MNZ, la capacidad de adsorción es $q_{\text{SMX}} = 0.2 \text{ mmol g}^{-1}$, pero en presencia de MNZ (0.3 mmol L⁻¹) la capacidad de adsorción se duplica.

La Figura 1.5c muestra el comportamiento de la capacidad de adsorción total en relación con la concentración de SMX y el pH. La capacidad de adsorción total aumenta con el incremento de

la concentración en solución tanto de MNZ como de SMX. Esto es consistente con los resultados mostrados en la Tabla 1.3, ya que el q_{TOTAL} más alto se encontró utilizando las concentraciones iniciales más altas de SMX y MNZ (Exp 13). Además, comparando las capacidades máximas de adsorción encontradas en los sistemas individuales ($q_{SMX} = 1.61 \text{ mmol g}^{-1}$ y $q_{MNZ} = 1.10 \text{ mmol g}^{-1}$) con la capacidad máxima de adsorción total encontrada en el sistema binario ($q_{TOTAL} = 1.13 \text{ mmol g}^{-1}$), es evidente que la adsorción de SMX se ve afectada por la presencia de MNZ y viceversa en el sistema binario. Esto indica que ambas moléculas adsorben en los mismos sitios activos.

Así, la adsorción de SMX aumentó porque las moléculas MNZ proporcionan orden al proceso de adsorción. Proponemos que MNZ se adsorbe entre moléculas SMX, esta acción genera un proceso de adsorción estable. Las interacciones de apilamiento π - π entre SMX y MNZ contribuyen a un proceso de apilamiento estable. Dado que la densidad electrónica de SMX y MNZ en sus anillos aromáticos es diferente, se generan interacciones π - π más fuertes. Los anillos MNZ están desactivados por el grupo nitro y SMX es un anillo activado por el grupo amino. Esta diferencia en la densidad electrónica favorece el apilamiento entre los diferentes anillos.

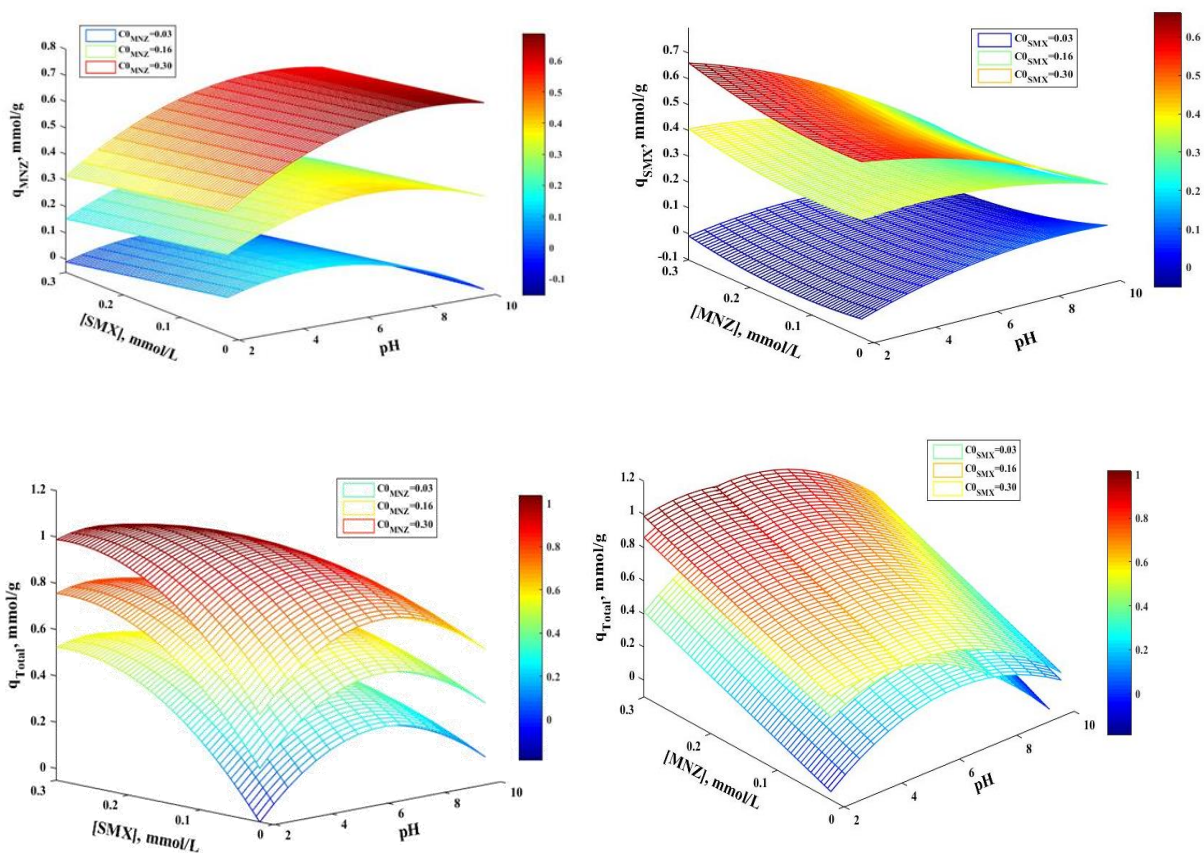


Figura 1.5: Curva de superficie de respuesta para (a) q_{MNZ} , (b) q_{SMX} y (c) q_{TOTAL} en función de [SMX] y pH, y (d) q_{TOTAL} en función de [MNZ] y pH.

También, se analizó el efecto del pH sobre el q_{TOTAL} , se comprobó que a pH de 6 el valor de q_{TOTAL} es máximo. A este valor de pH, la molécula MNZ es totalmente neutra, mientras que la molécula SMX se encuentra en un 40% en su forma aniónica y en un 60% neutra, lo que favorece las interacciones de apilamiento π - π entre los anillos gráficos del CAG F400 y los anillos aromáticos de SMX y MNZ. Por lo tanto, la mejor opción es pH 6, ya que esto potenciará el uso de los sitios activos disponibles en el CAG F400. De acuerdo con estos resultados, el mecanismo que predomina durante la adsorción binaria de ambos antibióticos se rige por la ocurrencia de

interacciones de apilamiento π - π , que se maximizan a pH 6 con concentraciones de SMX superiores a 0.15 mmol L^{-1} , y de MNZ inferiores 0.16 mmol L^{-1} . Esto puede verse en la Tabla 1.6, del ANOVA, la interacción de [SMX] y pH es significativa porque, en este rango de pH, la capacidad de adsorción de SMX es mayor que la de MNZ.

El efecto de [MNZ] y pH sobre la capacidad de adsorción total se muestra en la Figura 1.5d. los valores de q_{TOTAL} aumentan a medida que aumentan [MNZ] y [SMX], este efecto se observa a valores más bajos de [SMX] (0.03 mmol L^{-1}). Por otro lado, el valor de pH que maximiza el q_{TOTAL} fue un valor de 6. Un comportamiento similar se encontró para SMX (ver Figura 1.5c). Además, como se muestra en la Figura 1.1a, se pudo observar que la especiación de MNZ no cambia en un amplio rango de pH.

1.2.2. Caracterización de la interacción antibiótico-superficie

Las posibles interacciones propuestas entre los grupos funcionales superficiales presentes en el adsorbente y los antibióticos fueron modeladas mediante cálculos computacionales en sistemas monocomponentes y multicomponentes, de acuerdo con la caracterización espectroscópica de este material reportada previamente (Hernández-Padilla et al., 2021). La superficie carbonosa se simuló incluyendo grupos funcionales como éter, semiquinona, grupos carboxílicos y fenólicos, siendo las dos últimas especies protonadas (es decir, $\text{H}^+ [-\text{COOH}_2^+]$ carboxílico y $\text{H}^+ [-\text{OH}_2^+]$ fenólico), considerando que, en condiciones experimentales a pH de 5, la superficie está cargada positivamente. Se realizó un estudio sistemático sobre estos grupos, considerando las formas neutra y aniónica de las moléculas SMX y la forma neutra de MNZ (las formas neutra y aniónica se establecieron a partir de las curvas de especiación de ambas moléculas). Las energías de adsorción (E_{ads}) para ambos contaminantes se muestran en la Figura 1.6 (véase

también la Tabla 1.8), y la estabilidad de estas geometrías puede deducirse basándose en las energías de adsorción (ver Figura 1.7 de estructuras más estables). En los sistemas monocomponentes, se establecieron diferentes interacciones con los grupos oxigenados del material carbonoso bajo los cuartos modos de adsorción, es decir, se producen interacciones tipo enlace de hidrógeno con el éter, la semiquinona y los grupos carboxílicos protonados con los grupos amina de las moléculas de SMX o MNZ (-NH o -NH₂) o con el grupo -OH de MNZ. También pueden producirse interacciones π - π y atracción electrostática entre los grupos funcionales y las moléculas SMX (forma neutra y aniónica) y MNZ. En concreto, para SMX los grupos anilina, isoxazol y sulfonamida son determinantes para las interacciones. En el caso de MNZ, el anillo de imidazol y el grupo nitro son los principales lugares de interacción. A estos resultados, la secuencia de estabilidad de las geometrías obtenidas disminuyó en el siguiente orden para el modelo propuesto con la molécula SMX: semiquinona > grupos H⁺ carboxílicos > grupos éter, mientras que el orden fue semiquinona > grupos éter > grupos H⁺ carboxílicos con la molécula MNZ. Por lo tanto, estos resultados indican que la afinidad de los sitios de adsorción para cada contaminante depende de ambos, es decir, de la naturaleza química del adsorbente y del contaminante. Es consecuencia, estos resultados corroboraron que los enlaces de hidrógeno, la atracción electrostática y los mecanismos de interacción π - π desempeñan un papel importante en la adsorción de las moléculas de antibióticos en estos sistemas.

Para un sistema multicomponente, se evaluó la adsorción de ambos antibióticos sobre la superficie carbonosa que contiene el grupo semiquinona y considerando interacciones π - π entre la superficie y las moléculas de antibióticos (SMX [0] y MNZ). Las E_{ads} fueron favorables para

la adsorción de ambas moléculas con un valor de $-10.36 \text{ kcal mol}^{-1}$, indicando que la adsorción de SMX [0] ocurre primero y luego se adsorbe el MNZ en un sistema multicomponente.

Tabla 1.8. Energías de adsorción (E_{ads}) de SMX y MNZ en la superficie oxigenada carbonácea.

| Estructuras | $E_{\text{ads}}(\text{kcal mol}^{-1})$ | | |
|---|--|---------|-------|
| | SMX [0] | SMX [-] | MNZ |
| Sistema monocomponente | | | |
| Éter - NH | -2.59 | -- | -- |
| Éter - NH ₂ | -1.48 | -- | -- |
| Éter π - π | -0.28 | 3.38 | -0.60 |
| Éter - OH | -- | -- | 3.05 |
| Semiquinona - NH | -7.65 | -- | -- |
| Semiquinona - NH ₂ | -10.00 | -- | -- |
| Semiquinona π - π | -1.32 | -1,20 | -6.01 |
| Semiquinona - OH | -- | -- | -6.55 |
| Carboxílico-protonado - NH ₂ | -0.66 | -- | -- |
| Carboxílico-protonado π - π | -3.19 | -3.21 | 0.05 |
| Carboxílico-protonado - OH | -- | -- | -0.37 |
| Carboxílico-protonado - NO | | -62.86* | |
| Carboxílico-protonado - SO ₂ | | -42.26* | |
| Fenol-protonado | 0.27 | | |
| Fenol-protonado π - π | | 0.02 | 0.40 |
| Carboxílico-protonado - NO | | -44.08* | |
| Carboxílico-protonado - SO ₂ | | -44.05* | |

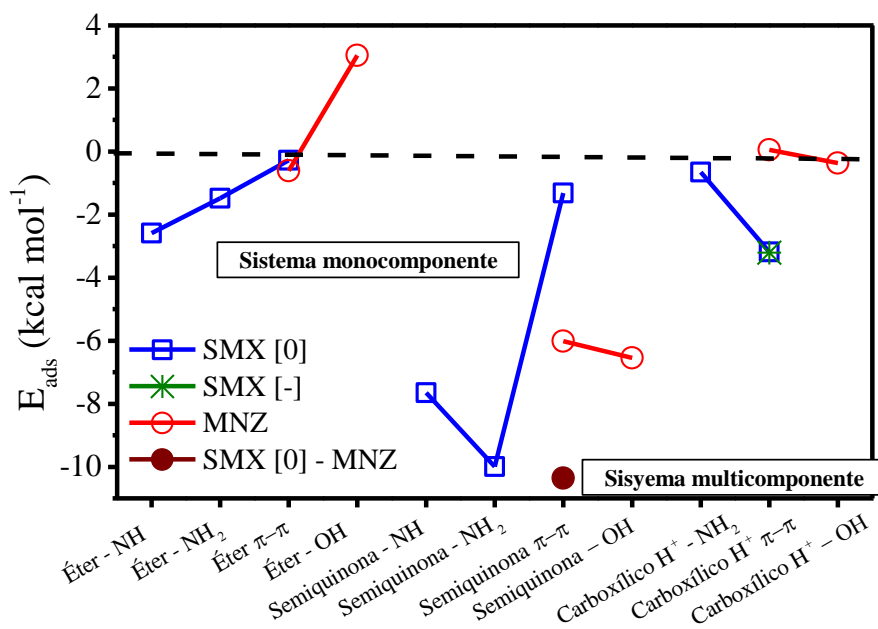


Figura 1.6: Energías de adsorción (E_{ads}) para ambos antibióticos en grupos funcionales de los modelos para el material carbonáceo en sistemas mono y multicomponentes.

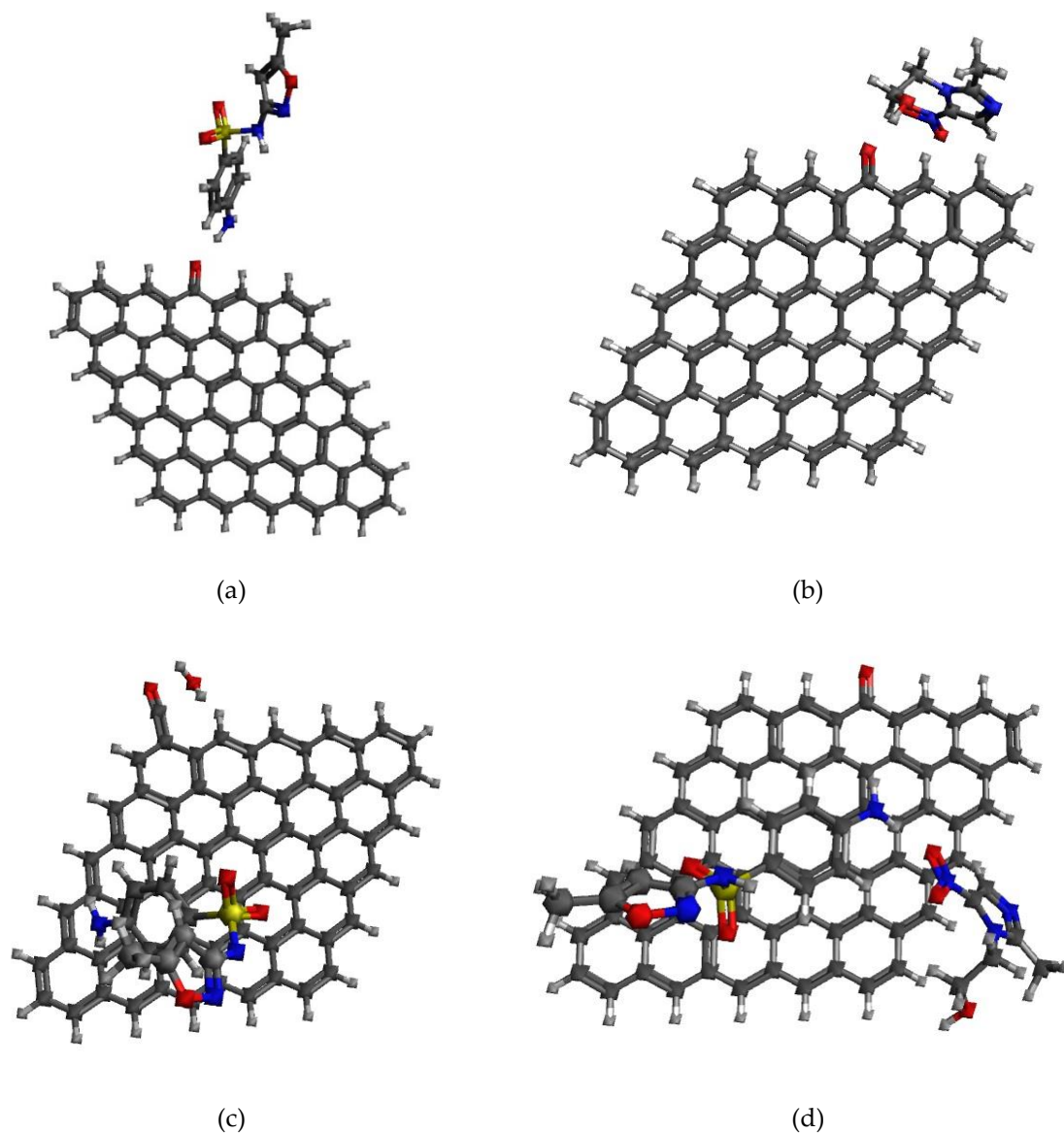


Figura 1.7: Modos de adsorción más estables de moléculas antibióticas en modelos carbonosos. Los átomos de C, O, H, N y S están simbolizados por un color gris oscuro, rojo, blanco, azul y amarillo, respectivamente. (a) Semiquinona NH_2 – SMX [0], (b) Semiquinona OH – MNZ, (c) Carboxílico H^+ π - π – SMX [-], y (d) Semiquinona π - π – SMX [0] – MNZ.

1.3. CONCLUSIONES

En el proceso de adsorción, la concentración de los compuestos farmacéuticos y el pH de la solución determinaron la afinidad del CAG F400 hacia las moléculas de SMX y MNZ. Por lo tanto, las mejores condiciones para favorecer el proceso de adsorción en un sistema binario MNZ/SMX son un pH de 6 y concentraciones equimolares de cada fármaco. La adsorción de SMX se vio afectada por la presencia de MNZ, por lo que se puede deducir que existe un proceso de adsorción competitivo de tipo antagónico. Para ambos fármacos, el mecanismo de adsorción predominante es a través de interacciones electrostáticas y de apilamiento π - π .

Los modelos DFT confirman el mecanismo de adsorción propuesto. Además, la adsorción de SMX se ve favorecida sobre el material carbonoso en comparación con la molécula MNZ. En un sistema binario, la adsorción de SMX se produce primero y después la de MNZ.

CAPÍTULO 2: APLICACIÓN DE LA INTELIGENCIA ARTIFICIAL A LA OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA PARA LA MEJORA DE LA CALIDAD DE AGUAS CONTAMINADAS CON COMPUESTOS FARMACÉUTICOS

2.1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos farmacéuticos son contaminantes emergentes de gran preocupación debido a su presencia en plantas de tratamiento de aguas residuales y ecosistemas acuáticos (Khasawneh & Palaniandy, 2021). Su acumulación en el medio ambiente se debe a varios factores, tales como: el elevado uso de fármacos para automedicación, uso veterinario en producción ganadera, hospitalaria, y aguas residuales industriales (Narváez Valderrama et al., 2023). La presencia de

estos compuestos en el ambiente puede producir alteraciones en organismos y ecosistemas, como disrupción endocrina en poblaciones de peces, aumento de la resistencia bacteriana a los antibióticos, alteración en los procesos de nitrificación de los suelos, entre otros (Meyer et al., 2019).

Los antibióticos del grupo de las sulfonamidas y los nitroimidazoles son los fármacos más utilizados para curar o tratar enfermedades (Baran et al., 2011; Duan et al., 2022; Mahugo-Santana et al., 2010). Además, las propiedades fisicoquímicas de ambas moléculas (lipofilia, volatilidad, polaridad y persistencia) hacen que sean más difíciles de eliminar por los métodos convencionales habituales en las plantas de tratamiento de aguas residuales (Thakur et al., 2023). En consecuencia, los compuestos farmacéuticos permanecen en los efluentes en concentraciones que fluctúan entre ng L^{-1} a mg L^{-1} (He, Y. et al., 2018; Meyer et al., 2019; Narváez Valderrama et al., 2023). En este sentido, se requiere desarrollar y optimizar nuevas tecnologías de tratamiento.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son tecnologías con resultados aceptables para el tratamiento de aguas residuales con contaminantes emergentes (Luo et al., 2022). Recientemente, Rekhate & Srivastava, (2020) informaron que los sistemas más utilizados de productos farmacéuticos son los que utilizan radiación UV y ozono, cuya eficiencia es mejor que la convencional (Akhil et al., 2021; Anjali & Shanthakumar, 2023). Sin embargo, es esencial destacar que es necesario mejorar la eficiencia de estos sistemas. Una alternativa para mejorar el POA es la optimización de sus condiciones operativas (pH, dosis y tiempo de contacto), permitiendo reducir el consumo de reactivos y el tiempo de reacción, mejorando los parámetros del proceso y maximizando la eficiencia de degradación de los contaminantes orgánicos con el

objetivo de diseñar procesos de aplicación a gran escala (Thakur et al., 2023; Wang, J. & Zhuan, 2020; Zhang, D. et al., 2023).

La literatura ha reportado que la degradación de contaminantes mediante procesos de oxidación avanzada (POA) puede mejorarse utilizando métodos estadísticos, como la metodología de superficie de respuesta (RSM). Por ejemplo, García-Espinoza & Nacheva, (2019) llevaron a cabo la degradación de sulfametoxazol y carbamazepina utilizando un PAO basado en oxidación directa anódica. Los resultados experimentales se apoyaron en un diseño central compuesto, se definieron los mejores parámetros operacionales y se describieron las variables mediante un modelo polinómico, obteniendo un valor de coeficiente de determinación (R^2) de 0.95 para la molécula de SMX y un porcentaje de degradación del 86% en las condiciones óptimas.

Actualmente, la optimización de las variables del proceso no se limita al uso de la metodología RSM; existen otros métodos, como los algoritmos de inteligencia artificial, como la red neuronal artificial (RNA), que permiten predecir comportamientos complejos a partir de un conjunto de datos. El entrenamiento de RNA con funciones de activación no lineal, permiten estudiar el fenómeno de forma altamente no lineal, permitiendo una mayor certeza de los resultados. El método RNA no requiere una especificación previa de la función de mejor ajuste y tiene una funcionalidad de aproximación universal, mientras que la metodología RSM se basa en el ajuste de funciones polinómicas lineales o cuadradas (Altowayti et al., 2022; Angermann et al., 2023). Por ejemplo, el método RNA se ha utilizado recientemente para monitorizar sistemas de agua y aguas residuales y la eficiencia de sus tecnologías. Asimismo, el uso de RNA ha facilitado la evaluación de un POA para la predicción de parámetros que reflejan la calidad del agua, proporcionando mejores predicciones que las obtenidas únicamente a partir del modelado RSM

(Baştürk & Alver, 2019; Latif et al., 2022; Rekhate & Srivastava, 2020; Zahmatkesh et al., 2022). En el caso de contaminantes farmacéuticos, Pelalak et al., (2020) llevan a cabo la degradación de compuestos antibióticos sulfonamídicos (SNAs) tales como Sulfasalazina (SSZ), Sulfametoxazol (SMX) y Sulfametazina (SMT), así como metronidazol (MNZ) en sistemas individuales utilizando el proceso O_3/H_2O_2 y optimizando las variables utilizando el método RNA. Resultados similares han sido reportados por otros autores (Jawad et al., 2021; Yu et al., 2021). Aún es necesario mejorar el potencial de estos modelos matemáticos para proporcionar una estimación precisa a partir de muestras poco o nunca exploradas, como las soluciones farmacéuticas binarias o ternarias.

En base a esto, la presente investigación tuvo como objetivo estudiar el proceso de degradación de SMX y MNZ en solución binaria mediante tecnologías POA. Se realizaron sistemas de fotólisis directa e indirecta (UV, UV/ H_2O_2) y ozonación y se evaluaron en términos de porcentaje de degradación, mineralización y generación de subproductos. Por otro lado, los procesos fueron optimizados mediante el uso de un RSM (funciones polinómicas cuadradas) y RNA (función de activación tipo tangente hiperbólica) para determinar las mejores condiciones para llevar a cabo el proceso desde dos perspectivas diferentes. La comparación de estos dos enfoques permitirá una mejor selección de las variables de operación de los POA estudiados y facilitará su aplicación a gran escala.

2.2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.2.1. Antibióticos

Como moléculas modelo se utilizaron sulfametoxazol (SMX) y metronidazol (MNZ). Ambas son suministradas por Sigma Aldrich con pureza del 99%. La Tabla 2.1 muestra las propiedades

fisicoquímicas de ambas moléculas. Teniendo en cuenta los valores en los que la molécula comienza a disociarse en disolución acuosa (pKa), se realizaron diagramas de especiación, que nos ayudaron a conocer la carga que tiene la molécula a un determinado pH, lo cual se muestra en las Figuras 2.1a y 2.1b. Según la Figura 2.1b, se puede observar que el SMX se encuentra en forma positiva a pH entre 2 y 4, donde el grupo amino se encuentra protonado; a pH entre 4 y 7, podemos encontrar la forma neutra, mientras que a pH superior a 8 el grupo amino sufre desprotonación haciendo negativa la molécula de SMX. El MNZ también presenta tres especies en el intervalo de pH; a un pH inferior a 4, la molécula está protonada; pasando un pH de 4 a 12, la molécula es neutra principalmente, mientras que, pasando un pH de 12, la molécula se encuentra en forma aniónica.

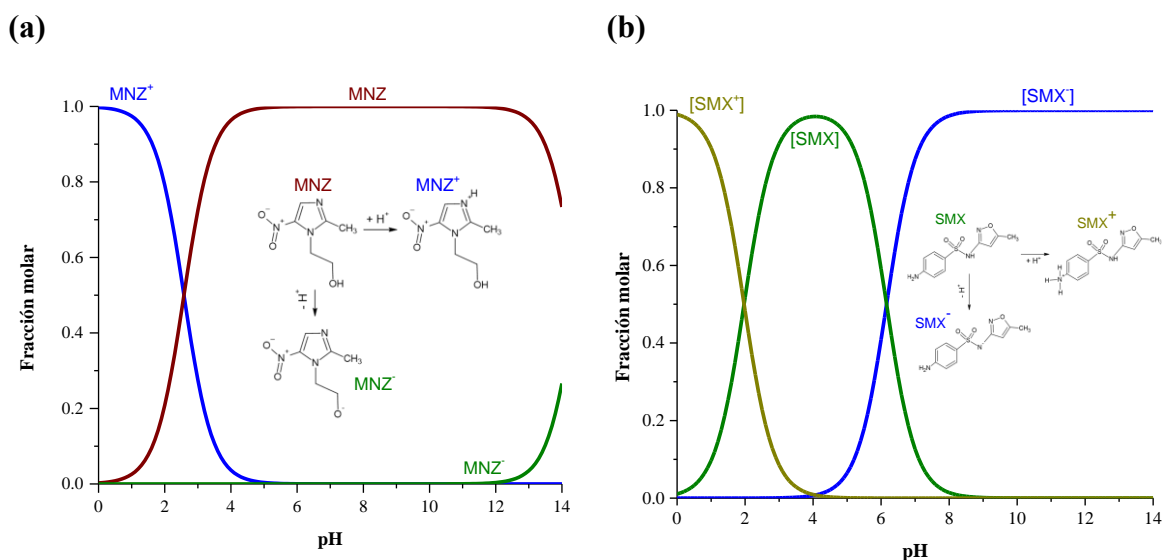
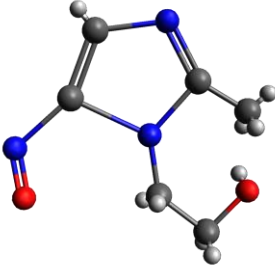
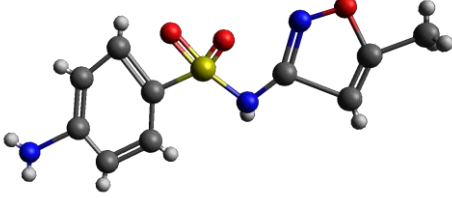


Figura 2.1: Diagrama de especiación de (a) MNZ y (b) SMX.

Tabla 2.1: Propiedades fisicoquímicas de los fármacos.

| Propiedades fisicoquímicas | MNZ | SMX |
|---|---|--|
| Estructura |  |  |
| Formula molecular | C ₆ H ₉ N ₃ O ₃ | C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S |
| Peso molecular (g mol⁻¹) | 171.15 | 253.28 |
| pKa (Asgari et al., 2020; Sun et al., 2021) | pKa ₁ = 2.58 pKa ₂ = 14.44 | pKa ₁ = 1.97 pKa ₂ = 6.16 |
| Solubilidad (mol L⁻¹) (Asgari et al., 2020; Sun et al., 2021) | 0.041 | 0.001109 |
| Log K_{ow} (Mathon et al., 2021) | -0.02 | 0.9 |
| Tamaño molecular (nm) | x=0.969 y=0.736 z=0.454 | x=1.517 y=0.676 z=0.541 |

2.2.2. Determinación de la concentración y mineralización de sulfonamidas y nitroimidazoles

La concentración de contaminantes (MNZ y SMX) en una solución acuosa en cada tiempo de degradación se analizó con ayuda de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), utilizando un equipo Alliance e2695 acoplado a un detector PDA 2998 Walter Corporation, EE.

UU. ajustado a una longitud de onda de 265 nm. Se utilizó una columna C18 (3.5 μm , 4.6 x 100 mm), pasando una fase móvil acondicionada con una proporción de 0.1% de ácido acético y acetonitrilo. Se inyectaron 10 μL de solución por muestra a una velocidad de 1 mL min^{-1} , dilucidándose tiempos de retención de 1.3 min para MNZ y 2.9 min para SMX. La mineralización de las moléculas se estudió mediante la determinación del carbono orgánico total (TOC). Las determinaciones de TOC se realizaron con un analizador de TOC Shimadzu equipado con un automuestrador ASI-L de SHIMADZU, Japón.

2.2.3. Obtención de datos experimentales sobre la degradación de MNZ y SMX

2.2.3.1. Sistema UV y UV/H₂O₂

Los datos experimentales de degradación por fotólisis directa se obtuvieron utilizando un fotorreactor diseñado en nuestro grupo de investigación y previamente reportado en otros estudios (Figura 2.2) (Rodríguez-Blanco et al., 2020). El fotorreactor consistió en un recipiente de acero inoxidable con unas dimensiones de 21 cm de radio interior por 29 cm de altura. En su interior hay una disposición de compartimentos circulares concéntricos y simétricos para colocar los tubos de reacción. En el centro del reactor se coloca una lámpara UV de 15 W que emite radiación en el rango de 200 a 325 nm. Los tubos de reacción de cuarzo tienen una capacidad de 50 mL donde se colocan 40 mL de la solución binaria MNZ/SMX y se mantienen en agitación. El sistema contiene un baño de temperatura recirculante que mantiene el sistema a una temperatura constante (25 °C) durante el proceso.

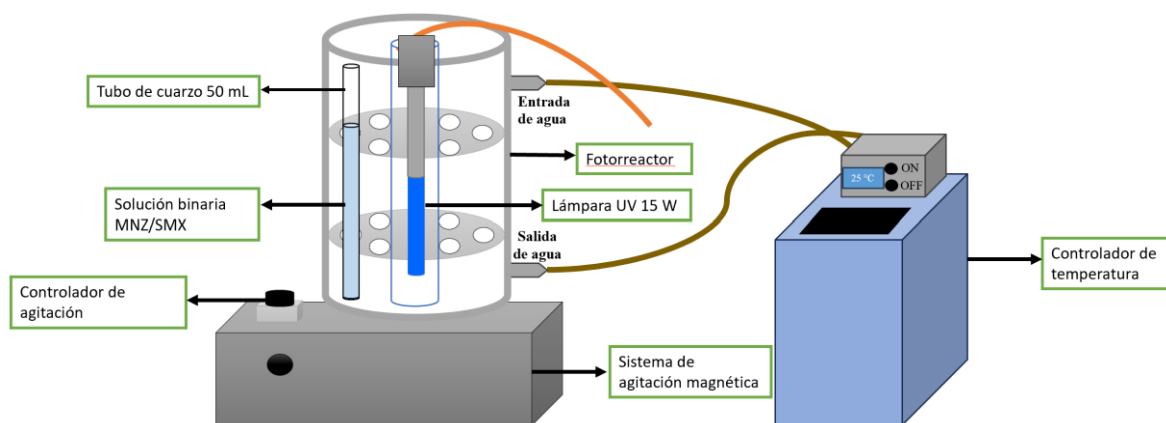


Figura 2.2: Fotorreactor para el sistema de degradación UV y UV/H₂O₂.

2.2.3.2. Sistema de ozonación

La Figura 2.3 muestra el montaje experimental utilizado para los ensayos de degradación mediante ozono. El sistema está compuesto por un reactor de oxidación de 1 L de capacidad (alimentado con 500 mL de solución contaminante), el cual es alimentado con un flujo constante de ozono producido utilizando un generador de ozono Biozon Oxy con una capacidad de flujo de 4.5 a 21 mg de O₃ min⁻¹, proporcionado por Biozon, México, este generador es alimentado directamente de un tanque de oxígeno puro al 99%. La concentración de ozono fue monitoreada cada cierto tiempo para asegurar que la solución estuviera siempre saturada de ozono.

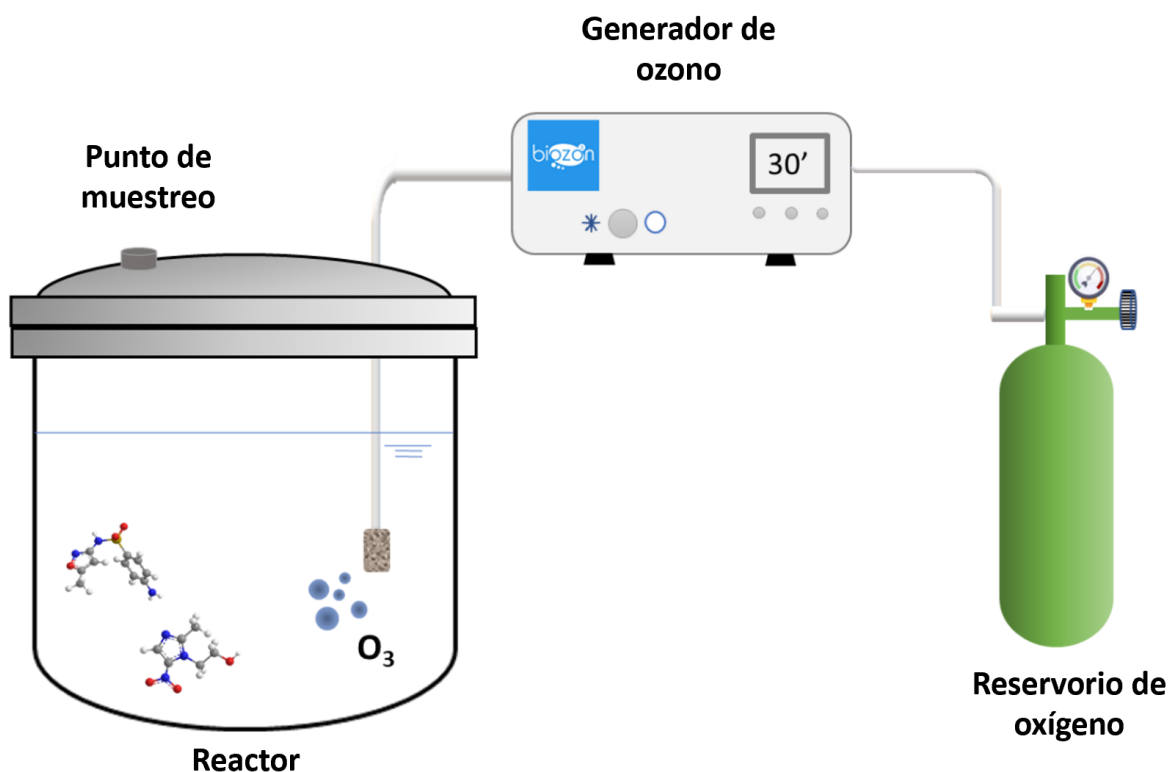


Figura 2.3: Sistema experimental para la degradación por ozono.

2.2.4. Determinación de datos experimentales sobre la degradación binaria de SMX/MNZ mediante el sistema UV/ H_2O_2

Cada uno de los experimentos se llevó a cabo preparando 50 mL de las soluciones binarias de SMX/MNZ con las concentraciones indicadas en la Tabla 2.2. La solución se colocó dentro de los tubos de cuarzo del fotorreactor, y en su interior se colocó un agitador magnético para mantener la solución homogénea. Una vez equilibrado el sistema a la temperatura y pH deseados, se añadió una alícuota de H_2O_2 concentrado para obtener la concentración especificada. Posteriormente, se encendió la lámpara del fotorreactor y se inició la cinética de degradación. La monitorización de la concentración de contaminante se llevó a cabo tomando alícuotas de 0.2 mL a diferentes intervalos de tiempo para la determinación de la concentración.

La cinética de degradación se obtuvo trazando la concentración de SMX o MNZ en función del tiempo (0, 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 90 min). En total por cada serie se muestrearon 13 datos experimentales.

2.2.5. Determinación de datos experimentales para la degradación binaria de SMX/MNZ por ozonación

Para obtener los datos de degradación mediante ozono se utilizó el sistema descrito en la Figura 2.3. En la primera etapa, se colocó un volumen de agua en el reactor, al que se burbujearon O_3 a un caudal de 10.5 mg min^{-1} durante 1 h hasta que la concentración de ozono en el agua se mantiene constante (concentración inicial de O_3). Para iniciar el proceso de degradación, se añadió al reactor la solución binaria de MNZ y SMX a las concentraciones establecidas en el diseño experimental (Tabla 2.3), y se volvió a burbujear O_3 utilizando el caudal antes mencionado. Se tomó una muestra de 1 mL cada cierto tiempo durante 30 minutos y se reservó en viales para su posterior análisis. El pH se reguló constantemente añadiendo NaOH y HCl 0.01, 0.1 y 1N según fuera necesario. Se determinó la concentración de SMX o MNZ en cada lapso de tiempo (0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 24, 28, 30 min).

La cinética de degradación con los sistemas UV, UV/ H_2O_2 y O_3 se ajustó mediante los modelos cinéticos de primer o segundo orden descritos en las Ecuaciones (1) y (2).

$$-\frac{1}{a} \frac{d[C_A]}{dt} = k_1 [C_A] \quad (1)$$

$$-\frac{1}{a} \frac{d[C_A]}{dt} = k_2 [C_A]^2 \quad (2)$$

Donde C_A es la concentración del contaminante en mmol L^{-1} , k_1 es la constante de velocidad de reacción de primer orden en s^{-1} , k_2 es la constante de velocidad de reacción de segundo orden en $\text{L mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$, y t es el tiempo de reacción en s.

Finalmente, para analizar el efecto de las variables operativas sobre la degradación binaria mediante los sistemas UV/H₂O₂ y O₃, se implementó un diseño de experimentos central compuesto para superficie de respuesta para cada sistema. En el caso del sistema UV/H₂O₂, el diseño experimental se compuso de 4 factores (concentración de H₂O₂, pH de la solución y concentraciones iniciales de MNZ y SMX), con dos puntos factoriales, dos puntos axiales, una distancia axial de 2, siendo rotable y con 10 puntos centrales, aplicado a un modelo cuadrático, dando un total de 34 experimentos (Tabla 2.2). Los niveles mínimo y máximo para cada factor fueron los siguientes: las concentraciones iniciales de MNZ y SMX se variaron en un rango de 0 y 0.12 mmol L^{-1} , los valores de pH se variaron en un rango de 4 y 8, y la concentración de peróxido se varió en un rango de 0 a 5000 mol L^{-1} . En el caso del sistema de degradación con ozono, el diseño experimental se compuso de 3 factores (pH de la solución y concentraciones iniciales de MNZ y SMX) con dos puntos factoriales, dos puntos axiales, una distancia axial de 2, siendo rotable y con 10 puntos centrales, aplicado a un modelo cuadrático, resultando un total de 22 experimentos. Las concentraciones iniciales de MNZ y SMX se variaron en un rango de 0.1 a 0.3 mmol L^{-1} , mientras el pH de la solución se varió en un rango de 2 a 10, esta información se detalla en la Tabla 2.3.

Tabla 2.2: Diseño experimental para la degradación binaria de MNZ y SMX mediante el proceso UV/H₂O₂.

| Exp | [SMX] mmol L ⁻¹ | [MNZ] mmol L ⁻¹ | pH | [H ₂ O ₂] μmol L ⁻¹ | RSM | | | | | | RNA | | | | | |
|-----|----------------------------------|----------------------------------|----|---|---|-------|----|---|-------|----|---|-------|----|---|-------|----|
| | | | | | k _{MNZ, UV/H₂O₂} L mmol ⁻¹ min ⁻¹ | | | k _{SMX, UV/H₂O₂} L mmol ⁻¹ min ⁻¹ | | | k _{MNZ, UV/H₂O₂} L mmol ⁻¹ min ⁻¹ | | | k _{SMX, UV/H₂O₂} L mmol ⁻¹ min ⁻¹ | | |
| | | | | | R ² | %Deg | | R ² | %Deg* | | R ² | %Deg | | R ² | %Deg* | |
| 1 | 0.09 | 0.09 | 8 | 3750 | 0.167 | 0.996 | 31 | 0.487 | 0.995 | 52 | 0.143 | 0.971 | 25 | 0.535 | 0.969 | 60 |
| 2 | 0.06 | 0.06 | 6 | 2500 | 0.424 | 0.963 | 44 | 1.340 | 0.993 | 65 | 0.444 | 0.971 | 43 | 2.275 | 0.990 | 83 |
| 3 | 0.06 | 0.06 | 6 | 2500 | 0.581 | 0.979 | 47 | 2.743 | 0.996 | 85 | 0.443 | 0.974 | 43 | 2.275 | 0.990 | 83 |
| 4 | 0.06 | 0.06 | 6 | 5000 | 0.884 | 0.949 | 56 | 3.046 | 0.984 | 84 | 0.855 | 0.998 | 58 | 2.986 | 0.988 | 86 |
| 5 | 0.03 | 0.09 | 4 | 1250 | 0.318 | 0.972 | 46 | 11.889 | 0.989 | 89 | 0.248 | 0.984 | 38 | 8.711 | 0.978 | 93 |
| 6 | 0.06 | 0.06 | 6 | 2500 | 0.544 | 0.964 | 47 | 1.717 | 0.995 | 78 | 0.443 | 0.974 | 43 | 2.275 | 0.994 | 83 |
| 7 | 0 | 0.06 | 6 | 2500 | 4.129 | 0.956 | 88 | - | - | - | 1.181 | 0.998 | 61 | - | - | - |
| 8 | 0.03 | 0.03 | 8 | 3750 | 3.615 | 0.929 | 80 | 7.881 | 0.995 | 88 | 1.901 | 0.994 | 59 | 8.043 | 0.995 | 85 |
| 9 | 0.09 | 0.03 | 8 | 3750 | 0.976 | 0.961 | 44 | 1.002 | 0.994 | 72 | 0.762 | 0.899 | 43 | 0.820 | 0.988 | 67 |
| 10 | 0.06 | 0.06 | 6 | 2500 | 0.580 | 0.969 | 47 | 2.609 | 0.998 | 84 | 0.444 | 0.974 | 43 | 2.275 | 0.990 | 83 |
| 11 | 0.06 | 0 | 6 | 2500 | - | - | - | 3.437 | 0.993 | 90 | - | - | - | 3.269 | 0.982 | 88 |
| 12 | 0.03 | 0.03 | 4 | 3750 | 1.826 | 0.955 | 58 | 14.595 | 0.958 | 87 | 2.376 | 0.923 | 68 | 14.218 | 0.967 | 96 |
| 13 | 0.09 | 0.03 | 8 | 1250 | 0.986 | 0.899 | 48 | 0.492 | 0.998 | 54 | 0.248 | 0.890 | 30 | 0.451 | 0.989 | 52 |
| 14 | 0.06 | 0.06 | 6 | 2500 | 0.485 | 0.977 | 44 | 1.950 | 0.998 | 79 | 0.444 | 0.974 | 43 | 2.275 | 0.994 | 83 |
| 15 | 0.06 | 0.06 | 6 | 2500 | 0.526 | 0.981 | 47 | 2.322 | 0.996 | 83 | 0.444 | 0.974 | 43 | 2.275 | 0.990 | 83 |
| 16 | 0.09 | 0.09 | 4 | 1250 | 0.149 | 0.987 | 28 | 2.394 | 0.997 | 85 | 0.111 | 0.900 | 23 | 1.515 | 0.987 | 80 |
| 17 | 0.06 | 0.12 | 6 | 2500 | 0.165 | 0.991 | 36 | 1.370 | 0.995 | 72 | 0.101 | 0.976 | 22 | 1.330 | 0.996 | 73 |
| 18 | 0.12 | 0.06 | 6 | 2500 | 0.239 | 0.972 | 34 | 0.237 | 0.997 | 42 | 0.431 | 0.931 | 27 | 0.247 | 0.973 | 41 |
| 19 | 0.06 | 0.06 | 6 | 2500 | 0.515 | 0.98 | 45 | 2.707 | 0.996 | 85 | 0.444 | 0.974 | 43 | 2.275 | 0.990 | 83 |
| 20 | 0.09 | 0.09 | 4 | 3750 | 0.178 | 0.989 | 36 | 1.253 | 0.992 | 81 | 0.194 | 0.955 | 34 | 1.375 | 0.980 | 81 |
| 21 | 0.06 | 0.06 | 6 | 2500 | 0.338 | 0.986 | 32 | 2.700 | 0.993 | 79 | 0.444 | 0.974 | 43 | 2.275 | 0.990 | 83 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|------|------|----|------|-------|-------|----|--------|-------|----|-------|-------|----|--------|-------|----|
| 22 | 0.09 | 0.03 | 4 | 3750 | 0.801 | 0.991 | 39 | 4.018 | 0.995 | 94 | 1.424 | 0.909 | 58 | 2.045 | 0.969 | 88 |
| 23 | 0.03 | 0.03 | 8 | 1250 | 1.137 | 0.987 | 51 | 5.326 | 0.998 | 84 | 0.974 | 0.973 | 45 | 4.695 | 0.995 | 83 |
| 24 | 0.06 | 0.06 | 6 | 0 | 0.159 | 0.985 | 26 | 1.374 | 0.999 | 69 | 0.205 | 0.880 | 27 | 1.828 | 0.990 | 80 |
| 25 | 0.09 | 0.09 | 8 | 1250 | 0.073 | 0.992 | 21 | 0.348 | 0.998 | 49 | 0.059 | 0.880 | 13 | 0.327 | 0.991 | 45 |
| 26 | 0.03 | 0.09 | 4 | 3750 | 0.350 | 0.997 | 45 | 5.354 | 0.991 | 78 | 0.476 | 0.995 | 53 | 9.378 | 0.974 | 95 |
| 27 | 0.06 | 0.06 | 10 | 2500 | 0.264 | 0.994 | 33 | 1.173 | 0.998 | 65 | 0.331 | 0.985 | 35 | 1.224 | 0.997 | 65 |
| 28 | 0.06 | 0.06 | 6 | 2500 | 0.486 | 0.984 | 44 | 1.843 | 0.998 | 77 | 0.443 | 0.974 | 43 | 2.227 | 0.990 | 83 |
| 29 | 0.03 | 0.09 | 8 | 1250 | 0.252 | 0.99 | 38 | 3.155 | 0.999 | 75 | 0.224 | 0.977 | 32 | 2.811 | 0.996 | 76 |
| 30 | 0.06 | 0.06 | 2 | 2500 | 0.748 | 0.963 | 55 | 8.688 | 0.996 | 93 | 0.667 | 0.942 | 55 | 5.519 | 0.944 | 95 |
| 31 | 0.03 | 0.03 | 4 | 1250 | 1.710 | 0.96 | 61 | 15.208 | 0.984 | 90 | 1.593 | 0.917 | 58 | 11.157 | 0.974 | 94 |
| 32 | 0.09 | 0.03 | 4 | 1250 | 0.834 | 0.937 | 41 | 2.273 | 0.995 | 89 | 1.031 | 0.911 | 48 | 4.884 | 0.050 | 85 |
| 33 | 0.03 | 0.09 | 8 | 3750 | 0.701 | 0.996 | 63 | 5.112 | 0.998 | 83 | 0.486 | 0.990 | 50 | 1.820 | 0.973 | 79 |

***%Deg: Porcentaje de degradación a los 30 min de reacción.**

$$\%deg = \left(\frac{C_{inicial} - C_{final}}{C_{inicial}} \right) * 100$$

* k_{MNZ} y k_{SMX} , se obtienen del ajuste de la Ecuación (2) correspondiente al modelo cinético de segundo orden.

**Los datos en RSM fueron ajustados con datos experimentales, y los datos de RNA fueron ajustados con datos filtrados por la RNA.

Tabla 2.3: Diseño experimental de las pruebas de degradación por ozono.

| Exp | [SMX] mmol L ⁻¹ | [MNZ] mmol L ⁻¹ | pH | RSM | | | | | | RNA | | | | | |
|-----|-------------------------------|-------------------------------|----|--|----------------|------|--|----------------|------|--|----------------|-------|--|----------------|------|
| | | | | k _{MNZ, O₃} min ⁻¹ | R ² | %Deg | k _{SMX, O₃} min ⁻¹ | R ² | %Deg | k _{MNZ, O₃} min ⁻¹ | R ² | % Deg | k _{SMX, O₃} min ⁻¹ | R ² | %Deg |
| 1 | 0.20 | 0.20 | 6 | 0.175 | 0.991 | 43 | 0.764 | 0.995 | 96 | 0.083 | 0.985 | 44 | 0.297 | 0.996 | 92 |
| 2 | 0.20 | 0.20 | 6 | 0.209 | 0.991 | 46 | 0.857 | 0.998 | 96 | 0.083 | 0.985 | 44 | 0.297 | 0.996 | 92 |
| 3 | 0.30 | 0.20 | 6 | 0.055 | 0.921 | 9 | 0.276 | 0.968 | 90 | 0.069 | 0.946 | 34 | 0.181 | 0.968 | 84 |
| 4 | 0.20 | 0.10 | 6 | 0.093 | 0.989 | 54 | 0.391 | 0.985 | 97 | 0.106 | 0.950 | 54 | 0.303 | 0.991 | 93 |
| 5 | 0.20 | 0.30 | 6 | 0.041 | 0.982 | 30 | 0.219 | 0.996 | 94 | 0.061 | 0.940 | 29 | 0.277 | 0.998 | 90 |
| 6 | 0.26 | 0.14 | 4 | 0.047 | 0.981 | 34 | 0.141 | 0.994 | 83 | 0.072 | 0.985 | 39 | 0.231 | 0.982 | 90 |
| 7 | 0.14 | 0.26 | 4 | 0.069 | 0.982 | 50 | 0.293 | 0.976 | 97 | 0.092 | 0.968 | 44 | 0.493 | 0.995 | 96 |
| 8 | 0.20 | 0.20 | 2 | 0.030 | 0.975 | 22 | 0.193 | 0.991 | 97 | 0.064 | 0.922 | 29 | 0.313 | 0.997 | 92 |
| 9 | 0.20 | 0.20 | 6 | 0.037 | 0.994 | 39 | 0.151 | 0.998 | 91 | 0.083 | 0.985 | 44 | 0.297 | 0.996 | 92 |
| 10 | 0.20 | 0.20 | 6 | 0.254 | 0.995 | 52 | 0.871 | 0.998 | 95 | 0.083 | 0.985 | 44 | 0.297 | 0.996 | 92 |
| 11 | 0.20 | 0.20 | 6 | 0.146 | 0.996 | 43 | 0.549 | 0.998 | 92 | 0.083 | 0.985 | 44 | 0.297 | 0.996 | 92 |
| 12 | 0.26 | 0.14 | 8 | 0.437 | 0.997 | 46 | 0.940 | 0.986 | 78 | 0.073 | 0.975 | 39 | 0.207 | 0.977 | 87 |
| 13 | 0.26 | 0.26 | 8 | 0.241 | 0.986 | 36 | 0.781 | 0.975 | 88 | 0.077 | 0.961 | 40 | 0.211 | 0.983 | 87 |
| 14 | 0.14 | 0.14 | 8 | 9.707 | 0.898 | 69 | 31.036 | 0.942 | 96 | 0.153 | 0.964 | 66 | 0.419 | 0.996 | 96 |
| 15 | 0.20 | 0.20 | 10 | 0.111 | 0.998 | 59 | 0.266 | 0.998 | 90 | 0.098 | 0.995 | 52 | 0.277 | 0.994 | 91 |
| 16 | 0.26 | 0.26 | 4 | 0.025 | 0.952 | 19 | 0.100 | 0.981 | 87 | 0.062 | 0.949 | 30 | 0.227 | 0.989 | 88 |
| 17 | 0.14 | 0.14 | 4 | 2.185 | 0.980 | 72 | 4.949 | 0.984 | 98 | 0.164 | 0.960 | 67 | 0.497 | 0.995 | 97 |
| 18 | 0.20 | 0.20 | 6 | 0.061 | 0.994 | 53 | 0.233 | 0.994 | 97 | 0.083 | 0.985 | 44 | 0.297 | 0.996 | 92 |
| 19 | 0.14 | 0.26 | 8 | 0.114 | 0.982 | 56 | 0.484 | 0.987 | 97 | 0.089 | 0.975 | 45 | 0.384 | 0.996 | 94 |
| 20 | 0.10 | 0.20 | 6 | 0.118 | 0.869 | 79 | 0.786 | 0.958 | 98 | 0.191 | 0.991 | 75 | 0.750 | 0.994 | 97 |
| 21 | 0.20 | 0.20 | 6 | 0.064 | 0.988 | 44 | 0.239 | 0.996 | 91 | 0.083 | 0.985 | 44 | 0.297 | 0.996 | 92 |
| 22 | 0.20 | 0.20 | 6 | 0.070 | 0.961 | 54 | 0.263 | 0.977 | 96 | 0.083 | 0.985 | 44 | 0.297 | 0.996 | 92 |

***%Deg: Porcentaje de degradación a los 30 min de reacción.**

$$\%deg = \left(\frac{C_{inicial} - C_{final}}{C_{inicial}} \right) * 100$$

* k_{MNZ} y k_{SMX} , se obtienen del ajuste de la Ecuación (1) correspondiente al modelo cinético de primer orden.

**Los datos en RSM fueron ajustados con datos experimentales, y los datos de RNA fueron ajustados con datos filtrados por la RNA.

En ambos casos, los datos del diseño experimental se ajustaron empleando un modelo de regresión polinomial de segundo orden, que se describen para los sistemas UV/H₂O₂ y O₃ en las Ecuaciones (3) y (4) respectivamente.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \times [SMX] + \beta_2 \times [MNZ] + \beta_3 \times pH + \beta_4 \times [H_2O_2] + \beta_5 \times [SMX] \times [MNZ] \quad (3)$$

$$+ \beta_6 \times [SMX] \times pH + \beta_7 \times [SMX] \times [H_2O_2] + \beta_8 \times [MNZ] \times pH + \beta_9 \times [MNZ] \times [H_2O_2]$$

$$+ \beta_{10} \times pH \times [H_2O_2] + \beta_{11} \times [SMX]^2 + \beta_{12} \times [MNZ]^2 + \beta_{13} \times pH^2 + \beta_{14} \times [H_2O_2]^2$$

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \times [SMX] + \beta_2 \times [MNZ] + \beta_3 \times pH + \beta_4 \times [SMX] \times [MNZ] \quad (4)$$

$$+ \beta_5 \times [SMX] \times pH + \beta_6 \times [MNZ] \times pH + \beta_7 \times [SMX]^2 + \beta_8 \times [MNZ]^2 + \beta_9 \times pH^2$$

Donde Y representa la respuesta para cada caso, en este trabajo se consideraron cuatro respuestas (k_{2SMX} y k_{2MNZ} en L mmol⁻¹ min⁻¹ para el caso UV/H₂O₂, k_{1SMX} y k_{1MNZ} en min⁻¹ para el proceso de ozonación y el porcentaje de degradación de cada contaminante para ambos sistemas), β_{0-14} son los coeficientes de la regresión lineal para el sistema, [SMX] y [MNZ] son las concentraciones de sulfametoxazol y metronidazol ambas en mmol L⁻¹, y [H₂O₂] representa la concentración de peróxido de hidrogeno en $\mu\text{mol L}^{-1}$.

2.2.6. Estudio de los ensayos de degradación mediante redes neuronales artificiales

(RNA)

Para estudiar los sistemas de degradación propuestos para el sulfametoxazol y el metronidazol en solución binaria, se utilizaron redes neuronales artificiales para cada sistema. La arquitectura de la RNA consistió en dos capas, una capa oculta con 5 neuronas y función de activación tangente hiperbólica, y una capa de salida con dos neuronas ([SMX] y [MNZ]) lineales. Esta arquitectura fue seleccionada en base a sus resultados de rendimiento considerando los valores de Error Cuadrático Medio (ECM) y el ajuste de los datos a la regresión por su coeficiente de correlación (R). El algoritmo de entrenamiento utilizado fue la regularización bayesiana, que se ha descrito anteriormente como una excelente opción porque permite reducir la necesidad de una larga validación cruzada y el uso de descriptores químicos para comprender un sistema complejo y obtener un modelo predictivo (Berthod et al., 2017; Tariq et al., 2022). En el caso del sistema UV/H₂O₂, se utilizaron cinco entradas: concentración de sulfametoxazol, concentración de metronidazol, pH, adición de H₂O₂ y tiempo de análisis. Para el sistema de ozono, se utilizaron cuatro entradas: concentración de sulfametoxazol, concentración de metronidazol, pH y tiempo. A partir de los datos recogidos en los experimentos de degradación de la solución binaria, se dividieron aleatoriamente en tres grupos: entrenamiento (70%), validación (15%) y prueba (15%). La arquitectura de la RNA utilizada para estudiar la cinética de degradación de ambos sistemas y su rendimiento durante el entrenamiento, la validación y la prueba pueden verse en las Figuras 2.4 y 2.5.

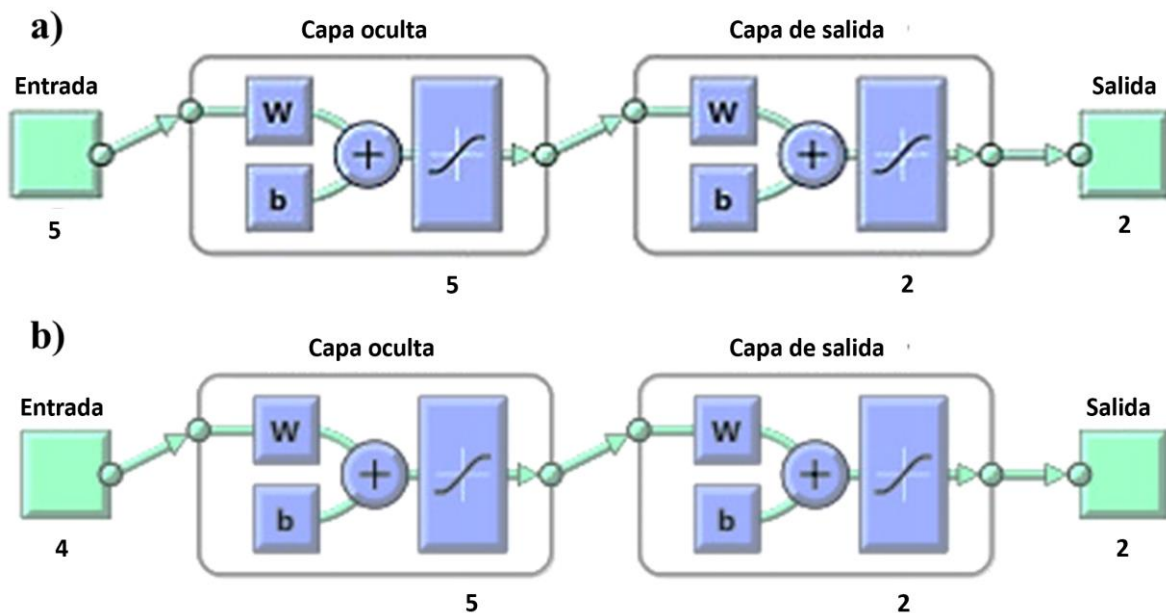


Figura 2.4: Arquitectura de la RNA (entrada, capa oculta y salida) para ambos sistemas de degradación: (a) UV/H₂O₂ y (b) Ozono.

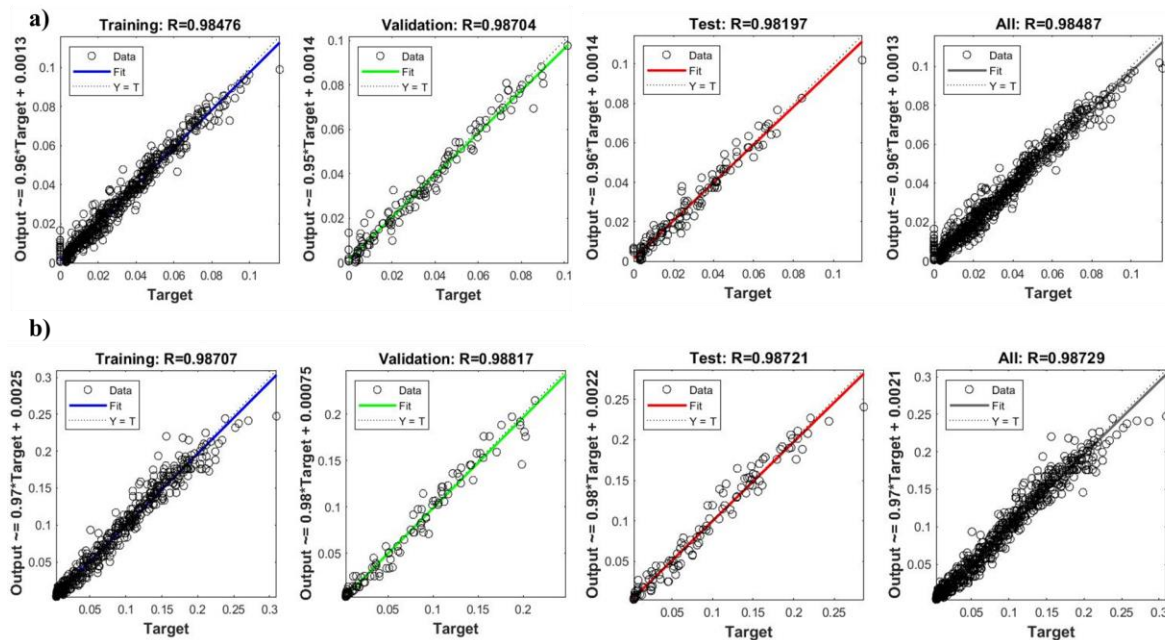


Figura 2.5: Entrenamiento, validación y prueba de la RNA para los resultados: (a) UV/H₂O₂ y
(b) Ozono.

2.2.7. Identificación de subproductos de degradación por UV, UV/H₂O₂ y ozonación

La identificación de los subproductos de la degradación se realizó mediante cromatografía líquida de alta resolución acoplada a un detector de masas temporal (HPLC-LC/MS), utilizando un equipo Agilent 1260 infinity y un detector LC/MS cuadrupolar Agilent Technologies 6130. Se utilizó una columna C18 con un tamaño de 4.6 x 150 mm y un tamaño de partícula de 5 µm. Como fases móviles se utilizaron acetonitrilo (fase A) y ácido fórmico (fase B). El proceso de inyección se llevó a cabo utilizando 20 µL de la muestra, a través de un gradiente lineal consistente en un 10% de A y un 90% de B durante 5 minutos, seguido de un 100% de A durante 50 minutos, manteniendo constante el 100% de A durante 3 minutos más.

2.3. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

2.3.1. Degradación de sulfonamidas y nitroimidazoles mediante procesos avanzados de oxidación

La fotodegradación binaria de MNZ y SMX se estudió mediante fotólisis directa (proceso UV) utilizando una lámpara de 15 W. En el caso de MNZ (Figura 2.6a), se obtuvieron eficiencias de degradación bajas (26%). Esto puede atribuirse a varios factores, como los cortos tiempos de reacción, la baja potencia de lámpara y el efecto inhibitorio causado por la presencia de SMX. Un efecto similar ha sido reportado por otros autores (Dantas et al., 2010; Sánchez-polo et al., 2012; Wu et al., 2012). Dantas et al., (2010) informaron de que la degradación de MNZ por el proceso UV comienza con la escisión del anillo aromático, seguida de la degradación de los grupos funcionales nitrogenados restantes. En cuanto SMX (Figura 2.6b), se encontró que la

molécula puede ser degradada en un 69% por fotólisis directa utilizando una fuente UV de 15 W. Esta molécula presenta una mayor eficiencia de degradación debido a que el enlace N-O del anillo isoxazol presenta una energía más débil, lo que hace que la molécula a la apertura del anillo (Rodríguez-Blanco et al., 2020).

Las Figuras 2.6c y 2.6d muestran la evolución del TOC para los experimentos que presentaron los mayores porcentajes de degradación. La concentración de TOC no disminuyó considerablemente, obteniéndose un mineralización del 20% para el sistema UV/H₂O₂. Por otro lado, la concentración de los contaminantes modelo (MNZ y SMX) disminuye hasta un 88% y 90% para MNZ y SMX respectivamente. Mediante una comparación entre la degradación y mineralización, se puede determinar que la baja mineralización se produce debido a la formación de cuatro subproductos estables, de los cuales solo 2 se detectan hasta el final de la degradación; el subproducto 3 (2-hidroxi-3-ozobutamida) y el subproducto 4 (2-butenamida-2-hidroxi).

En el caso de la ozonación, se observó un comportamiento similar, encontrando una mineralización del 25%. El porcentaje de degradación es alto comparado con su mineralización (99% para ambas moléculas) en 15 minutos; sin embargo, al final del proceso se formaron 3 subproductos de esta degradación 1, 2, 4-Oxadiazole-3-carboxamide, N-(2-hidroxi-etil)-5-metil, [3-(2-hdroxi-etil)-2-metil-3H-imidazol-4-O], y 2-hidroxi-3-oxobutano, que contribuye al contenido del TOC.

| | |
|------------|------------|
| (a) | (b) |
|------------|------------|

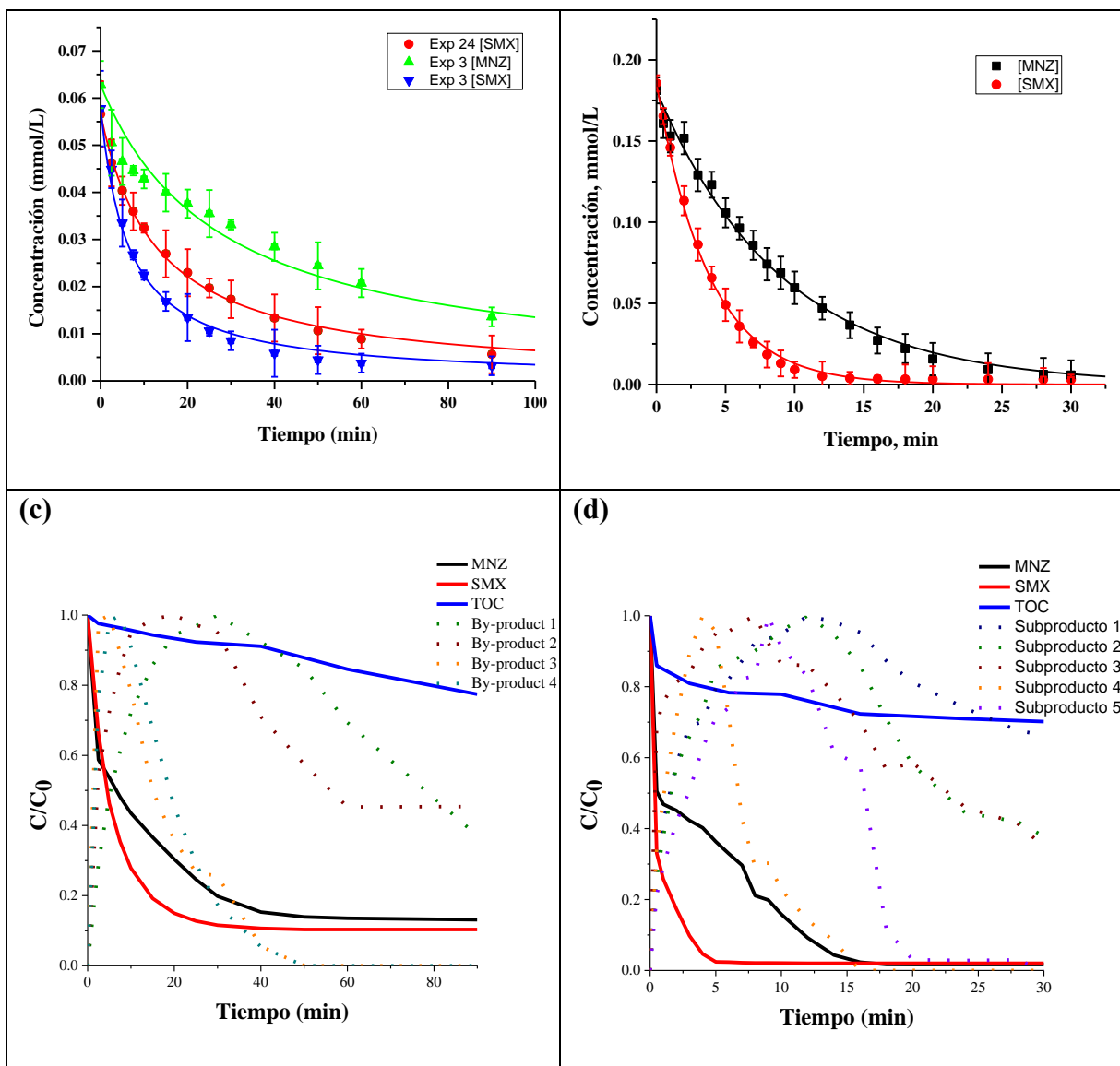
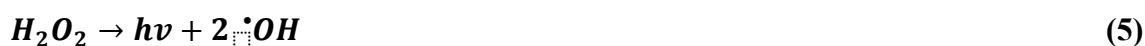


Figura 2.6: Cinética de degradación de SMX y MNZ: (a) UV y UV/H₂O₂ correspondientes a los Exp 24 y 3 del diseño experimental: ▲ SMX (UV) ▼ SMX (UV/H₂O₂) ● SMX (UV/H₂O₂), (b) Ozono, correspondiente al experimento 15 del diseño experimental, (c) cinética de mineralización en términos de concentración de TOC para el sistema UV/H₂O₂ correspondiente al experimento 8 (donde el subproducto 1 es 1, 2, 4-Oxadiazol-3-carboxamida, N-(2-hidroxi-etil)-5-metil, el subproducto 2 es [3-(2-hidroxi-etil)-2-metil-3H-imidazol-4-O], el subproducto 3 es 2-hidroxi-3-oxobutamida y subproducto 4 es 2-butenamida-2-hidroxi) y (d)

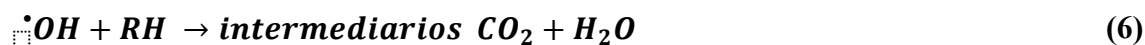
sistema de ozonación correspondiente al experimento 20 (donde el subproducto 1 es (2-metil-5-nitro-1H-imidazol-1-il) ácido acético, el subproducto 2 es 1, 2, 4-Oxadiazol-3-carboxamida, N-(2-hidroxi-etil)-5-metil, el subproducto 3 es [3-(3-hidroxi-etil)-2-metil-3H-imidazol-4-O], el subproducto 4 es 2-hidroxi-3-oxobutanamida y el subproducto 5 es 2-hidroxi-3-oxobutanamida.

2.3.2. Degradación con el sistema UV/H₂O₂

Este proceso se basa en la combinación de radiación UV y H₂O₂ para promover la generación de -OH a través de la siguiente reacción (Malik & Sanyal, 2004):



Estos radicales, una vez generados, atacan a la molécula problema de forma no selectiva (Johnson & Mehrvar, 2020).



En este sentido, el proceso UV/H₂O₂ se aplicó en la degradación simultánea de las moléculas de SMX y MNZ. La degradación de ambos fármacos puede describirse mediante una cinética de segundo orden. La Tabla 2.2 muestra los valores de la constante cinética de segundo orden y los porcentajes de degradación obtenidos para cada fármaco utilizado en el proceso UV/H₂O₂. Los valores de la constante cinética para MNZ ($k_{MNZ, UV/H_2O_2}$) son del orden de 0.073 – 4.129 L mmol⁻¹ min⁻¹, y para SMX ($k_{SMX, UV/H_2O_2}$) del orden de 0.237 – 15.281 L mmol⁻¹ min⁻¹. Las mayores eficiencias de degradación obtenidas para una solución binaria fueron del 80% para MNZ y del 88% para SMX utilizando una concentración de H₂O₂ de 3750 μmol L⁻¹, pH = 8 y concentraciones iniciales de SMX y MNZ de 0.03 mmol L⁻¹. Además, los resultados

experimentales se estudiaron mediante ecuaciones polinómicas de segundo grado (Ecuaciones (3) y (4)). El ANOVA correspondiente para cada respuesta se muestra en las Tablas 2.4 a 2.7, a partir de las cuales se eligieron los factores estadísticamente significativos utilizando como referencia un intervalo de confianza de 0.1. En el caso de k_{MNZ} y $\%deg_{MNZ}$ ninguna interacción entre factores fue significativa; sin embargo, para k_{SMX} y $\%deg_{SMX}$, solo la interacción entre $[SMX]$ y pH fue estadísticamente significativa. En este sentido, las Ecuaciones (7)– (10) representan los modelos obtenidos para cada variable de respuesta considerando los factores estadísticamente significativos.

$$k_{MNZ,UV/H_2O_2} = 3.706 - 76.665 \times [SMX] - 13.008 \times [MNZ] \quad (7)$$

$$+ 1.534 \times 10^{-4} \times [H_2O_2] + 482.350 \times [SMX]^2$$

$$k_{SMX,UV/H_2O_2} = 32.044 - 189.748 \times [SMX] - 34.636 \times [MNZ] \quad (8)$$

$$- 5.361 \times pH + 18.712 \times [SMX] \times pH + 0.269 \times pH^2.$$

$$\%Deg_{MNZ,UV/H_2O_2} \quad (9)$$

$$= 56.977 - 1029.462 \times [SMX] + 712.975 \times [MNZ]$$

$$+ 4.045 \times 10^{-3} \times [H_2O_2] + 5516.998 [SMX]^2$$

$$- 6453.758 \times [MNZ]^2$$

$$\%Deg_{SMX,UV/H_2O_2} \quad (10)$$

$$= 26.063 + 2360.388 \times [SMX] - 139.898 \times [MNZ]$$

$$+ 2.894 \times pH - 115.064 \times [SMX] \times pH$$

$$- 14094.538 \times [SMX]^2$$

Para determinar el efecto de las condiciones de operación a partir de las ecuaciones anteriores, se construyeron las correspondientes superficies de respuesta (Figura 2.7) considerando los

factores estadísticamente significativos y las concentraciones de [SMX] y [MNZ]. La Figura 2.7a muestra la variación de $k_{MNZ, UV/H_2O_2}$ en función de la concentración de SMX y H_2O_2 ; estos factores se seleccionaron en función de la significación en el análisis ANOVA para evaluar el efecto. Los valores de $k_{MNZ, UV/H_2O_2}$ presentan un comportamiento lineal a [SMX] y [H_2O_2] ya que un aumento de [H_2O_2] resulta en un aumento de los valores de k_{MNZ} , mientras que un aumento de [SMX] resulta en una disminución de los valores de la constante cinética. Esto puede asociarse a un efecto inhibitorio que puede apreciarse en la Figura 7c, que muestra el porcentaje de degradación obtenido para MNZ.

Tabla 2.4: ANOVA para el modelo de superficie cuadrático de k_{MNZ} por proceso UV/ H_2O_2 .

| Factor | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | Valor F | Prob > F |
|------------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------|----------------|--------------------|
| Modelo | 17.915 | 4 | 4.479 | 14.717 | < 0.0001 |
| [SMX] | 7.621 | 1 | 7.621 | 25.041 | < 0.0001 |
| [MNZ] | 3.655 | 1 | 3.655 | 12.009 | 0.0017 |
| [H_2O_2] | 0.883 | 1 | 0.883 | 2.902 | 0.0995 |
| [SMX]^2 | 5.756 | 1 | 5.756 | 18.915 | 0.0002 |
| Residual | 8.521 | 28 | 0.304 | | |
| Falta de ajuste | 8.473 | 20 | 0.424 | 69.986 | < 0.0001 |
| Error puro | 0.0484 | 8 | 0.00605 | | |
| Total | 26.437 | 32 | | | |

Tabla 2.5: ANOVA para el modelo de superficie cuadrático de k_{SMX} por proceso UV/H₂O₂

| Factor | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | Valor F | Prob > F |
|------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------|----------------|--------------------|
| Modelo | 308.052 | 5 | 61.610 | 9.538 | < 0.0001 |
| [SMX] | 129.640 | 1 | 129.640 | 20.069 | 0.0001 |
| [MNZ] | 25.913 | 1 | 25.913 | 4.011 | 0.0553 |
| pH | 96.835 | 1 | 96.835 | 14.991 | 0.0006 |
| [SMX] x pH | 20.169 | 1 | 20.169 | 3.122 | 0.0885 |
| pH² | 35.494 | 1 | 35.494 | 5.495 | 0.0267 |
| Residual | 174.408 | 27 | 6.459 | | |
| Falta de ajuste | 172.263 | 19 | 9.066 | 33.805 | < 0.0001 |
| Error puro | 2.145 | 8 | 0.268 | | |
| Total | 482.460 | 32 | | | |

Tabla 2.6: ANOVA para el modelo de superficie cuadrático de %deg MNZ por proceso UV/H₂O₂

| Factor | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | Valor F | Prob > F |
|-------------------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------|----------------|--------------------|
| Modelo | 5478.958 | 5 | 1095.792 | 10.450 | < 0.0001 |
| [SMX] | 2915.983 | 1 | 2915.983 | 27.808 | < 0.0001 |
| [MNZ] | 81.631 | 1 | 81.631 | 0.778 | 0.3854 |
| [H₂O₂] | 613.850 | 1 | 613.850 | 5.854 | 0.0226 |
| [SMX]² | 751.366 | 1 | 751.366 | 7.165 | 0.0125 |
| [MNZ]² | 1028.184 | 1 | 1028.184 | 9.805 | 0.0042 |
| Residual | 2831.223 | 27 | 104.860 | | |
| Falta de ajuste | 2646.416 | 19 | 139.285 | 6.029 | 0.0069 |
| Error puro | 184.806 | 8 | 23.100 | | |
| Total | 8310.181 | 32 | | | |

Tabla 2.7: ANOVA para el modelo de superficie cuadrático de %deg SMX por proceso UV/H₂O₂

| Factor | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | Valor F | Prob > F |
|------------------------|-------------------|--------------------|----------------|---------|----------|
| Modelo | 7653.708 | 5 | 1530.741 | 11.367 | < 0.0001 |
| [SMX] | 9.839 | 1 | 9.839 | 0.0730 | 0.789 |
| [MNZ] | 422.743 | 1 | 422.743 | 3.139 | 0.0877 |
| pH | 1543.402 | 1 | 1543.402 | 11.461 | 0.0022 |
| [SMX] x pH | 762.613 | 1 | 762.613 | 5.663 | 0.0247 |
| [SMX]^2 | 4915.111 | 1 | 4915.111 | 36.497 | < 0.0001 |
| Residual | 3636.083 | 27 | 134.670 | | |
| Falta de ajuste | 3326.656 | 19 | 175.087 | 4.527 | 0.0173 |
| Error puro | 309.427 | 8 | 38.678 | | |
| Total | 11289.791 | 32 | | | |

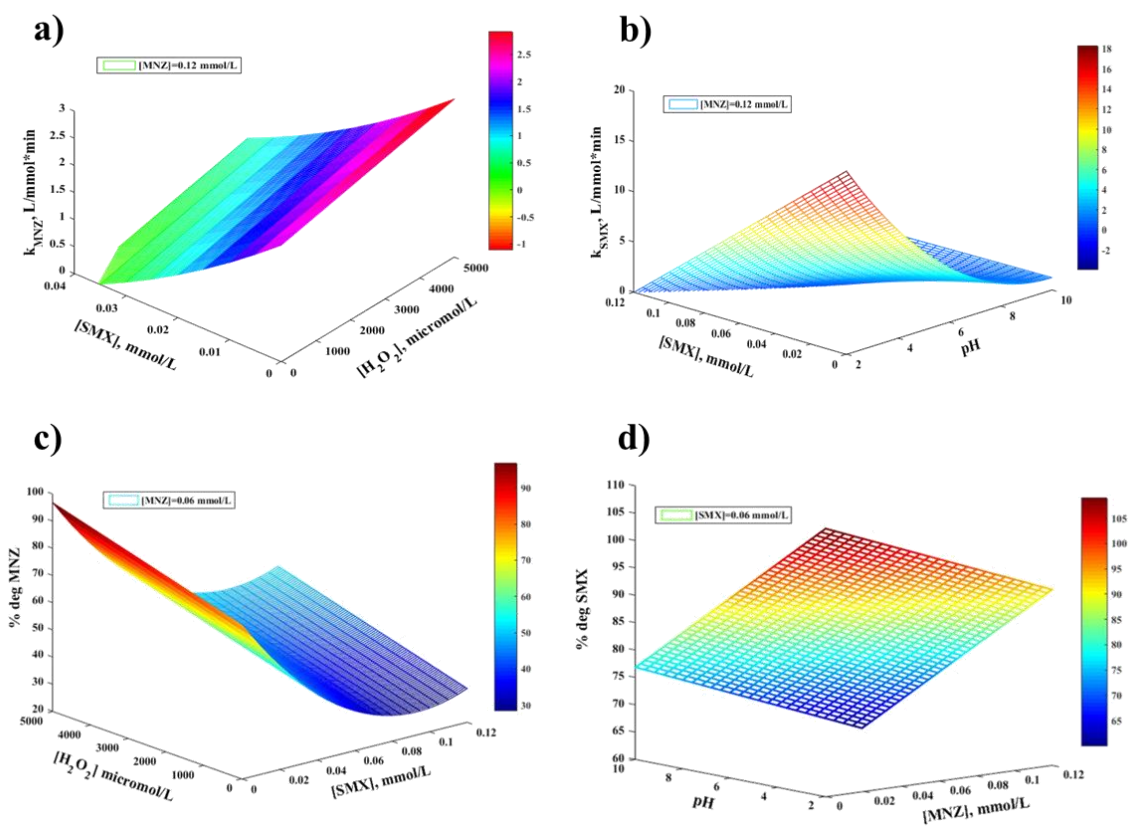


Figura 2.7: Curvas de superficie de respuesta para constante cinética de degradación y porcentaje de degradación respectivamente por el proceso UV/H₂O₂: (a) y (c) MNZ y (b) y (d) SMX.

De acuerdo con la predicción de la curva de superficie de respuesta, es posible obtener un alto porcentaje de degradación (~100%) siempre que la [SMX] se mantenga en valores bajos (< 0.02 mmol L⁻¹), y la concentración de H₂O₂ se maximice sin superar un límite superior de 25 mg L⁻¹. Dicha concentración ha sido reportada como la concentración máxima para evitar efecto de secuestro de •OH causado por el exceso de H₂O₂ (Shemer et al., 2006). Por otro lado, el uso de la concentración óptima de H₂O₂ resultaría en una menor concentración de intermediarios de reacción ya que las bajas eficiencias de mineralización de estos intermediarios están precisamente asociadas a una baja concentración de H₂O₂ en los procesos UV/H₂O₂ (Alharbi et al., 2017).

La Figura 2.7b muestra el efecto de [SMX] y pH sobre $k_{SMX, UV/H_2O_2}$. En general, los valores de la constante cinética son mayores para SMX en comparación con los obtenidos para MNZ, lo que indica que la degradación de SMX es más rápida en las mismas condiciones experimentales. Se observa que la velocidad de degradación de SMX es mayor a concentraciones más bajas en la solución. Para el pH, los valores de k_{SMX} utilizando UV/H₂O₂ aumentan con la disminución de los valores de pH; esto se asocia con la escisión del enlace N-O del anillo isoxazólico, que se produce fácilmente a valores de pH inferiores a 4. A valores de pH superiores, el enlace se refuerza debido a la disminución de la densidad electrónica del anillo isoxazólico causada por la protonación de la molécula (Figura 2.1b) (Rodríguez-Blanco et al., 2020). En condiciones alcalinas, el H₂O₂ del medio se desprotona para formar aniones hidropéroxido (HO²⁻)

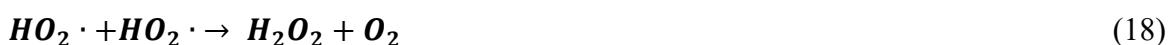
provocando una disminución del H_2O_2 disponible para la generación de $\bullet\text{OH}$; a su vez, el $\bullet\text{OH}$ se recombina con el anión HO^- para producir su base conjugada ($\text{O}^{\bullet-}$). Finalmente, a valores básicos de pH, el H_2O_2 se vuelve más inestable y se produce su autodescomposición (Rodríguez-Blanco et al., 2020). Todos estos factores pueden combinarse para reducir significativamente la eficacia del proceso UV/ H_2O_2 pH básico. Esto indica que la especiación de la molécula y el pH del medio tendrán un impacto significativo en la eficiencia de degradación del proceso UV/ H_2O_2 . En la Figura 2.7d, se muestra la degradación de SMX (%) en función de [MNZ] y del pH. En este caso, el porcentaje de degradación de SMX aumenta a medida que aumenta la concentración de MNZ, esto puede deberse a que la velocidad de degradación de SMX es más rápida que la de MNZ, como se ha comentado en párrafos anteriores. Luego, se encontró que la tasa y la eficiencia de degradación de SMX son altas tanto en valores de pH ácidos (2 - 4) como básicos (8 – 10), y esto se asocia con el hecho de que el $\bullet\text{OH}$ exhibe una reactividad similar para las formas aniónicas y neutras de la molécula de SMX (Yang et al., 2017).

2.3.3. Ozonación (O_3)

El ozono molecular puede oxidar moléculas a través de reacciones selectivas directas a sufrir descomposición a través de un mecanismo de reacción en cadena, dando lugar a la producción de $\bullet\text{OH}$ (Gardoni et al., 2012). En este sentido, el proceso de ozonación directa implica la degradación de compuestos orgánicos por la molécula de ozono en condiciones ácidas a través de reacciones de oxidación-reducción que involucran las especies O_3 , HO_2^- , O_2^- (Ecuaciones (11) a (15)).

Mientras que la degradación de compuestos orgánicos es llevada a cabo por $\bullet\text{OH}$ y ocurre bajo condiciones básicas en la ozonación indirecta (Kusic et al., 2006; Wang, J. & Chen, 2020). Las

reacciones que se muestran a continuación corresponden a uno de los mecanismos propuestos para el proceso de ozonación (Ecuaciones (11) a (21)) (Gardoni et al., 2012).



En este sentido, ambos procesos de ozonación fueron aplicados en la degradación de SMX y MNZ. La Figura 2.8b, muestra la cinética de degradación obtenida para ambas moléculas; las condiciones experimentales corresponden al experimento número 15 de la Tabla 2.3 (concentración de 0.20 mmol L⁻¹ para ambos fármacos y pH 10). La saturación de ozono se mantuvo a un caudal de 631 mg h⁻¹, y el tiempo de degradación de SMX fue de 12 minutos, lo que indica el buen rendimiento del proceso de ozonación. Varios autores han mostrado resultados similares para la degradación individual de SMX (Chen, H. & Wang, 2021). Por otro lado, MNZ tuvo un tiempo de degradación más largo (30 min) para degradarse hasta el 100 %. A este valor de pH (pH > 8), la degradación de ambas moléculas está siendo llevada a cabo por el •OH generado por la ozonación indirecta (Ecuaciones (18), (19) y (21)) (Wang, J. & Chen, 2020).

Las Tablas 2.8 – 2.11 muestran el ANOVA con los factores estadísticamente significativos en el proceso de degradación por ozono para cada una de las respuestas, con un intervalo de confianza del 10 %. En el caso de la tasa de degradación para MNZ, los factores estadísticamente más significativos fueron [SMX], y sus interacciones, mientras que el porcentaje de degradación, fueron más relevantes [MNZ], [SMX] y pH. La Tabla 2.3 muestra las respuestas estudiadas, correspondientes al porcentaje de degradación, cuyo valor se estimó a partir de la concentración de la molécula a un tiempo de 5 minutos, y las constantes cinéticas de degradación (k_{MNZ, O_3} y k_{SMX, O_3}). Los datos de degradación por ozono siguieron una cinética de primer orden tanto para MNZ como para SMX. Por otro lado, el porcentaje de degradación de SMX sólo mostró como factor significativo la concentración inicial del fármaco, ya que la concentración inicial de MNZ no afecta a la degradación de SMX, incluso tomando como referencia periodos cortos. Los valores de k_{MNZ, O_3} oscilaron entre 0.02525 y 9.7069 min^{-1} para MNZ, mientras que para k_{SMX, O_3} oscilaron entre 0.09953 y 31.036 min^{-1} . Asimismo, se obtuvieron modelos de respuesta superficial para cada variable de respuesta y considerando el factor y las interacciones estadísticamente significativas, los cuales se presentan en las Ecuaciones (22) a (24).

$$k_{MNZ, O_3} = 22.676 - 95.337 \times [SMX] - 96.050 \times [MNZ] \quad (22)$$

$$+ 406.286 \times [SMX][MNZ]$$

$$k_{SMX, O_3} = -0.201 - 135.074 \times [SMX] - 127.442 \times [MNZ] \quad (23)$$

$$+ 11.553 \times pH + 1237.710 \times [SMX] \times [MNZ]$$

$$- 26.063 \times [SMX] \times pH - 27.344 \times [MNZ] \times pH$$

$$\% Deg_{MNZ, O_3} = 107.121 - 281.297 \times [SMX] - 124.399 \times [MNZ] \quad (24)$$

$$+ 3.312 \times pH$$

Con los modelos anteriores, se realizaron superficies de respuesta para las constantes y porcentajes de degradación. La Figura 2.8a muestra $k_{\text{MNZ}, \text{O}_3}$ en función de las concentraciones de MNZ y SMX. Se puede observar que los valores de $k_{\text{MNZ}, \text{O}_3}$ se maximizan cuando las concentraciones de ambos compuestos se mantienen en valores bajos ($> 0.14 \text{ mmol L}^{-1}$ para cada fármaco); esto podría estar asociado a un efecto inhibitorio en el que existe competencia por el ozono.

Por otro lado, la Figura 2.8c presenta el porcentaje de degradación de MNZ en función de la concentración de SMX y del pH. A medida que disminuye la concentración de SMX, el porcentaje de degradación de MNZ aumenta del 17 al 40 %. En cuanto al pH, se encontró que el pH básico ($\text{pH} > 8$) favorece la degradación del MNZ; esto está asociado a la estructura química de la molécula ya que los contaminantes que contienen enlaces N-C-N en su estructura son menos susceptibles a la degradación por ozonación directa a pH ácido (Mathon et al., 2021b). Así, en este caso, la molécula de MNZ está siendo degradada principalmente por el $\bullet\text{OH}$, cuyo potencial de oxidación ($E^\circ = 2.8 \text{ V}$) es mayor que el del O_3 ($E^\circ = 2.07 \text{ V}$) (Mathon et al., 2021b).

La Figura 2.8b muestra la superficie de respuesta para $k_{\text{SMX}, \text{O}_3}$ en función de $[\text{MNZ}]$ y pH. Puede deducirse que a medida que aumenta el pH, el valor de $k_{\text{MNZ}, \text{O}_3}$ se incrementa, lo que es atribuible al hecho de que las sulfonamidas en su forma desprotonada (Figura 2.1b) tienen una mayor reactividad frente al ozono que en su forma protonada (Garoma et al., 2010). Además, a valores de pH comprendidos entre 4 y 8, coexisten procesos de ozonación directa e indirecta (Chen, H. & Wang, 2021); esto explica el aumento de $k_{\text{MNZ}, \text{O}_3}$ a partir de pH 5, valor de pH en el que la molécula de SMX está 50 % neutra y 50 % desprotonada. A medida que el pH aumenta

hacia valores básicos, el ozono se descompone en $\bullet\text{OH}$, que reacciona con la molécula de SMX mediante un mecanismo de hidroxilación o adición de un átomo de oxígeno en el anillo de isoxazol (Chen, H. & Wang, 2021). La [MNZ] no tuvo un efecto significativo en la velocidad de degradación del SMX debido a la mayor reactividad del O_3 hacia el enlace sulfonamida (enlace S-N), los grupos funcionales: metilo ($-\text{CH}_3$) en la fracción isoxazol y el grupo amina ($-\text{NH}_2$) en el anillo bencénico, presentes en la molécula de SMX (Chen, H. & Wang, 2021; Gao et al., 2014; Gómez-Ramos et al., 2011). Sin embargo, no fue posible determinar un gráfico de superficie para el porcentaje de degradación de SMX, porque solo se disponía de un factor significativo. No obstante, basándonos en los resultados anteriores, el porcentaje de degradación de SMX puede verse afectado por su concentración inicial.

Tabla 2.8: ANOVA para el modelo de superficie cuadrático de k_{MNZ} por proceso O_3 .

| Factor | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | Valor F | Prob > F |
|---------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------|----------------|--------------------|
| Modelo | 36.646 | 3 | 12.215 | 4.106 | 0.0220 |
| [SMX] | 9.573 | 1 | 9.573 | 3.217 | 0.0897 |
| [MNZ] | 10.566 | 1 | 10.566 | 3.551 | 0.0757 |

| | | | | | |
|------------------------|--------|----|---------|---------|----------|
| [SMX] x [MNZ] | 16.507 | 1 | 16.507 | 5.548 | 0.0300 |
| Residual | 53.554 | 18 | 2.975 | | |
| Falta de ajuste | 53.509 | 11 | 4.864 | 752.306 | < 0.0001 |
| Error puro | 0.0453 | 7 | 0.00647 | | |
| Total | 90.200 | 21 | | | |

Tabla 2.9: ANOVA para el modelo de superficie cuadrático de k_{SMX} por proceso O_3 .

| Factor | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | Valor F | Prob > F |
|------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------|----------------|--------------------|
| Modelo | 549.728 | 6 | 91.621 | 3.901 | 0.0151 |
| [SMX] | 93.110 | 1 | 93.110 | 3.965 | 0.0650 |
| [MNZ] | 93.317 | 1 | 93.317 | 3.973 | 0.0647 |
| pH | 48.663 | 1 | 48.663 | 2.072 | 0.1706 |
| [SMX] x [MNZ] | 153.193 | 1 | 153.193 | 6.523 | 0.0220 |
| [SMX] x pH | 76.855 | 1 | 76.855 | 3.272 | 0.0905 |
| [MNZ] x pH | 84.590 | 1 | 84.590 | 3.602 | 0.0771 |
| Residual | 352.274 | 15 | 23.485 | | |
| Falta de ajuste | 351.620 | 8 | 43.952 | 470.672 | < 0.0001 |
| Error puro | 0.654 | 7 | 0.0934 | | |
| Total | 902.001 | 21 | | | |

Tabla 2.10: ANOVA para el modelo de superficie cuadrático del % deg MNZ por proceso O_3 .

| Factor | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | Valor F | Prob > F |
|---------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------|----------------|--------------------|
| Modelo | 5269.819 | 3 | 1756.606 | 42.775 | < 0.0001 |
| [SMX] | 3820.630 | 1 | 3820.630 | 93.037 | < 0.0001 |
| [MNZ] | 747.204 | 1 | 747.204 | 18.195 | 0.0005 |

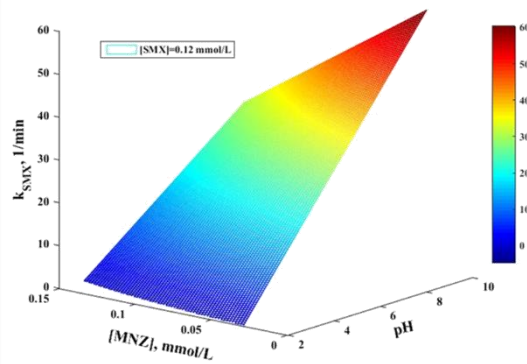
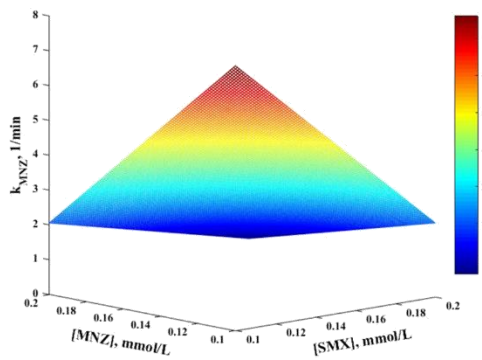
| | | | | | |
|------------------------|----------|----|---------|--------|--------|
| pH | 701.985 | 1 | 701.985 | 17.094 | 0.0006 |
| Residual | 739.186 | 18 | 41.066 | | |
| Falta de ajuste | 526.881 | 11 | 47.898 | 1.579 | 0.279 |
| Error puro | 212.305 | 7 | 30.329 | | |
| Total | 6009.005 | 21 | | | |

Tabla 2.11: ANOVA para el modelo de superficie cuadrático del % deg SMX por proceso O₃.

| Factor | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | Valor F | Prob > F |
|------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------|----------------|--------------------|
| Model | 230.391 | 1 | 230.391 | 12.089 | 0.0024 |
| A-[SMX] | 230.391 | 1 | 230.391 | 12.089 | 0.0024 |
| Residual | 381.153 | 20 | 19.058 | | |
| Falta de ajuste | 339.287 | 13 | 26.099 | 4.364 | 0.029 |
| Error puro | 41.865 | 7 | 5.981 | | |
| Total | 611.544 | 21 | | | |

a)

b)



c)

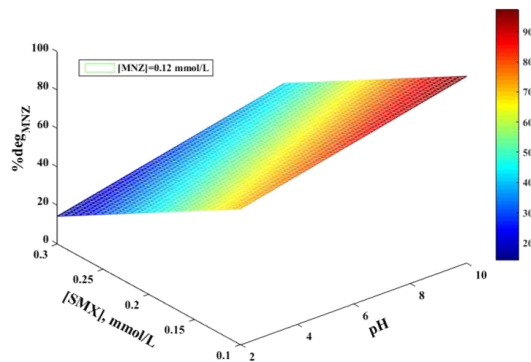


Figura 2.8: Curvas de superficie de respuesta para constante cinética de degradación y porcentaje de degradación respectivamente por el proceso O_3 : (a) y (c) MNZ y (b) y (d) SMX.

2.3.4. Comparación de las eficiencias de degradación en el presente estudio y en la bibliografía.

En la Tabla 2.12, se presenta una comparación del resultado obtenido en el presente estudio y otros resultados reportados en la literatura. Se constata que el presente estudio revela resultados relevantes, aumentando la remoción de la degradación y mejorando el tiempo de contacto en

relación con otras investigaciones. Por ejemplo, el estudio publicado por Akter et al., (2022) reportó una remoción de 99 % y 97 % para MNZ y SMX en un tiempo de 400 a 600 minutos, mientras que, en el presente estudio, el tiempo de degradación se ha reducido a solo 30 minutos. En el caso de la fotodegradación binaria de SMX y MNZ, varios autores han reportado bajas eficiencias de degradación, resultados que son similares a los obtenidos en este estudio.

Además, es importante destacar que pocos estudios informan de la degradación de soluciones binarias de SMX y MNZ.

Tabla 2.12: Tabla comparativa de procesos de remoción de MNZ y SMX.

| Title | Material used | Applied technology | MNZ Removal Percentage | SMX Removal Percentage | Contact time | Reference |
|---|--|---|--|------------------------|----------------------------|--------------------------|
| Application of artificial intelligence for the optimization of advanced oxidation processes to improve the water quality polluted with pharmaceutical compounds | ----- | Degradation UV and UV/H ₂ O ₂ | 80.17 % | 94.07 % | 90 min | Present study |
| Application of artificial intelligence for the optimization of advanced oxidation processes to improve the water quality polluted with pharmaceutical compounds | ----- | Ozonation | 78.92 % | 97.88 % | 30 min | Present study |
| Biomass-based activated carbon by flash heating as a novel preparation route and its application in high-efficiency adsorption of metronidazole. | Activated carbons were prepared from agricultural residues of hazelnut shell (HS), rice husk (RH), and corn stalk (CS) | Adsorption | 90 % for HS, 92 % for RH and 60 for CS | ----- | | Yurtay and Kılıç (2023)) |
| UV/TiO ₂ photodegradation of metronidazole, ciprofloxacin, and sulfamethoxazole in aqueous solution: An optimization and kinetic study. | TiO ₂ | Photodegradation | 99 % | 97 % | 600 min MNZ 480 min SMX | Akter et al.(2022) |
| Studies on photocatalytic removal of antibiotics, ciprofloxacin, and sulfamethoxazole, by Fe ₃ O ₄ -ZnO-Chitosan/Alginate nanocomposite in aqueous systems. | Fe ₃ O ₄ -ZnO-chitosan/alginate nanocomposite | UV-C light irradiation | ----- | 93 % | 180 min | Roy et al. (2022) |

| | | | | | | |
|--|--|---|---|-------|---------|---|
| Elimination of sulfamethoxazole by anodic oxidation using mixed metal oxide anodes. | Mixed metal oxide | Anodic oxidation (electrochemical cell) | ----- | 60 % | 180 min | Lauzurique et al. (2023) |
| Promoted elimination of antibiotic sulfamethoxazole in water using sodium percarbonate activated by ozone: Mechanism, degradation pathway, and toxicity assessment. | Sodium percarbonate activated | Ozonation | ----- | 75 % | 30 min | (Guo, H. et al., 2021) |
| Metronidazole elimination from wastewater through photo-Fenton process using green-synthesized alginate-based hydrogel coated bimetallic iron-copper nanocomposite beads as a reusable heterogeneous catalyst. | Alginate-based hydrogel coated bimetallic iron-copper nanocomposite. | Photo Fenton | 95 % | ----- | 90 min | (Davarnejad, Hassanvand, Mansoori, & Kennedy, 2022) |
| Investigation of the adsorption and degradation of metronidazole residues in agricultural wastewater by nanocomposite based on nZVI on MXene | NZVI/Ti ₃ C ₂ T _x composites | Adsorption and Fenton process | 83 % for adsorption and 95 % for Fenton | ----- | 90 min | Chen et al. (2023) |

2.3.5. Aplicación de redes neuronales artificiales en sistemas de degradación

La Figura 2.5 muestra el ajuste de las redes neuronales a los datos experimentales de ambos sistemas de degradación con una R^2 superior a 0.98. Con el uso de esta técnica se desarrolló un algoritmo de inteligencia artificial capaz de predecir las concentraciones de [SMX] y [MNZ] a diferentes tiempos, pudiendo así generar un modelo predictivo basado en el diseño de experimentos propuesto para cada sistema de degradación como se puede observar en las Tablas 2.2 y 2.3 en las que los datos de la RNA muestran un gran ajuste con respecto a los datos experimentales. Para demostrar la viabilidad y ajuste de los datos, se tomaron cinco experimentos de cada sistema de degradación en los que se utilizaron las mismas concentraciones molares de [SMX] y [MNZ] diferentes pH. El análisis de los datos experimentales frente a los predichos se puede apreciar en la Figura 2.9, en todos los casos se obtuvo un coeficiente de determinación superior a 0.90, convirtiéndose así en un excelente método de aprendizaje automático para describir sistemas complejos en los que intervienen diversos fenómenos como la degradación mediante diferentes tecnologías para el tratamiento de aguas, tal y como se ha reportado anteriormente.

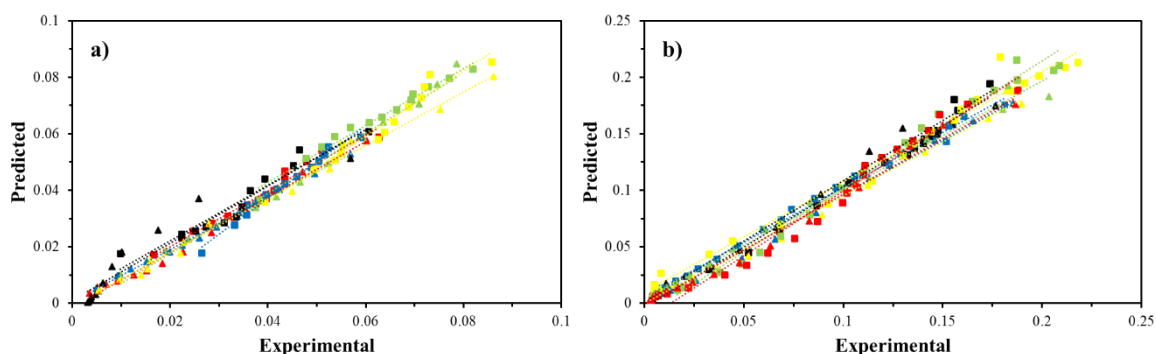


Figura 2.9: Experimental vs predicho en ensayos de degradación: a) UV/H₂O₂ y b) O₃. ■ MNZ ▲ SMX concentraciones a diferentes pH: pH 2 (negro), pH 4 (amarillo), pH 6 (rojo), pH 8 (verde) y pH 10 (azul).

2.3.6. Comparación de los modelos RNA y RSM

Ambas metodologías tienen importantes ventajas; en el caso de RSM es posible obtener la contribución de cada variable del modelo de regresión cuadrática y sus interacciones. Por otro lado, la RNA es una metodología para modelar sistemas multivariados no lineales utilizando un modelo dinámico en la generación de predicciones que permite evaluar múltiples factores siendo innecesario realizar múltiples ecuaciones polinómicas para describir y comparar que variables tienden a ser más significativas que las demás. Para evaluar el grado de ajuste entre la predicción y los datos experimentales de ambos modelos se calculó el coeficiente de determinación R^2 para ambos modelos RSM y RNA. El valor R^2 para RSM y RNA se estimó en < 0.90 y 0.98 (Figura 2.9), respectivamente. Esto sugiere que el modelo RSM solo describe alrededor del 90 % de los datos, mientras que el modelo RNA cubre el 98 % de la variabilidad de la degradación farmacéutica, y solo el 2 % no es descrito por este modelo. Esto significa que el modelo RNA proporciona una mejor predicción sobre los datos medidos. En la presente investigación se puede demostrar la viabilidad del uso de una RNA y como se puede adaptar para analizar múltiples contaminantes simultáneamente y conocer en un intervalo de tiempo definido cuanto % del contaminante se ha degradado, resulta tener un gran potencial en una RNA para ser acoplada a un sistema de aguas residuales en el que, independientemente del POA que se implemente, es posible monitorizar la calidad del agua donde actualmente es uno de los mayores retos durante el tratamiento de aguas residuales (Sokolova et al., 2022). Con estos conjuntos de datos y la implementación de la RNA se podrá conseguir que, si se producen variaciones, se puedan realizar acciones correctivas para mantener una alta calidad del agua y cumplir con las respectivas normas medio ambientales que sean de aplicación.

2.3.7. Posibles subproductos de degradación de SMX y MNZ

El análisis de los subproductos generados por los sistemas de degradación (UV, UV/H₂O₂, O₃), es esencial para conocer el impacto que tendrán en el medio ambiente. Se realizaron análisis LC-MS para conocer las masas de estos subproductos formados tras los experimentos de degradación. Para ello, se eligieron dos experimentos de cada diseño con el fin de comparar los subproductos que se generaban al cambiar las condiciones del sistema. La aparición o desaparición de nuevos picos durante el tiempo experimental es un indicador de que se están generando nuevos productos. El análisis LC-MS mostro la aparición de 3 subproductos al final de la degradación utilizando UV/H₂O₂ y ozonación, ver Tabla 2.13. En el proceso UV/H₂O₂ el compuesto A ($m/z = 102$), un intermedio de SMX puede ser observado después de 90 minutos de tratamiento (Figura 2.11). Este subproducto se obtuvo a partir de la adición electrofílica a la molécula de SMX, el ataque del radical OH al enlace S-N dio lugar a la generación de intermedios $m/z = 133$ y $m/z = 190$ (no detectados). El intermedio imina $m/z = 117$ se formó por escisión reductora (no detectado). La hidrólisis consecutiva produce el intermediario imida $m/z = 188$ (no detectado). Finalmente, el compuesto A se obtuvo por reacción de hidroxilación. El compuesto A se ha encontrado comúnmente en efluentes tratados mediante procesos de oxidación avanzada como Fenton y Fenton-Like (Du, J. et al., 2018). Por otro lado, se encontraron dos intermedios MNZ tras 90 minutos de tratamiento usando UV/H₂O₂, el compuesto B ($m/z = 141$), que se forma debido a un mecanismo de hidroxilación por el radical OH (Figura 12) (Ammar et al., 2016; Pérez et al., 2015), y el compuesto C ($m/z = 172$) correspondiente al reordenamiento completo del anillo nitroimidazol en oxadiazol y pérdida de una molécula de agua. Este compuesto suele derivarse de reacciones fotocatalíticas (Stando et al., 2021; Tran et al., 2019). Para el proceso de ozonación, se observaron los mismos intermedios

de MNZ a los 10 minutos de reacción; sin embargo, estos desaparecen después de 30 minutos de tratamiento. No se encontraron intermedios de SMX en este proceso. En este sentido, la ozonación proporcionó una mejor eficiencia de eliminación de los subproductos de SMX y MNZ.

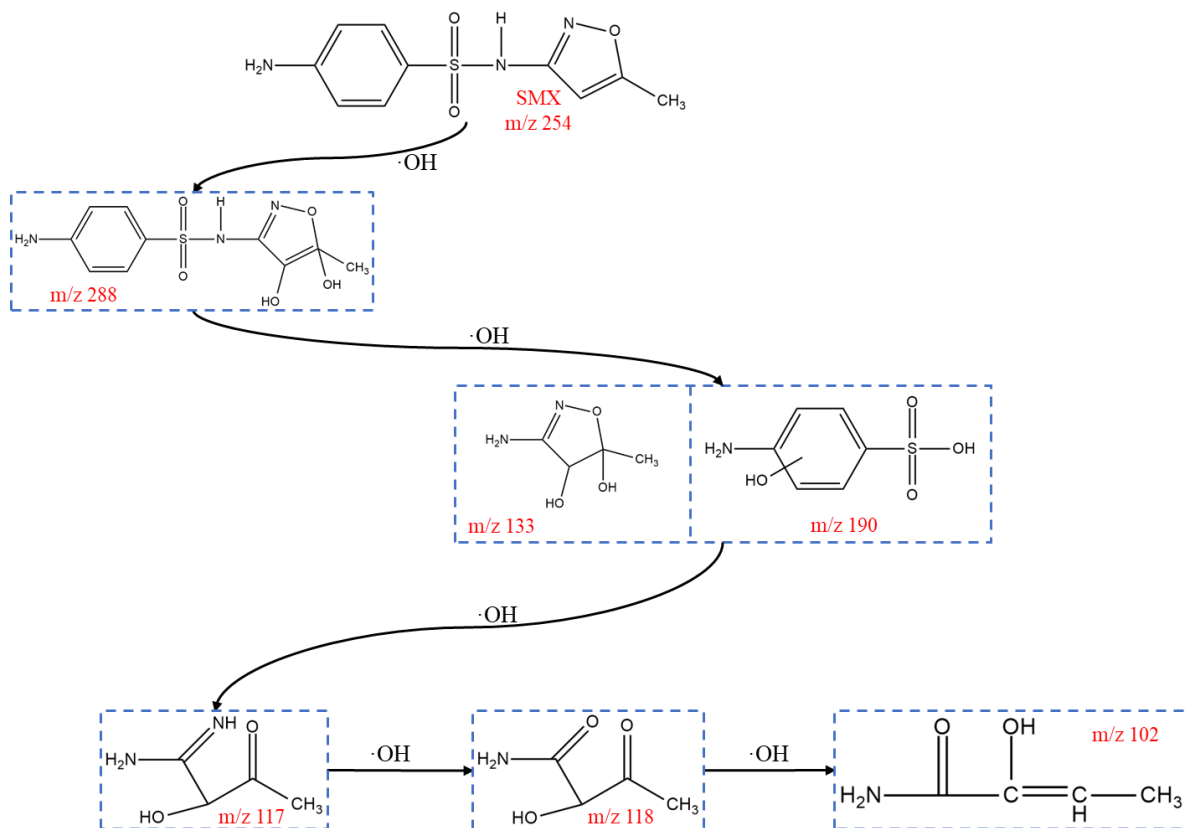


Figura 2.11: Mecanismo de degradación de SMX propuesto.

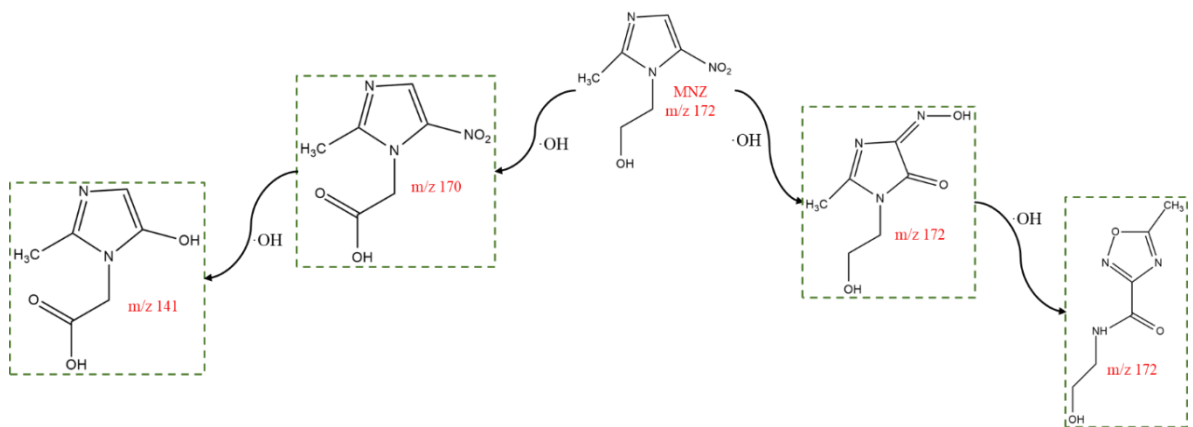
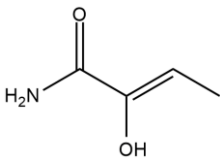
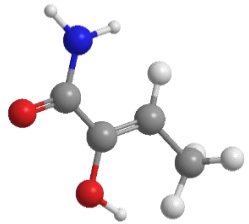
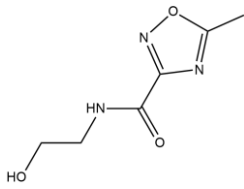
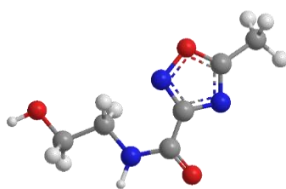
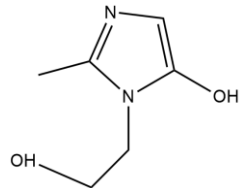
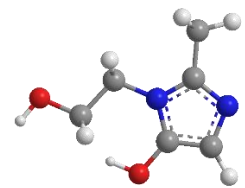


Figura 2.12: Mecanismo de degradación de MNZ propuesto.

Tabla 2.13: Subproductos encontrados durante el proceso UV/H₂O₂ y O₃

| Proceso | Compuesto original | Masa experimental (m/z) | Identificación | Nombre IUPAC | Subproducto | Estructura química | Referencia |
|--|--------------------|-------------------------|----------------|--|---|---|--|
| UV/H ₂ O ₂ | SMX | 102 | Compound A | 2-Butenamide-2-hydroxy |  |  | Du et al. (2018) |
| UV/H ₂ O ₂ O ₃ | MNZ | 141 | Compound B | 1,2,4-Oxadiazole-3-carboxamide,N-(2-hydroxyethyl)-5-methyl |  |  | Ammar et al. (2016); Pérez et al. (2015) |
| UV/H ₂ O ₂ O ₃ | MNZ | 172 | Compound C | [3-(2-Hydroxyethyl)-2-methyl-3H-imidazol-4-O] |  |  | Stando et al. (2021), Tran et al. (2019) |

2.4. CONCLUSIONES

Se comprobó que ambos fármacos pueden ser eliminados por fotólisis directa. El MNZ presenta bajas eficiencias de degradación ya que el SMX es más susceptible a la degradación por fotólisis directa, archivando un 69 % de eficiencia de degradación; esto se debe a la ruptura del anillo isoxazólico. En el proceso UV/H₂O₂, todos los factores estudiados resultaron ser estadísticamente significativos. Para la degradación de una solución binaria de SMX-MNZ, los niveles óptimos de pH y [H₂O₂] fueron 8 y 3750 μmol, mientras que una concentración equimolar de 0.03 mmol L⁻¹ para ambos fármacos fue el valor óptimo. Con estas condiciones, se obtuvieron un 80 % y un 88 % de eliminación para MNZ y SMX, respectivamente. Se calculó una eliminación de TOC del 20 % este bajo valor se atribuyó a la presencia de varios intermediarios de reacción. Para el proceso de ozonación, los factores estadísticamente significativos para la tasa de degradación y la eficiencia son [SMX], [MNZ] y pH. Los valores óptimos de estos factores que maximizan la eliminación de ambas moléculas fueron 6, 0, 10 mmol L⁻¹ y 0.2 mmol L⁻¹ para pH, [SMX] y [MNZ], respectivamente. Con estas condiciones, se obtuvo una eficiencia de eliminación del 79 % para MNZ y del 98 % para SMX. En cuanto a la eliminación del TOC, se archivó una eficiencia de eliminación del 25 %. También se observó que el proceso de ozonación indirecta mediante •OH es el más eficiente para la degradación de MNZ. Por otro lado, se observó que SMX es susceptible de eliminación tanto por ozonación directa como indirecta debido a dos factores principales: la especiación de la molécula de SMX y la alta reactividad de la molécula de O₃ hacia SMX.

Aunque, ninguno de los procesos anteriores favorece la degradación de ambas moléculas simultáneamente. El proceso UV/H₂O₂ presenta las mayores eficiencias de degradación. Por otro lado, los procesos de ozonación directa e indirecta son más rápidos en ambos casos.

El modelo RSM y RNA representa adecuadamente los datos experimentales en un 90 % y 98 % respectivamente. La implementación de una red neuronal artificial para analizar dos procesos de oxidación avanzada y dos contaminantes orgánicos como SMX y MNZ nos permite visualizar el gran potencial que tienen las RNAs para establecerse como herramientas auxiliares a utilizar en sistemas de tratamiento de aguas que monitoricen y permitan al operador proporcionar de forma rápida y sencilla medidas correctoras para cumplir con las especificaciones en calidad de aguas y normativas medio ambientales. En comparación, RSM evalúa los factores por separado y se deben resolver múltiples ecuaciones lo que implica una pérdida de recursos y, en cambio, con un sistema de RNA sólo introduciendo las condiciones iniciales da el resultado en cuestión de segundos.

Finalmente, como perspectiva se considera explorar procesos híbridos más complejos como UV/H₂O₂/O₃ para el tratamiento de aguas residuales de la industria farmacéutica.

CAPÍTULO 3: PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE RESIDUOS DE AGAVE Y SU APLICACIÓN SINÉRGICA EN UN SISTEMA HÍBRIDO DE ADSORCIÓN-PAOS PARA LA ELIMINACIÓN EFICAZ DE SULFAMETAZINA DE SOLUCIONES ACUOSAS

3.1. INTRODUCCIÓN

La producción de tequila es una actividad agroindustrial esencial en México (Jiménez-Rodríguez et al., 2021). Se elabora mediante la cocción y molienda de la planta defoliada del agave, con un consumo anual de alrededor de 1,815,000 toneladas (Flores-Méndez et al., 2023). Sin embargo, la producción genera 726,000 toneladas de bagazo como principal subproducto (Calderón-Soto et al., 2022), correspondiente al 40 % de la planta defoliada. El 50 % del bagazo de agave está compuesto por carbohidratos, de los cuales 43 % son celulosa, 19 % hemicelulosa y 15 % lignina (Jiménez-Rodríguez et al., 2021). Esta composición hace del bagazo un residuo potencial para su transformación en materiales de alto valor añadido, como el carbón activado.

Existen varios métodos para sintetizar carbones activados, siendo el proceso de activación por $ZnCl_2$ uno de los más utilizados. Esta técnica induce primero la hidrólisis ácida durante el proceso de impregnación. Posteriormente, el $ZnCl_2$ sirve como agente deshidratante durante el tratamiento térmico, promoviendo la escisión de los enlaces glicosídicos y eliminando los grupos hidroxilo y carbonilo, lo que finalmente conduce a la aromatización de la estructura del carbón (Caturla et al., 1991). Además, el proceso de lavado aumenta la superficie específica del material debido a la lixiviación del agente activador (Hu et al., 2001). Los materiales a base de carbono derivados de residuos agrícolas se han estudiado por su bajo costo, alta conductividad, alta superficie y estabilidad en aplicaciones medio ambientales (Luo et al., 2022). Debido a sus

propiedades únicas, los materiales a base de carbono se utilizan con frecuencia como soportes de catalizadores o adsorbentes para procesos de oxidación avanzada (PAOs) (Xiao et al., 2020). Estas tecnologías son cruciales para el tratamiento de aguas residuales contaminadas que contienen compuestos tóxicos y persistentes (Wang, X. et al., 2020). En este sentido, un proceso híbrido que utilice ambas tecnologías permite desarrollar procesos secuenciales de adsorción-oxidación con capacidad y selectividad superiores para eliminar contaminantes en aguas superficiales y residuales (Thabet et al., 2023). En el primer paso, el proceso de adsorción se lleva a cabo utilizando un material adsorbente como el carbón activado para retener los contaminantes orgánicos del agua. Posteriormente, los POA se basan en oxidantes como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y el persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$), que reaccionan con metales de transición para formar radicales altamente reactivos que oxidan los contaminantes orgánicos (Luo et al., 2021). Debido a su baja toxicidad, bajo costo y propiedades respetuosas con el medio ambiente, el hierro II (Fe^{2+}) se ha utilizado ampliamente como promotor de radicales hidroxilo ($\bullet OH$) en presencia de H_2O_2 (Luo et al., 2021). Puede utilizarse en una fase homogénea utilizando directamente una sal de hierro o en una fase heterogénea con hierro soportado sobre una matriz sólida. Esta última opción, como muestran Karim et al., (2021) y Luo et al., (2021), es la más factible debido a las desventajas del proceso homogéneo, como la acidificación del medio o la formación de lodos (Luo et al., 2022). Debido a estas características, los materiales basados en carbono se utilizan a menudo como adsorbentes o soportes de catalizadores para POAs (Xiao et al., 2020). Ambas tecnologías son fundamentales para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con compuestos tóxicos y persistentes (Wang, X. et al., 2020).

La literatura reporta el uso generalizado de hierro soportado en carbones activados en PAOs debido a las bajas tasas de lixiviación e inactivación de Fe^{2+} (Ramos et al., 2023). Sun et al., (2022) doparon carbones activados con nanopartículas de hierro para mejorar la tasa de regeneración ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) y estabilizar la tasa de producción de radicales generados por H_2O_2 . Los resultados mostraron una notable mejora en la generación de radicales debido a la reacción $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$. La diferencia con el sistema convencional es que el grafito mejora el enlace Fe-O y el potencial de oxidación del Fe^{3+} , aumentando la velocidad de la reacción de oxidación en la regeneración del Fe^{2+} y generando así una reacción en cadena debido a que el material grafitico funciona como donante de electrones.

He et al., (2022) estudiaron la degradación de la tetraciclina mediante el proceso Fenton con un carbón activado granular dopado con hierro, con el objetivo de modificar la morfología del carbón y aumentar el rango operativo del proceso. Los resultados mostraron que el carbón sin dopar tenía una eficiencia del 89 % utilizando H_2O_2 , mientras que la eficiencia aumentaba al 92 % con el carbón dopado. Además, el consumo de hierro del sistema era inferior al de la reacción homogénea. Tras el mapeo, se observaron partículas de hierro totalmente dispersas en el carbón activado. Por otro lado, se identificaron enlaces C-O y O-C-O como activadores del H_2O_2 para generar radicales $\bullet\text{OH}$. Los autores discernieron que el pH operativo óptimo era de 3. Un aumento del pH en el sistema iniciaba procesos parásitos no deseados, que daban lugar a la generación de radicales $\text{HO}_2\bullet$ y de oxígeno, impidiendo en última instancia la degradación de las moléculas objetivos. Aunque varios estudios han demostrado que los materiales carbonosos pueden potenciar el proceso Fenton mediante el soporte de sales de hierro, el proceso Fenton heterogéneo sólo se ha estudiado utilizando peróxido de hidrogeno como generador de radicales.

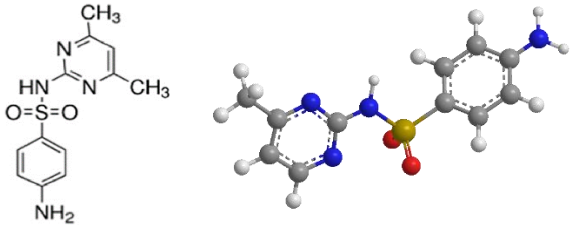
Se ha pasado por alto el uso de $K_2S_2O_8$ para generar radicales sulfato ($SO_4^{\bullet-}$). El $SO_4^{\bullet-}$ es bien conocido por su alto potencial redox (2.5 – 3.1 V), fuerte selectividad de oxidación, y tiempos de vida más largos (30 – 40 μs) en comparación con el radical $\bullet OH$ (Mahdi Ahmed et al., 2012). Por lo tanto, este trabajo tiene como objetivo desarrollar un proceso de adsorción-PAO secuencial utilizando carbón activado producido a partir de residuos agroindustriales de la industria tequilera. El carbón activado fue funcionalizado con sales de hierro conteniendo Fe^{2+} o Fe^{3+} , y sus propiedades fisicoquímicas fueron determinadas mediante técnicas espectroscópicas. Los dos materiales se utilizaron para degradar sulfametazina (antibiótico) bajo diferentes condiciones de operación, tales como variación de masa, concentración inicial del contaminante, pH y concentración de $K_2S_2O_8$.

3.2. MATERIALES Y MÉTODOS

3.2.1. Contaminante modelo

Se utilizó el antibiótico sulfametazina (SMT, Sigma Aldrich > 99 % de pureza) como contaminante modelo para evaluar el rendimiento de los materiales preparados. Los valores de K_w , pK_{a1} y pK_{a2} son 1, 13, 2 y 6.99 respectivamente. La Tabla 3.1 detalla sus propiedades fisicoquímicas. A partir de los valores de pK_a , se obtuvo el diagrama de especiación para SMT (Figura 3.1).

Tabla 3.1: Propiedades fisicoquímicas de SMT.

| | |
|------------------------------------|--|
| Estructura |  |
| Formula molecular | $C_{12}H_{14}N_4O_2S$ |
| Peso molecular (g/mol) | 278.33 |
| Solubilidad en agua a 25 °C (mg/L) | 150 |
| pKa | pKa ₁ : 2 pKa ₂ : 6.99 |
| K _w | 1.13 |

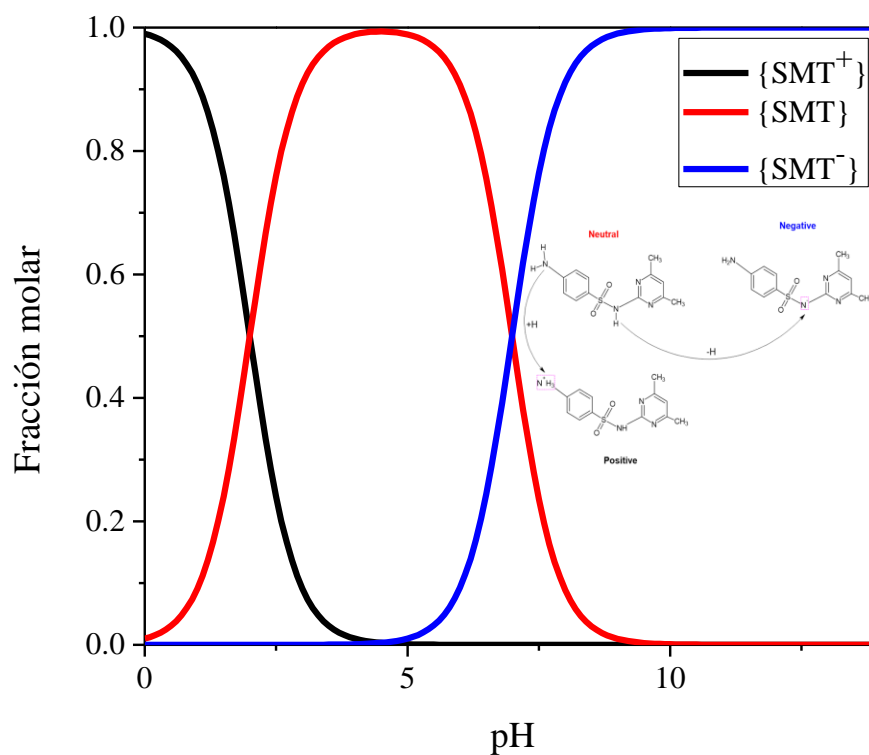


Figura 3.1: Diagrama de especiación de sulfametazina.

3.2.2. Preparación de materiales de carbón activado dopados con hierro.

Se recolectaron residuos de bagazo de agave de una industria tequilera en Tequila, Jalisco, México. Inicialmente, el bagazo se lavó con agua desionizada para eliminar impurezas, luego se secó a 110 °C durante 24 horas. El material seco se clasificó manualmente para eliminar trozos grandes y se tamizó hasta un tamaño de partícula de 0.3 mm de diámetro. Posteriormente, se realizó un proceso de activación utilizando una solución de ZnCl_2 2M. Se añadió una masa de 30 g de bagazo a 100 mL de solución de ZnCl_2 y se agitó a 200 rpm durante 24 horas. Después, se filtró al vacío (para evitar que el exceso de ZnCl_2 se cristalice y causara problemas de carbonización), y el material sólido se secó a 105 °C durante 24 horas en un horno.

El proceso de activación consistió en una pirolisis a 500 °C durante 2 horas utilizando una rampa de temperatura de 10 °C/min con un flujo de gas nitrógeno (N_2) de 100 mL/min. El material resultante se lavó con una solución de HCl 2M durante 1 hora para disolver las sales inorgánicas y el contenido en cenizas. Posteriormente, el material se lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro, se secó a 105 °C durante 24 horas y se almacenó para su uso posterior. La muestra resultante se etiquetó como AG. La muestra AG que contenía un 20 % en peso de Fe (0.4 g de Fe/2 g de AG) se preparó por el método de impregnación húmeda, utilizando una masa de 2 g de AG y soluciones saturadas de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como fuente de Fe^{3+} y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para proporcionar Fe^{2+} . La mezcla se agitó a 200 rpm y a temperatura ambiente (25 °C) hasta que la solución se evaporó por completo. Posteriormente, el material se secó a 105 °C durante 12 horas. A continuación, el AG impregnado se pirolizó en un horno a 700 °C durante 2 horas para descomponer las sales precursoras (velocidad de rampa de temperatura de 10 °C/min y un flujo

de N₂ de 100 mL/min). Las muestras resultantes se etiquetaron como AG-Fe-II y AG-Fe-III para FeSO₄ – 7H₂O y Fe (NO₃)₃ – 9H₂O, respectivamente.

3.2.3. Caracterización de los materiales de carbón activado con hierro

Los materiales AG-Fe-II y AG-Fe-III se caracterizaron para obtener sus propiedades fisicoquímicas, morfológicas y texturales. la morfología de los materiales se observó utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) JSM – 7610F (JEOL) con un voltaje de electrones acelerados de 1 kV y un detector de electrones secundarios. Las muestras se recubrieron con una fina capa de oro-paladio para que la superficie de las partículas fuera conductora. La composición química se midió utilizando un analizador de rayos X de energía dispersiva (EDX) (Bruker) acoplado al SEM. Los grupos funcionales presentes en los materiales se identificaron mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con un equipo de la marca ThermoFisher modelo Nicolet iS10, con una resolución de 8 y 32 barridos, utilizando una punta de diamante de Reflexión Total Atenuada (ATR).

La estructura de los materiales se determinó por difracción de rayos x (DRX) utilizando un difractómetro de rayos X Rigaku SmartLab con Cu K α 1 = 1.5406 Å, en el rango de ángulos 2 θ de 10° a 70° con un tamaño de paso de 0.02° y periodo de 50 s. los análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) se realizaron en un sistema de microsonda XPS de barrido de ultra alto vacío (UHV) PHI 50000 VersaProbe II con una fuente de rayos X monocromática AlK ($h\nu = 1486.6$ eV) con un diámetro de haz de 100 μ m, y un analizador (MCD). las energías de enlace (BE) se midieron por referencia al pico C1s a 284.8 eV. Se utilizó una combinación de curvas gaussianas y lorentzianas para ajustar los experimentos. La cuantificación de las fracciones atómicas en la superficie del adsorbente se obtuvo mediante el área del pico

normalizada con factores de sensibilidad atómica. El análisis textural (área superficial y tamaño de poro) de los materiales AG, AG-Fe-II y AG-Fe-III se realizó mediante fisisorción de nitrógeno a 77 K, utilizando un analizador ASAP 2020 (Micrometrics Instrument Corporation, EE. UU.). antes del análisis, se desgasificaron 100 mg de muestra a 130 °C durante 8 horas al vacío (presión $\approx 10^{-2}$ Pa).

La estabilidad de los materiales se evaluó en función de la lixiviación del hierro en la solución. Se añadió una masa de 0.5 g de AG-Fe-II y AG-Fe-III a 100 mL de agua destilada, y se ajustó el pH a 3 y 6. Se tomó una alícuota a diferentes intervalos de tiempo para determinar la cinética de lixiviación del hierro. La cuantificación del metal se realizó por espectrofotometría UV-Vis utilizando ortofenantrolina 0.05 M para complejar el Fe^{2+} . La ortofenantrolina reacciona con el Fe^{2+} , formando un complejo rojo detectado a 510 nm. Sin embargo, no se produce formación de complejo con Fe^{3+} ; el Fe^{3+} se redujo a Fe^{2+} utilizando hidroxilamina, según la siguiente reacción:



3.2.4. Proceso de adsorción – Fenton-like de sulfametazina utilizando persulfato como agente oxidante y AG-Fe-II y AG-Fe-III como agentes activadores

Los experimentos de adsorción-PAOs se realizaron utilizando un reactor de tanque agitado de 100 mL de capacidad. Se añadió un volumen de 50 mL de solución de SMT (concentraciones iniciales de 150, 100 y 50 mg/L), y el pH de la solución se ajustó a 3, 5, 7, 9 y 11 utilizando soluciones de NaOH o H₂SO₄ (0.01, 0.1 o 1 N) según correspondiera. Tras ajustar el pH, se introdujeron 0.01, 0.05 y 0.1 g de AG-Fe-II y AG-Fe-III, iniciando el proceso de adsorción. La cinética se monitorizó a tiempos específicos, comenzando con tiempos cortos durante la primera hora (5, 20, 30, 45 y 60 minutos) y tiempos más separados en las horas siguientes (90, 120, 150

y 1809 min) deteniéndose cuando se observó un comportamiento asintótico. A continuación, se inició el proceso de degradación añadiendo $K_2S_2O_8$ como agente oxidante a concentraciones de 1000, 3000 y 5000 μM . La cinética se monitorizó a los 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 y 60 minutos o hasta que se observa una concentración constante de SMT. A continuación, se filtra el material y se almacena para experimentos de reutilización.

3.2.5. Determinación de la concentración de SMT en solución

La concentración de SMT en una solución acuosa se determinó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) utilizando un instrumento Alliance e2695 equipado con un detector de matriz de fotodiodos PDA modelo 2998 (longitud de onda 265 nm), con una columna C18 de la marca Agilent Technologies (tamaño de partícula de 3.5 μm y una medida de 4.6 x 100 mm). La fase móvil consistió en una solución de ácido acético al 0.1 % y acetonitrilo en proporción 70/30, respectivamente, a un caudal de 0.5 mL min⁻¹, manteniendo la temperatura de la columna a 30 °C. el volumen de inyección de la muestra fue de 10 μL , y el tiempo de retención fue de 5.2 minutos.

3.2.6. Lavado y recuperación de catalizadores para ciclos de reutilización

La eficacia de los materiales preparados se evaluó mediante tres ciclos de reutilización. Los ciclos de reutilización se realizaron utilizando 50 mg de los materiales y 50 mL de una solución (100 mg L⁻¹ de sulfametazina). Los experimentos se realizaron a 25 °C durante 240 minutos a 200 rpm. Al final de cada ciclo se adsorción-POAs, los materiales carbonosos AG-Fe-II y AG-Fe-III se recuperaron filtrando la solución. A continuación, los materiales se lavaron con agua desionizada para desorber los contaminantes restantes. Posteriormente, los materiales se secaron

para utilizarlos en un nuevo proceso de adsorción-degradación hasta completar tres ciclos. Finalmente, los materiales se enjuagaron con agua desionizada hasta pH natural.

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1. Análisis fisicoquímico, textural y morfológico de materiales

La Figura 3.2a presenta los patrones de difracción de AG, AG-Fe-II y AG-Fe-III. La muestra AG muestra un pico amplio alrededor de $2\theta = 25^\circ$, que corresponde a estructuras de carbono amorfo, como los valores reportados para el carbón grafitico ($2\theta = 26.4^\circ$) (Guo et al., 2022). en las muestras AG-Fe-II y AG-Fe-III, se identifican nuevos picos debidos al proceso de impregnación con $\text{FeSO}_4 - 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 - 9\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. En la muestra AG-Fe-III, una señal a $2\theta = 35^\circ$ corresponde al plano cristalográfico (022) del Fe_3O_4 (código de colección ICSD:158745); este pico también está presente con menor intensidad en la muestra AG-Fe-II. Se observan otras señales a $2\theta = 43.6^\circ$ y $2\theta = 44.7^\circ$ correspondientes a la fase cristalina delta y alfa del hierro ($\delta - \text{Fe}$ y $\alpha - \text{Fe}$, código de colección ICSD: 44863 y 64999, respectivamente). Además, la muestra AG-Fe-II muestra picos de FeS a $2\theta = 38.5^\circ$, 42.2° , 43.2° y 53.1° correspondientes a los planos (013), (112), (114) y (030), respectivamente (código de colección ICSD: 156619). La cuantificación según el método de Rietveld muestra que la principal fase de Fe en AG-Fe-II es FeS con un 21.5 % en peso, mientras que Fe (4.2 % en peso de $\delta - \text{Fe}$ y 2 % en peso de $\alpha - \text{Fe}$) y Fe_3O_4 (6.5 % en peso) se encuentran en cantidades menores. La muestra AG-Fe-III presenta principalmente Fe_3O_4 (22.6 % en peso) y Fe (2.8 % en peso de $\delta - \text{Fe}$ y 4.6 % en peso de $\alpha - \text{Fe}$).

La presencia de FeS representa un logro significativo, ya que ha sido reconocido recientemente como activador eficaz para el peroximonosulfato (PMS), el persulfato (PS) y el H_2O_2 en la

decoloración del rojo Allura. En particular, la combinación de FeS con PMS, PS, y H₂O₂ exhibió impresionantes eficiencias de decoloración, con tasas de 95.24 %, 84.15 % y 88.18 %, respectivamente. Además, el FeS ha encontrado aplicación en la activación de persulfato (PS) para la eliminación de tetraciclina. El Fe ha sido reportado para PAOs, y la existencia de dos estados de oxidación (es decir, +2 y +3) en el Fe₃O₄ mejora la degradación de contaminantes orgánicos en presencia de H₂O₂. La presencia de fases de Fe metálico se debe a la capacidad de los materiales carbonosos de AG para reducir los óxidos de Fe. La formación total de Fe para AG-Fe-II y AG-Fe-III fue de 6.2 y 7.4 % en peso, respectivamente. Estos resultados muestran que ambos materiales consisten principalmente en Fe₃O₄/AC (AG-Fe-III) y FeS/AC (AG-Fe-II).

Se utilizó espectroscopía Raman para evaluar la naturaleza del material carbonoso. Los espectros Raman revelan distorsiones de red en los materiales basados en grafeno a través de los picos característicos D, G y 2D observados a 1.350 cm⁻¹, 1.580 cm⁻¹ y 2.700 cm⁻¹, respectivamente. El pico D indica la distorsión de la red dentro de la hibridación sp², mientras que el pico G indica la vibración de la red (E_{2g}) en los materiales de grafeno. El pico 2D, por su parte, procede de un proceso de dispersión Raman de segundo orden originado en el punto de Dirac o punto K. Como se muestra en la Figura 3.2b, los espectros de todas las muestras muestran dos picos amplios en ~1330 cm (banda D1) y ~1600 cm (banda G), que se observan típicamente en materiales basados en grafeno (Seong & Boehman, 2013). Los picos que aparecen a ~1150 – 12150 (D4) y ~1500 (D3) son indicativos de carbonos desordenados y amorfos, que están relacionados con impurezas de carbono sp³ y carbono amorfo, respectivamente (Casiraghi et al., 2009). En cambio, el grado de desorden del material puede

determinarse con precisión analizando la relación de intensidad entre la banda D y la banda G (I_{D1}/I_G). El I_{D1}/I_G es de 0.50, 1.12 y 1.23 para AG, AG-Fe-II y AG-Fe-III, respectivamente, lo que indica una proporción más significativa de carbono desordenado para las muestras que contienen F. Por otra parte, la banda entre 200 – 1000 cm^{-1} puede asignarse a especies de óxido de hierro. Por ejemplo, Hai et al., (2008) informaron de bandas a 665, 488 y 358 cm^{-1} para Fe_3O_4 . La intensidad de las bandas correspondientes al Fe_3O_4 concuerda con las cantidades determinadas por DRX para ambas muestras.

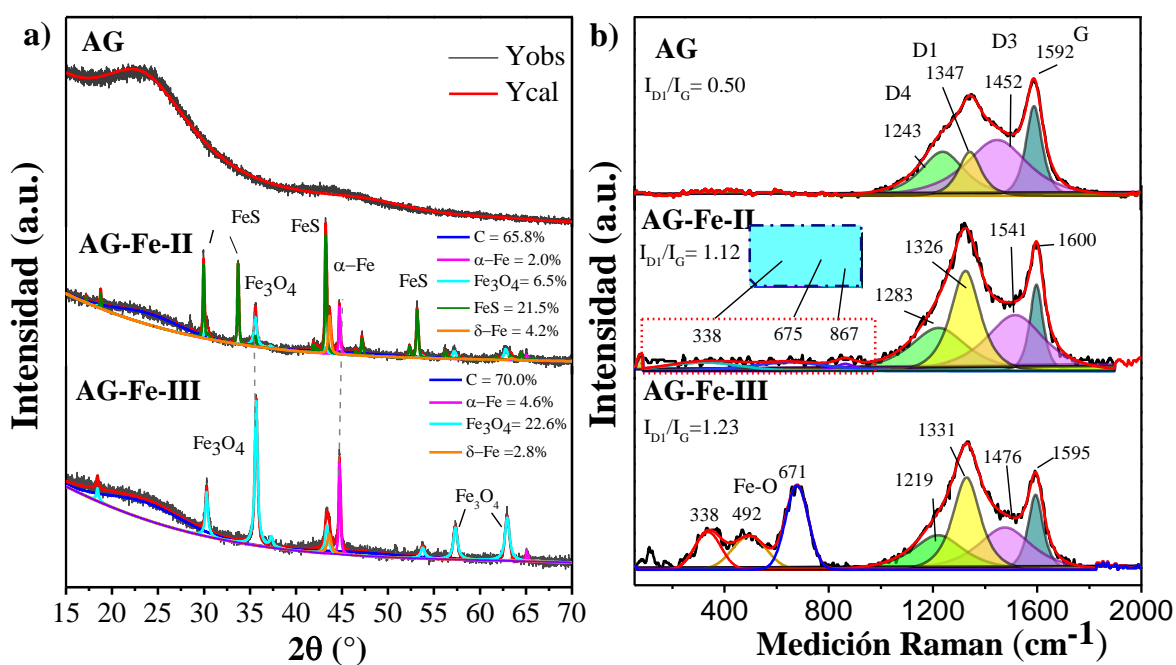


Figura 3.2: a) Patrones de difracción para biomasa de agave carbonizada (AG) y carbonizada impregnada con Fe^{2+} (AG-Fe-II) y Fe^{3+} (AG-Fe-III). b) Espectros Raman para AG, AG-Fe-II y AG-Fe-III.

La Figura 3.3 muestra las micrografías SEM a 1000x y 5000x aumentos y el mapeo elemental correspondiente a los materiales AG, AG-Fe-II y AG-Fe-III. Se observa que las fibras de agave

impregnadas con ZnCl_2 y tratadas térmicamente presentan una estructura de panal de abeja, y estas mantienen su forma después de la impregnación tanto con Fe^{2+} como con Fe^{3+} . Los resultados obtenidos concuerdan con los reportados en la literatura para producir carbón activado a partir de biomasa de agave por carbonización hidrotérmica, otorgando características particulares, canales de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$ al material final. La estructura macroporosa del material AG podría albergar las partículas de Fe. La presencia de partículas ricas en Fe se observa en las Figuras 3.3b y 3.3c. en la Figura 3.3b (tras la impregnación con Fe^{2+}), se pueden observar pequeñas partículas de hierro ($< 1\ \mu\text{m}$) principalmente en el interior de los poros. En el caso de la Figura 3.3c, las partículas de Fe forman un número más significativo de aglomerados. El mapeado SEM-EDX muestra una mayor presencia de Fe en los canales Ag-Fe-II y AG-Fe-III, lo que apoya la dispersión del Fe a lo largo de la estructura de canales del AG. En el caso del AG-Fe-II, es evidente que los canales son menos ricos en O y, en su lugar, se encuentra la presencia de S, lo que indica la formación de FeS.

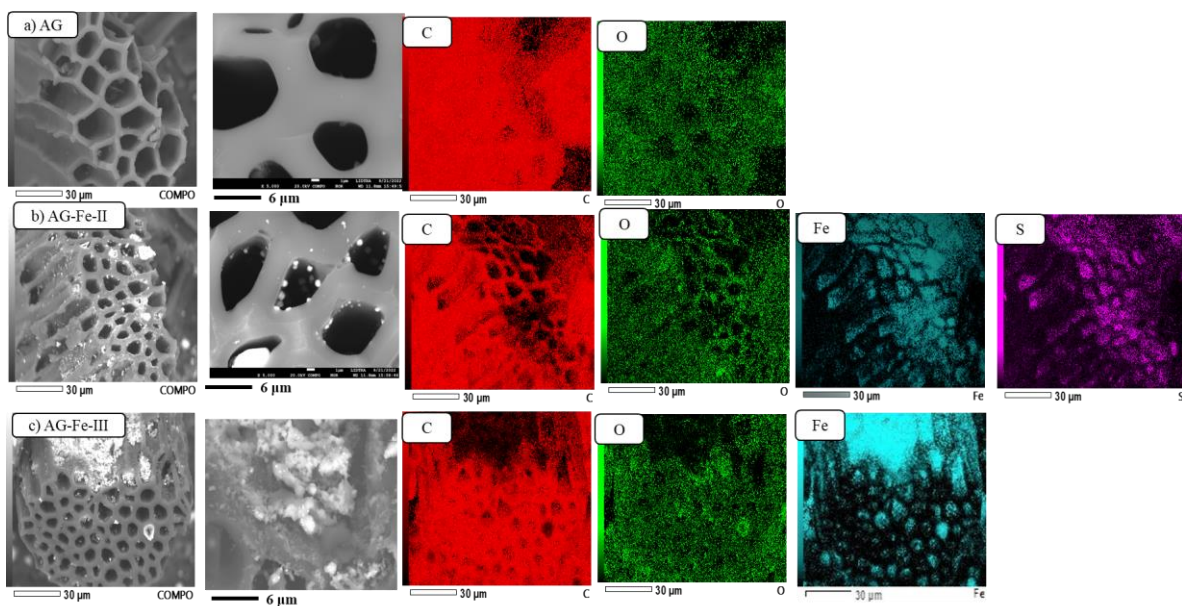


Figura 3.3: Micrografías SEM a diferentes aumentos y mapeos SEM-EDX para AG, AG-Fe-II y AG-Fe-III.

La Figura 3.4, las Tablas 3.2 y 3.3 muestran el análisis de superficie realizado mediante XPS, que permitió la detección de varias especies de carbono, incluyendo carbono hibridizado sp^2 ($C=C$) y sp^3 ($C-C$, $C-H$), y grupos funcionales como $C-O$, $C-OH$ y $C=O$, $O-C=O$. el espectro $C1s$ para AG muestra una alta concentración de carbono sp^2 en 284.5 eV (75.2 %). Este pico se caracteriza por una cola ancha y asimétrica hacia una mayor energía de enlace. El pico a 285 eV muestra presencia de $C-C$ del 8.6 %. Por otro lado, se observan picos a energías de enlace más altas correspondientes a grupos funcionales que contienen oxígeno. Las señales a 286.5, 287.9 y 289.5 eV corresponden a especies $C-O$ (para $C-O-C$ y $C-OH$, 7.3 %), $C=O$ (5.9 %) y $O-C=O$ (3 %). En comparación con la muestra AG, se observó un aumento de la concentración atómica de O y la presencia de Fe en la superficie para AG-Fe-II y AG-Fe-III. para AG-Fe-II, también se determinó la detección de S. La concentración atómica de Fe en la superficie alcanzó valores de 4.4 y 7.7 % para AG-Fe-II y AG-Fe-III, respectivamente (ver Tabla 3.2). El espectro $O1s$ de alta resolución (Figura 3.4b) muestra diferentes especies de O con energías de enlace de 530.4 – 530.5 eV para el $O-Fe$, siendo el componente principal con 44.4 y 62.2 % para AG-Fe-II y AG-Fe-III, respectivamente. Energías de enlace de 531.6 – 532 eV para enlaces $C-O/O=C-O$ con 53, 14.3 y 5.6 % para Ag, AG-Fe-II y AG-Fe-III, respectivamente, y de 532.7 a 533.5 eV para $COOH$ quimisorbidos y/o H_2O . La Figura 4d muestra el espectro de alta resolución para S $2p$, y estos resultados indican que hay diferentes especies de S en la superficie AG-Fe-II, incluyendo $S-Fe$ (4 %), SO_3^{2-} (5 %) y SO_4^{2-} (6 %) con posiciones para S $2p_{3/2}$ a 163.9, 166.6 y 168.8 eV, respectivamente. El espectro de alta resolución para el Fe en la región $2p$ para las

muestras AG-Fe-II y AG-Fe-III (Figura 4d) muestra el característico doblete Fe 2p_{3/2} y Fe 2p_{1/2} originado por el acoplamiento espín-órbita, donde cada fotopeak muestra la correspondiente estructura satélite de agitación a mayor energía de enlace. La estructura satélite indica la presencia de especies Fe³⁺ (Rajan et al., 2020). La señal 2p_{3/2} mostró la presencia de dos especies diferentes de Fe en la superficie: 710.9 eV (Fe²⁺) y 712.6 – 713 eV (Fe³⁺), sugiriendo la formación de los óxidos de hierro, de acuerdo con los resultados de DRX (Figura 2a) (Wu et al., 2024).

Tabla 3.2: Cuantificación de la superficie según los espectros XPS.

| Muestra | C (at%) | O (at%) | Fe (at%) | S (at%) |
|----------------|---------|---------|----------|---------|
| AG | 91.3 | 8.7 | - | - |
| AG-Fe-II | 79.8 | 14.5 | 4.4 | 1.3 |
| AG-Fe-III | 75.0 | 17.3 | 7.7 | |
| AG-Fe-II pH 5 | 84.2 | 11.4 | 3.3 | 1.2 |
| AG-Fe-III pH 3 | 81.8 | 15.8 | 2.5 | |

Tabla 3.3: Asignaciones de las principales bandas espectrales basadas en sus energías de enlace (BE) y porcentaje atómico (at%) para muestras antes de la reacción.

| Nivel central | Especie | Muestra | | | | | |
|---------------|---|---------|--------|----------|--------|-----------|--------|
| | | AG | | AG-Fe-II | | AG-Fe-III | |
| | | BE (eV) | at (%) | BE (eV) | at (%) | BE (eV) | at (%) |
| C1s | C=C | 284.5 | 75.2 | 284.5 | 68.0 | 284.6 | 55.8 |
| | C-H, C-C, | 285.0 | 8.6 | 285.0 | 17.4 | 285.2 | 28.9 |
| | C-OH, C-O-C | 286.5 | 7.3 | 286.5 | 7.7 | 286.6 | 8.7 |
| | C=O | 287.9 | 5.9 | 288.0 | 4.4 | 288.1 | 4.3 |
| | O-C=O | 289.5 | 3.0 | 289.0 | 2.5 | 289.4 | 2.4 |
| O 1s | O-Fe | - | - | 530.4 | 44.4 | 530.5 | 62.2 |
| | HO-Fe, O-C (Alifático), C=O (Alifático), O-C=O* (Aromático) | 531.6 | 40.4 | 532.0 | 37.8 | 531.8 | 23.9 |
| | O*-C=O (Aromático), C-O (Aromático), O*-C=O (Aromático) | 533.4 | 53.0 | 533.5 | 14.3 | 532.7 | 5.6 |
| | O-H, H ₂ O | 536.4 | 6.6 | 535.3 | 3.6 | 533.8 | 8.3 |
| Fe 2p3/2 | Fe ²⁺ | - | - | 710.9 | 64.38 | 710.9 | 73.7 |
| | Fe ³⁺ | - | - | 712.6 | 35.62 | 713.0 | 26.3 |
| S 2p3/2 | S-Fe | - | - | 163.9 | 44.3 | - | - |
| | SO ₃ ²⁻ | - | - | 166.6 | 8.6 | - | - |
| | SO ₄ ²⁻ | - | - | 168.8 | 47.1 | - | - |

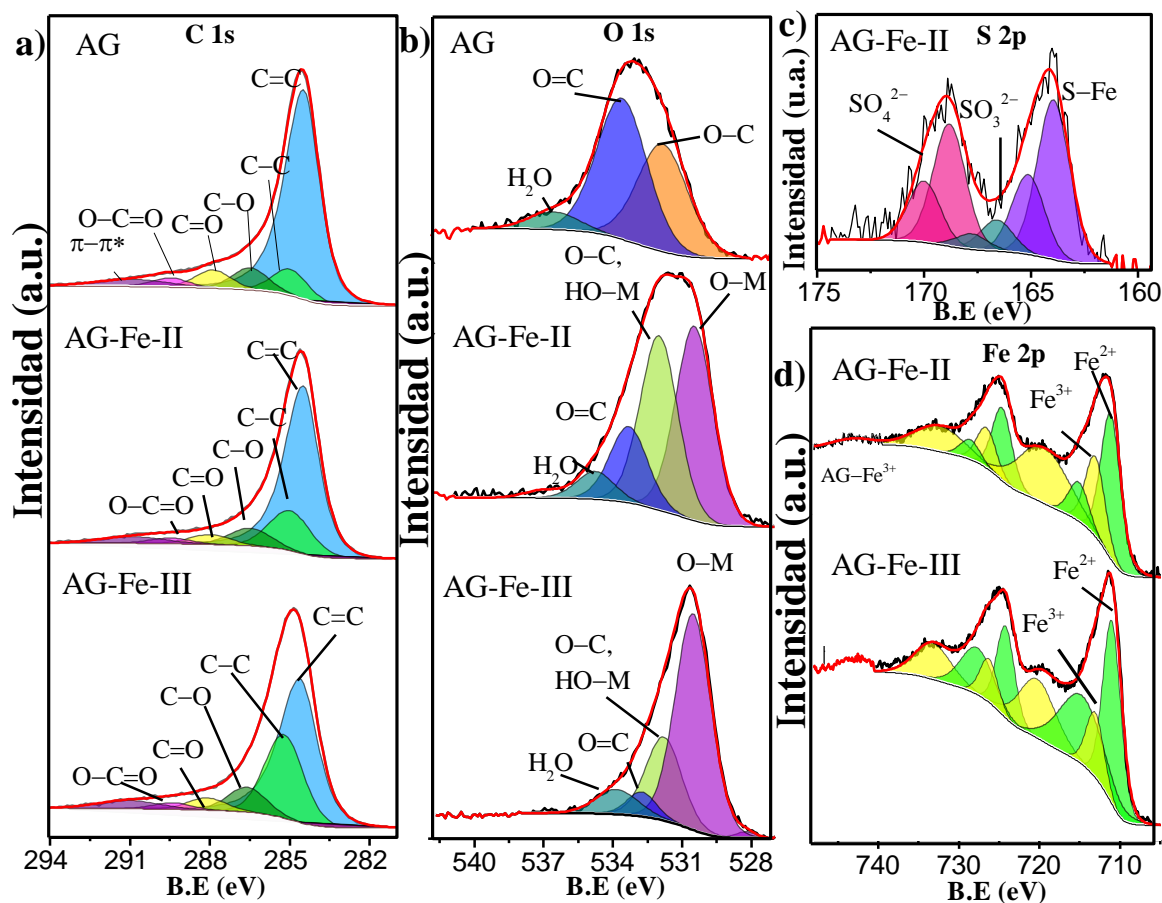


Figura 3.4: Espectros XPS para AG, AG-Fe-II y AG-Fe-III.

La Figura 3.5 muestra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K, incluida la distribución del tamaño de los poros. Los resultados muestran áreas específicas de 831 m² g⁻¹, 192 m² g⁻¹ y 5.4 m² g⁻¹ para AG, AG-Fe-II y AG-Fe-III, respectivamente. La isoterma de los materiales carbonosos sin partículas de hierro muestra una isoterma característica del tipo I de materiales microporosos con histéresis H4 característica de poros en forma de hendidura (Figura 5^a). Observando la isoterma del material Fe²⁺ (AG-Fe-II) en la Figura 3.5b, la isoterma transiciona del tipo I al tipo II (sin histéresis), que se clasifica como no poroso y presenta

principalmente mesoporos. Se obtiene una isoterma del tipo III para el material Fe^{3+} (AG-Fe-III) (Figura 3.5c), lo que indica una débil interacción sólido-gas.

Además, a través de la distribución del tamaño de los poros, se puede observar que la mayoría de ellos son macroporos. Este cambio en la distribución del tamaño de los poros podría estar asociado a la penetración del Fe en la estructura porosa del material. En ambas muestras se observó una disminución del área BET en comparación con la muestra sin impregnar. En el caso de la muestra AG-Fe-III, se obtuvo un área BET menor porque el radio iónico del Fe^{3+} (0.65 Å) es 1.2 veces menor que el del Fe^{2+} (0.78 Å), lo que permite que el Fe^{3+} penetre más en los poros del material AG.

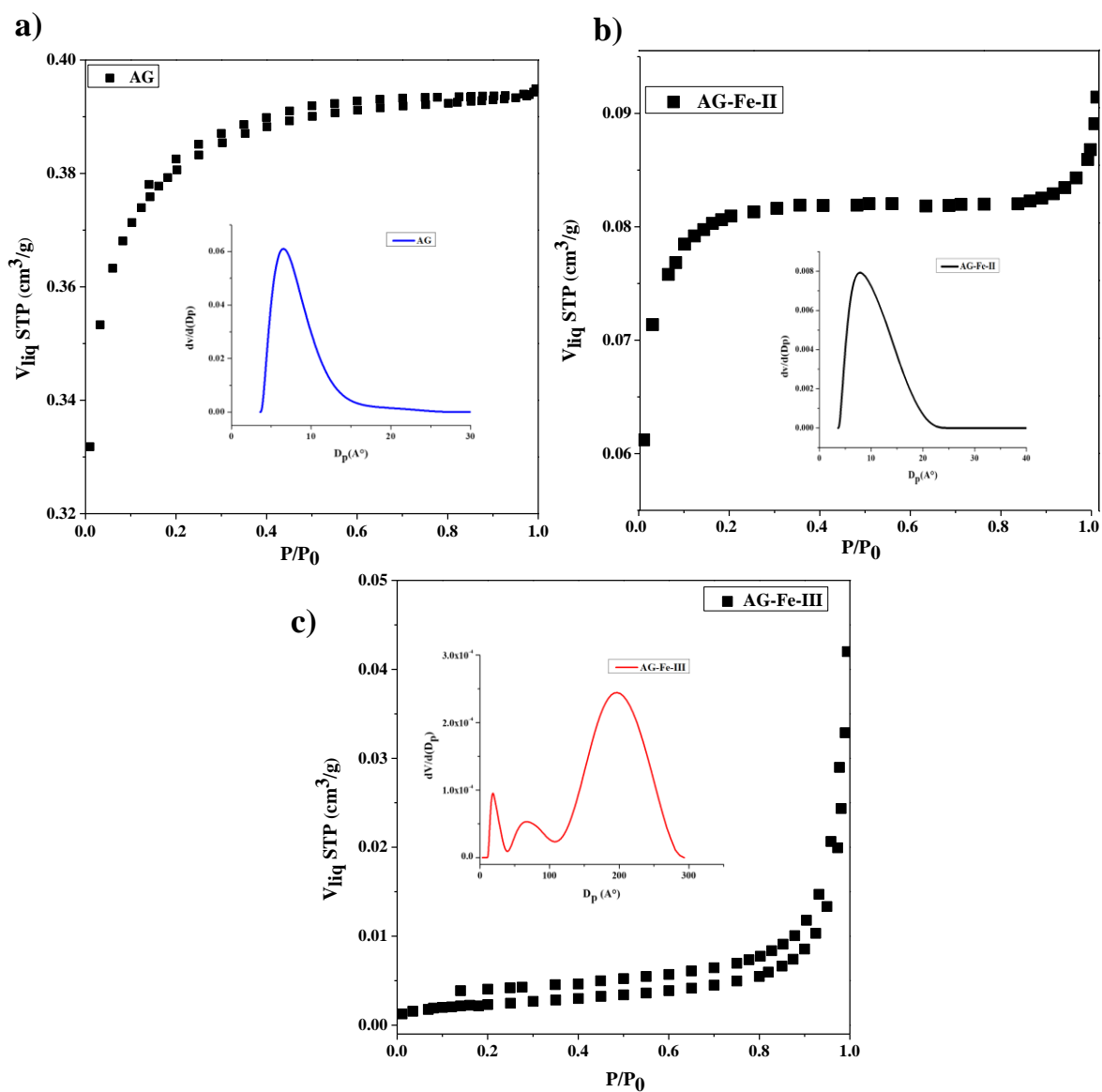


Figura 3.5: Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K para: a) Material carbonoso (AG), b) material impregnado con Fe^{2+} (AG-Fe-II) y c) material impregnado con Fe^{3+} (AG-Fe-III).

3.3.2. Pruebas de estabilidad de AG-Fe-II y AG-Fe-III

Se realizaron ensayos de lixiviación de hierro para determinar la estabilidad del catalizador. La Figura 6 muestra la cinética de lixiviación del hierro utilizando Ag-Fe-II y AG-Fe-III. La

concentración máxima de Fe^{2+} y Fe^{3+} encontrada en la solución tras 4 horas de ensayo fue de 0.004 mg L⁻¹ y 0.005 mg L⁻¹, respectivamente. Inicialmente, las fibras de agave contienen una carga de Fe correspondiente al 20 % en peso. Por lo tanto, solo el 8 % del Fe total impregnado en la fibra se lixivía a la solución. Este valor mínimo no contribuiría significativamente a la degradación de la sulfametazina en solución. Los resultados de la caracterización mostraron que el hierro se mantiene en los materiales de la fibra después de la reacción, lo que significa que la degradación es llevada a cabo por el hierro en la fibra, no por el Fe presente en la solución. Este resultado será corroborado en la sección 3.4, donde se observa que después del proceso de degradación, la forma del material se mantiene, así como la presencia de Fe, O, S y C. Además, las fases de hierro identificadas por DRX y XPS en el material se mantienen, lo que indica que una baja cantidad de los iones Fe fueron lixiviados en la solución.

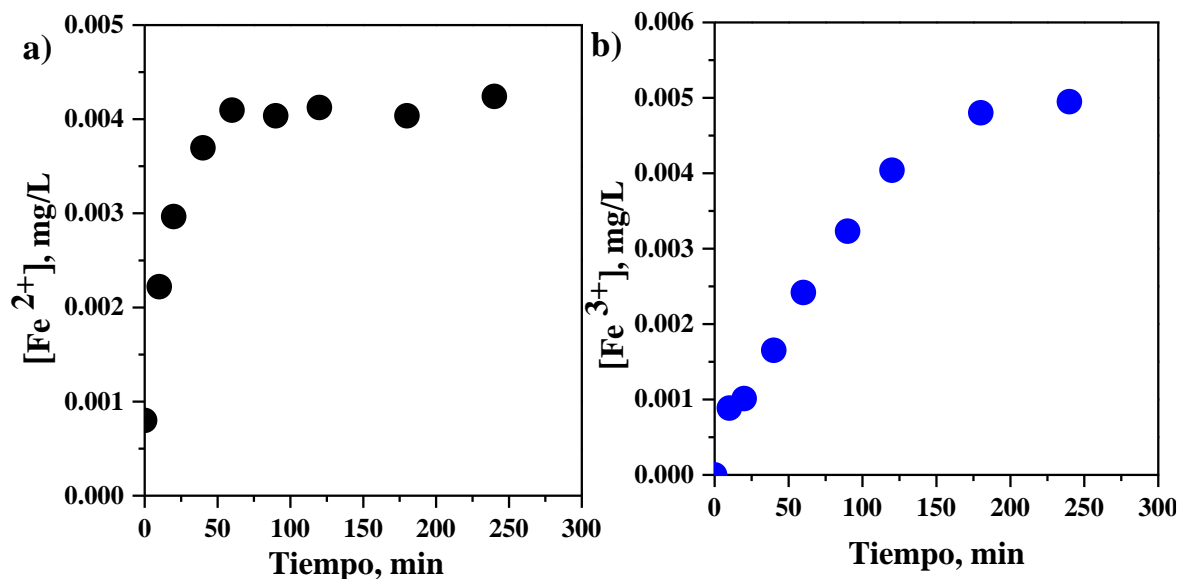


Figura 3.6: Lixiviación de hierro para a) AG-Fe-II y b) AG-Fe-III.

3.3.3. Cinéticas de adsorción-Fenton-like

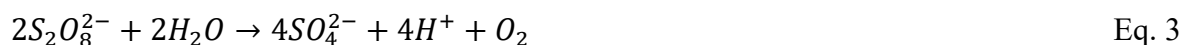
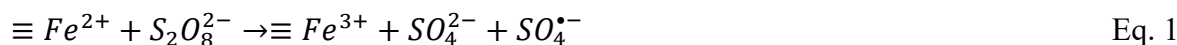
3.3.3.1. Efecto de pH

Los materiales se sometieron a un proceso de adsorción durante 180 minutos, seguidos de 60 minutos de degradación. La Figura 3.7 ilustra el efecto del pH de la solución de SMT. La adsorción de SMT se ve influida por el pH de la solución, el pH_{pzc} y el pK_a de la moléculas (Wan & Wang, 2017). A partir del diagrama de especiación para SMT (Figura 1), la molécula se encuentra en su forma catiónica debido a la protonación del grupo amino a valores de $pH < 2$. Por el contrario, la molécula es neutra a valores de pH entre 4 y 6. Por último, a valores de $pH > 6$, predomina la forma aniónica de la molécula debido a la desprotonación del grupo amino. La adsorción SMT se ve favorecida para el material AG-Fe-II a pH 5 (Figura 3.7a). Basándose en el valor pH_{pzc} del material ($pH_{pzc} = 4.1$, Figura 3.8), puede deducirse que la superficie del material está cargada negativamente a pH 5, mientras que la molécula SMT está en forma neutra. Por lo tanto, el AG-Fe-II puede adsorber SMT mediante interacciones dispersivas π - π entre los planos gráficos del adsorbente y la molécula modelo e interacciones de puente de hidrógeno entre el grupo alquilo ($-NH_2$) de la sulfametazina y el ion Fe presente en el adsorbente (Khenniche et al., 2022). Por lo tanto, se estima que el 11 % de la concentración de SMT en el medio se eliminó debido a la adsorción a pH 5. Se observó un comportamiento similar a pH 7 y 9 en comparación con pH 5. Entonces, basándose en el valor de pH_{pzc} del AG-Fe-II y en la curva de especiación del SMT (el SMT está en forma aniónica a $pH > 6$), el proceso de adsorción en estas condiciones también se rige por interacciones π - π y enlaces de hidrógeno entre el SMT y los grupos funcionales del adsorbente. Por otra parte, la adsorción se inhibió a pH 3 y 11 para

AG-Fe-II (Figura 3.7a) debido a la superficie cargada negativamente del adsorbente ya la forma aniónica de la molécula (SMT⁻).

Una vez obtenido un valor constante en el proceso de adsorción ($t = 180$ minutos), se añadió persulfato de potasio para promover la generación de radicales persulfato $SO_4^{\bullet-}$ (Ecuación 1). La degradación de SMT se ve favorecida a pH 3, debido al predominio de iones Fe^{2+} , que catalizan la descomposición del persulfato. En estas condiciones, el material AG-Fe-II elimina alrededor del 50 %. Sin embargo, condiciones ácidas o ligeramente alcalinas pueden favorecer la degradación de SMT (Fu et al., 2020; Zhang, C. et al., 2021). En este sentido, a pH 5, se obtuvo una degradación de aproximadamente 40 % de la molécula.

Se sabe que la degradación de SMT disminuye a pH alcalino ($pH > 8$) debido a la repulsión electrostática entre el catalizador y el SMT. En un medio básico, los radicales persulfato podrían producir radicales hidroxilo ($\bullet OH$) según la Ecuación 2, y las condiciones alcalinas reducen significativamente la concentración de reacción descrita en la Ecuación 3 (Wan & Wang, 2017; Zhang, C. et al., 2021). Estos resultados explican el comportamiento de la cinética de degradación a pH 7 y 11 para AG-Fe-II, para los que se obtuvieron porcentajes de degradación del 34 y 19 %, respectivamente. Finalmente, se observa un aumento de la degradación a pH 9 debido a que, a este pH, la estabilidad de la molécula SMT es más débil al aumentar su densidad de carga y debilitarse los enlaces amida.



En el caso del material Fe^{3+} (AG-Fe-III), se observa un comportamiento similar al Fe^{2+} (AG-Fe-II) (Figura 3.7b). la adsorción de SMT se ve afectada por la presencia de hierro en la superficie del material AG-Fe-III ya que este material presenta un área BET menor que el AG-Fe-II. En este caso, el proceso de adsorción presentó la mayor eficiencia a pH 3. En estas condiciones, la molécula tiene carga neutra, mientras que el adsorbente tiene carga positiva ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 6.4$, Figura 3.8b). Por lo tanto, el proceso de adsorción podría deberse a interacciones π - π y enlaces de hidrógeno. A continuación, se obtuvo una tasa de eliminación por adsorción del 18 % a pH 3 y, tras la degradación, el porcentaje total de eliminación alcanzado se situó en torno al 60 % para AG-Fe-III. A pH 5, 7 y 11, se obtuvo un porcentaje de eliminación entre el 25 % y el 40 %, incluyendo el proceso de adsorción y POAs. Por el contrario, la degradación de SMT se ve favorecida a pH 9 (65 %) debido a la debilidad de los enlaces de SMT al aumentar la densidad de carga e influir en la posición de las partículas de hierro en la superficie del carbono y en las fases encontradas.

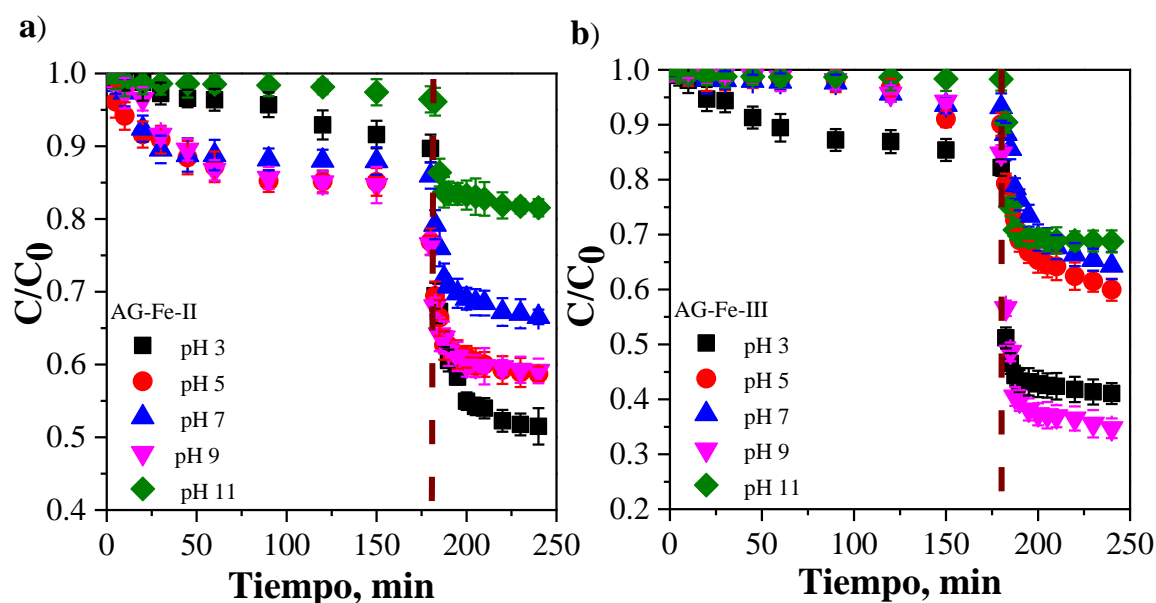


Figura 3.7: Efecto de pH para la adsorción-Fenton-like, 0.05 g de material, 100 mg L⁻¹ de SMT y 5000 μM de K₂S₂O₈. A) AG-Fe-II y b) AG-Fe-III.

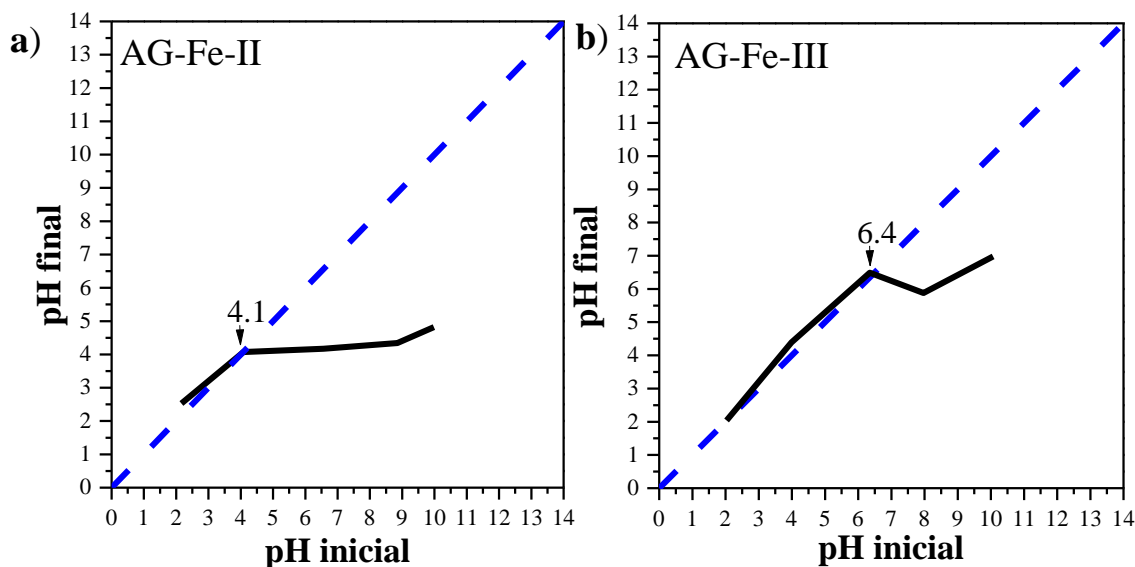


Figura 3.8: Determinación de punto de carga cero para: a) AG-Fe-II y b) AG-Fe-III.

3.3.3.2. Efecto de la concentración de persulfato

El efecto de la concentración de persulfato de potasio en solución se estudió utilizando concentraciones entre 1000 y 5000 μM. La Figura 3.9 muestra los resultados obtenidos para ambos materiales (AG-Fe-II y AG-Fe-III). La degradación de SMT aumenta significativamente con el incremento de la concentración del agente oxidante. Al comparar la cinética de degradación de Fe³⁺ (AG-Fe-III) y de Fe²⁺ (AG-Fe-II), se observa que el primero presenta un mayor porcentaje de degradación. La mejora observada con el material AG-Fe-II puede atribuirse principalmente al pH del medio, que se fijó en 3. Este valor de pH, determinado previamente como óptimo en esta investigación, dio lugar a una notable degradación de la molécula SMT en un 70 % en 60 minutos, utilizando una concentración de 5000 μM de K₂S₂O₈.

La Figura 3.10 demuestra que la utilización de persulfato de potasio sin catalizador tiene un impacto mínimo en la degradación de SMT. Este hecho se atribuye a la ausencia de la formación de radicales necesaria para la degradación de la molécula, lo que resulta en un porcentaje de degradación de aproximadamente el 10 %.

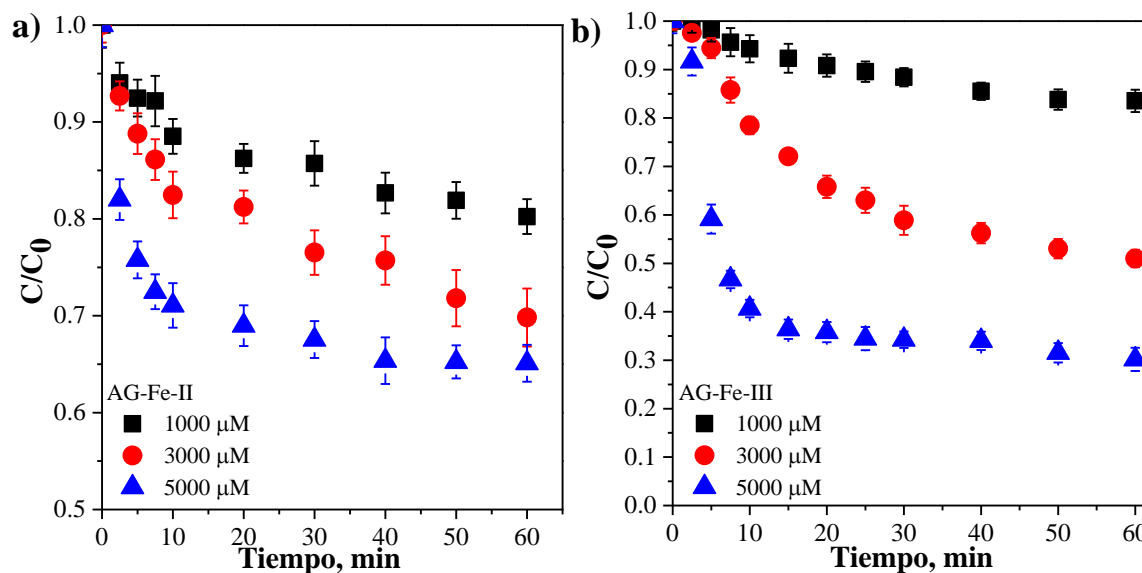


Figura 3.9: Efecto de concentración de persulfato de potasio, 0.05 g de material, 100 mg L⁻¹ de SMT. a) AG-Fe-II a pH 5 y b) AG-Fe-III a pH 3.

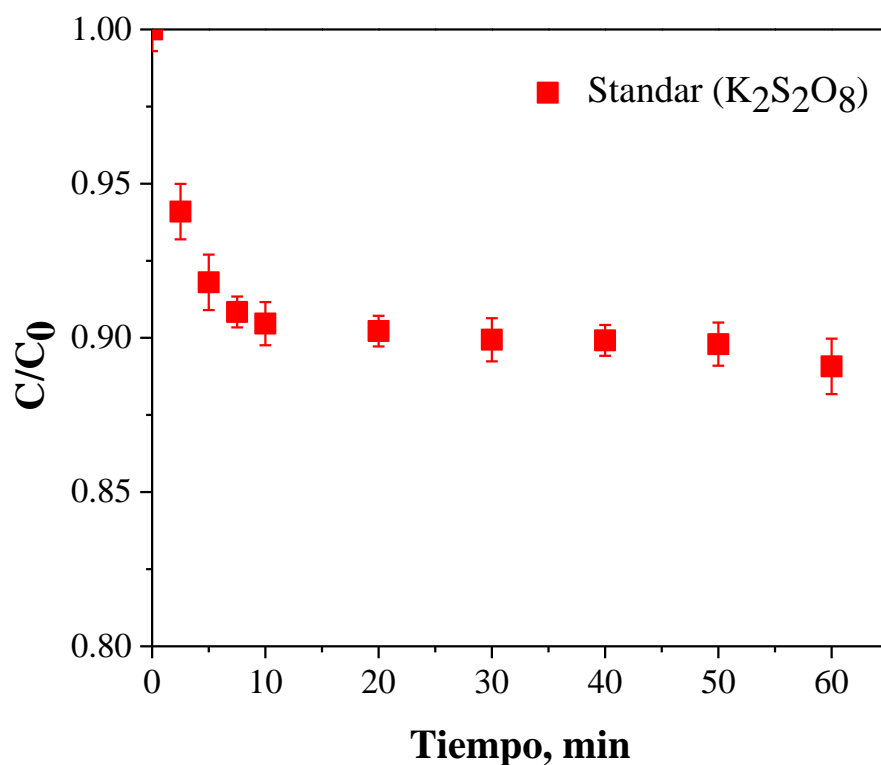


Figura 3.10: Degradación de SMT usando $K_2S_2O_8$ sin catalizador. 100 mg L^{-1} de SMT, $5000 \text{ } \mu\text{M}$ de $K_2S_2O_8$, pH 3.

3.3.3.3. Efecto de la cantidad de masa de AG-Fe-II y Ag-Fe-III presente en el sistema

La Figura 3.11 presenta la cinética representativa del efecto de la cantidad de masa de los materiales en el sistema de adsorción. La Figura 3.11a representa la relación entre el aumento de la masa y la capacidad de adsorción de SMT para el material AG-Fe-II. Una mayor masa favorece la degradación, ya que hay más iones ferrosos disponibles para la descomposición de persulfato. Así, utilizando 0.1 g de AG-Fe-II, se consigue un 55 % de degradación frente al 30 % con 0.01 g. Por otro lado, la Figura 3.11b muestra la cinética del material Ag-Fe-III. En la etapa de adsorción, la masa de AG-Fe-III no tiene un efecto significativo en la adsorción de SMT. Este comportamiento podría estar asociado al hecho de que las interacciones π - π entre la

molécula y el adsorbente predomina a pH 3. Dado que el adsorbente ya está saturado de aglomerados de hierro (como se observa en los resultados de SEM), dificulta la interacción entre la superficie de AG-Fe-III y la molécula de SMT. También restringe el paso de las moléculas a los poros del material, lo que acaba reduciendo su adsorción. en la etapa de oxidación, se observó que el aumento de la masa del material favorecía la degradación de SMT. por ejemplo, utilizando una masa de 0.01 g de catalizador, se obtuvo un porcentaje de degradación del 25 %, mientras que aumentando la masa de catalizador 10 veces, se obtuvo una eficiencia del 50 % en la degradación de la molécula. cabe destacar que a medida que aumenta la masa del sistema, se favorece la degradación al formarse más oxidantes. Sin embargo, la mejora en la degradación es más significativa con Fe^{3+} que con Fe^{2+} debido al poder oxidativo de las fases de hierro que cada uno tiene presente, como se ha mencionado anteriormente.

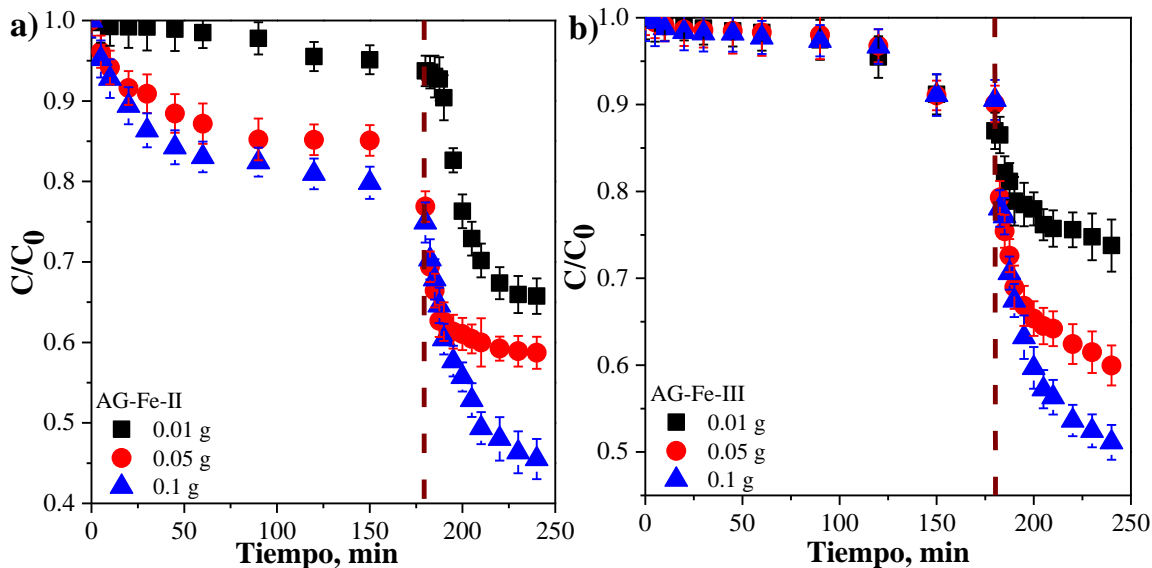


Figura 3.11: Efecto de masa de catalizador, $5000 \mu\text{M}$ de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 100 mg L^{-1} de SMT. a) AG-Fe-II a pH 5 y b) AG-Fe-III a pH 3.

3.3.3.4. Efecto de la concentración inicial de SMT

El efecto de la concentración inicial de contaminante se muestra en la Figura 3.12. Se realizó a concentraciones iniciales de 50, 100 y 150 mg L⁻¹. Para el material AG-Fe-III, la eficiencia aumenta a medida que disminuye la concentración de SMT. Este comportamiento se debe a que, a menor concentración de SMT, hay menos moléculas en el sistema, lo que conlleva un mayor número de radicales para reaccionar. En el caso del material AG-Fe-II, se observa que el porcentaje de degradación aumenta a bajas concentraciones. Cuando se aumentó la concentración a 100 y 150 mg L⁻¹, el cambio en el porcentaje de degradación fue mínimo debido al mayor número de moléculas en el sistema. Sin embargo, la cantidad de radicales permanece constante, alcanzando un estado estacionario de degradación, a medida que se agotan los poros reactivos del material y disminuyen los radicales en el sistema.

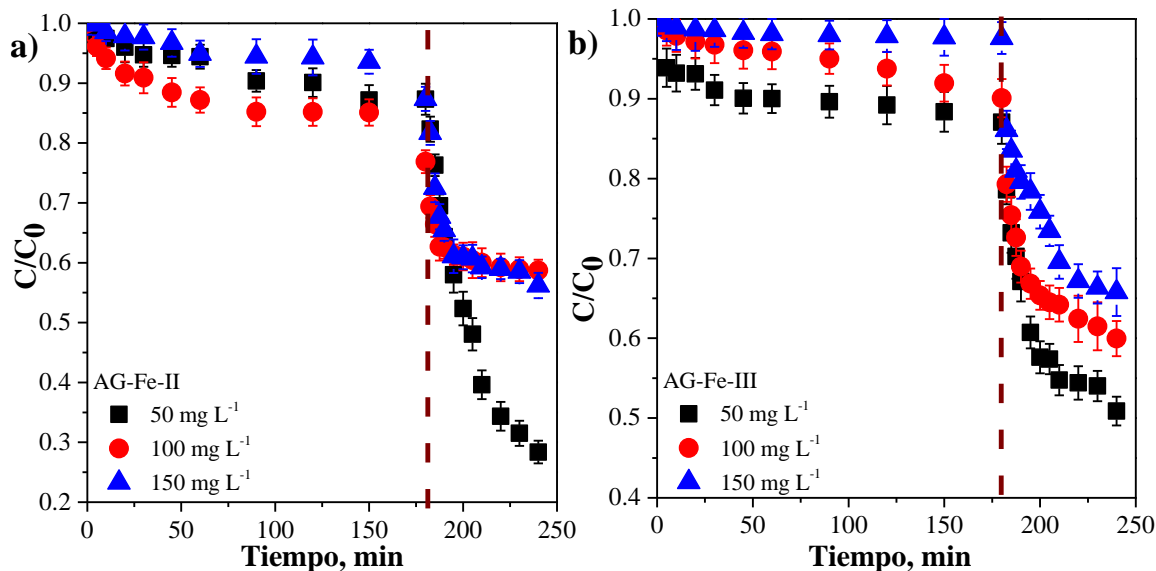


Figura 3.12: Efecto de concentración inicial de SMT, 5000 μ M de K₂S₂O₈, 0.05 g de material.

a) AG-Fe-II a pH 5 y b) AG-Fe-III a pH 3.

3.3.4. Caracterización después del proceso de remoción

La morfología, estructura y superficie de las partículas se analizaron mediante SEM, DRX y XPS, respectivamente. En el caso de AG-Fe-II, esta caracterización tuvo lugar a pH 5, mientras que para el Ag-Fe-III se realizó a pH 3. En ambos casos, los materiales demostraron un rendimiento catalítico excepcional. Según la caracterización SEM y cartográfica, los materiales conservaron los mismos elementos después de la reacción: Fe, O, S y C. AG-Fe-III a pH 3 manteniendo una morfología de canal bien definida con partículas en su interior (Figura 3.13). Sin embargo, la cantidad de partículas es menor en ambos materiales, lo que indica la lixiviación de algunas partículas durante la reacción. Este resultado concuerda con lo observado en la Figura 3.6, donde se evalúa la estabilidad de los materiales a lo largo del tiempo en función de la presencia de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en la solución.

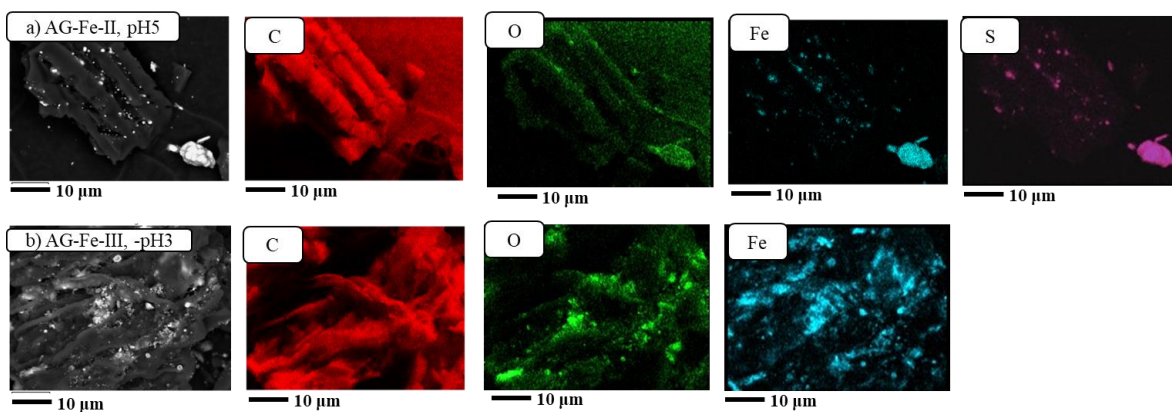


Figura 3.13: Caracterización morfológica de los materiales después de la reacción, a) AG-Fe-II a pH 5 y b) AG-Fe-III a pH 3.

Como complemento a la caracterización por SEM, se realizó un análisis por DRX para identificar las fases. Como se muestra en la Figura 3.14, ambos materiales conservan las mismas fases cristalinas identificadas en la Figura 3.2, a saber, $\delta\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Fe}$, FeS y Fe_3O_4 . Sin embargo,

la intensidad de estas señales es menor que la señal ancha alrededor de $2\theta = 25^\circ$, correspondiente al material carbonoso. La cuantificación por el método de Rietveld revela que para AG-Fe-III a pH 3, los porcentajes de δ -Fe, α -Fe y Fe_3O_4 son 1.8 %, 1.8 % y 6.7 %, respectivamente. Estos valores son inferiores a los obtenidos para los materiales antes de la reacción (2.8 %, 4.6 % y 22.6 %). Por otro lado, AG-Fe-II a pH 5 presenta una mayor estabilidad con porcentajes de 3.3 %, 1.4 %, 3.7 % y 16 % para δ -Fe, α -Fe, Fe_3O_4 y FeS, frente a los valores iniciales de 4.2%, 2%, 6.5% y 21.5% para δ -Fe, α -Fe, Fe_3O_4 y FeS, respectivamente. Además, esta caracterización se llevó a cabo para la muestra AG-Fe-II después de las reacciones a pH 3 y pH 9 (Figura 3.15 muestra los patrones de DRX). Los resultados mostraron valores similares para ambos valores de pH, lo que demuestra una estabilidad similar para el AG-Fe-II en un amplio rango de pH de 3 a 9 (Figura 3.14b).

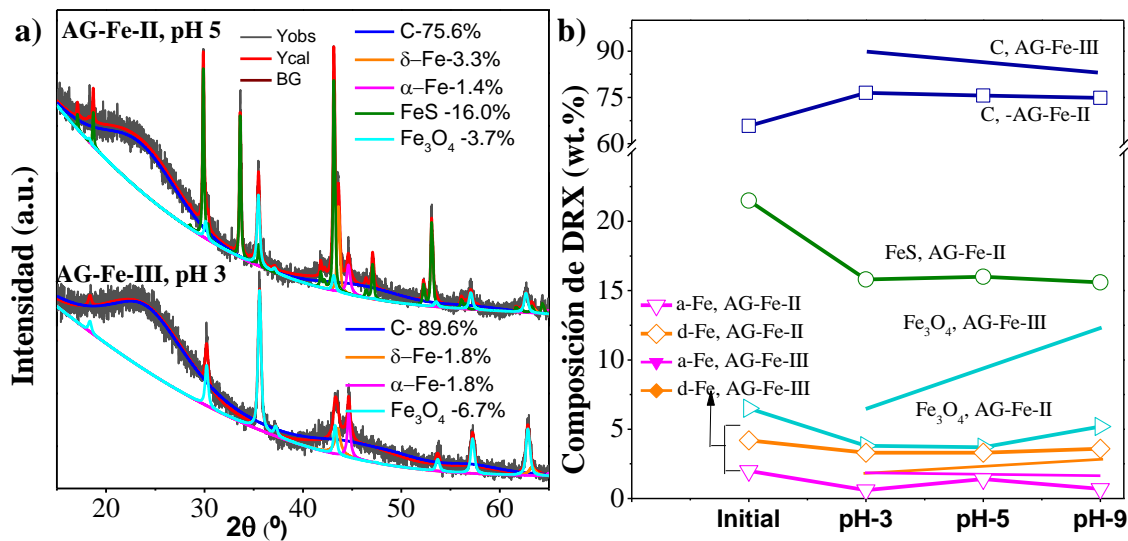


Figura 3.14: Caracterización estructural de los materiales después de la reacción, a) patrones de DRX para AG-Fe-II después de la reacción a pH 5, y AG-Fe-III después de la reacción a pH 3, b) cambios en la composición después de la reacción a diferentes valores de pH.

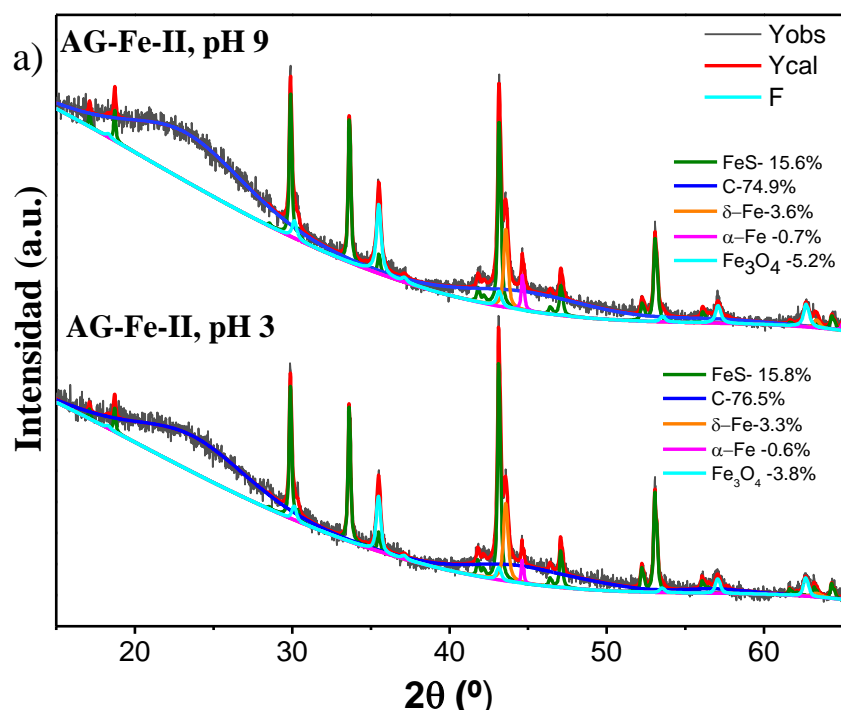


Figura 3.15: Patrones de DRX tras la reacción para AG-Fe-II (pH 3 y 9).

La Figura 3.16 y las Tablas 3.4 y 3.5 muestran la caracterización de las superficies del material tras la reacción para AG-Fe-II y AG-Fe-III. Tras la reacción, el C aumenta para ambas muestras mientras que el Fe disminuye, de 4.4 y 7.7 % a 3.3 y 2.5 % para Ag-Fe-II y AG-Fe-III, respectivamente, mostrando un cambio más significativo para el material rico en Fe_3O_4 (Tabla 3.4). Los espectros de C 1s muestran una estabilidad relativa, con algunas diferencias observadas principalmente en AG-Fe-III, donde el contenido de C=C disminuye de 55.8% antes de la reacción a 48.4% después de la reacción, indicando un aumento en el número de enlaces C-C/C-H simples. Por otro lado, el espectro O 1s muestra una disminución significativa del enlace O-Fe, disminuyendo de 44.4% a 20.8% para AG-Fe-II y de 62.2 a 28.8% para AG-Fe-III. Mientras tanto, las señales correspondientes al grupo HO-Fe han aumentado (Tablas 3.3 y 3.5).

Tabla 3.4: Resultados de cuantificación de acuerdo con el método de Rietveld.

| Parámetro | Fe ₃ O ₄ | FeS | α -Fe | δ -Fe | Material carbonoso |
|---------------|--------------------------------|------|--------------|--------------|--------------------|
| AG | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 100.0 |
| AG-Fe-II | 3.3 | 13.1 | 10.1 | 1.6 | 72.0 |
| AG-Fe-III | 14.5 | - | 2.5 | 4.8 | 78.2 |
| AG-Fe-II pH5 | 1.9 | 8.7 | 0.6 | 1.3 | 87.5 |
| AG-Fe-III pH3 | 3.3 | - | 0.6 | 0.4 | 96.8 |

Tabla 3.5: Asignaciones de las principales bandas espectrales basadas en sus energías de enlace (BE) y porcentaje atómico (at%) para AG-Fe-II tras reacción a pH 5 y para AG-Fe-III tras reacción a pH 3.

| Nivel central | Especie | Muestra | | | |
|---------------|---|----------------|--------|-----------------|--------|
| | | AG-Fe-II, pH 5 | | AG-Fe-III, pH 3 | |
| | | BE (eV) | at (%) | BE (eV) | at (%) |
| C 1s | C=C | 284.5 | 69.0 | 284.6 | 48.4 |
| | C-H, C-C, | 285.0 | 16.3 | 285.2 | 32.3 |
| | C-OH, C-O-C | 286.5 | 8.0 | 286.6 | 11.3 |
| | C=O | 288.0 | 3.9 | 288.1 | 5.1 |
| | O-C=O | 289.0 | 2.7 | 289.4 | 2.8 |
| O 1s | O-Fe | 530.5 | 23.1 | 530.4 | 28.8 |
| | HO-Fe, O-C (Alifático), C=O (Alifático), O-C=O* (Aromático) | 532.0 | 44.3 | 531.8 | 40.1 |
| | O*-C=O (Aromático), C-O (Aromático), O*-C=O (Alifático) | 533.5 | 20.8 | 532.9 | 21.6 |
| | O-H, H ₂ O | 535.2 | 11.9 | 534.1 | 9.4 |

| | | | | | |
|---------------------------|--------------------|-------|------|-------|------|
| Fe 2p3/2 | Fe^{2+} | 711.2 | 68.9 | 710.9 | 76.4 |
| | Fe^{3+} | 713.3 | 31.1 | 712.9 | 23.6 |
| S 2p3/2 | S-Fe | 163.9 | 47.5 | - | - |
| | SO_3^{2-} | 167.4 | 16.2 | - | - |
| | SO_4^{2-} | 168.9 | 36.2 | - | - |

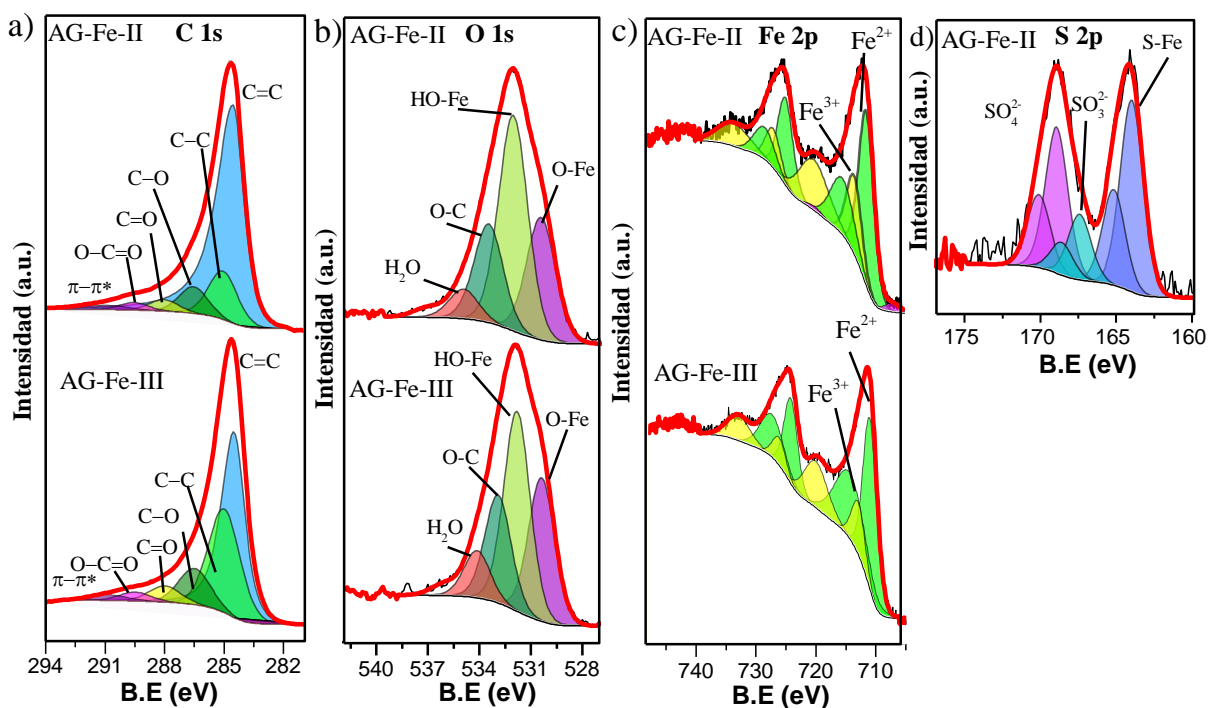


Figura 3.16: Caracterización superficial de los catalizadores después de la reacción, a) C 1s, b) O 1s, c) Fe 2p y d) S 2p, para AG-Fe-II después de la reacción a pH 5 y para AG-Fe-III después de la reacción a pH 3.

3.3.5. Reúso de AG-Fe-II y AG-Fe-III para el proceso adsorción-Fenton-like

Se llevaron a cabo tres ciclos de reutilización de los dos materiales disponibles, AG-Fe-II y AG-Fe-III, sin regeneración de las partículas de hierro. Se analizaron los ciclos de reutilización de

los materiales para determinar el grado de adsorción y reducción de la degradación. A partir de la Figura 3.17, puede observarse que la eficiencia del proceso tipo Fenton-like disminuye significativamente entre el primer y segundo ciclo para ambos materiales, es decir, 25.04% para AG-Fe-II y 29.98% para AG-Fe-III. Durante el tercer ciclo, se produjo una disminución menor en AG-Fe-II (13.46%) en comparación con el ciclo anterior, mientras que AG-Fe-III se mantuvo casi constante (4.46%). La disminución de la actividad degradativa del material puede atribuirse a la adsorción de subproductos en los sitios catalíticos a medida que se reutiliza. Esta ocupación de los sitios dificulta la regeneración de los oxidantes superficiales, que es la causa principal del rendimiento constante del material Ag-Fe-III en el tercer ciclo en comparación con el segundo. Además, el Fe^{3+} sufre cambios estructurales durante la degradación, y la hematita puede oxidarse a magnetita, reduciendo su actividad catalítica. El material no contiene partículas de hierro reducido, solo están presentes los óxidos de hierro. Por lo tanto, se impide la regeneración de Fe^{2+} y Fe^{3+} . Las capacidades de adsorción del material AG-Fe-II son bajas, dando lugar a cambios insignificantes entre cada ciclo. Este comportamiento podría deberse a que las partículas de hierro quedan retenidas en los poros disponibles del carbón activado. En los dos primeros ciclos, se produjo una reducción del 39.25% en la eficacia de adsorción, seguida de una disminución del 12.19% entre los ciclos 2 y 3. Además, en cada ciclo, el contaminante modelo se adsorbe junto con los subproductos de la degradación, lo que podría bloquear el paso de nuevas moléculas.

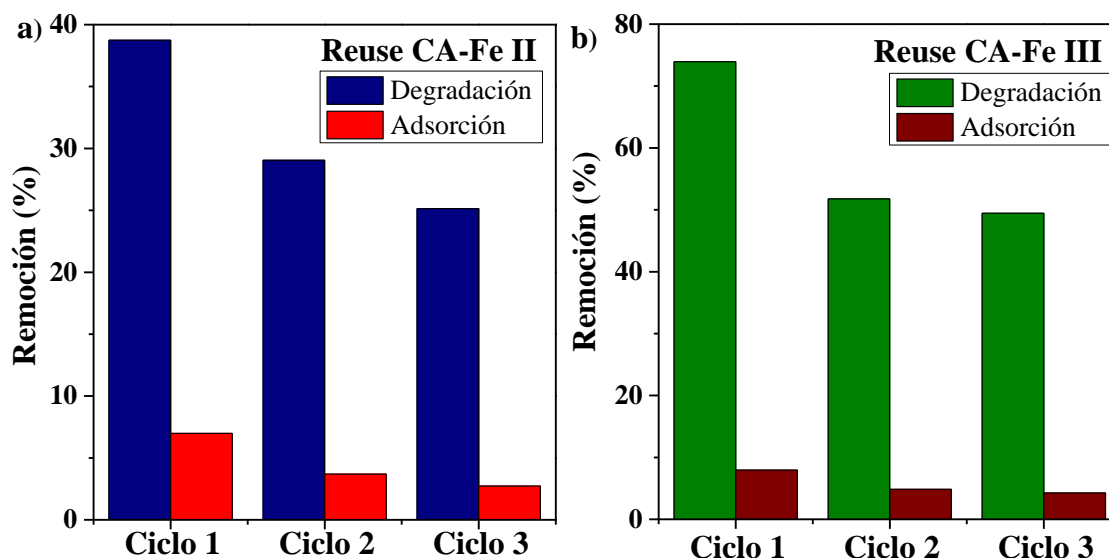


Figura 3.17: Ciclos de reúso de los materiales: a) AG-Fe-II a pH 5 y b) AG-Fe-III a pH 3. 100 mg L⁻¹ de SMT, 5000 µM de K₂S₂O₈ and 0.05 g de material.

3.4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron dos materiales relevantes para los procesos híbridos de adsorción-degradación, AG-Fe-II y AG-Fe-III. Las principales fases cristalográficas de Fe en los materiales Ag-Fe-II y AG-Fe-III fueron FeS y Fe₃O₄, respectivamente, siendo el FeS el principal activador del persulfato. El grado de desorden en las muestras aumentó tras la impregnación con Fe, mientras que la morfología de las muestras se mantuvo tras la carbonización, caracterizada por canales bien definidos. Sin embargo, el proceso de impregnación modificó las propiedades texturales del material debido a la penetración del Fe en la estructura porosa. Se observaron partículas de hierro < 1 µm distribuidas uniformemente por la superficie de la muestra AG-Fe-II, mientras que la formación de aglomerados de Fe se encontró para la muestra AG-Fe-III. La química superficial de ambas muestras consiste principalmente en grupos funcionales oxigenados.

El pH del medio es fundamental para el proceso híbrido adsorción-degradación ya que el proceso de adsorción se ve favorecido a pH ácido (pH entre 3-5), mientras que, para el proceso de degradación, el pH óptimo varía entre 3 (AG-Fe-II) y 9 (AG-Fe-III). En este sentido, la carga superficial del material y la especiación de la molécula influyen significativamente en la eficiencia del proceso. Por otro lado, el análisis de la concentración de persulfato y la masa del catalizador mostró que la relación para ambos factores es directamente proporcional a la eficiencia de adsorción-degradación de SMT, excepto para la adsorción con AG-Fe-III, donde no hubo un efecto significativo relacionado con la masa del material. La concentración inicial de SMT está relacionada con la eficiencia de ambos procesos. El número de moléculas presentes en el medio es el que más influye en la degradación de la muestra AG-Fe-II. Este efecto se explica por las partículas de hierro dentro de la estructura porosa en AG-Fe-II, haciéndolo menos disponible para la activación del persulfato y reduciendo la concentración de radicales disponibles. Finalmente, se observaron cambios significativos en las propiedades morfológicas, texturales y fisicoquímicas de ambos materiales tras el proceso de adsorción-degradación. Sin embargo, se constató que el material puede ser utilizado en ciclos repetidos de reutilización con una reducción insignificante de la eficiencia del proceso de adsorción-degradación, siendo más significativa que la reducción del porcentaje de adsorción.

6. CONCLUSIONES GENERALES

El estudio detallado de los procesos de adsorción y degradación de los compuestos farmacéuticos SMX y MNZ en soluciones acuosas revela la importancia crítica de factores como el pH y la concentración de los compuestos en la eficacia de estos procesos. Se determinó que el CAG F400 tiene una afinidad diferencial por SMX y MNZ, y que la presencia de uno afecta la adsorción del otro, lo que sugiere un proceso de adsorción competitivo antagónico.

Se evaluaron varios métodos de tratamiento, incluida la fotólisis directa, UV/H₂O₂ y ozonación, revelando diferentes eficiencias de degradación para cada compuesto. Se observó que el proceso UV/H₂O₂ presenta las mayores eficiencias de degradación, aunque los procesos de ozonación directa e indirecta son más rápidos.

La implementación de modelos matemáticos como la Red Neuronal Artificial (RNA) se destacó como una herramienta eficaz para analizar estos procesos, superando al modelo de superficie de respuesta (RSM) en términos de eficiencia y rapidez en la obtención de resultados.

Como perspectiva futura, se sugiere explorar procesos híbridos más complejos, como UV/H₂O₂/O₃, para el tratamiento de aguas residuales de la industria farmacéutica. Se identificaron dos materiales relevantes, AG-Fe-II y AG-Fe-III, para procesos híbridos de adsorción-degradación, que mostraron capacidad para ciclos repetidos de reutilización con una reducción insignificante de la eficiencia del procesos.

En resumen, este estudio proporciona información crucial para el diseño y la implementación de sistemas de tratamiento de aguas que cumplan con las especificaciones de calidad y normativas medioambientales, destacando la importancia de considerar factores como el pH,

concentración de compuestos y la elección adecuada de materiales y procesos para lograr una eficiente eliminación de contaminantes farmacéuticos en aguas residuales.

7. REFERENCIAS

- Ahmed, I., Adhikary, K. K., Kim, K., & Ahn, W. (2021). Aqueous adsorption of sulfamethoxazole on an N-doped zeolite beta-templated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 582, 467-477. doi:10.1016/j.jcis.2020.08.065
- Akhil, D., Lakshmi, D., Senthil Kumar, P., Vo, D. N., & Kartik, A. (2021). *Occurrence and removal of antibiotics from industrial wastewater* Springer Science and Business Media LLC. doi:10.1007/s10311-020-01152-0
- Akter, S., Islam, M. S., Kabir, M. H., Shaikh, M. A. A., & Gafur, M. A. (2022). UV/TiO₂ photodegradation of metronidazole, ciprofloxacin and sulfamethoxazole in aqueous solution: An optimization and kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(7), 103900. doi:10.1016/j.arabjc.2022.103900
- Alharbi, S. K., Kang, J., Nghiem, L. D., van de Merwe, Jason P., Leusch, F. D. L., & Price, W. E. (2017). Photolysis and UV/H₂O₂ of diclofenac, sulfamethoxazole, carbamazepine, and trimethoprim: Identification of their major degradation products by ESI–LC–MS and assessment of the toxicity of reaction mixtures. *Process Safety and Environmental Protection*, 112, 222-234. doi:10.1016/j.psep.2017.07.015
- Altowayti, W. A. H., Shahir, S., Eisa, T. A. E., Nasser, M., Babar, M. I., Alshalif, A. F., & Al-Towayti, F. A. H. (2022). *Smart modelling of a sustainable biological wastewater treatment technologies: A critical review* MDPI AG. doi:10.3390/su142215353

- Ammar, H. B., Brahim, M. B., Abdelhédi, R., & Samet, Y. (2016). Enhanced degradation of metronidazole by sunlight via photo-fenton process under gradual addition of hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 420, 222-227.
doi:10.1016/j.molcata.2016.04.029
- Angermann, C., Haltmeier, M., Laubichler, C., Jónsson, S., Schwab, M., Moravová, A., . . . Fimml, W. (2023). Surface topography characterization using a simple optical device and artificial neural networks. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 123, 106337. doi:10.1016/j.engappai.2023.106337
- Anjali, R., & Shanthakumar, S. (2023). Synergistic effects on the degradation of a mixture of pharmaceutical pollutants in aqueous solution, raw sewage, and hospital wastewater using UV light-assisted fenton process. *Journal of Water Process Engineering*, 54, 104025.
doi:10.1016/j.jwpe.2023.104025
- Ariyanto, Sarwendah, Amimmal, Laksmana, & Prasetyo. (2019). *Modifying nanoporous carbon through hydrogen peroxide oxidation for removal of metronidazole antibiotics from simulated wastewater* MDPI AG. doi:10.3390/pr7110835
- Arzate, S., Pfister, S., Oberschelp, C., & Sánchez-Pérez, J. A. (2019). Environmental impacts of an advanced oxidation process as tertiary treatment in a wastewater treatment plant. *Science of the Total Environment*, 694, 133572. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.07.378
- Asgari, E., Sheikhmohammadi, A., & Yeganeh, J. (2020). Application of the Fe₃O₄-chitosan nano-adsorbent for the adsorption of metronidazole from wastewater: Optimization,

- kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 694-706. doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.07.188
- Askarniya, Z., Rayaroth, M. P., Sun, X., Wang, Z., & Boczkaj, G. (2023). Degradation of bisphenol S – a contaminant of emerging concern - by synergistic ozone and percarbonate based AOP. *Water Resources and Industry*, 29, 100208. doi:10.1016/j.wri.2023.100208
- Attarki, J., Khnifira, M., Boumya, W., Mahsoun, A., Lemdek, E. M., Sadiq, M., . . . Barka, N. (2023). Adsorption mechanism investigation of methylthioninium chloride dye onto some metal phosphates using monte carlo dynamic simulations and DFT calculations. *Inorganic Chemistry Communications*, 149, 110436. doi:10.1016/j.inoche.2023.110436
- Bagtash, M., & Zolgharnein, J. (2018). *Crossed mixture-process design for optimization of simultaneous adsorption of tartrazine and indigo carmine dyes by cobalt hydroxide nanosorbent* Wiley. doi:10.1002/cem.3039
- Baran, W., Adamek, E., Ziemiańska, J., & Sobczak, A. (2011). Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health. *Journal of Hazardous Materials*, 196, 1-15. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.08.082
- Baştürk, E., & Alver, A. (2019). Modeling azo dye removal by sono-fenton processes using response surface methodology and artificial neural network approaches. *Journal of Environmental Management*, 248, 109300. doi:10.1016/j.jenvman.2019.109300

- Ben, Y., Fu, C., Hu, M., Liu, L., Wong, M. H., & Zheng, C. (2019). Human health risk assessment of antibiotic resistance associated with antibiotic residues in the environment: A review. *Environmental Research*, *169*, 483-493. doi:10.1016/j.envres.2018.11.040
- Berthod, L., Whitley, D. C., Roberts, G., Sharpe, A., Greenwood, R., & Mills, G. A. (2017). Quantitative structure-property relationships for predicting sorption of pharmaceuticals to sewage sludge during waste water treatment processes. *Science of the Total Environment*, *579*, 1512-1520. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.11.156
- Bilal, M., Rizwan, K., Adeel, M., & Iqbal, H. M. N. (2022). Hydrogen-based catalyst-assisted advanced oxidation processes to mitigate emerging pharmaceutical contaminants. *International Journal of Hydrogen Energy*, *47*(45), 19555-19569. doi:10.1016/j.ijhydene.2021.11.018
- Blair, B. D., Crago, J. P., Hedman, C. J., Treguer, R. J. F., Magruder, C., Royer, L. S., & Klaper, R. D. (2013). Evaluation of a model for the removal of pharmaceuticals, personal care products, and hormones from wastewater. *Science of the Total Environment*, *444*, 515-521. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.11.103
- Calderón-Soto, L. F., López-Gutiérrez, I., Valencia-Ojeda, C., Aguilar-López, R., Alatríste-Mondragón, F., & Femat, R. (2022). Two-stage continuous biomethane production from enzymatic hydrolysate of agave bagasse: Modelling, identification and control. *Journal of Process Control*, *120*, 14-27. doi:10.1016/j.jprocont.2022.10.007

- Cardona, Y., Węgrzyn, A., Miśkowiec, P., Korili, S. A., & Gil, A. (2023). Heterogeneous fenton- and photo-fenton-like catalytic degradation of emerging pollutants using Fe₂O₃/TiO₂/pillared clays synthesized from aluminum industrial wastes. *Journal of Water Process Engineering*, 52, 103494. doi:10.1016/j.jwpe.2023.103494
- Carrales-Alvarado, D. H., Leyva-Ramos, R., Martínez-Costa, J. I., & Ocampo-Pérez, R. (2018a). *Competitive adsorption of dimetridazole and metronidazole antibiotics on carbon materials from aqueous solution* Springer Science and Business Media LLC. doi:10.1007/s11270-018-3730-4
- Carrales-Alvarado, D. H., Leyva-Ramos, R., Martínez-Costa, J. I., & Ocampo-Pérez, R. (2018b). *Competitive adsorption of dimetridazole and metronidazole antibiotics on carbon materials from aqueous solution* Springer Science and Business Media LLC. doi:10.1007/s11270-018-3730-4
- Carvalho, I. T., & Santos, L. (2016). Antibiotics in the aquatic environments: A review of the european scenario. *Environment International*, 94, 736-757. doi:10.1016/j.envint.2016.06.025
- Casiraghi, C., Hartschuh, A., Qian, H., Piskanec, S., Georgi, C., Fasoli, A., . . . Ferrari, A. C. (2009). Raman spectroscopy of graphene edges. *Nano Letters*, 9(4), 1433-1441. doi:10.1021/nl8032697

- Caturla, F., Molina-Sabio, M., & Rodríguez-Reinoso, F. (1991). Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl₂. *Carbon*, 29(7), 999-1007. doi:10.1016/0008-6223(91)90179-M
- Chen, C., Zhao, X., Chen, H., Li, M., Cao, L., Wang, Y., & Xian, Q. (2023). Degradation of natural organic matter and disinfection byproducts formation by solar photolysis of free available chlorine. *Water Research*, 239, 120020. doi:10.1016/j.watres.2023.120020
- Chen, H., & Wang, J. (2021). Degradation of sulfamethoxazole by ozonation combined with ionizing radiation. *Journal of Hazardous Materials*, 407, 124377. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.124377
- Chen, L., Maqbool, T., Nazir, G., Hou, C., Xu, Y., Yang, Y., & Zhang, X. (2023). Peroxymonosulfate activated by composite ceramic membrane for the removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) mixture: Insights of catalytic and noncatalytic oxidation. *Water Research*, 229, 119444. doi:10.1016/j.watres.2022.119444
- Dantas, R. F., Rossiter, O., Teixeira, A. K. R., Simões, A. S. M., & da Silva, V. L. (2010). Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 158(2), 143-147. doi:10.1016/j.cej.2009.12.017
- Daud, N. M., Abdullah, S. R. S., Hasan, H. A., Ismail, N. ', & Dhokhikah, Y. (2022). Integrated physical-biological treatment system for batik industry wastewater: A review on process selection. *Science of the Total Environment*, 819, 152931. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.152931>

Davarnejad, R., Hassanvand, Z. R., Mansoori, S., & Kennedy, J. F. (2022). Metronidazole elimination from wastewater through photo-fenton process using green-synthesized alginate-based hydrogel coated bimetallic iron-copper nanocomposite beads as a reusable heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology Reports*, 18, 101068. doi:10.1016/j.biteb.2022.101068

Dong, M., Guo, J., Liu, Q., Zeng, J., Xiong, X., Gai, X., . . . Wu, Y. (2023). Low-pressure carbon nanotube membrane with different surface properties for the removal of organic dyes and PPCPs. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3), 110131. doi:10.1016/j.jece.2023.110131

Dong, S., Yan, X., Yue, Y., Li, W., Luo, W., Wang, Y., . . . Fan, M. (2022). H₂O₂ concentration influenced the photoaging mechanism and kinetics of polystyrene microplastic under UV irradiation: Direct and indirect photolysis. *Journal of Cleaner Production*, 380, 135046. doi:10.1016/j.jclepro.2022.135046

Du, J., Guo, W., Wang, H., Yin, R., Zheng, H., Feng, X., . . . Ren, N. (2018). Hydroxyl radical dominated degradation of aquatic sulfamethoxazole by Fe⁰/bisulfite/O₂: Kinetics, mechanisms, and pathways. *Water Research*, 138, 323-332. doi:10.1016/j.watres.2017.12.046

Du, R., Duan, L., Zhang, Q., Wang, B., Huang, J., Deng, S., & Yu, G. (2023). Analysis on the attenuation characteristics of PPCPs in surface water and their influencing factors based on a compilation of literature data. *Water Research*, 242, 120203. doi:10.1016/j.watres.2023.120203

Duan, W., Cui, H., Jia, X., & Huang, X. (2022). Occurrence and ecotoxicity of sulfonamides in the aquatic environment: A review. *Science of the Total Environment*, 820, 153178.

doi:10.1016/j.scitotenv.2022.153178

Flores-Méndez, D. A., Pelayo-Ortiz, C., Martínez Gómez, Álvaro de Jesús, Toriz, G., Guatemala-Morales, G. M., & Corona-González, R. I. (2023). Evaluation of agave tequilana by-products for microbial production of hyaluronic acid. *Bioresource Technology Reports*, 21, 101366.

doi:10.1016/j.biteb.2023.101366

Forgionny, A., Acelas, N. Y., Ocampo-Pérez, R., Padilla-Ortega, E., Pérez, S., & Flórez, E. (2022). Mechanism adsorption analysis during the removal of Cd²⁺ and Cu²⁺ onto cedar sawdust via experiment coupled with theoretical calculation: Mono- and multicomponent systems. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 18, 100715.

doi:10.1016/j.enmm.2022.100715

Fu, C., Yi, X., Liu, Y., & Zhou, H. (2020). Cu²⁺ activated persulfate for sulfamethazine degradation. *Chemosphere*, 257, 127294.

doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127294

Gan, P., Sun, Y., Li, Y., Liu, W., Ye, J., Tong, M., & Liang, J. (2023). The degradation of municipal solid waste incineration leachate by UV/persulfate and UV/H₂O₂ processes: The different selectivity of SO₄^{•-} and •OH. *Chemosphere*, 311, 137009.

doi:10.1016/j.chemosphere.2022.137009

- Gao, S., Zhao, Z., Xu, Y., Tian, J., Qi, H., Lin, W., & Cui, F. (2014). Oxidation of sulfamethoxazole (SMX) by chlorine, ozone and permanganate—A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 274, 258-269. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.04.024
- García-Espinoza, J. D., & Nacheva, P. M. (2019). Degradation of pharmaceutical compounds in water by oxygenated electrochemical oxidation: Parametric optimization, kinetic studies and toxicity assessment. *Science of the Total Environment*, 691, 417-429. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.07.118
- Gardoni, D., Vailati, A., & Canziani, R. (2012). *Decay of ozone in water: A review* Informa UK Limited. doi:10.1080/01919512.2012.686354
- Garoma, T., Umamaheshwar, S. K., & Mumper, A. (2010). Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation. *Chemosphere*, 79(8), 814-820. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.02.060
- Ghahari, S., Ghahari, S., Ghahari, S., Nematzadeh, G., & Sarma, H. (2021). *Integrated remediation approaches for selected pharmaceutical and personal care products in urban soils for a sustainable future* Springer Science and Business Media LLC. doi:10.1007/s40974-021-00218-1
- Gomez-Delgado, E., Nunell, G., Cukierman, A. L., & Bonelli, P. (2022). Agroindustrial waste conversion into ultramicroporous activated carbons for greenhouse gases adsorption-based processes. *Bioresource Technology Reports*, 18, 101008. doi:10.1016/j.biteb.2022.101008

- Gómez-Ramos, M. d. M., Mezcua, M., Agüera, A., Fernández-Alba, A. R., Gonzalo, S., Rodríguez, A., & Rosal, R. (2011). Chemical and toxicological evolution of the antibiotic sulfamethoxazole under ozone treatment in water solution. *Journal of Hazardous Materials*, 192(1), 18-25. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.04.072
- Gondi, R., Kavitha, S., Yukesh Kannah, R., Parthiba Karthikeyan, O., Kumar, G., Kumar Tyagi, V., & Rajesh Banu, J. (2022). Algal-based system for removal of emerging pollutants from wastewater: A review. *Bioresource Technology*, 344, 126245. doi:10.1016/j.biortech.2021.126245
- Gopinath, A., Retnam, B. G., Muthukkumaran, A., & Aravamudan, K. (2020). Swift, versatile and a rigorous kinetic model based artificial neural network surrogate for single and multicomponent batch adsorption processes. *Journal of Molecular Liquids*, 297, 111888. doi:10.1016/j.molliq.2019.111888
- Guo, H., Li, D., Li, Z., Lin, S., Wang, Y., Pan, S., & Han, J. (2021). Promoted elimination of antibiotic sulfamethoxazole in water using sodium percarbonate activated by ozone: Mechanism, degradation pathway and toxicity assessment. *Separation and Purification Technology*, 266, 118543. doi:10.1016/j.seppur.2021.118543
- Guo, R., Wang, Y., Li, J., Cheng, X., & Dionysiou, D. D. (2020). Sulfamethoxazole degradation by visible light assisted peroxymonosulfate process based on nanohybrid manganese dioxide incorporating ferric oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 278, 119297. doi:10.1016/j.apcatb.2020.119297

- Guo, W., Geng, C., Sun, Z., Jiang, J., & Ju, Z. (2022). Microstructure-controlled amorphous carbon anode via pre-oxidation engineering for superior potassium-ion storage. *Journal of Colloid and Interface Science*, 623, 1075-1084. doi:10.1016/j.jcis.2022.05.073
- Hai, N. H., Phu, N. D., Luong, N. H., Chau, N., Chinh, H. D., Hoang, L. H., & Leslie-Pelecky, D. L. (2008). Mechanism for sustainable magnetic nanoparticles under ambient conditions. *Journal of the Korean Physical Society*, 52(5), 1327-1331. doi:10.3938/jkps.52.1327
- He, H., Zhang, Y., Wang, P., & Hu, D. (2021). Preparation of sponge-cake-like N-doped porous carbon materials derived from silk fibroin by chemical activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 317, 110998. doi:10.1016/j.micromeso.2021.110998
- He, Y., Nurul, S., Schmitt, H., Sutton, N. B., Murk, T. A. J., Blokland, M. H., . . . Langenhoff, A. A. M. (2018). Evaluation of attenuation of pharmaceuticals, toxic potency, and antibiotic resistance genes in constructed wetlands treating wastewater effluents. *Science of the Total Environment*, 631-632, 1572-1581. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.03.083
- He, Z., Xu, X., Wang, B., Lu, Z., Shi, D., & Wu, W. (2022). Evaluation of iron-loaded granular activated carbon used as heterogeneous fenton catalyst for degradation of tetracycline. *Journal of Environmental Management*, 322, 116077. doi:10.1016/j.jenvman.2022.116077
- Hernández-Padilla, E. S., Zárate-Guzmán, A. I., González-Ortega, O., Padilla-Ortega, E., Gómez-Durán, A., Delgado-Sánchez, P., . . . Ocampo-Pérez, R. (2021). *Elucidation of*

adsorption mechanisms and mass transfer controlling resistances during single and binary adsorption of caffeic and chlorogenic acids Springer Science and Business Media LLC. doi:10.1007/s11356-021-17737-3

Hong, A., Lee, J., Cha, Y., & Zoh, K. (2022). Propiconazole degradation and its toxicity removal during UV/H₂O₂ and UV photolysis processes. *Chemosphere*, 302, 134876. doi:10.1016/j.chemosphere.2022.134876

Hu, Y., Li, L., Li, B., Peng, L., Xu, Y., Zhou, X., . . . Song, K. (2023). Spatial variations and ecological risks assessment of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in typical lakes of wuhan, china. *Process Safety and Environmental Protection*, 174, 828-837. doi:10.1016/j.psep.2023.05.006

Hu, Z., Srinivasan, M. P., & Ni, Y. (2001). Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. *Carbon*, 39(6), 877-886. doi:10.1016/S0008-6223(00)00198-6

Huang, J., Wang, M., Luo, S., Li, Z., & Ge, Y. (2023). In situ preparation of highly graphitized N-doped biochar geopolymer composites for efficient catalytic degradation of tetracycline in water by H₂O₂. *Environmental Research*, 219, 115166. doi:10.1016/j.envres.2022.115166

Jawad, J., Hawari, A. H., & Javaid Zaidi, S. (2021). Artificial neural network modeling of wastewater treatment and desalination using membrane processes: A review. *Chemical Engineering Journal*, 419, 129540. doi:10.1016/j.cej.2021.129540

Jiang, L., Li, Y., Chen, Y., Yao, B., Chen, X., Yu, Y., . . . Zhou, Y. (2023). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the aquatic environment: Biototoxicity, determination and electrochemical treatment. *Journal of Cleaner Production*, 388, 135923. doi:10.1016/j.jclepro.2023.135923

Jiménez-Rodríguez, A., Heredia-Olea, E., Barba-Dávila, B. A., Gutiérrez-Urbe, J. A., & Antunes-Ricardo, M. (2021). Polysaccharides from agave salmiana bagasse improves the storage stability and the cellular uptake of indomethacin nanoemulsions. *Food and Bioproducts Processing*, 127, 114-127. doi:10.1016/j.fbp.2021.02.008

Johnson, M. B., & Mehrvar, M. (2020). *Aqueous metronidazole degradation by UV/H₂O₂ process in single-and multi-lamp tubular photoreactors: Kinetics and reactor design* American Chemical Society (ACS). doi:10.1021/ie071637v

Karim, A. V., Jiao, Y., Zhou, M., & Nidheesh, P. V. (2021). Iron-based persulfate activation process for environmental decontamination in water and soil. *Chemosphere*, 265, 129057. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.129057

Kavand, M., Eslami, P., & Razeh, L. (2020). The adsorption of cadmium and lead ions from the synthesis wastewater with the activated carbon: Optimization of the single and binary systems. *Journal of Water Process Engineering*, 34, 101151. doi:10.1016/j.jwpe.2020.101151

Khasawneh, O. F. S., & Palaniandy, P. (2021). Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants. *Process Safety and Environmental Protection*, *150*, 532-556. doi:10.1016/j.psep.2021.04.045

Khenniche, L., Chemache, Z., Saidou-Souleymane, M., & Aissani-Benissad, F. (2022). Elimination of antibiotics by adsorption on ferromagnetic carbon from aqueous media: Regeneration of the spent carbon. *International Journal of Environmental Science and Technology (Tehran)*, *19*(10), 9571-9586. doi:10.1007/s13762-021-03808-y

Kumar, A., Kumar, A., Sharma, G., Al-Muhtaseb, A. H., Naushad, M., Ghfar, A. A., & Stadler, F. J. (2018). Quaternary magnetic BiOCl/g-C₃N₄/Cu₂O/Fe₃O₄ nano-junction for visible light and solar powered degradation of sulfamethoxazole from aqueous environment. *Chemical Engineering Journal*, *334*, 462-478. doi:10.1016/j.cej.2017.10.049

Kumar, M., Sridharan, S., Sawarkar, A. D., Shakeel, A., Anerao, P., Mannina, G., . . . Pandey, A. (2023). Current research trends on emerging contaminants pharmaceutical and personal care products (PPCPs): A comprehensive review. *Science of the Total Environment*, *859*, 160031. doi:10.1016/j.scitotenv.2022.160031

Kumari, P., & Kumar, A. (2023). ADVANCED OXIDATION PROCESS: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant. *Results in Surfaces and Interfaces*, *11*, 100122. doi:10.1016/j.rsurfi.2023.100122

- Kusic, H., Koprivanac, N., & Bozic, A. L. (2006). Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies. *Chemical Engineering Journal*, 123(3), 127-137. doi:10.1016/j.cej.2006.07.011
- Latif, A., Maqbool, A., Zhou, R., Arsalan, M., Sun, K., & Si, Y. (2022). Optimized degradation of bisphenol A by immobilized laccase from *trametes versicolor* using box-behnken design (BBD) and artificial neural network (ANN). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(2), 107331. doi:10.1016/j.jece.2022.107331
- Li, R., Sun, W., Xia, L., Sun, X., Wang, Z., Wang, Y., & Deng, X. (2022). Adsorption of toxic tetracycline, thiamphenicol and sulfamethoxazole by a granular activated carbon (GAC) under different conditions MDPI AG. doi:10.3390/molecules27227980
- Liu, T., Aniagor, C. O., Ejimofor, M. I., Menkiti, M. C., Tang, K. H. D., Chin, B. L. F., . . . Yap, P. (2023). Technologies for removing pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from aqueous solutions: Recent advances, performances, challenges and recommendations for improvements. *Journal of Molecular Liquids*, 374, 121144. doi:10.1016/j.molliq.2022.121144
- Lun, Y. E., Abdullah, S. R. S., Hasan, H. A., Othman, A. R., Kurniawan, S. B., Imron, M. F., . . . Ismail, N. ‘. (2022). Integrated emergent-floating planted reactor for textile effluent: Removal potential, optimization of operational conditions and potential forthcoming waste management strategy. *Journal of Environmental Management*, 311, 114832. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114832>

- Luo, H., Fu, H., Yin, H., & Lin, Q. (2022). Carbon materials in persulfate-based advanced oxidation processes: The roles and construction of active sites. *Journal of Hazardous Materials*, 426, 128044. doi:10.1016/j.jhazmat.2021.128044
- Luo, H., Zeng, Y., He, D., & Pan, X. (2021). Application of iron-based materials in heterogeneous advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, 407, 127191. doi:10.1016/j.cej.2020.127191
- Luo, J., Yi, Y., Ying, G., Fang, Z., & Zhang, Y. (2022). Activation of persulfate for highly efficient degradation of metronidazole using Fe(II)-rich potassium doped magnetic biochar. *Science of the Total Environment*, 819, 152089. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.152089
- Mahdi Ahmed, M., Barbati, S., Doumenq, P., & Chiron, S. (2012). Sulfate radical anion oxidation of diclofenac and sulfamethoxazole for water decontamination. *Chemical Engineering Journal*, 197, 440-447. doi:10.1016/j.cej.2012.05.040
- Mahugo-Santana, C., Sosa-Ferrera, Z., Torres-Padrón, M. E., & Santana-Rodríguez, J. J. (2010). Analytical methodologies for the determination of nitroimidazole residues in biological and environmental liquid samples: A review. *Analytica Chimica Acta*, 665(2), 113-122. doi:10.1016/j.aca.2010.03.022
- Malik, P. K., & Sanyal, S. K. (2004). Kinetics of decolourisation of azo dyes in wastewater by UV/H₂O₂ process. *Separation and Purification Technology*, 36(3), 167-175. doi:10.1016/S1383-5866(03)00212-0

- Manjunath, S. V., Singh Baghel, R., & Kumar, M. (2020). Antagonistic and synergistic analysis of antibiotic adsorption on prosopis juliflora activated carbon in multicomponent systems. *Chemical Engineering Journal*, 381, 122713. doi:10.1016/j.cej.2019.122713
- Mathon, B., Coquery, M., Liu, Z., Penru, Y., Guillon, A., Esperanza, M., . . . Choubert, J. -. (2021a). Ozonation of 47 organic micropollutants in secondary treated municipal effluents: Direct and indirect kinetic reaction rates and modelling. *Chemosphere*, 262, 127969. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127969
- Mathon, B., Coquery, M., Liu, Z., Penru, Y., Guillon, A., Esperanza, M., . . . Choubert, J. -. (2021b). Ozonation of 47 organic micropollutants in secondary treated municipal effluents: Direct and indirect kinetic reaction rates and modelling. *Chemosphere*, 262, 127969. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127969
- Meyer, M. F., Powers, S. M., & Hampton, S. E. (2019). *An evidence synthesis of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environment: Imbalances among compounds, sewage treatment techniques, and ecosystem types* American Chemical Society (ACS). doi:10.1021/acs.est.9b02966
- Moral-Rodríguez, A. I., Leyva-Ramos, R., Ocampo-Pérez, R., Mendoza-Barron, J., Serratos-Alvarez, I. N., & Salazar-Rabago, J. J. (2016). *Removal of ronidazole and sulfamethoxazole from water solutions by adsorption on granular activated carbon: Equilibrium and intraparticle diffusion mechanisms*

- Narváez Valderrama, J. F., García, J. J., Gil R, D. H., Ríos S, R., Gonzalez, J. D., Porras, J., & Agudelo E, D. M. (2023). Adsorption of the emerging pollutants on buena vista landfill cover material and implications on regional aquatic pollution. *Groundwater for Sustainable Development*, 20, 100885. doi:10.1016/j.gsd.2022.100885
- Pauletto, P. S., Lütke, S. F., Dotto, G. L., & Salau, N. P. G. (2021). Forecasting the multicomponent adsorption of nimesulide and paracetamol through artificial neural network. *Chemical Engineering Journal*, 412, 127527. doi:10.1016/j.cej.2020.127527
- Pauletto, P. S., Moreno-Pérez, J., Hernández-Hernández, L. E., Bonilla-Petriciolet, A., Dotto, G. L., & Salau, N. P. G. (2021). Novel biochar and hydrochar for the adsorption of 2-nitrophenol from aqueous solutions: An approach using the PVSDM model. *Chemosphere*, 269, 128748. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.128748
- Pelalak, R., Alizadeh, R., Ghareshabani, E., & Heidari, Z. (2020). Degradation of sulfonamide antibiotics using ozone-based advanced oxidation process: Experimental, modeling, transformation mechanism and DFT study. *Science of the Total Environment*, 734, 139446. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.139446
- Pérez, T., Garcia-Segura, S., El-Ghenymy, A., Nava, J. L., & Brillas, E. (2015). Solar photoelectro-fenton degradation of the antibiotic metronidazole using a flow plant with a pt/air-diffusion cell and a CPC photoreactor. *Electrochimica Acta*, 165, 173-181. doi:10.1016/j.electacta.2015.02.243

- Phoon, B. L., Ong, C. C., Mohamed Saheed, M. S., Show, P., Chang, J., Ling, T. C., . . . Juan, J. C. (2020). Conventional and emerging technologies for removal of antibiotics from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 400, 122961.
doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122961
- Prasannamedha, G., & Kumar, P. S. (2020). A review on contamination and removal of sulfamethoxazole from aqueous solution using cleaner techniques: Present and future perspective. *Journal of Cleaner Production*, 250, 119553.
doi:10.1016/j.jclepro.2019.119553
- Qi, J., Jiang, G., Wan, Y., Liu, J., & Pi, F. (2023). Nanomaterials-modulated fenton reactions: Strategies, chemodynamic therapy and future trends. *Chemical Engineering Journal*, 466, 142960. doi:10.1016/j.cej.2023.142960
- Rajan, A., Sharma, M., & Sahu, N. K. (2020). *Assessing magnetic and inductive thermal properties of various surfactants functionalised Fe₃O₄ nanoparticles for hyperthermia* Springer Science and Business Media LLC. doi:10.1038/s41598-020-71703-6
- Ramos, B., Ferreira, L. B., Palharim, P. H., Metolina, P., Gusmão, C. d. A., & Teixeira, Antonio Carlos Silva Costa. (2023). A continuous photo-fenton-like process using persulfate salts for the degradation of acetaminophen under solar irradiation at circumneutral pH. *Chemical Engineering Journal Advances*, 14, 100473.
doi:10.1016/j.cej.2023.100473

- Rekhate, C. V., & Srivastava, J. K. (2020). Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- A review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 3, 100031. doi:10.1016/j.cej.2020.100031
- Rodríguez-Blanco, L. A. J., Ocampo-Pérez, R., Gómez-Durán, C. F. A., Mojica-Sánchez, J. P., & Razo-Hernández, R. S. (2020). *Removal of sulfamethoxazole, sulfadiazine, and sulfamethazine by UV radiation and HO• and SO4•- radicals using a response surface model and DFT calculations* Springer Science and Business Media LLC. doi:10.1007/s11356-020-10071-0
- Sales-Alba, A., Cruz-Alcalde, A., López-Vinent, N., Cruz, L., & Sans, C. (2023). Removal of neonicotinoid insecticide clothianidin from water by ozone-based oxidation: Kinetics and transformation products. *Separation and Purification Technology*, 316, 123735. doi:10.1016/j.seppur.2023.123735
- Sánchez-polo, M., Rivera-utrilla, J., Prados-joya, G., & Ocampo-pérez, R. (2012). *Metronidazole photodegradation in aqueous solution by using photosensitizers and hydrogen peroxide* Wiley. doi:10.1002/jctb.3750
- Saravanan, A., Deivayanai, V. C., Kumar, P. S., Rangasamy, G., Hemavathy, R. V., Harshana, T., . . . Alagumalai, K. (2022). A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. *Chemosphere*, 308, 136524. doi:10.1016/j.chemosphere.2022.136524

Sarker, M., Shin, S., & Jung, S. H. (2019). Adsorptive removal of nitroimidazole antibiotics from water using porous carbons derived from melamine-loaded MAF-6. *Journal of Hazardous Materials*, 378, 120761. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.120761

Sarker, P., Lei, X., Taylor, K., Holmes, W., Yan, H., Cao, D., . . . Gang, D. D. (2023). Evaluation of the adsorption of sulfamethoxazole (SMX) within aqueous influents onto customized ordered mesoporous carbon (OMC) adsorbents: Performance and elucidation of key adsorption mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 454, 140082. doi:10.1016/j.cej.2022.140082

Senthamarai, C., Kumar, P. S., Priyadharshini, M., Vijayalakshmi, P., Kumar, V. V., Baskaralingam, P., . . . Sivanesan, S. (2012). *Adsorption behavior of methylene blue dye onto surface modified strychnos potatorum seeds* Wiley. doi:10.1002/ep.11673

Seong, H. J., & Boehman, A. L. (2013). Evaluation of raman parameters using visible raman microscopy for soot oxidative reactivity. *Energy & Fuels*, 27(3), 1613-1624. doi:10.1021/ef301520y

Serna-Carrizales, J. C., Collins-Martínez, V. H., Flórez, E., Gomez-Duran, C. F. A., Palestino, G., & Ocampo-Pérez, R. (2021a). Adsorption of sulfamethoxazole, sulfadiazine and sulfametazine in single and ternary systems on activated carbon. experimental and DFT computations. *Journal of Molecular Liquids*, 324, 114740. doi:10.1016/j.molliq.2020.114740

Serna-Carrizales, J. C., Collins-Martínez, V. H., Flórez, E., Gomez-Duran, C. F. A., Palestino, G., & Ocampo-Pérez, R. (2021b). Adsorption of sulfamethoxazole, sulfadiazine and sulfametazine in single and ternary systems on activated carbon. experimental and DFT computations. *Journal of Molecular Liquids*, 324, 114740.

doi:10.1016/j.molliq.2020.114740

Shemer, H., Kunukcu, Y. K., & Linden, K. G. (2006). Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, fenton and photo-fenton processes. *Chemosphere*, 63(2), 269-276.

doi:10.1016/j.chemosphere.2005.07.029

Shukre, R., Bhaiya, S., Hamid, U., Tun, H., & Chen, C. (2022). Thermodynamic modeling of adsorption at the liquid-solid interface. *Fluid Phase Equilibria*, 563, 113573.

doi:10.1016/j.fluid.2022.113573

Singa, P. K., Isa, M. H., Sivaprakash, B., Ho, Y., Lim, J., & Rajamohan, N. (2023). PAHs remediation from hazardous waste landfill leachate using fenton, photo – fenton and electro - fenton oxidation processes – performance evaluation under optimized conditions using RSM and ANN. *Environmental Research*, 231, 116191.

doi:10.1016/j.envres.2023.116191

Sokolova, E., Ivarsson, O., Lillieström, A., Speicher, N. K., Rydberg, H., & Bondelind, M. (2022). Data-driven models for predicting microbial water quality in the drinking water source using E. coli monitoring and hydrometeorological data. *Science of the Total Environment*, 802, 149798. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.149798

- Stando, K., Kasprzyk, P., Felis, E., & Bajkacz, S. (2021). *Heterogeneous photocatalysis of metronidazole in aquatic samples* MDPI AG. doi:10.3390/molecules26247612
- Sun, Y., Zhou, P., Zhang, P., Meng, S., Zhou, C., Liu, Y., . . . Lai, B. (2022). New insight into carbon materials enhanced fenton oxidation: A strategy for green iron(III)/iron(II) cycles. *Chemical Engineering Journal*, 450, 138423. doi:10.1016/j.cej.2022.138423
- Sun, Y., Bian, J., & Zhu, Q. (2022). Sulfamethoxazole removal of adsorption by carbon – doped boron nitride in water. *Journal of Molecular Liquids*, 349, 118216. doi:10.1016/j.molliq.2021.118216
- Tariq, R., Abatal, M., & Bassam, A. (2022). Computational intelligence for empirical modeling and optimization of methylene blue adsorption phenomena using available local zeolites and clay of morocco. *Journal of Cleaner Production*, 370, 133517. doi:10.1016/j.jclepro.2022.133517
- Thabet, R. H., Fouad, M. K., Ali, I. A., El Sherbiney, S. A., & Tony, M. A. (2023). Magnetite-based nanoparticles as an efficient hybrid heterogeneous adsorption/oxidation process for reactive textile dye removal from wastewater matrix. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 103(11), 2636-2658. doi:10.1080/03067319.2021.1896716
- Thakur, A. K., Kumar, R., Kumar, A., Shankar, R., Khan, N. A., Gupta, K. N., . . . Arya, R. K. (2023). Pharmaceutical waste-water treatment via advanced oxidation based integrated

- processes: An engineering and economic perspective. *Journal of Water Process Engineering*, 54, 103977. doi:10.1016/j.jwpe.2023.103977
- Tran, M. L., Fu, C., & Juang, R. (2019). *Removal of metronidazole and amoxicillin mixtures by UV/TiO₂ photocatalysis: An insight into degradation pathways and performance improvement* Springer Science and Business Media LLC. doi:10.1007/s11356-019-04683-4
- Uçar, S., Erdem, M., Tay, T., & Karagöz, S. (2009). Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation. *Applied Surface Science*, 255(21), 8890-8896. doi:10.1016/j.apsusc.2009.06.080
- van Gijn, K., van Dam, M. R. H. P., de Wilt, H. A., de Wilde, V., Rijnaarts, H. H. M., & Langenhoff, A. A. M. (2023). Removal of micropollutants and ecotoxicity during combined biological activated carbon and ozone (BO₃) treatment. *Water Research*, 242, 120179. doi:10.1016/j.watres.2023.120179
- Wan, Z., & Wang, J. (2017). Degradation of sulfamethazine using Fe₃O₄-Mn₃O₄/reduced graphene oxide hybrid as fenton-like catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 324, 653-664. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.11.039
- Wang, J., & Chen, H. (2020). Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective. *Science of the Total Environment*, 704, 135249. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.135249

Wang, J., & Zhuan, R. (2020). Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. *Science of the Total Environment*, 701, 135023.

doi:10.1016/j.scitotenv.2019.135023

Wang, S., Yu, G., & Wang, J. (2023). Treatment of tributyl phosphate by fenton oxidation: Optimization of parameter, degradation kinetics and pathway. *Chemosphere*, 317,

137889. doi:10.1016/j.chemosphere.2023.137889

Wang, X., Zhang, X., Zhang, Y., Wang, Y., Sun, S., Wu, W. D., & Wu, Z. (2020).

Nanostructured semiconductor supported iron catalysts for heterogeneous photo-fenton oxidation: A review. *Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability*, 8(31), 15513-15546. doi:10.1039/d0ta04541a

Wang, Z., Li, C., Guo, Y., Cheng, J., Song, Z., Sun, D., . . . Ikhlaq, A. (2023). Model prediction and mechanism analysis of PPCPs abatement in secondary effluent by heterogeneous catalytic ozonation: A case study with MnO₂-Co₃O₄ depends on DOM concentration. *Chemical Engineering Journal*, 455, 140792.

doi:10.1016/j.cej.2022.140792

White, J. R., Belmont, M. A., & Metcalfe, C. D. (2006). Pharmaceutical compounds in wastewater: Wetland treatment as a potential solution. *TheScientificWorldJournal*, 6, 1731-1736. doi:10.1100/tsw.2006.287

- Wu, B., Zhang, T., Li, J., Ye, Y., & Chen, H. (2012). The photodegradation of metronidazole in the presence of coexisting pharmaceuticals. *Water Science and Technology*, 66(4), 735-740. doi:10.2166/wst.2012.194
- Wu, C., Guo, T., Chen, Y., Tian, Q., Zhang, Y., Huang, Z., . . . Gan, T. (2024). Facile synthesis of excellent Fe₃O₄@starch-derived carbon photo-fenton catalyst for tetracycline degradation: Rapid Fe³⁺/Fe²⁺ circulation under visible light condition. *Separation and Purification Technology*, 329, 125174. doi:10.1016/j.seppur.2023.125174
- Wu, Y., Jia, Z., Bo, C., & Dai, X. (2021). Preparation of magnetic β -cyclodextrin ionic liquid composite material with different ionic liquid functional group substitution contents and evaluation of adsorption performance for anionic dyes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 614, 126147. doi:10.1016/j.colsurfa.2021.126147
- Xiao, P., An, L., & Wu, D. (2020). The use of carbon materials in persulfate-based advanced oxidation processes: A review. *New Carbon Materials*, 35(6), 667-683. doi:10.1016/S1872-5805(20)60521-2
- Xue, Y., Sun, W., Shao, P., Yuan, Y., Cui, F., & Shi, W. (2023). Degradation of contaminants of PPCPs by photocatalysis for water purification: Kinetics, mechanisms, and cytotoxicity analysis. *Chemical Engineering Journal*, 454, 140505. doi:10.1016/j.cej.2022.140505
- Yang, Y., Lu, X., Jiang, J., Ma, J., Liu, G., Cao, Y., . . . Luo, C. (2017). Degradation of sulfamethoxazole by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate (PDS): Formation of oxidation

products and effect of bicarbonate. *Water Research*, 118, 196-207.

doi:10.1016/j.watres.2017.03.054

Yu, N., Lu, X., Song, F., Yao, Y., & Han, E. (2021). Electrocatalytic degradation of sulfamethazine on IrO₂-RuO₂ composite electrodes: Influencing factors, kinetics and modeling. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105301.

doi:10.1016/j.jece.2021.105301

Zahmatkesh, S., Rezakhani, Y., Arabi, A., Hasan, M., Ahmad, Z., Wang, C., . . . Ghodrati, I. (2022). An approach to removing COD and BOD based on polycarbonate mixed matrix membranes that contain hydrous manganese oxide and silver nanoparticles: A novel application of artificial neural network based simulation in MATLAB. *Chemosphere*, 308, 136304. doi:10.1016/j.chemosphere.2022.136304

Zhang, C., Tian, S., Qin, F., Yu, Y., Huang, D., Duan, A., . . . Luo, H. (2021). Catalyst-free activation of permanganate under visible light irradiation for sulfamethazine degradation: Experiments and theoretical calculation. *Water Research*, 194, 116915.

doi:10.1016/j.watres.2021.116915

Zhang, D., Liu, Y., Song, Y., Sun, X., Liu, W., Duan, J., & Cai, Z. (2023). Synergistic effect of Fe and Ce on Fe doped CeO₂ for catalytic ozonation of amoxicillin: Efficiency evaluation and mechanism study. *Separation and Purification Technology*, 313, 123430.

doi:10.1016/j.seppur.2023.123430

Zhao, H., Lyu, Y., Hu, J., Li, M., Chen, H., Jiang, Y., . . . Sun, W. (2023). Reveal the major factors controlling quinolone adsorption on mesoporous carbon: Batch experiment, DFT calculation, MD simulation, and machine learning modeling. *Chemical Engineering Journal*, 463, 142486. doi:10.1016/j.cej.2023.142486

Article

Optimization of Binary Adsorption of Metronidazole and Sulfamethoxazole in Aqueous Solution Supported with DFT Calculations

Juan Carlos Serna-Carrizales ¹, Ana I. Zárate-Guzmán ^{1,*}, Angélica Aguilar-Aguilar ¹, Angélica Forgianny ², Esther Bailón-García ³, Elizabeth Flórez ², Cesar F. A. Gómez-Durán ¹ and Raúl Ocampo-Pérez ^{1,*}

¹ Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. Manuel Nava 6, San Luis Potosí 78210, Mexico

² Grupo de Investigación de Materiales con Impacto, Mat&mpac. Facultad de Ciencias Básicas, Universidad de Medellín, Medellín 050026, Colombia

³ Research Group in Carbon Materials, Inorganic Chemistry Department, Faculty of Sciences, University of Granada, Campus Fuente Nueva s/n, 18071 Granada, Spain

* Correspondence: aizg_08@hotmail.com (A.I.Z.-G.); raul.ocampo@uaslp.mx (R.O.-P.)

Abstract: Sulfamethoxazole [SMX] and metronidazole [MNZ] are emergent pollutants commonly found in surface water and wastewater, which can cause public health and environmental issues even at trace levels. An efficient alternative for their removal is the application of adsorption technology. The present work evaluated single and binary adsorption processes using granular activated carbon (CAG F400) for SMX and MNZ in an aqueous solution. The binary adsorption process was studied using a Box–Behnken experimental design (RSD), and the results were statistically tested using an analysis of variance. Density functional theory (DFT) modeling was employed to characterize the interactions between the antibiotics and the CAG F400 surface. For the individual adsorption process, adsorption capacities (q_e) of 1.61 mmol g^{-1} for SMX and 1.10 mmol g^{-1} for MNZ were obtained. The adsorption isotherm model that best fit experimental data was the Radke–Prausnitz isotherm model. The adsorption mechanism occurs through electrostatic and π - π dispersive interactions. For the binary adsorption process, the total binary adsorption capacity achieved was 1.13 mmol g^{-1} , evidencing competitive adsorption. The significant factors that determine the removal of SMX and MNZ from a binary solution were the solution pH and the initial concentration of antibiotics. From DFT studies, it was found that SMX adsorption on CAG F400 was favored with adsorption energy (E_{ads}) of $-10.36 \text{ kcal mol}^{-1}$. Finally, the binary adsorption results corroborated that the adsorption process was favorable for both molecules.

Keywords: binary adsorption; sulfamethoxazole; metronidazole; activated carbon; adsorption energy



Citation: Serna-Carrizales, J.C.; Zárate-Guzmán, A.I.; Aguilar-Aguilar, A.; Forgianny, A.; Bailón-García, E.; Flórez, E.; Gómez-Durán, C.F.A.; Ocampo-Pérez, R. Optimization of Binary Adsorption of Metronidazole and Sulfamethoxazole in Aqueous Solution Supported with DFT Calculations. *Processes* **2023**, *11*, 1009. <https://doi.org/10.3390/pr11041009>

Academic Editors: Jan Derco, Andreja Žgajnar Gotvajn and Angelika Kassai

Received: 28 February 2023
Revised: 22 March 2023
Accepted: 23 March 2023
Published: 27 March 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Pharmaceutical compounds include a variety of organic compounds, referred to as emerging pollutants (EPs), which represent a potential risk to human health and the environment [1]. Among the most common drugs are antibiotics, which are a great environmental concern because most of these have low biodegradability in aerobic conditions [2]. Antibiotics are used in humans and animals, but the organisms cannot fully absorb them, and they are released into the environment in an active form [3]. Then, antibiotics can create an adverse effect on aquatic fauna through bioaccumulation, and consequently, enter the food chain and the human body again [3]. Thus, the ingestion of antibiotic residues can alter the human microbiome and promote emergence and selection for bacteria resistance in the body [4]. Currently, one of the main concerns about the presence of antibiotics is that wastewater treatment plants have low removal efficiencies for these compounds, which facilitates their accumulation in surface, groundwater bodies [5–7]. This situation



Application of artificial intelligence for the optimization of advanced oxidation processes to improve the water quality polluted with pharmaceutical compounds

Juan Carlos Serna-Carrizales^a, Ana I. Zárate-Guzmán^{a,d,*}, Rogelio Flores-Ramírez^b, Lorena Díaz de León-Martínez^c, Angélica Aguilar-Aguilar^a, Walter M. Warren-Vega^d, Esther Bailón-García^e, Raúl Ocampo-Pérez^a

^a Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. Manuel Nava 6, San Luis Potosí, 78210, Mexico

^b Programa Multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Manuel Nava No. 201, San Luis Potosí, 78210, Mexico

^c Institute of Analytical and Bioanalytical Chemistry, Ulm University, 89081, Ulm, Germany

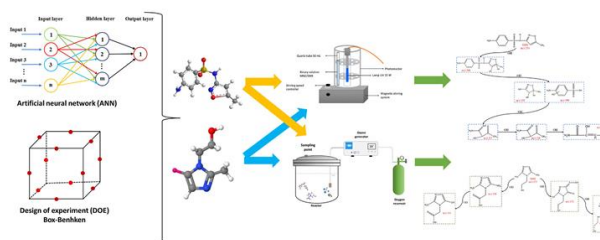
^d Grupo de Investigación en Materiales y Fenómenos de Superficie, Departamento de Biotecnológicas y Ambientales, Universidad Autónoma de Guadalajara, Av. Patria 1201, C.P. 45129, Zapopan, Jalisco, Mexico

^e Grupo de Investigación en Materiales de Carbón, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Campus Fuente Nueva S/n, 18071, Granada, Spain

HIGHLIGHTS

- Advanced oxidation processes were applied to eliminate pharmaceuticals in aqueous solution.
- The UV/H₂O₂ process eliminated 88–94% of sulfamethoxazole and metronidazole.
- Ozonation process degraded 98% of both molecules in short reaction times.
- Experimental data were best modeling and predicted using an artificial neural network.
- Byproducts were identified, most of them disappear after 30 min of treatment.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Handling editor: Mehdi Khadani

Keywords:
Binary degradation
Sulfamethoxazole

ABSTRACT

Sulfamethoxazole and metronidazole are emerging pollutants commonly found in surface water and wastewater. These compounds have a significant environmental impact, being necessary in the design of technologies for their removal. Recently, the advanced oxidation process has been proven successful in the elimination of this kind of compounds. In this sense, the present work discusses the application of UV/H₂O₂ and ozonation for the degradation of both molecules in single and binary systems. Experimental kinetic data from O₃ and UV/H₂O₂

* Corresponding author. Grupo de Investigación en Materiales y Fenómenos de Superficie, Departamento de Biotecnológicas y Ambientales, Universidad Autónoma de Guadalajara, Av. Patria 1201, C.P. 45129, Zapopan, Jalisco, Mexico.

E-mail address: aizg_08@hotmail.com (A.I. Zárate-Guzmán).

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141216>

Received 6 July 2023; Received in revised form 29 December 2023; Accepted 12 January 2024

Available online 13 January 2024

0045-6535/© 2024 Published by Elsevier Ltd.



Contents lists available at ScienceDirect

Environmental Research

journal homepage: www.elsevier.com/locate/envres



Production of activated carbon from agave residues and its synergistic application in a hybrid adsorption-AOPs system for effective removal of sulfamethazine from aqueous solutions

Juan Carlos Serna-Carrizales^a, Ana I. Zárate Guzmán^{a,d,**}, Angélica Forgionny^{b,*}, Nancy Acelas^b, Sebastián Pérez^c, Juan Muñoz-Saldaña^c, Raúl Ocampo-Pérez^{a,***}

^a Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, 78260, Mexico

^b Grupo de Investigación Materiales con Impacto (Mat&mpac), Facultad de Ciencias Básicas, Universidad de Medellín, Carrera 87 No. 30-65, Medellín, 050026, Colombia

^c Laboratorio Nacional de Proyección Térmica (CENAPROT), Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Libramiento Norponiente 2000 Fracc. Real de Juriquilla, 76230, Querétaro, Mexico

^d Grupo de Investigación en Materiales y Fenómenos de Superficie, Departamento de Biotecnológicas y Ambientales, Universidad Autónoma de Guadalajara, Av. Patria 1201, Zapopan, 45129, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Agave residues
Adsorption
Advanced oxidation process
Fenton process
Sulfamethazine

ABSTRACT

Tequila production in Mexico generates large quantities of agave bagasse (AB), a waste that could be used more efficiently. AB has a high cellulose, hemicellulose, and lignin content, which allows its use as a precursor for synthesizing carbonaceous materials. In the present work, the synthesis of activated carbon impregnated with Fe^{2+} (AG-Fe-II) and Fe^{3+} (AG-Fe-III) was carried out and evaluated in a hybrid adsorption-AOP (advanced oxidation process) methodology for sulfamethazine removal (SMT). The materials were characterized before and after the process to determine their morphological, textural, and physicochemical properties. Subsequently, the effect of the main operational variables (pH, initial SMT concentration, mass, and activator dosage) on the hybrid adsorption-degradation process was studied. The Fenton-like reaction was selected as the AOP for the degradation step, and potassium persulfate ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) was used as an activating agent. The main iron crystallographic phases in AG-Fe-II were FeS, with a uniform distribution of iron particles over the material's surface. The main crystallographic phase for AG-Fe-III was Fe_3O_4 . The hybrid process achieved 61% and 78% removal efficiency using AG-Fe-II and AG-Fe-III samples, respectively. The pH and initial SMT concentration were the most critical factors for removing SMT from an aqueous phase. Finally, the material was successfully tested in repeated adsorption-degradation cycles.

1. Introduction

Tequila production is an essential agro-industrial activity in Mexico (Jiménez-Rodríguez et al., 2021). It is made by cooking and milling the defoliated agave plant (*Agave tequilana* Weber blue variety), with an annual consumption of about 1,815,000 tons (Flores-Méndez et al., 2023). However, production generates 726,000 tons of bagasse as the main by-product (Calderón-Soto et al., 2022), corresponding to 40% of the defoliated plant. Fifty percent of the agave bagasse comprises

carbohydrates, including 43% cellulose, 19% hemicellulose, and 15% lignin (Jiménez-Rodríguez et al., 2021). This composition makes bagasse a potential residue for transformation into high-value-added materials, such as activated carbon.

There are several methods for synthesizing activated carbons, with the ZnCl_2 activation process being one of the most widely used. This technique first induces acid hydrolysis during the impregnation process. Subsequently, ZnCl_2 serves as a dehydrating agent during the heat treatment, promoting the cleavage of glycosidic bonds and removing

* Corresponding author.

** Corresponding author.

*** Corresponding author. Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, 78260, Mexico.

E-mail addresses: ana.zarate@edu.uag.mx (A.I. Zárate Guzmán), mforgionny@udemedellin.edu.co (A. Forgionny), raul.ocampo@uaslp.mx (R. Ocampo-Pérez).

<https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118559>

Received 12 December 2023; Received in revised form 16 February 2024; Accepted 24 February 2024

Available online 25 February 2024

0013-9351/© 2024 Elsevier Inc. All rights reserved.