



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DOCTORADO INSTITUCIONAL EN INGENIERÍA Y CIENCIA DE MATERIALES

Síntesis y caracterización de catalizadores del tipo semiconductor formados por la unión heterogénea de óxidos de Fe^{+3} y Ti^{+4} para su evaluación en la mineralización de compuestos orgánicos

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTORA EN INGENIERÍA Y CIENCIA DE
MATERIALES**

PRESENTA:

M.C. DANIELA GONZÁLEZ PEREYRA

DIRECTOR

DR. EDGAR MOCTEZUMA VELÁZQUEZ



San Luis Potosí, S.L.P.

Agosto del 2025



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DOCTORADO INSTITUCIONAL EN INGENIERÍA Y CIENCIA DE MATERIALES



Síntesis y caracterización de catalizadores del tipo semiconductor formados por la unión heterogénea de óxidos de Fe^{+3} y Ti^{+4} para su evaluación en la mineralización de compuestos orgánicos

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN INGENIERÍA Y CIENCIA DE MATERIALES

P R E S E N T A:

M.C. DANIELA GONZÁLEZ PEREYRA

SINODALES

Dr. Edgar Moctezuma Velázquez _____

Dra. Ma. Selene Berber Mendoza _____

Dra. Brenda Zermeño Reséndiz _____

Dr. José Alfonso Pinedo Escobar _____

Dra. Socorro Oros Ruiz _____

Síntesis y caracterización de catalizadores del tipo semiconductor formados por la unión heterogénea de óxidos de Fe^{+3} y Ti^{+4} para su evaluación en la mineralización de compuestos orgánicos © 2025 por Daniela González-Pereyra tiene licencia Creative Commons Atribución-No Comercial-Sin Derivadas 4.0 Internacional

CREDITOS INSTITUCIONALES

Este proyecto de tesis fue realizado en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, bajo la dirección del Dr. Edgar Moctezuma Velázquez.

El trabajo experimental se realizó con apoyo de diferentes laboratorios: Departamento de Ecomateriales y Energía del Instituto de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León con el apoyo de los doctores Dr. Isaías Juárez Ramírez y Dr. Luis Felipe Garay Rodríguez. Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México con el apoyo de los doctores Dr. Uriel Caudillo Flores y Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández. Unidad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Zacatecas con el apoyo del Dr. Alfonso Talavera López. Universidad Nacional Autónoma de México con el apoyo de los doctores Dr. Mario Rodríguez-Varela, Dr. Gabriel Cuevas y Dr. Francisco Pérez Flores. Universidad de Guanajuato con el apoyo de los doctores Dr. Antonio Martínez Richa y Dra. Karla Alejandra Barrera-Rivera.

Durante este proyecto de investigación la estudiante de doctorado recibió una beca nacional por parte de la Secretaría de Ciencias, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI), con el número de beca 929577, así como la beca de movilidad académica otorgada por el Consejo Potosino de Ciencia y Tecnología (COPOCYT) de la Convocatoria 2023-02 del Fideicomiso 23871.

Adicionalmente, este proyecto de investigación fue realizado con apoyo financiero del proyecto “Síntesis y caracterización de fotocatalizadores junta heterogénea a base de óxido de titanio y óxidos de fierro para el tratamiento de agua contaminada con compuestos orgánicos de baja biodegradabilidad” otorgado por el COPOCYT con número FME/2023/SE-08/28

DEDICATORA

A mis padres, Eugenia Pereyra y Alfredo González. Nunca hubiera llegado hasta aquí sin su amor y apoyo incondicional. Gracias por creer en mí, por alentarme a cumplir mis sueños y darme todo a manos llenas. No tengo palabras para agradecerles todo lo que han hecho y siguen haciendo por mí, espero siempre hacerlos sentir orgullosos.

A mis hermanos, Perla, Violeta y Braulio. No saben cuánto los admiro y lo que aprendido de ustedes. Gracias por siempre ser mis cómplices; porque aunque estamos lejos siempre los siento cerquita de mi corazón. Gracias por ser mi ejemplo de independencia y fortaleza.

A Julián Hernández Gallardo. Amor, ahora es la tercer tesis que hago a tu lado. Gracias por crecer junto a mí, por escucharme siempre, por los viajes en carretera donde platicamos de todos nuestros sueños, gracias por recordarme siempre lo valiosa que soy cuando dudo de mi misma. Gracias por abrazarme cuando sentía que no podía más.



AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Edgar Moctezuma Velázquez, por aceptar ser mi director de tesis, por confiarme este proyecto y guiarme a lo largo del mismo. Gracias doctor por compartirme su conocimiento y enseñarme a ver más allá de lo obvio. Gracias por su apoyo incondicional en lo académico y en lo personal.

A los doctores Brenda Zermeño, Alfonso Pinedo, Ma. Selene Berber y Socorro Oros por el tiempo dedicado a la guía y revisión de este proyecto de tesis.

A los profesores investigadores del Doctorado Institucional en Ingeniería y Ciencia de Materiales y de la Facultad de Ciencias Químicas de la UASLP por compartir sus conocimientos y enriquecer este proyecto. Además, agradezco a los administrativos del DICIM, Ing. Ubaldo Blanco, Lic. Maricela Lara y Lic. Eva Reyes, por apoyarme en todos los procesos durante y al final de este proyecto de tesis.

A mis compañeros de laboratorio de Fotocatálisis: Juan Castro, Ilse Acosta y Brenda Zermeño. Agradezco haber coincidido y trabajado con ustedes. Especialmente a Juan y a Brenda, por convertirse en más que mis colegas, gracias por todo el apoyo, las pláticas, los viajes y por no dejarme rendir.

A todos los estudiantes de Ing. Química que realizaron sus servicio social en el laboratorio: Abi, Cassell, César, Jorgen, Eli, Ana y Pablo. Gracias por su apoyo en todas las actividades y gracias por contagiarme su alegría. Ha sido muy bonito verlos crecer.

INDICE

INDICE DE FIGURAS	VI
INDICE DE TABLAS	XII
Resumen	XIV
Abstract.....	XVII
CAPÍTULO 1. INTRODUCCION.....	1
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	4
2.1. CONTAMINANTES EMERGENTES	4
2.1.1. Medicamentos Antiinflamatorios No Esteroideos.....	6
2.2. TRATAMIENTO DE AGUA CON PRESENCIA DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS	11
2.2.1. Procesos de Oxidación Avanzada.....	12
2.2.2. Fotocatálisis heterogénea	13
2.2.3. Compuestos fenólicos como caminantes modelo tratados por fotocátalisis heterogénea.....	15
2.3. MATERIALES SEMICONDUCTORES UTILIZADOS EN FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	16
2.3.1. Juntas heterogéneas.....	16
Ilmenita (FeTiO ₃) y otros con óxido de hierro para la síntesis de heterouniones de óxidos de hierro-dióxido de titanio.....	21
2.4. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE JUNTAS HETEROGÉNEAS	25
2.4.1. Método sol-gel	25
2.4.2. Oxidación en estado sólido	27
2.4.3. Método de impregnación.....	30
2.5. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES FOTOCATALÍTICOS.....	31
2.5.1. Espectroscopía de UV-vis de Reflectancia Difusa (UV-vis DRS).....	31
2.5.2. Difracción de Rayos X.....	33

2.5.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y espectroscopia de rayos X por dispersión de energía.....	36
2.5.4. Espectroscopía de Fotoluminiscencia	39
2.5.5. Espectroscopía Raman	41
2.5.6. Punto Isoeléctrico (IEP).....	44
CAPITULO 3. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTEISIS Y OBJETIVOS	48
3.1. JUSTIFICACIÓN	48
3.2. HIPÓTESIS	49
3.3. OBJETIVOS	50
3.3.1. Objetivo General	50
3.3.2. Objetivos específicos	50
CAPITULO 4. METODOLOGÍA.....	51
4.1. REACTIVOS.....	51
4.2. SISTEMA DE REACCIÓN FOTOCATALÍTICO.....	52
4.3. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL NAPROXENO	54
4.3.1. Pruebas de adsorción del Naproxeno sobre TiO ₂	54
4.3.2. Pruebas de oxidación fotocatalítica de Naproxeno.....	54
4.3.3. Estudios para identificar los productos orgánicos de la degradación fotocatalítica de naproxeno.....	55
4.3.4. Análisis de muestras de reacción por Espectroscopía de UV-vis	56
4.3.5. Análisis de muestras de reacción por Carbono Orgánico Total (COT)	56
4.3.6. Análisis de muestras de reacción por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR).....	56
4.3.7. Técnicas analíticas especializadas	57
4.4. SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE ÓXIDO DE HIERRO	58
4.4.1. Obtención de óxidos de hierro (Fe ₂ O ₃ , γFe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄) por diferentes métodos	58
4.5. SÍNTESIS DE TiO ₂ POR MÉTODO SOL-GEL.....	60

4.6. SÍNTESIS DE CATALIZADORES ÓXIDO DE HIERRO-OXIDO DE TITANIO POR MÉTODO DE IMPREGNACIÓN (TiO ₂ -IS-X).....	61
4.7. SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE ÓXIDOS DE HIERRO, SILICIO Y TITANIO POR EL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN (γFe ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂).....	61
4.8. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ÓXIDO DE HIERRO, TiO ₂ , TiO ₂ -IS-X, γFe ₂ O ₃ -SiO ₂ - TiO ₂	63
4.8.1. Espectroscopía de UV-vis de Reflectancia Difusa (UV-vis DRS).....	63
4.8.2. Difracción de Rayos X.....	63
4.8.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	64
4.8.4. Análisis por Espectroscopía de Fotoluminiscencia	65
4.8.5. Análisis por Espectroscopía Raman.....	66
4.8.6. Punto Isoeléctrico (IEP).....	66
4.8.6. Punto de carga cero.....	67
4.9. PRUEBAS DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES IS750-5Fe, IM750G, TiO ₂ -IS-X Y γFe ₂ O ₃ -SiO ₂ - TiO ₂	68
4.9.1. Análisis de las muestras de fenol y 4-clorofenol por CLAR	69
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	70
5.1. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE NAPROXENO EN SOLUCIÓN ACUOSA DE ALTA CONCENTRACIÓN	70
5.1.1.Pruebas de adsorción del Naproxeno sobre TiO ₂	70
5.1.2. Pruebas de la degradación fotocatalítica de Naproxeno en solución acuosa	73
5.1.2.1. Análisis de muestras por Espectroscopía de UV-vis.....	73
5.1.2.2 Análisis de muestras de reacción por Carbón Orgánico Total	78
5.1.2.3. Análisis de muestras por Cromatografía Líquida de Alta Resolución.....	80
5.1.2. Pruebas de la degradación fotoquímica de Naproxeno en solución acuosa.	83
5.1.2.1. Análisis de muestras por Espectroscopía de UV-vis, COT y CLAR	83
5.1.3. Pruebas de degradación a pH ácido.	87

5.1.4. Identificación de los productos orgánicos de la degradación fotocatalítica de Naproxeno	91
5.2. SÍNTESIS Y PRUEBAS DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS MATERIALES OBTENIDOS POR OXIDACIÓN EN ESTADO SÓLIDO A PARTIR DE ILMENITA (FeTiO ₃) .	95
5.2.1 Caracterización de catalizadores sintetizados por oxidación en estado sólido a partir de Ilmenita (IS-X, IM-X).....	95
5.2.1.1. Análisis termogravimétrico de la ilmenita.....	95
5.2.1.2.Determinación del ancho de banda prohibida (E _g) por espectroscopía UV-vis con Reflectancia Difusa de los catalizadores IS-X e IM-X.....	96
5.2.1.3. Análisis de fotoluminiscencia.....	99
5.2.1.4. Análisis de morfología por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	101
5.2.1.5. Identificación y análisis estructural por Difracción de Rayos X	103
5.2.1.5. Determinación del punto de carga cero (PCZ).....	107
5.2.2. Evaluación de la actividad fotocatalítica de los catalizadores IS-X e IM-X mediante la degradación de compuestos orgánicos modelo	108
5.3. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PRUEBAS DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS JUNTAS HETEROGÉNEAS DE ÓXIDOS DE HIERRO Y ÓXIDO DE TITANIO (TiO ₂ -IS-X)	117
5.3.1. Caracterización de catalizadores de junta heterogénea TiO ₂ -IS-X	117
5.3.1.1. Análisis termogravimétrico del TiO ₂ sintetizado por sol-gel	117
5.3.1.2. Identificación y análisis estructural por Difracción de Rayos X	117
5.3.1.3. Determinación del ancho de banda prohibida (E _g) por espectroscopía UV-vis de Reflectancia Difusa	120
5.3.1.4. Análisis Raman	123
5.3.1.5. Análisis de morfología por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	128
5.3.1.6. Determinación del punto isoeléctrico.....	132
5.3.1.7. Determinación de la alineación de las bandas de los fotocatalizadores TiO ₂ -IS-X.	136

5.3.2. Evaluación de la degradación fotocatalítica de compuestos modelo por las juntas heterogéneas TiO ₂ -IS-X.....	138
5.3.2.1. Determinación del efecto del bloqueo de radicales de las especies reactivas $\cdot\text{OH}$, h^+ y e^- en la degradación fotocatalítica.....	145
5.4. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PRUEBAS DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS JUNTAS HETEROGÉNEAS DE ÓXIDOS DE HIERRO, ÓXIDO DE TITANIO y OXIDO DE SILICIO ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$).....	150
5.4.1. Caracterización de catalizadores de junta heterogénea $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$	150
5.4.1.1. Determinación del ancho de banda prohibida (E_g) por espectroscopía UV-vis de Reflectancia Difusa.....	150
5.4.1.2. Identificación y análisis estructural por Difracción de Rayos X.....	151
5.4.1.4. Análisis de Infrarrojo.....	153
5.4.1.3. Análisis Raman.....	153
5.4.1.5. Análisis de morfología por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	155
5.4.1.6. Determinación del punto de carga cero (PCZ).....	158
5.4.2. Determinación de la actividad fotocatalítica de las juntas heterogéneas $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ mediante la degradación de compuestos orgánicos modelo.....	159
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.....	163
RECOMENDACIONES.....	167
Referencias.....	168
ANEXOS.....	180

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de los Contaminantes Emergentes (Elaboración propia)	5
Figura 2. Variación de la concentración de los medicamentos en diferentes tipos de agua (Patel et al., 2019)	8
Figura 3. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (De Boer et al., 2019)	13
Figura 4. Esquema del procesos de la fotocatalisis heterogénea para semiconductores como TiO_2	15
Figura 5. Estructura química del a) fenol y b) 4-clorofenol	16
Figura 6. Representación del tipo de heterouniones entre dos semiconductores, Tipo I, II y III. Imagen modificada de (Salazar-Marín et al., 2024)	18
Figura 7. Estructuras cristalinas del dióxido de titanio a) Anatasa, b) Rutilo, c) Brookita (Imagen realizada con VESTA)	20
Figura 8. Estructura cristalina de la Ilmenita (FeTiO_3). Imagen obtenida de Vesta	22
Figura 9. Esquema de las diferentes etapas del proceso sol-gel	27
Figura 10. Esquema de las bandas de conducción y valencia para semiconductores a) band gap directo, b) band gap indirecto (imagen modificada de (Hui & O'Sullivan, 2009)	32
Figura 11. Esquema de un tubo de rayos X (Pecharsky & Zavalij, 2009)	34
Figura 12. Representación del fundamento de la técnica de rayos X a través de a) la interferencia constructiva y b) Ley de Brag	35
Figura 13. Interacción del haz de electrones con la muestra, modelo de "pera" (ATRIA, 2025)	36
Figura 14. Resumen del funcionamiento y componentes de un EDS	39
Figura 15. Configuración de un espectrofotómetro de fotoluminiscencia	41
Figura 16. Procesos principales en la teoría de la dispersión Raman	42
Figura 17. Representación esquemática de la formación de carga en la interfaz sólido-líquido para una superficie de material a) hidrófilo con grupos funcionales ácidos o básicos, b) hidrófobo sin grupos funcionales (Luxbacher, 2020)	45
Figura 18. Modelo electroquímico de la doble capa (Luxbacher, 2020)	46
Figura 19. Dependencias del potencial zeta en el pH de una solución acuosa de un electrolito 1:1 para superficies con grupos funcionales ácidos, básicos y anfotéricos, y para superficies poliméricas sin grupos disociables (Tanzi et al., 2019)	47
Figura 20. Espectros de emisión de las lámparas de radiación a) UV y b) visible	53
Figura 21. Sistema de reacción fotocatalítica del Laboratorio de Fotocatálisis de la Facultad de Ciencias Químicas, UASLP	53

Figura 22. Procedimiento de las pruebas de adsorción y degradación fotocatalítica del Naproxeno sódico con TiO ₂ como catalizador _____	55
Figura 23. Equipos para análisis de las muestras de degradación fotocatalítica de NPX, a) Espectrofotómetro UV-vis Shimadzu UV-2600, b) Analizador de Carbón Orgánico Total TOC-V CSN, c) Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución Thermo Scientific Surveyor _____	57
Figura 24. Rampa de calcinación para las ilmenitas _____	59
Figura 25. Sistema para la síntesis de TiO ₂ vía sol-gel. _____	60
Figura 26. Metodología para la síntesis de las juntas heterogéneas γ Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂ _____	62
Figura 27. a) Espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific Evolution 600, b) celda de cuarzo para análisis de sólidos _____	63
Figura 28. Equipos de análisis de Microscopía Electrónica de Barrido a) JEOL JIB 4500, b) JEOL 6490 _____	65
Figura 29. Espectrofotómetro de fluorescencia Cary Eclipse del Departamento de Ecomateriales del Instituto de Ingeniería Civil de la UANL _____	66
Figura 30. Metodología para la determinación del punto isoeléctrico de los catalizadores _____	67
Figura 31. Datos de adsorción de Naproxeno (10-100 ppm) sobre TiO ₂ Evonik P25 y su ajuste al modelo de Langmuir _____	71
Figura 32. Porcentaje de Naproxeno remanente en la solución después del periodo de equilibrio adsorción-desorción sobre TiO ₂ _____	72
Figura 33. Análisis de las muestras de reacción de un experimento de degradación fotocatalítica de Naproxeno con TiO ₂ Evonik P25 (Concentración inicial a) 100 ppm, b) 60 ppm, c) 30 ppm y d) 10 ppm V=300 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O ₂ = 100 mL min ⁻¹ , análisis mediante espectroscopia UV-vis) _____	74
Figura 34. Curvas de degradación de NPX a diferentes concentraciones (10-100 ppm) estimadas por espectroscopía de UV-vis siguiendo la λ =230 nm _____	77
Figura 35. Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de Naproxeno con el catalizador TiO ₂ Evonik P25 (Concentración inicial= 10-100 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O ₂ = 100 mL min ⁻¹ , análisis mediante COT) _____	79
Figura 36. Porcentaje de mineralización de la reacción fotocatalítica de soluciones acuosas de Naproxeno de diferentes concentraciones con TiO ₂ Evonik P25 como catalizador y luz UV _____	79
Figura 37. Perfiles de degradación fotocatalítica de Naproxeno con TiO ₂ Evonik P25, resultados reportados por respecto a las áreas obtenidas por CLAR para diferentes concentraciones (10-60 ppm) _____	80

Figura 38. Formación de intermediarios durante la degradación fotocatalítica de NPX con TiO ₂ Evonik P25 (C ₀ = 60 ppm), resultados reportados en porcentaje de formación respecto al área inicial de NPX.	82
Figura 39. Análisis de las muestras de reacción del experimento de degradación fotoquímica de Naproxeno C ₀ = 20 ppm V= 250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O ₂ = 100 mL min ⁻¹ , análisis mediante espectroscopia UV-vis, a) espectro de adsorción, b) comparación con la prueba fotocatalítica.	84
Figura 40. Comparación de las muestras de reacción fotoquímica y fotocatalítica de Naproxeno (C ₀ = 20 ppm) analizadas por a) Carbono Orgánico Total, b) Cromatografía Líquida de Alta Resolución	85
Figura 41. Comparación de la generación de intermediarios formados es la reacción fotoquímica y fotocatalítica de una solución de Naproxeno C ₀ = 20 ppm	86
Figura 42. Degradación fotocatalítica de NPX (C ₀ =20 ppm) con presencia de PrOH como supresor de los radicales OH, análisis de las muestras por espectroscopia de UV-vis	87
Figura 43. Análisis de las muestras de reacción de un experimento de degradación fotocatalítica de Naproxeno con TiO ₂ Evonik P25 (Concentración inicial a) 100 ppm, b) 80 ppm, c) 60 ppm y d) 40 ppm) pH = 5, V=300 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O ₂ = 100 mL min ⁻¹ , análisis mediante espectroscopia UV-vis)	88
Figura 44. Comparación de la degradación fotocatalítica de Naproxeno a pH natural = 6.6 y pH ácido = 5 seguimiento realizado por espectroscopía UV-vis a λ = 230 nm	89
Figura 45. Comparación de la formación y degradación de intermediarios y Naproxeno a pH natural de la solución y pH 5, [NPX] ₀ = 20 ppm	90
Figura 46. Curvas del análisis termogravimétrico de a) ilmenita sintética (Aldrich), b) ilmenita mineral	96
Figura 47. a) Espectros de UV-vis con reflectancias difusa y b) Espectros de absorción de los catalizadores IS-X	97
Figura 48. a) Espectros de UV-vis con reflectancias difusa y b) Espectros de absorción de los catalizadores IM-X	97
Figura 49. Análisis de fotoluminiscencia de los materiales sintetizados con ilmenita sintética, a) respecto a la longitud de onda (nm), b) respecto a la energía (eV)	100
Figura 50. Análisis de fotoluminiscencia de los materiales sintetizados con ilmenita mineral, a) respecto a la longitud de onda (nm), b) respecto a la energía (eV)	101

Figura 51. Micrografías de los materiales sintetizados a partir de ilmenita sintética a 750°C con atmósfera de oxígeno a) IS750 sin adición de hierro metálico y b) IS750-5Fe con adición de hierro metálico _____	102
Figura 52. Micrografías de los materiales sintetizados a partir de ilmenita mineral a 750°C con atmósfera de oxígeno a) IM750 y b) IS750F, c) IS750F-5Fe, d) IS750G, e) ilmenita sin tratamiento. _____	104
Figura 53. Difractogramas de los catalizadores sintetizados con ilmenita sintética por oxidación en estado sólido _____	105
Figura 54. Difractogramas de los catalizadores sintetizados con ilmenita mineral por oxidación en estado sólido _____	107
Figura 55. Curvas de Titulación para la determinación del Punto de carga cero de los catalizadores a) IS750-5Fe y b) IM750G _____	108
Figura 56. Espectros de degradación fotocatalítica de 4-clorfenol con catalizadores sintetizados a partir de ilmenita sintética a) IS750, b) IS750-5Fe, c) IS750-10Fe, d) IS750-vis _____	110
Figura 57. Espectros de degradación fotocatalítica de 4-clorfenol con catalizadores sintetizados a partir de ilmenita sintética a) IM750, b) IM750F, c) IM750G, d) IM750-Fe _____	111
Figura 58. Pruebas de adsorción de 4-clorfenol (10 ppm) sobre los catalizadores sintetizados con ilmenita a) IS750-5Fe y b) IM750G _____	113
Figura 59. Cromatogramas de la degradación de 4-clorfenol (10ppm) reportada respecto a la intensidad de a) catalizador IS750-5Fe y b) IM750G _____	115
Figura 60. Curva del análisis termogravimétrico del hidróxido de titanio (Ti(OH) ₄) precursor del TiO ₂ sintetizado por sol-gel _____	117
Figura 61. Difractogramas de las muestras TiO ₂ -IS-X, donde X es la cantidad en peso de óxido de hierro añadida por impregnación (2,5,10,20 y 50%) _____	119
Figura 62. Transformada de Kubelka-Munk a) indirecta, b) directa de los espectros UV-vis de los catalizadores TiO ₂ -IS-X (x= 2, 5, 10, 20 y 50% de Fe ₂ O ₃) _____	121
Figura 63. Espectros de a) reflectancia difusa UV-vis y b) absorbancia _____	122
Figura 64. Espectro Raman de TiO ₂ sintetizado por sol-gel y espectros correspondientes al rutilo y a la anatasa y sus asignaciones de bandas _____	124
Figura 65. Espectros Raman del catalizador a) TiO ₂ -IS-5 y b) TiO ₂ -IS-50, así como los espectros correspondientes al rutilo, anatasa y hematita. _____	125
Figura 66. Comparación de los espectros Raman de los catalizadores TiO ₂ -IS-5, TiO ₂ -IS-50 y TiO ₂ -SG _____	126

Figura 67. Imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido de los catalizadores TiO ₂ -IS-2 y TiO ₂ -IS-5 .	128
Figura 68. Imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido de los catalizadores TiO ₂ -IS-10, TiO ₂ -IS-20, TiO ₂ -IS-50 y TiO ₂ -SG.	129
Figura 69. Resultados de energía dispersiva de rayos X (EDS) y coloración de los catalizadores a) TiO ₂ -IS-2, b) TiO ₂ -IS-5 y c) TiO ₂ -IS-10	130
Figura 70. Resultados de energía dispersiva de rayos X (EDS) y coloración de los catalizadores a) TiO ₂ -IS-20, b) TiO ₂ -IS-50 y c) TiO ₂ -SG	131
Figura 71. Punto isoeléctrico determinado por potencial zeta del catalizador a) TiO ₂ -IS-5 y b) TiO ₂ -IS-50	133
Figura 72. Representación de la carga de los catalizadores con 5% de Fe ₂ O ₃ (TiO ₂ -IS-5) y 50% de Fe ₂ O ₃ (TiO ₂ -IS-50) a pH = 7	134
Figura 73. Cambio del pH de la solución agua-fenol (10 ppm) durante el proceso fotocatalítico con los catalizadores TiO ₂ -IS-5 y TiO ₂ -IS-50	135
Figura 74. Reacción fotocatalítica del fenol sobre los catalizadores TiO ₂ -IS-X	136
Figura 75. Esquema de la posible alineación de bandas y separación de cargas de los catalizadores TiO ₂ -IS-X	138
Figura 76. Espectros de UV-vis de la degradación de fenol (10 ppm) utilizando los catalizadores a) TiO ₂ -IS-2, b) TiO ₂ -IS-5, c) TiO ₂ -IS-10, d) TiO ₂ -IS-20	140
Figura 77. Seguimiento y porcentaje de la degradación fotocatalítica de fenol (10 ppm) después de 360 min de reacción analizada por CLAR	141
Figura 78. Perfil de formación y consumo de la hidroquinona durante la degradación fotocatalítica del fenol	143
Figura 79. Comparación de los espectros UV-vis de los productos intermedarios formados durante la degradación de fenol y las muestras de reacción a t = 0, 90 y 240 min.	144
Figura 80. Porcentajes de mineralización del fenol (C ₀ = 10 ppm) utilizando diferentes catalizadores (0.5 g, V=250 mL, lámparas UV λ _{máx} =365 nm, flujo O ₂ = 100 mL min ⁻¹)	145
Figura 81. Efecto de los scavengers (butanol, EDTA, AgNO ₃) de las especies ·OH, h ⁺ y e ⁻ en la degradación fotocatalítica de a) fenol-butanol y b) fenol, c) fenol-EDTA, d) fenol-AgNO ₃ utilizando TiO ₂ -IS-5 como catalizador	147
Figura 82. Comparación degradación de fenol con y sin scavengers seguida por a) espectroscopía UV-vis a λ= 270 nm y b) cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) utilizando TiO ₂ -IS-5 como catalizador	148

Figura 83. Espectros de a) transformada de Kubleka-Munk del espectro de UV-vis-RD y b) espectro de absorbancia UV-vis-RD de los materiales sintetizados por óxidos de hierro y , TiO ₂ y SiO ₂	150
Figura 84. Difractogramas de los materiales sintetizados a partir de óxidos de hierro, oxido de titanio y óxido de silicio	152
Figura 85. Análisis de Infrarrojo de los catalizadores $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_350\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$	153
Figura 86. Análisis Raman de a) catalizadores $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_350\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, b) óxido de hierro precursor e identificación de hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) y magnetita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$)	154
Figura 87. Análisis Raman del catalizador $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ a) Raman shift (120-1200 cm ⁻¹), b) Raman shift (1000-3250 cm ⁻¹)	155
Figura 88. Análisis Raman del catalizador $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_350\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ a) Raman shift (120-1200 cm ⁻¹), b) Raman shift (1000-3250 cm ⁻¹)	155
Figura 89. Imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido de los catalizadores $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_350\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$	156
Figura 90. Resultados de energía dispersiva de rayos X (EDS) y coloración de los catalizadores a) $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ y b) $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_350\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$	157
Figura 91. Curvas de Titulación para la determinación del Punto de carga cero de a) $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ y b) $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_350\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$	159
Figura 92. Espectros de UV-vis de la degradación de fenol (10 ppm) utilizando los catalizadores $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ a) radiación UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) y visible ($\lambda = 436 \text{ nm}$)	160
Figura 93. Espectros de UV-vis de la degradación de fenol (10 ppm) utilizando los catalizadores $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_350\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ a) radiación UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) y visible ($\lambda = 436 \text{ nm}$)	161
Figura 94. Curvas de degradación de fenol con los catalizadores $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ ($C_0 = 10 \text{ ppm}$, 250 mL , $O_2 = 100 \text{ mL L}^{-1}$, $\lambda = 365 \text{ nm}$) Análisis por espectroscopía de UV-vis, seguimiento a $\lambda = 211 \text{ nm}$	161
Figura 95. Comparación de los espectros UV-vis de la degradación de fenol y los posibles intermediarios formados durante la reacción de los catalizadores a) $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ y b) $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_350\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$. Muestras de reacción a $t = 0, 90$ y 240 min.	162

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Concentraciones de Naproxeno detectadas en diferentes matrices de agua _____	10
Tabla 2. Propiedades de los compuestos fenol y 4-clorofenol _____	16
Tabla 3. Propiedades de las fases anatasa y rutilo _____	20
Tabla 4. Posibles fases formadas durante la oxidación en estado sólido de la ilmenita _____	29
Tabla 5. Componentes generales de un Microscopio Electrónico de Barrido (González Mancera & Noguez Amaya, 2006) _____	38
Tabla 6. Modos vibracionales detectados por espectroscopía Raman _____	43
Tabla 7. Instrumentación de un equipo de Espectroscopía Raman y su función _____	44
Tabla 8. Punto isoeléctrico de los semiconductores _____	47
Tabla 9. Lista de reactivos para los experimentos de la degradación fotocatalítica _____	51
Tabla 10. Reactivos para el análisis de las muestras _____	51
Tabla 11. Reactivos para la síntesis de catalizadores _____	52
Tabla 12. Etiquetas de los catalizadores de hierro-titanio sintetizados en diferentes condiciones _____	59
Tabla 13. Valores de las constantes de velocidad aparente de reacción de Naproxeno _____	77
Tabla 14. Estructura de los posibles intermediarios formados durante la degradación fotoquímica y fotocatalítica del Naproxeno _____	82
Tabla 15. Comparación de los porcentajes de adsorción y mineralización de soluciones acuosas de Naproxeno a diferentes pH _____	90
Tabla 16. Productos orgánicos de la degradación fotocatalítica de naproxeno identificados mediante técnicas analíticas especializadas. _____	94
Tabla 17. Ancho de banda prohibida (E_g) de los catalizadores IS-X e IM-X _____	98
Tabla 18. Cuantificación de las fases presentes en los catalizadores sintetizados a partir de ilmenita sintética por oxidación en estado solido _____	105
Tabla 19. Cuantificación de las fases presentes en los catalizadores sintetizados a partir de ilmenita mineral por oxidación en estado sólido _____	107
Tabla 20. Intermediarios de la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol y su tiempo de retención estimado por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución _____	116
Tabla 21. Proporciones de las fases cristalinas de los catalizadores TiO_2 -IS-X _____	120
Tabla 22. Valores de la energía del ancho de banda prohibida directa e indirecta de los catalizadores TiO_2 -IS-X (X= 2, 5, 10, 20 y 50% de Fe_2O_3) _____	123

Tabla 23. Asignación de las bandas de Raman para las fases presentes en los catalizadores TiO ₂ -IS-X (^a el presente estudio, ^b (Balachandran & Eror, 1982), ^c (Buzgar et al., 2018; De Faria & Ncio Silva De Oliveira, 1997))	127
Tabla 24. Proporciones en peso de los elementos presentes en los catalizadores con base en el análisis por EDS	132
Tabla 25. Parámetros para el calculo de la energpia de las bandas de valencia y conducción de los oxidos que confroman la heterounion TiO ₂ -IS-X	137
Tabla 26. Intermediarios en la degradación fotocatalítica del fenol analizados por CLAR	142
Tabla 27. Valores del ancho de banda prohibida (E _g) de los catalizadores γFe ₂ O ₃ -TiO ₂ -SiO ₂ y γFe ₂ O ₃ 50-TiO ₂ -SiO ₂	151
Tabla 28. Proporciones de las fases cristalinas de los catalizadores γFe ₂ O ₃ -TiO ₂ -SiO ₂ y γFe ₂ O ₃ 50-TiO ₂ -SiO ₂	152
Tabla 29. Proporciones en peso de los elementos presentes en los catalizadores γFe ₂ O ₃ -TiO ₂ -SiO ₂ y γFe ₂ O ₃ 50-TiO ₂ -SiO ₂ determinados por EDS	158

Resumen

La presencia en cuerpos de agua de compuestos denominados como contaminantes emergentes se ha incrementado en los últimos años. Los cuales se han clasificado en cuatro grupos principales: medicamentos, productos de cuidado personal, plaguicidas y drogas ilícitas. Las principales fuentes de emisión son las aguas residuales domésticas, industriales, hospitalarias, actividades agrícolas y ganaderas. Ante este problema se han desarrollado estrategias de tratamiento como la fotocatalisis heterogénea, utilizando un material semiconductor y una fuente de radiación. El dióxido de titanio TiO_2 es actualmente uno de los fotocatalizadores más activos, no obstante, su actividad está limitada al uso radiación UV, y sumado a esto, el TiO_2 presenta una rápida recombinación de cargas.

En este sentido, en el presente proyecto de investigación se desarrollaron diferentes materiales fotocatalizadores basados en óxidos de hierro y óxidos de titanio. Se utilizó como precursor principal la ilmenita (FeTiO_3), tanto mineral como pura y por medio de una reacción de oxidación en estado sólido, se obtuvieron Fe_2O_3 y TiO_2 como principales fases, adicionalmente se modificaron parámetros como tamaño de partícula, adición de hierro metálico, ciclos de calcinación y flujo de oxígeno. De acuerdo con los resultados de Difracción de Rayos X la cantidad de TiO_2 obtenida fue entre el 47-52% en fase rutilo. Sin embargo, no se observó mineralización del 4-clorfenol, compuesto orgánico utilizado como contaminante modelo.

Considerando estos resultados se sintetizó una serie de catalizadores usando la ilmenita como fuente de óxido de hierro. Se varió el porcentaje en peso de Fe_2O_3 en un rango de 2 a 50% para formar una junta heterogénea y determinar la cantidad efectiva que favorezca la actividad fotocatalítica. De acuerdo con los difractogramas el Fe_2O_3 se encuentra en forma de hematita y la fase principal del TiO_2 es el rutilo, se observó que a bajas concentraciones de óxido de hierro se favorece la formación del rutilo y conforme incrementa la cantidad de Fe_2O_3 la fase anatasa se estabiliza. A pesar de que la cantidad de rutilo, anatasa y hematita es diferente en cada catalizador el valor del ancho de banda prohibida (E_g) entre los materiales no cambia considerablemente, 2.87 a 2.95 eV, dados los valores de E_g los catalizadores tienen capacidad de absorber en longitudes de onda entre 418 y 433 nm.

En el caso de los catalizadores con baja concentración de Fe_2O_3 no fue posible detectar su presencia por difracción de rayos x, no obstante, el cambio en el E_g respecto al TiO_2 y el cambio en las señales del análisis Raman confirman la presencia de hierro, el cual posiblemente esté

dopando al TiO_2 . Los catalizadores se probaron en la degradación de fenol con radiación ultravioleta y visible. Los espectros de UV-vis mostraron un efecto hipercrómico en la señal a 280 nm, característica del fenol, en un tiempo de reacción de 120 min bajo luz UV indicativo de una importante generación de intermediarios, este mismo hecho se observó en el análisis por CLAR, siendo la hidroquinona y el catecol los principales intermediarios. Respecto a los resultados de mineralización el porcentaje más alto alcanzado fue de 68.8% por el catalizador con 2% en peso de Fe_2O_3 , en concentraciones superiores al 10% de hematita la mineralización es más baja respecto al TiO_2 puro. Adicionalmente, el punto isoeléctrico de los catalizadores se encuentra en pH ácidos, tanto en altas como en bajas concentraciones de óxido de hierro, por lo que estos materiales son candidatos para aplicarse en procesos de degradación donde los compuestos orgánicos se disocian en su especie iónica negativa en pH bajos.

Con el fin de aprovechar la propiedades observadas de las juntas heterogéneas $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, se sintetizaron adicionalmente juntas ternarias de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$. Se realizó la incorporación de SiO_2 con el fin disminuir la recombinación de los pares electrón-hueco y en consecuencia incrementar la actividad fotocatalítica. Se varió la proporción en peso del Fe_2O_3 en 5 y 50%, este óxido se sintetizó a partir de magnetita. Los resultados de DRX mostraron que la magnetita fue transformada a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. El catalizador $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{50-TiO}_2\text{-SiO}_2$, mostró mayor actividad en la degradación del fenol, incluso superior a las heterouniones de dos óxidos ($\text{TiO}_2\text{-IS-5}$). Los resultados de espectroscopia de UV-vis dejan ver que el principal intermediario formado es la benzoquinona.

Adicionalmente, se realizó el estudio de la degradación fotocatalítica de Naproxeno en altas concentraciones, medicamento del tipo AINES y considerado contaminante emergente. Para ello se empleó TiO_2 Evonik P25, con el fin de asegurar la reproducibilidad de los experimentos, bajo radiación UV ($\lambda_{\text{máx.}} = 365$ nm) y flujo de oxígeno. El seguimiento de la reacción se realizó por espectroscopia UV-vis, Carbón Orgánico Total y CLAR, los resultados muestran que el Naproxeno fue eficientemente mineralizado con hasta un 86.7% en 360 min de reacción. Durante el proceso fotocatalítico, los cromatogramas muestran la generación de tres intermediarios principales especialmente a los 90 min de reacción, después de 180 min la señal del Naproxeno se reduce considerablemente.

La identificación de los productos intermediarios se realizó mediante técnicas especializadas como FT-IR, RMN-1H y espectrometría de masas directa. Los resultados de FT-IR mostraron la presencia de grupos hidroxilo, carbonilos (cetonas y ácidos carboxílicos), éteres, y alcoholes, lo que indica la formación de una mezcla compleja de compuestos alquílicos y acrílicos, ácidos y

alcoholes después de 60 min de reacción. Complementariamente, mediante RMN-1H se observaron señales correspondientes a compuestos aromáticos, aldehídos, alcoholes y ácidos carboxílicos. Los resultados evidencian la fragmentación del anillo naftalénico y la oxidación de las cadenas alifáticas. A mayores tiempos de reacción, las señales aromáticas disminuyeron, lo que sugiere una degradación a compuestos más simples, como el ácido hidroxi-propiónico (HPA). Por otro lado, el análisis por CLAR-MS confirmó la formación de varios productos intermedios. En particular, se identificaron ocho compuestos orgánicos principales entre ellos: 1-(6-metoxinaftalen-2-il)etan-1-ol (MNETOH), ácido 2-(6-hidroxinaftalen-2-il) propanoico (HONPX), 1-(6-metoxinaftalen-2-il)etan-1-ona (MACN).

Finalmente el estudio de la degradación fotocatalítica de NPX se complementó con pruebas de adsorción y fotodegradación sin catalizador, el conjunto de resultados sugiere que la reacción fotocatalítica inicia con un proceso de fotólisis para después favorecer la adsorción de las especies generadas sobre el TiO_2 y finalmente comenzar la degradación debido a las especies oxidativas generadas por el catalizador.

Abstract

The presence of chemicals compounds known as emerging contaminants in bodies of water has increased in recent years. These compounds are classified into four main groups: pharmaceuticals, personal care products, pesticides, and illicit drugs. The primary sources of emission are domestic, industrial, and hospital wastewater, as well as agricultural and livestock activities. In order to try to solve this problem, novel treatment strategies such as heterogeneous photocatalysis have been developed, using semiconductor material and a radiation source. Titanium dioxide (TiO_2) is currently one of the most active photocatalysts; however, its photochemical activity is limited to the use of UV radiation, and, in addition, TiO_2 exhibits rapid charge recombination.

Therefore, the present research project developed different photocatalytic materials based on iron and titanium oxides. Ilmenite (FeTiO_3), both mineral and pure, was used as the primary precursor. Fe_2O_3 and TiO_2 were obtained as the main phases by solid-state oxidation reaction. Additionally, several synthesis parameters such as particle size, addition of metallic iron, calcination cycles, and oxygen flow were modified to control catalyst composition and photochemical activity. According to the X-ray diffraction results, the amount of TiO_2 obtained was between 47–52% in the rutile phase. However, no mineralization of 4-chlorophenol, an organic compound used as a model contaminant, was observed.

Considering these results, a series of catalysts was synthesized using ilmenite as the source of iron oxide. The weight percentage of Fe_2O_3 was varied in a range of 2 to 50% to form a heterogeneous junction and determine the effective amount of metal that promotes photocatalytic activity. According to the diffractograms, Fe_2O_3 is present in the form of hematite, and the main TiO_2 phase is rutile. It was observed that low concentrations of iron oxide favor the formation of rutile, while increasing the amount of Fe_2O_3 stabilizes the anatase phase. Although the amounts of rutile, anatase, and hematite differ in each catalyst, the band gap energy (E_g) values between materials do not change significantly, ranging from 2.87 to 2.95 eV. According to these E_g values, the catalysts can absorb wavelengths between 418 and 433 nm.

In the case of catalysts with low Fe_2O_3 concentrations, their presence could not be detected by X-ray diffraction. However, the change in E_g compared to TiO_2 and the change in Raman analysis signals confirm the presence of iron, which is possibly doping the TiO_2 . The catalysts activity was determined by phenol degradation reaction under ultraviolet and visible radiation. The UV-vis

spectra of the reaction samples showed a hyperchromic effect in the 280 nm signal, characteristic of phenol, after 120 min of reaction under UV light, indicating a significant generation of intermediates. This effect was also observed in CLAR analysis, with hydroquinone and catechol as the central intermediates.

Regarding mineralization results, the highest percentage achieved was 68.8% with the catalyst containing 2% by weight of Fe_2O_3 . At concentrations above 10% hematite, mineralization is lower compared to pure TiO_2 . Additionally, the isoelectric point of the catalysts is in acidic pH, both at high and low iron oxide concentrations, making these materials suitable for degradation processes where organic compounds dissociate into their negative ionic species at low pH.

To take advantage of the observed properties of TiO_2 - Fe_2O_3 heterojunctions, ternary junctions of Fe_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 were additionally synthesized. SiO_2 was incorporated to reduce electron-hole pair recombination and consequently increase photocatalytic activity. The Fe_2O_3 weight proportion varied between 5% and 50%, and this oxide was synthesized from magnetite. XRD results showed that magnetite was transformed into α - Fe_2O_3 , and γ - Fe_2O_3 . The γ - Fe_2O_3 50- TiO_2 - SiO_2 catalyst showed greater phenol degradation activity, even higher than two-oxide heterojunctions (TiO_2 -IS-5). Analysis of the reaction samples by UV-vis spectroscopy indicated that the main intermediate formed was benzoquinone.

Additionally, the photocatalytic degradation of high concentration Naproxen solutions was studied. Naproxen is a nonsteroidal anti-inflammatory drug (NSAID) and is considered an emerging contaminant. Evonik P25 TiO_2 was used to ensure experimental reproducibility under UV radiation ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$) and oxygen flow. The reaction was monitored through UV-vis spectroscopy, Total Organic Carbon (TOC), and CLAR. Results showed that Naproxen was efficiently mineralized, with up to 86.7% achieved in 360 min of reaction. During the photocatalytic process, chromatograms showed the formation of three main intermediates, especially at 90 minutes of reaction. After 180 min, the Naproxen signal was considerably reduced.

The identification of intermediate products was performed using specialized techniques such as FT-IR, ^1H NMR, and direct mass spectrometry. FT-IR results showed the presence of hydroxyl, carbonyl (ketones and carboxylic acids), ether, and alcohol groups, indicating the formation of a complex mixture of alkyl and acrylic compounds, acids, and alcohols after 60 min of reaction. Additionally, ^1H NMR analysis revealed signals corresponding to aromatic compounds, aldehydes, alcohols, and carboxylic acids. The results evidenced the fragmentation of the naphthalene ring and oxidation of aliphatic chains. At longer reaction times, the aromatic signals

decreased, suggesting degradation into simpler compounds such as hydroxypropionic acid (HPA). Furthermore, CLAR-MS analysis confirmed the formation of several intermediate products. Eight main organic compounds were identified, including: 1-(6-methoxynaphthalen-2-yl) ethan-1-ol (MNETOH), 2-(6-hydroxynaphthalen-2-yl) propanoic acid (HONPX), and 1-(6-methoxynaphthalen-2-yl) ethan-1-one (MACN).

Finally, the photocatalytic degradation study of NPX was complemented with adsorption and photodegradation experiments without a catalyst. The set of results suggests that the photocatalytic reaction begins with a photolysis process, followed by adsorption of the generated species onto TiO_2 . Finally, degradation begins due to the oxidative species generated by the catalyst.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCION

A pesar de que el problema de contaminación ha sido abordado por diferentes estrategias este aún no ha sido solventado en su totalidad. Específicamente, la disminución en la calidad del agua para consumo humano y otras actividades esenciales ha encarecido gravemente. Las principales causas de la crisis hídrica son la intensa urbanización, el aumento de la demanda y la expansión de la descarga de agua contaminada (Galizia, 2008). Una de las estrategias más prometedoras para enfrentar los escasos del agua es el reúso de esta, sin embargo, para lograrlo es necesario en primera instancia desarrollar métodos de tratamiento eficientes y de un costo asequible.

Los principales métodos de tratamiento utilizados en México se basan en la degradación biológica de la materia orgánica y su posterior desinfección por métodos como cloración o radiación UV. Desgraciadamente, estos procesos no son eficientes en la remoción de compuestos orgánicos recalcitrantes debido a que se encuentran en concentraciones muy bajas (en el orden de los $\mu\text{g/L}$) y puede producir subproductos tóxicos. Los Procesos de Oxidación avanzada (POA) son una alternativa viable para el tratamiento de compuestos orgánicos persistentes. Los POA tiene la capacidad de degradar total o parcialmente los compuestos orgánicos a CO_2 o a compuestos más sencillos que resulten ser menos peligrosos para el medio ambiente o que pueden ser degradados por otras tecnologías, además no se encuentra limitada a la transferencia de los compuestos a otra fase (Hermosilla et al., 2009).

Entre los POA, destaca la fotocatalisis heterogénea, este proceso se basa en la transformación de la energía en forma de luz en otros tipos de energía a través de un material semiconductor, este material cuando es fotoactivado tiene la capacidad de producir especies altamente oxidantes capaces de mineralizar contaminantes orgánicos solubles en agua aún en bajas concentraciones. La luz irradiada provee los fotones requeridos para la transferencia de electrones de la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB) del material semiconductor, es decir, la generación de pares electrón hueco ($e_{\text{CB}}^-/h_{\text{VB}}^+$). La energía necesaria para que los electrones migren de la banda de valencia a la banda de conducción se le conoce como energía de banda prohibida o band gap energy (E_g).

El TiO_2 en combinación con radiación ultravioleta ha resultado ser un efectivo catalizador para el estudio de la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos como fenoles, medicamentos e incluso plaguicidas, bajo diferentes variables de operación como la concentración de los contaminantes, la carga de catalizador, el pH de la mezcla y la concentración de oxígeno disuelto.

Sin embargo, su uso se limita a fuentes de radiación con longitudes de onda menor a 385 nm debido a que el ancho de su banda prohibida (band-gap) es de 3.2 eV, por lo que este material tiene baja actividad con luz solar, sumado a que presenta una rápida recombinación de los portadores de carga encargados de generar las especies reactivas responsables de la degradación de los compuestos orgánicos. Lo anterior genera un área de oportunidad para el desarrollo de nuevos óxidos metálicos que tengan actividad fotocatalítica bajo la luz solar y así encaminar a la fotocatalisis a ser un proceso más sostenible.

Para enfrentar estas limitaciones se han desarrollado nuevos materiales y la incorporación de elementos de transición es una de las estrategias que se han utilizado para mejorar las propiedades ópticas del TiO_2 , lo cual genera un cambio batocrómico en la respuesta a la radiación y reduce la recombinación de los pares electrón-hueco. Esto ocurre ya que los óxidos de metales de transición pueden generar nuevos niveles energéticos en la zona prohibida, los cuales pueden atrapar electrones. Los óxidos pueden incorporarse en forma de heterouniones y la conjunción de un band-gap amplio y un band-gap más estrecho con un nivel de la banda de conducción más negativa favorece a estos fenómenos (disminuir la recombinación y ser activos a luz visible).

Respecto a los óxidos de hierro simples como el Fe_2O_3 tienen energías de banda prohibidas menores a la del TiO_2 con valores de 2.2 eV (menor a la del TiO_2), absorbe radiación por arriba de los 600nm y es fotoactivo al 40% del espectro solar (Wickman et al., 2017). El $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, por si solo no presentan una actividad fotocatalítica significativa, sin embargo, en conjunto con el TiO_2 han mostrado conversiones de hasta el 52% utilizando fenol como compuesto orgánico modelo bajo 120 min de radiación solar simulada. El efecto sinérgico entre el Fe_2O_3 y el TiO_2 genera una separación de cargas más larga, ya que el Fe_2O_3 actúa como aceptor de huecos y los electrones fotogenerados migran con mayor eficiencia de su BC a la BC del TiO_2 (Bouziani et al., 2020).

En materiales, los óxidos de hierro generalmente son obtenidos a partir de sales, no obstante minerales como la ilmenita (FeTiO_3), la cual está formada por una combinación de óxidos de hierro (36.8wt%) y de titanio tiene un alto potencial para ser probada como precursor tanto de Fe_2O_3 como de TiO_2 , obteniendo las dos fases de interés a partir de un solo material. La ilmenita se ha transformado por diferentes metodologías como oxidación en estado sólido (X. Fu et al., 2010), fusión caustica (Aristanti et al., 2019), digestión acida (Torres-Luna et al., 2016), entre otros con el fin de obtener diferentes fases ricas en titanio y hierro

En este sentido, se sintetizaron catalizadores de Fe_2O_3 y el TiO_2 a partir de ilmenita sintética y mineral utilizando diferentes metodologías como oxidación en estado sólido, sol-gel e

impregnación. La actividad de los materiales se determinó mediante pruebas de degradación de compuestos modelo como el fenol y el 4-clorofenol.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2.1. CONTAMINANTES EMERGENTES

En México solo el 39.9% del total de agua residual generada es tratada, específicamente las aguas residuales clasificadas como no municipales (que incluyen a la industria) el porcentaje se reduce al 25% (CONAGUA, 2024). Los efluentes que no son tratados son vertidos a los cuerpos de agua representando una fuente importante contaminación. La cantidad de compuestos orgánicos presentes en el agua y que no se encuentran regulados ha ido incrementando en los últimos años. La presencia de estos compuestos depende tanto de factores ambientales como sociales (de Oliveira et al., 2020; Patel et al., 2019), además de las propiedades fisicoquímicas de las moléculas, por lo que la concentración de dichos compuestos puede variar ampliamente dependiendo del lugar donde se tome la muestra. La variación en las concentraciones de los contaminantes dificulta su identificación, cuantificación y tratamiento (de Oliveira et al., 2020) y en consecuencia evaluar los efectos en el medio ambiente y en la salud humana es un reto. La gran mayoría de los contaminantes orgánicos presentes en agua residuales se encuentran en muy bajas concentraciones, y se han detectado con mayor frecuencia en las dos últimas décadas. Por lo que se denominan contaminantes emergentes o contaminantes de preocupación emergente.

Estos contaminantes son compuestos de diverso origen y naturaleza química, la lista de estos es significativamente grande y en constante crecimiento por la introducción de nuevos productos químicos y el desarrollo de nuevas técnicas analíticas de detección, sin embargo, pueden ser clasificados en cuatro grupos principales: medicamentos, productos de cuidado personal, biocidas y químicos industriales (Bermúdez et al., 2021; Dey et al., 2019). En la Figura 1 se muestra una clasificación general de los contaminantes emergentes. Las principales fuentes de emisión son las aguas residuales domésticas, industriales, hospitalarias, actividades agrícolas y ganaderas y la inadecuada disposición de medicamentos. Todos estos compuestos se designan como emergentes ya que su ocurrencia y efectos en el medio ambiente y en la salud humana han sido evaluados recientemente. La gran mayoría de estos compuestos no se encuentran regulados por la normatividad correspondiente. Adicionalmente, la velocidad de degradación/transformación es menor a la de la introducción de estos compuestos en el medio ambiente por lo cual su presencia es continua y pueden considerarse persistentes y bioacumulables (Pérez-Álvarez et al., 2018).



Figura 1. Clasificación de los Contaminantes Emergentes (Elaboración propia)

La introducción de los CE en el medio ambiente puede ser desde fuentes puntuales y no puntuales, se han detectado en diferentes matrices de agua como aguas superficiales, subterráneas y aguas residuales municipales. Los CE pueden pasar por las plantas de tratamiento de agua residual (PTAR) inalterados o parcialmente degradados, por lo que su presencia también se ha detectado en efluentes de las PTAR en concentraciones en rangos desde ngL^{-1} hasta mgL^{-1} .

Alrededor del mundo se han identificado en aguas tratadas, cuyo destino son cuerpos de agua natural, compuestos farmacéuticos (Patel et al., 2019), disruptivos endocrinos, retardantes de flama basados en compuestos organofosforados y otros compuestos como 1H-benzotriazol y metilbenzotriazol (anticorrosivos), iopromida (medio de contraste) y tris(2-butoxietil)fosfato (TBEP) (plastificante). Las concentraciones de diversos CE van desde los ngL^{-1} hasta valores tan altos como $221 \mu\text{gL}^{-1}$. La amplia desviación en los valores de concentraciones es reflejo de que la presencia de estos compuestos está ligada con factores como el consumo de agua, la velocidad de disposición y la capacidad y eficiencia de las PTAR (Salimi et al., 2017). En México se han detectado medicamentos, plaguicidas (Hernández-Tenorio et al., 2024) e incluso drogas ilícitas (Cruz-Cruz et al., 2021) en aguas residuales y en cuerpos naturales de diferentes ciudades del país. Si bien, se puede considerar que las concentraciones no son altas, su introducción continua al medio los hace “pseudo-persistentes” generando un problema ambiental es un importante (Patel et al., 2019).

Los medicamentos son uno de los CE más significativos, los primeros indicios fueron alrededor de los años 70 con la presencia del ácido clofíbrico en agua residual en Estados Unidos, más tarde en 2002 este medicamento fue discontinuado debido a las reacciones adversas que provocaba, no obstante, fueron cerca de 35 años los que se estuvo liberando al medio ambiente (De Boer et al., 2019).

En nuestro país se tienen registro de una larga lista entre antiinflamatorios no esteroideos (AINES), analgésicos, hormonas y anticonvulsivos, especialmente en el centro del país debido a factores como el tamaño de la población y la presencia de industria farmacéutica. Hacia el norte del país en zonas dedicadas al ramo agroindustrial se han detectado plaguicidas organofosforados y organoclorados en concentraciones de hasta μgL^{-1} . Se ha detectado que el agua residual sin tratar es la principal fuente de contaminación por microcontaminantes orgánicos, siendo que las concentraciones detectadas cerca de los vertederos de agua residual son más altas, por desgracia se tiene registro que el agua residual se infiltra al subsuelo contaminando los pozos de agua subterránea que es la principal fuente de abastecimiento de agua para consumo humano en México (Félix-Cañedo et al., 2013).

La presencia de algunos CE en concentraciones en el orden de los ngL^{-1} causan efectos adversos, identificados sobre todo en la fauna acuática con exposición prolongada a estos compuestos, principalmente cambios morfológicos (malformaciones), bioquímicos y funcionales desde la gestación y el posterior crecimiento (Pérez-Alvarez et al., 2018).

2.1.1. Medicamentos Antiinflamatorios No Esteroideos

Los medicamentos pueden clasificarse en antibióticos, estrógenos y hormonas y antiinflamatorios no esteroideos (AINES), antiepilépticos, β -bloqueadores y antihistamínicos. Los medicamentos tienen diferentes estabilidad química y solubilidad en el agua, los cuales son parámetros importantes para el monitoreo de su concentración. Los medicamentos han sido detectados en los sistemas de agua en concentraciones de los ngL^{-1} a μgL^{-1} siendo una de las principales fuentes las plantas de tratamiento. Este rango de concentraciones requiere de equipos especializados y costosos para su monitoreo y control, lo que limita a los operadores de las plantas (De Boer et al., 2019).

Los AINES comprenden analgésicos, antipiréticos y antiinflamatorios, así como sus intermediarios/metabolitos (Dey et al., 2019). Estos medicamentos se encuentran en la lista de contaminantes emergentes prioritarios pues son uno de los grupos detectados con mayor frecuencia en diferentes tipos de agua (Hernández-Tenorio et al., 2024; Sandoval-González et

al., 2022). Este tipo de medicamentos son utilizados como tratamiento para el dolor; en nuestro país y a nivel mundial son uno de los fármacos con mayor consumo, ya sea por prescripción médica o por automedicación puesto que no requieren de receta para ser adquiridos en el mercado, lo que incrementa su consumo y la cantidad de medicamento caducado con disposición inadecuada. Lo anterior se ha visto incrementado de forma exponencial en los últimos años debido a factores como el incremento de la población e incluso por la última pandemia (Quddus et al., 2023).

A nivel mundial, la preocupación respecto a la calidad del agua se ha centrado en la carga microbiana y de nutrientes (Demanda Química y Biológica de Oxígeno, sólidos totales disueltos y suspendidos), la presencia de metales y otros contaminantes (Dey et al., 2019), por lo que la legislación y políticas públicas enfocadas a la regulación de la descarga de medicamentos al agua es muy laxa a pesar de que su presencia ha sido detectada desde la década de los 80s.

Existen tratados internacionales como el Convenio de Basilea que hablan sobre control de residuos de productos farmacéuticos, productos químicos utilizados en formulaciones, compuestos inorgánicos, compuestos orgánicos (Félix-Cañedo et al., 2013). La Directiva 2013/39/EU de la Comisión Europea ha incluido a los contaminantes emergentes en las listas de sustancias prioritarias y se menciona textualmente que “La contaminación del agua y el suelo con residuos farmacéuticos es una preocupación ambiental emergente... la Comisión debería estudiar los riesgos de los efectos medioambientales de los medicamentos y proporcionar un análisis de la pertinencia y la eficacia del marco legislativo actual en la protección del medio ambiente acuático y la salud humana”. Más tarde se derivó la resolución 2015/495/EC que establece la lista de vigilancia de sustancias en el ámbito de la regulación de la contaminación del agua donde todas las sustancias listadas deberán ser monitoreadas en las muestras de agua (De Boer et al., 2019). Finalmente, de acuerdo con Patel et al., (2019), Australia es el único país que ha formulado regulaciones para los productos farmacéuticos en el agua potable.

En México, de los 22 parámetros que se mencionan en la NOM-001-SEMARNAT-2021, que es la encargada de establecer los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores, los compuestos farmacéuticos no se encuentran enlistados, a pesar de que se ha reportado la presencia de Naproxeno, Diclofenaco, Ibuprofeno y Ketoprofeno en concentraciones de hasta 3.03 mgL^{-1} en efluentes de la industria farmacéutica. La concentración de medicamentos en el agua depende de factores tan variados como el nivel socioeconómico de la región de estudio, el tamaño de la población, los patrones de consumo, la estación del año, la presencia de industria (Patel et al., 2019) y las características fisicoquímicas

per se de los medicamentos. Sin embargo, de forma general, se ha detectado que la concentración incrementa respecto al tipo de agua como se muestra en la Figura 2. Generalmente, los medicamentos se han detectado en concentraciones de ngL^{-1} , si bien, son concentraciones menores a las terapéuticas los efectos de la exposición a largo plazo a estas dosis aún no están del todo estudiada.

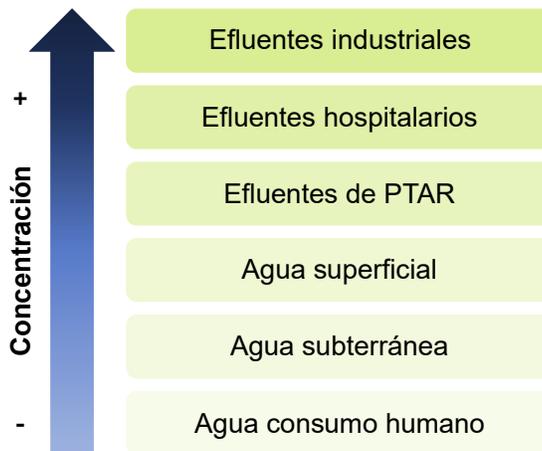


Figura 2. Variación de la concentración de los medicamentos en diferentes tipos de agua (Patel et al., 2019)

De acuerdo con Patel et al., (2019), los medicamentos pueden degradarse/transformarse por dos fases, en la primera pueden ocurrir procesos como hidrólisis, reducción y oxidación generando compuestos intermedios con mayor polaridad y solubilidad en agua, en la segunda fase ocurren reacciones de conjugación donde se puede modificar el compuesto original o los productos generados durante la fase I. Otros procesos que pueden estar presentes durante la transformación de los medicamentos y sus intermedios son la adsorción y la fotólisis, y en el caso de la presencia de microorganismos reacciones de biodegradación. Adicionalmente estos procesos dependerán de características como pH, temperatura, exposición a la luz solar, salinidad del agua, etc.

En el caso de la adsorción se tiene registro que grandes cantidades de medicamentos quedan adsorbidos en los sedimentos y sólidos de las plantas de tratamiento, por ejemplo, en lodos provenientes de una planta de tratamiento de aguas residuales industriales ubicada en Pakistán se detectaron concentraciones de 4968, 6046 y 7273 $\mu\text{g/Kg}$ de diclofenaco, ibuprofeno y naproxeno, respectivamente. Los lodos de las PTAR son removidos y en caso de no tener una adecuada disposición estos pueden convertirse en otra fuente no puntual de liberación de medicamentos al medio ambiente. México cuenta con normatividad que regula el uso y

disposición de lodos provenientes de las PTAR municipales dependiendo de sus características (NOM-004-SEMARNAT-2002), no obstante, esta norma únicamente regula parámetros como contenido de metales pesados, patógenos y parásitos, en caso de cumplir con los límites permisibles de estos contaminantes, los lodos pueden estar en contacto con el público sin importar el resto de los compuestos que puedan contener. Otros aprovechamientos permitidos son en usos forestales, mejoramientos de suelo y usos agrícolas.

La fotólisis (por luz solar en un ambiente natural) es una de las principales vías de degradación de los medicamentos en agua, esta puede ser de manera directa por la absorción de la radiación UV por el medicamento o indirecta por la generación de radicales hidroxilos. Sin embargo, la luz por sí sola difícilmente logra mineralizar los compuestos orgánicos lo que puede generar intermediarios más tóxicos. En este sentido, se ha observado que la mineralización completa solo se ha alcanzado por tecnologías como los procesos de oxidación avanzada. El comportamiento de los medicamentos en presencia de luz varía ampliamente pues dependen de las características fisicoquímicas de las moléculas, ciertos medicamentos como las quinolonas son más fotosensibles en comparación con algunos AINES como el ibuprofeno. Entonces, características como la estructura molecular, especies excitadas producidas, presencia de ciertos grupos funcionales, absorción de luz, pK_a , solubilidad, etc., determinan los mecanismos de degradación y las reacciones involucradas (Patel et al., 2019).

A pesar de que el estudio de la eliminación de fármacos en aguas residuales sigue creciendo a nivel mundial, siendo América del Norte, Europa y recientemente países asiáticos como China, las regiones que lideran las publicaciones realizadas respecto a alternativas de tratamiento, las plantas que incluyan dichas alternativas son pocas (González Peña et al., 2021). El resultado de no aplicar regulaciones y un tratamiento adecuado a los compuestos farmacéuticos es su llegada a los cuerpos de agua natural e incluso al agua de consumo humano, representando un importante riesgo a la vida acuática y la salud humana. La presencia de mezclas complejas de compuestos farmacéuticos tiene efectos como la inhibición del crecimiento de las células embrionarias humanas, así como la modificación de su morfología y fisiología (Félix-Cañedo et al., 2013; González Peña et al., 2021)

El Naproxeno ha sido uno de los medicamentos frecuentemente detectados en agua residual municipal, efluentes hospitalarios, agua superficial y agua subterránea, además encabeza la lista de AINES detectados en México en agua residual y ambientes acuáticos haciéndolo un contaminante prioritario. Las concentraciones de Naproxeno varían dependiendo del lugar de

muestreo. En la Tabla 1 se muestra la información de algunas muestras de agua contaminada con Naproxeno, siendo los valores más altos en efluentes de la industria farmacéutica, los cuales reciben un tratamiento ineficiente o nulo al no ser compuestos regulados por las Normas Oficiales Mexicanas.

Tabla 1. Concentraciones de Naproxeno detectadas en diferentes matrices de agua

Concentración	Matriz	Lugar	Referencia
0.003-1720 μgL^{-1}	Agua residual	México	(Hernández-Tenorio et al., 2024)
1.79 μgL^{-1}	Efluentes hospitalarios	México	(Pérez-Alvarez et al., 2018)
52-186 ngL^{-1}	Agua superficial	México	(Félix-Cañedo et al., 2013)
0.01-0.06 μgL^{-1}	Agua superficial destinada a consumo humano	Rio de Janeiro	(Dey et al., 2019)
135 ngL^{-1}	Río Misisipi	Estados Unidos	(Dey et al., 2019)
13,589 ngL^{-1}	Agua residual reusada para riego	México	(Gibson et al., 2010)
3.5 ngL^{-1}	Agua de río	China	
178 ngL^{-1}	Agua de mar	Portugal	
59,300 ngL^{-1}	Agua superficial	Sudáfrica	
254.6 - 355.3 ngL^{-1}	Agua residual	Francia	(Patel et al., 2019)
8.984-3245 ngL^{-1}	Efluentes de una PTAR	Portugal	
208 ngL^{-1}	Agua residual municipal	Serbia	
0.91 μgL^{-1}	Río Atoyac	México	(De Boer et al., 2019)
1.89 ngL^{-1}	PTAR	México	(De Boer et al., 2019)

Se tiene indicios que los efluentes de la industria farmacéutica son descargados a cuerpos de agua cercanos (Hernández-Tenorio et al., 2024; Quddus et al., 2023) incrementando las concentraciones hasta los $1560 \mu\text{gL}^{-1}$, lo que, de acuerdo con la evaluación de riesgo realizada por Hernández-Tenorio et al., (2024) representa un riesgo alto para especies acuáticas como peces, algas y crustáceos. Pérez-Alvarez et al., (2018), reportan que el contacto de anfibios con agua contaminada por medicamentos ocasiona estrés oxidativo, diversos tipos de malformaciones y una notable inhibición del crecimiento.

Por lo tanto, es prioritario dar un tratamiento eficiente para mineralizar la mayor cantidad de contaminantes orgánicos, considerando no solo el compuesto farmacéutico original sino también los metabolitos o productos de degradación que puedan generarse de forma biótica o abiótica. La comprensión de las rutas de degradación es de importancia debido a que los compuestos secundarios pueden resultar más tóxicos y el estudio de sus efectos es aún más limitado (Dey et al., 2019; González Peña et al., 2021).

2.2. TRATAMIENTO DE AGUA CON PRESENCIA DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS

En su mayoría, las plantas de tratamiento de agua residual (PTAR) están basadas en métodos biológicos y no están diseñadas para la remoción completa de los compuestos farmacéuticos (CF). Generalmente las PTAR manejan concentraciones de compuestos de biodegradabilidad media en el orden de mgL^{-1} . En el caso de los medicamentos, las características fisicoquímicas (solubilidad, polaridad, volatilidad, capacidad de absorción, biodegradabilidad, etc.) y las bajas concentraciones (ngL^{-1} - μgL^{-1}) dificultan la actividad microbiana (Patel et al., 2019).

Con base en lo anterior, se puede decir que las PTAR resultan ser ineficientes en la descomposición de compuestos orgánicos sobre todo aquellos de estructura compleja y alta toxicidad alcanzando menos del 10% de remoción (Patel et al., 2019). Las bajas tasa de depuración generan intermediarios debido a la degradación parcial de los medicamentos los cuales persisten en los efluentes de agua al ser más estables que la molécula inicial (González Peña et al., 2021). La baja de eficiencia de los tratamientos convencionales se ve reflejado en la frecuente detección de los CF en los efluentes de las plantas de tratamiento, convirtiéndose estas en una de las principales fuentes de liberación de este tipo de contaminantes (Salimi et al., 2017).

El uso de carbón activado y otros adsorbentes se han aplicado en el tratamiento de remoción de plaguicidas, medicamentos y otros compuestos orgánicos volátiles, sin embargo, las principales desventajas de los métodos de adsorción es que el contaminante solo se transfiere de fase, es

decir, pasa del líquido al material sólido, lo que implica un posterior tratamiento y/o disposición del adsorbente, es necesario realizar la regeneración de los materiales adsorbentes después de varios ciclos de uso y los volúmenes de agua a tratar son bajos. Adicionalmente, estos métodos no siempre son efectivos debido a que la eficiencia de los procesos de adsorción depende del entorno en el que se encuentren los compuestos orgánicos, es decir, pH, conductividad eléctrica, temperatura, etc.

Otros tratamientos no convencionales utilizados en la remoción de medicamentos han sido: adsorción sobre nanotubos de carbono, biosorción, biorreactores de membrana, osmosis inversa y humedales. Se ha demostrado que medicamentos tipo AINES pueden ser removidos de agua subterránea y agua residual en porcentajes mayores al 85% por osmosis inversa y nanofiltración, sin embargo, una de las principales desventajas son las soluciones de rechazo que aún requerirán de tratamiento (Patel et al., 2019). Es necesario además explorar la combinación de tratamientos, es decir, los convencionales con los no convencionales (Dey et al., 2019), con el fin de eliminar la mayor cantidad de compuestos del agua.

2.2.1. Procesos de Oxidación Avanzada.

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) han sido aplicados en la degradación de compuestos farmacéuticos, tales como ozonización y sus derivados (O_3 /Fenton y foto-Fenton, O_3/H_2O_2 , O_3/UV , $O_3/UV/H_2O_2$, etc.), electrocatálisis, electro y foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea. Estos procesos se pueden clasificar en procesos no-fotoquímicos y fotoquímicos como se muestra en la Figura 3. Los POA utilizan radicales fuertemente oxidantes ($\cdot OH$, $SO_4^{\cdot -}$) producidos por peróxido de hidrógeno u ozono combinado con catalizadores, radiación UV o rayos γ . Los POAs tienen como ventaja que los compuestos orgánicos son eliminados del agua sin ser transferidos a otro medio pues se busca la completa mineralización de los contaminantes, además usualmente no se generan lodos que requieran un tratamiento posterior, son eficientes incluso en concentraciones del orden de partes por millón (De Boer et al., 2019).

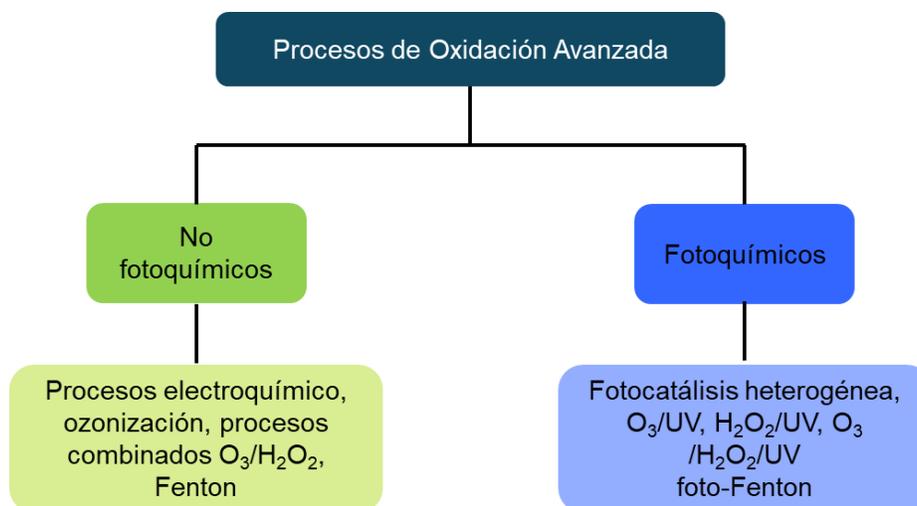


Figura 3. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (De Boer et al., 2019)

Se ha demostrado que los POAs son eficientes en la remoción de medicamentos debido a que los radicales oxidantes tienen capacidad de reaccionar no selectivamente con los compuestos orgánicos y generar cambios sustanciales en su estructura. Actualmente ya se ha reportado la degradación de algunos medicamentos tales como diclofenaco (Calza et al., 2006; Lara-Pérez et al., 2020a), ibuprofeno (Eslami et al., 2020; Romeiro et al., 2018), ketoprofeno (Acosta et al., 2025), paracetamol, ciprofloxacino, tetraciclina, carbamazepina y amoxicilina (Patel et al., 2019), mediante Procesos de Oxidación Avanzada.

En el caso del Naproxeno, este medicamento se ha degradado por diferentes POAs tales como: UV/H₂O₂, UV/Cl⁻ (Quddus et al., 2023), UV/persulfato, electro-Fenton (Villanueva-Rodríguez et al., 2019). En cada proceso la velocidad de oxidación varía en función de los intermediarios generados, por ejemplo, se reporta que durante la degradación de una mezcla de AINES por foto-Fenton existe una mayor formación de ácidos de cadena corta en comparación con la fotocatalisis heterogénea (Villanueva-Rodríguez et al., 2019).

2.2.2. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es uno de los POA ampliamente utilizado en la degradación de medicamentos. La fotocatalisis aprovecha la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2\cdot^-$, $\text{HO}_2\cdot$ los cuales son especies altamente reactivas y no selectivas. El radical $\cdot\text{OH}$ tiene un potencial estándar de oxidación de 2.8 V (respecto al hidrógeno) solo por debajo del fluor (3.06 V) (De Boer et al., 2019; Salimi et al., 2017). Este proceso utiliza un material catalizador que es activado por radiación (visible o UV). Los materiales comúnmente utilizados son óxidos como el TiO₂, ZnO,

CeO₂ (Quddus et al., 2023). El TiO₂ es uno de los semiconductores utilizados por excelencia como catalizador. Cuando un catalizador del tipo semiconductor se expone a la radiación igual o mayor a la de su ancho de banda prohibida (E_g) se genera un par electrón-hueco, estas cargas fotogeneradas promueven la formación de radicales hidroxilo, hidroperoxilo y superóxido a través de las siguientes reacciones:



Los radicales pueden oxidar los compuestos orgánicos y reducir iones inorgánicos u otros compuestos orgánicos. Los huecos tienen potencial para oxidar los compuestos orgánicos o para generar radicales hidroxilos a través de la reacción con el agua adsorbida en la superficie del catalizador. Adicionalmente, los pares electrón-hueco pueden recombinarse en el seno de la solución o en la superficie del material, las cargas regresan a su estado inicial y la energía es dispersada en forma de calor, por otro lado, estas cargas pueden quedar atrapadas en los estados superficiales metaestables o reaccionar con las moléculas adsorbidas en la superficie del semiconductor aceptando o donando electrones (Figura 4) (De Boer et al., 2019). La eficiencia de un fotocatalizador requiere sitios superficiales activos, una posición de bandas adecuada, una energía de banda prohibida estrecha, una velocidad baja de recombinación de cargas, una separación y transferencia de cargas incrementado (Quddus et al., 2023).

En algunos casos, la fotocatalisis alcanza una mineralización de compuestos orgánicos como medicamentos del 90% (Lara-Pérez et al., 2020) hasta el 100% (Acosta et al., 2022). Incluso mezclas de medicamentos (ibuprofeno, naproxeno y diclofenaco) se han degradado por medio de fotocatalisis heterogénea usando TiO₂ como catalizador y luz solar obteniendo una mineralización del 66.2% (Villanueva-Rodríguez et al., 2019) .

Se demostró que la fotocatalisis heterogénea es uno de los procesos más eficientes en la remoción de medicamentos, sin embargo, la principal desventaja es el coste energético que conlleva el uso de las lámparas UV (Salimi et al., 2017), es por ello que los estudios actuales están enfocados a la síntesis de materiales con capacidad de ser activados utilizando radiación visible o similar a la luz solar, además de la reducción en la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco tiene como consecuencia la reducción en el tiempo de tratamiento y por ende en el consumo energético.

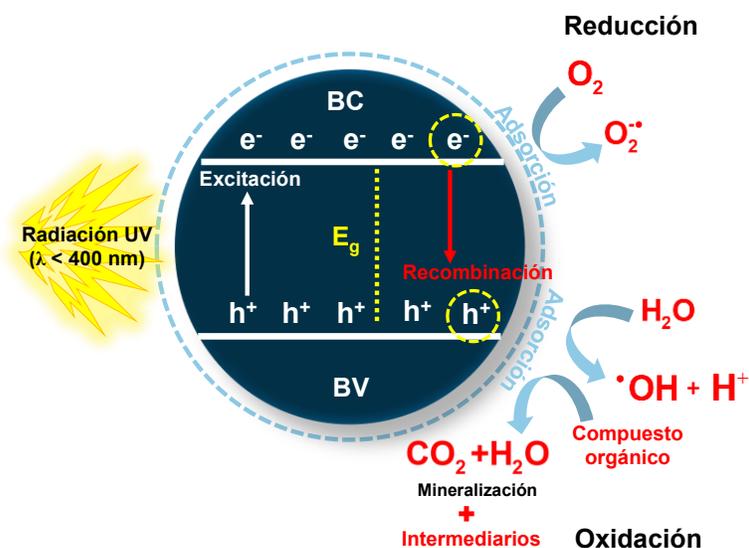


Figura 4. Esquema del procesos de la fotocatalisis heterogénea para semiconductores como TiO_2

2.2.3. Compuestos fenólicos como caminantes modelo tratados por fotocatalisis heterogénea

Los fenoles y clorofenoles y sus derivados son un importante grupo de compuestos químicos de interés medio ambiental, ya que se han detectado en las aguas residuales, especialmente de diferentes ramos de industriales como la industria petroquímica, de alquitrán de hulla, plásticos, de plaguicidas, farmacéutica, de colorantes, etc. (Igbinsosa et al., 2013). Desde 1976 han sido considerados por la EPA como contaminantes prioritarios. Los clorofenoles son un grupo de sustancias químicas producidas por halogenación electrofílica de fenol con cloro, o también se pueden producir a partir de la cloración de los efluentes de las plantas de tratamiento que contienen compuestos fenólicos durante la etapa de desinfección. Son intermediarios de otros compuestos fenólicos como el pentaclorofenol, el cual es ampliamente usado como plaguicida y en la industria maderera como preservante (Leyva et al., 1998).

El 4-clorofenol también se le denomina p-clorofenol, su fórmula química es C_6H_4ClOH y su estructura se muestra en la Figura 5b. Respecto al fenol, su fórmula química C_6H_5OH y su estructura se muestra en la Figura 5a. Algunas de sus propiedades se muestran en la Tabla 2.

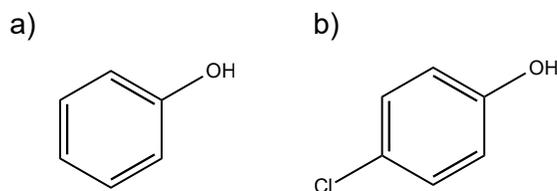


Figura 5. Estructura química del a) fenol y b) 4-clorofenol

Ambos compuestos se pueden considerar como tóxicos y recalcitrantes por lo que los tratamientos biológicos, generalmente usado en las PTAR, requiere de largos tiempos de retención para que el tratamiento sea eficiente. Adicionalmente, cuando los efluentes tienen altas concentraciones pueden ser tóxicos para los lodos activados. Se ha demostrado que por medio de Proceso de Oxidación Avanzada, estos compuestos pueden ser mineralizados, por lo que también se han utilizado como compuestos modelo para evaluar los parámetros fotocatalíticos (Oros-Ruiz et al., 2011) .

Tabla 2. Propiedades de los compuestos fenol y 4-clorofenol

Propiedad	Fenol	4-clorofenol
Peso molecular	94.11 g/mol	128.6 g/mol
Solubilidad en agua	84 g/L	27 g/L
Coefficiente P_{ow}	1.46	2.39
Información de seguridad	Tóxico, corrosivo, mutagénico	Nocivo, peligrosos para el medio ambiente

2.3. MATERIALES SEMICONDUCTORES UTILIZADOS EN FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

2.3.1. Juntas heterogéneas

Debido a que la actividad fotocatalítica depende en gran medida de una baja velocidad de recombinación, la captura de los portadores de carga a través de la generación de “trampas”, ya sea por defectos en el estructura cristalina, vacancias de oxígeno o nuevos niveles de energía, es clave en el desarrollo de fotocatalizadores más eficientes. El acoplamiento de diferentes óxidos se ha realizado como una estrategia para mejorar la actividad de óxidos simples como el

TiO₂, esta unión entre dos materiales se le denomina junta heterogénea, esta modificación no solo se ha aplicado para disminuir la velocidad de recombinación, sino que también se aplicó para modificar el ancho de banda prohibida de los semiconductores que solo son activos en el rango de la radiación ultravioleta.

Una heterounión es una interfaz entre dos semiconductores distintos donde los portadores de carga fotogenerados pueden atravesar entre las bandas de conducción (BC) y de valencia (BV) de dichos semiconductores. Se ha demostrado que las heterouniones facilitan el transporte y la separación de los portadores de carga fotogenerados al acumularlos en bandas diferentes.

En este caso la unión entre óxidos con un valor de band gap más bajo tiende a desplazar hacia el rojo la capacidad de absorción de los catalizadores. Se tiene reportado que juntas TiO₂/ZnO y CuO/ZnO ofrecen efectos sinérgicos que mejoran la actividad fotocatalítica (Quddus et al., 2023) Generalmente la heterouniones se clasifican como Tipo I, II y III, tal como se muestra en la Figura 6 (Salazar-Marín et al., 2024):

- La heterouniones tipo I ocurren cuando los bordes de banda de uno de los semiconductores están contenidos dentro de otro semiconductor. En este tipo de uniones la transferencia de cargas ocurre desde el semiconductor I hacia el semiconductor II (Figura 6). Este tipo de heterouniones tiene como limitante la reducción de los potenciales redox causados por la acumulación de cargas generadas en el semiconductor con potenciales redox más bajos.
- En las heterouniones tipo II los bordes de la BV y de la BC del semiconductor I y el semiconductor II tienen un arreglo escalonado. Este tipo de heterouniones permite la transferencia de los huecos generados al semiconductor que tiene una BV menos positiva, es decir de la BV del semiconductor I a la BV del semiconductor II. Mientras que la transferencia de electrones se desplaza al semiconductor que tiene una BC menos negativa, es decir de la BC del semiconductor II al I (Figura 6). Este tipo de heterouniones promueve una mejor separación de las cargas fotogeneradas, lo que en consecuencia incrementa la actividad fotocatalítica. Sin embargo, la limitante de este tipo de heterouniones es que las cargas se transfieren al semiconductor con menos capacidad redox.
- En las heterouniones tipo III, el band gap entre los dos materiales es tan grande que no puede haber transferencia de carga entre estos semiconductores, por lo que este tipo de uniones son menos favorables para las aplicaciones fotocatalíticas.

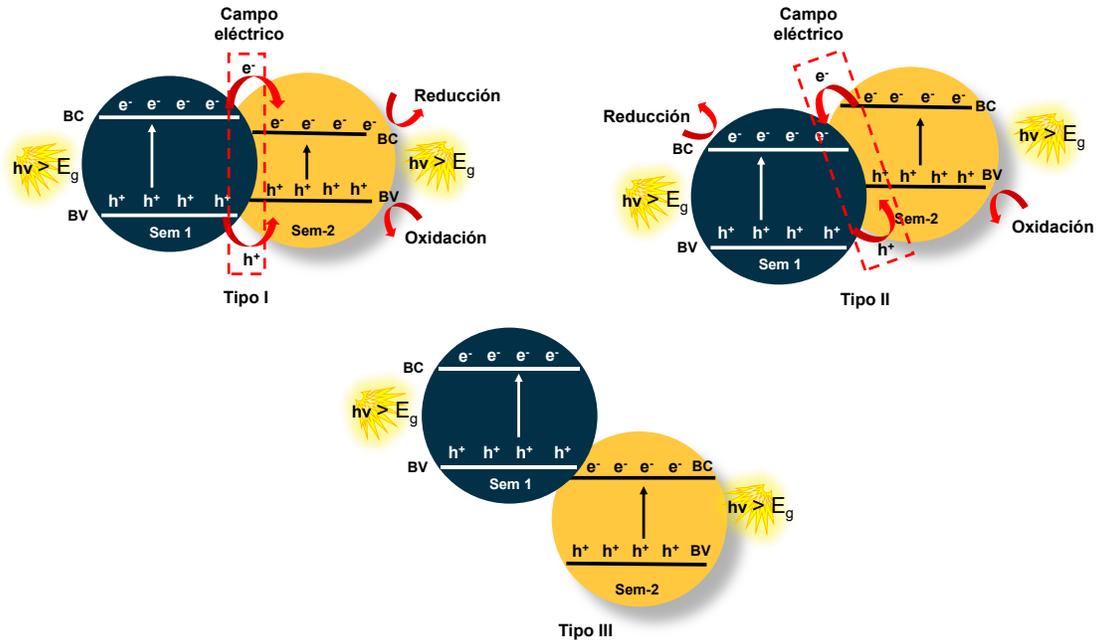


Figura 6. Representación del tipo de heterouniones entre dos semiconductores, Tipo I, II y III.
 Imagen modificada de (Salazar-Marín et al., 2024)

Una segunda clasificación de las heterouniones son las tipo z, las cuales pueden clasificarse a su vez en esquema tradicional, esquemas totalmente de estado sólido y esquema directo. El esquema tradicional involucra un par de intermediarios, por ejemplo IO_3^-/I^- , $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, con las cuales se genera un canal de transporte entre los diferentes semiconductores para incrementar la eficiencia separación de cargas y por consecuencia la capacidad redox. Idealmente los electrones en uno de los dos semiconductores se utilizan para reducir los pares intermediarios, mientras que los huecos en el otro semiconductor se utilizan para oxidarlas.

A diferencia del esquema tradicional, el esquema en estado sólido utiliza un conductor sólido para crear la pareja de intermediarios. Esto permite que el material se utilice en fase líquida o gaseosa y acorta la distancia de la transferencia de cargas, acelerando este proceso. Sin embargo, el proceso de síntesis es más complejo. Finalmente, el esquema directo trabaja sin necesidad de pares intermediarios o conductores. Este sistema retiene los electrones fotogenerados en la BC del catalizador de reducción (semiconductor II), y del mismo modo, mantiene los huecos generados en la BV del fotocatalizador de oxidación (semiconductor I).

Los materiales fotocatalíticos pueden ser sintetizados por técnicas físicas o químicas. Los métodos físicos incluyen la síntesis por plasma, irradiación de microondas, métodos de láser pulsado, métodos sonoquímicos, oxidación en estado sólido, etc. En el caso de los métodos

químicos incluyen el sol-gel, precipitación y coprecipitación, deposición electroquímica y métodos hidrotermales. Estos métodos a su vez pueden clasificarse como técnicas “top-down” o “bottom-up” (Quddus et al., 2023). Una técnica top-down parte de un material grande, que, a través de un método casi siempre físico por ejemplo molienda, alcanza un tamaño nanométrico. El método bottom-up se refiere a la síntesis donde se parte de algo pequeño (átomos o moléculas) provenientes de reactivos que por “ensamblaje” generan un material de dimensiones controladas, los métodos químicos entran en esta clasificación. Para construir un fotocatalizador de heterounión basado en TiO_2 , es crucial que los niveles de energía entre los dos componentes estén armonizados, es decir, el borde de la banda de conducción del semiconductor de banda prohibida estrecha debe ser más alto que el de TiO_2 .

Tal como se ha mencionado el TiO_2 es uno de los fotocatalizadores mayormente explorados, tiene la capacidad de oxidar diferentes compuestos orgánicos a temperatura ambiente bajo una fuente de radiación. Se considera un material de bajo costo comparado con otros semiconductores, no es tóxico y ha resultado eficiente en reacciones de oxido-reducción, ha sido utilizado frecuentemente en el tratamiento ambiental, propósitos de purificación y ciencias de la computación. Las reacciones involucradas en la actividad fotocatalítica del TiO_2 se mencionaron anteriormente (Reacción 1-7) y son propiciadas en gran medida por los grupos hidroxilo adsorbidos en su superficie y el oxígeno presente en la solución. La actividad fotocatalítica del TiO_2 depende las características fisicoquímicas tanto de la solución como de las partículas del semiconductor mismo.

El TiO_2 puede estar en tres estructuras cristalinas: Anatasa (tetragonal metaestable), rutilo (tetragonal estable) y brookita (ortorrómbica metaestable) (Figura 7). Las principales fases utilizadas en aplicaciones fotocatalíticas son la anatasa y el rutilo, algunas propiedades se muestran en la Tabla 3. A pesar de que se considera a la anatasa como la estructura con mayor fotoactividad debido a una recombinación de pares electrón-hueco más baja, la presencia de cierta proporción de rutilo ha demostrado alta actividad fotocatalítica, tal como es el caso del catalizador comercial Evonik P25 que está conformado por un 80% de anatasa y 20% de rutilo.

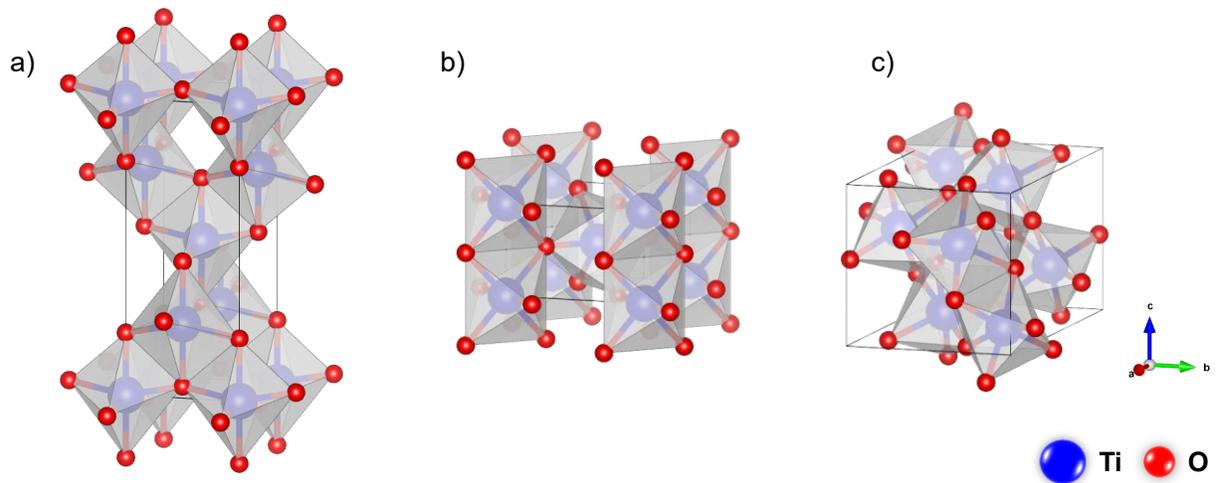


Figura 7. Estructuras cristalinas del dióxido de titanio a) Anatasa, b) Rutilo, c) Brookita (Imagen realizada con VESTA)

Tabla 3. Propiedades de las fases anatasa y rutilo

Propiedad	Anatasa	Rutilo
Estructura cristalina	Tetragonal	Tetragonal
Átomos por celda unitaria (Z)	4	2
Grupo espacial		
Parámetros de red (nm)	a = 0.3785 c = 0.9514	a = 0.4594 c = 0.29589
Volumen de celda unitaria (nm ³)	0.1363	0.0624
Band gap experimental (eV)	3.2	3.0

(Hanaor & Sorrell, 2011)

El TiO₂ al ser un semiconductor, sus orbitales moleculares pueden ser aproximados con bandas, de las cuales la banda de valencia y la banda de conducción, separadas por la brecha de energía, son las más importantes. El mecanismo fotocatalítico en el TiO₂ puede ser representado con las Reacción 1-Reacción 7, a partir de estas reacciones hay que considerar la formación de especies como (Ti⁴⁺OH)⁺, Ti³⁺OH y Ti⁴⁺OH, las cuales resultan importantes en la interacción de la superficie del catalizador y los compuestos presentes en la solución acuosa.

Los portadores de carga generados pueden recombinarse de manera no radiante o radiante, o migrar hacia la superficie del fotocatalizador, y quedar atrapados en ciertos lugares de la red

cristalina, reaccionando posteriormente con especies donadoras o aceptadoras de electrones adsorbidas en la superficie del fotocatalizador. La competencia entre estos dos procesos determina la eficiencia general del fotocatalizador. Los electrones y los huecos generados en nanopartículas de TiO_2 se localizan en diferentes sitios de defectos del material (Farahmandjou, 2014). Una de las limitantes del TiO_2 es que tiene bajo potencial para activarse bajo radiación visible y existe una velocidad de recombinación alta lo que decrece su actividad.

Ilmenita (FeTiO_3) y otros con óxido de hierro para la síntesis de heterouniones de óxidos de hierro-dióxido de titanio

Las heterouniones entre el TiO_2 y los óxidos de hierro han sido utilizados para el aprovechamiento la luz visible en fotocatálisis, en reacciones de Fenton a pH neutros, Fenton heterogéneo y finalmente como secuestrador de los electrones fotogenerados por el TiO_2 que reducen la recombinación de los pares electrón-hueco (Gao et al., 2008) (Sivakumar et al., 2013) (García-Muñoz, 2017) (Karunakaran & Dhanalakshmi, 2008). El proceso fotocatalítico de los óxidos de hierro es similar al de otros semiconductores, es decir, un fotón con energía igual o mayor al E_g es absorbido por el semiconductor dando lugar a la generación de un par $e_{BC}^- - h_{BV}^+$. El proceso redox más relevante es la generación de especies como los radicales superóxidos, la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} y la oxidación de los compuestos orgánicos adsorbidos sobre la superficie por los huecos generados.

Con relación a lo anterior, entre los óxidos de hierro con potencial a ser probado como catalizador es la ilmenita (FeTiO_3). La ilmenita, FeTiO_3 , es un mineral formado por una combinación de óxidos de hierro ($\approx 36.8\text{wt}\%$ dependiendo de la procedencia) y de titanio. Los depósitos de ilmenita mineral pueden estar constituidos por compuestos metálicos y no metálicos como TiO_2 , FeO , Fe_2O_3 , Na_2O , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , MnO , CaO , MgO , SnO_2 , K_2O , V_2O_5 , P_2O_5 , SO_3 dependiendo de donde provenga. La estructura de ilmenita está dada para los óxidos de fórmula ABO_3 cuando A y B son de tamaño similar y su carga total es de hasta +6.

En el caso del titanato de hierro (FeTiO_3), este consiste en capas alternadas de octaedros de FeO_6 y TiO_6 , cada capa de cationes es una mezcla de iones Fe^{2+} y Ti^{4+} que comparten átomos de oxígeno resultado una estructura tipo ilmenita (Figura 8). El FeTiO_3 presenta una estructura cristalina romboédrica y un grupo espacial R-3, con un empaquetamiento hexagonal compacto de oxígenos ocupando 2/3 de los huecos octaédricos (García-Muñoz, 2017) (Fontecha-Cámara et al., 2016).

La ilmenita es el mineral más abundante y por tanto económico utilizado para la fabricación de TiO_2 y titanio metálico (Xiao et al., 2013a). En la actualidad, el dióxido de titanio se fabrica mediante procesos tradicionales como los procesos de sulfato (40% de la producción total) y cloruro (60%). La ilmenita es un material paramagnético, tiene baja área superficial entre 1 a $6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (García-Muñoz et al., 2016) (Fontecha-Cámara et al., 2016). De acuerdo con su morfología, la ilmenita está formada por partículas irregulares y presenta un punto de carga cero $\text{pH}_{\text{PZC}} = 6.9$ (Fontecha-Cámara et al., 2016). La ilmenita tiene un band-gap entre 2.01 y 2.90 eV, lo que le permite tener actividad fotocatalítica bajo radiación de luz visible (García-Muñoz et al., 2016).

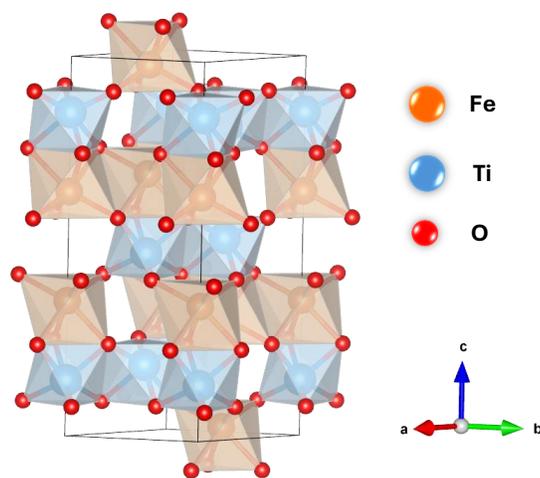


Figura 8. Estructura cristalina de la Ilmenita (FeTiO_3). Imagen obtenida de Vesta

La ilmenita ha sido probada en la degradación de compuestos como el fenol obteniendo eficiencias similares a las del TiO_2 puro a pH de 3 (García-Muñoz et al., 2016). También ha sido probado en reacciones de Foto-Fenton resultando ser eficiente en la degradación de compuestos orgánicos más complejos como las sulfonamidas (antibióticos) (García-Muñoz, et al., 2017) y presenta capacidad para tratar efluentes hospitalarios reales obteniendo remociones de COT del 74% en 5 horas de reacción (García-Muñoz, 2017). Otros contaminantes degradados por ilmenita han sido el ácido gálico (Fontecha-Cámara et al., 2016), TNT (Matta et al., 2007) y la inactivación de bacterias (Ruales-Lonfat et al., 2015). Si bien la ilmenita es capaz de degradar contaminantes orgánicos en solución, se reporta que este material no produce suficientes radicales $\cdot\text{OH}$ para alcanzar una mineralización completa de los contaminantes (por ejemplo, fenol como compuesto modelo) a la misma tasa que el titanio Degussa P25, por lo que se ha buscado modificar este mineral para incrementar su eficiencia (Moctezuma et al., 2011a).

Entre las estrategias se ha probado para sintetizar heterouniones Tipo II con el TiO_2 . Los iones de hierro de la ilmenita pueden reducir el band gap del TiO_2 debido a que la interacción de los orbitales 3d y d del hierro pueden generar un estado de “intra-bandgap”, lo cual causa el decremento en el ancho de banda prohibida. Se ha observado una disminución a valores entre 2.34 a 2.85 y 2.70 eV. Rawal et al., (2013) afirman que la actividad conjunta $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$ puede ser mejorada si los sensibilizadores son desarrollados de manera apropiada y se tiene un control de la interfaz entre el sensibilizador y el TiO_2 con el fin de optimizar el transporte y la baja recombinación de los electrón-huecos; por lo que factores como el método de síntesis y la concentración del sensibilizador son especialmente importantes (Hinojosa – Reyes et al., 2019). Se han probado diferentes métodos para hacer la conjunción entre la ilmenita y el TiO_2 , tales como método-sol gel, métodos mecánicos (molienda), métodos hidrotermales, entre otros, en todos los casos existen limitaciones como homogeneidad, condiciones de reacción, baja cristalinidad, etc. (Zarazúa-Morín et al., 2016).

Pinedo Escobar et al., (2020), probaron un método de impregnación para formación de la heterounión $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$, los resultados mostraron que el material no tuvo buenas eficiencias en la degradación de naranja de metilo con radiación de luz visible, lo que pudo deberse a una significativa aglomeración en las partículas, concluyendo que para lograr una buena actividad fotocatalítica se debe involucrar, una buena proporción de rutilo y una baja aglomeración de partículas. Sumado a lo anterior, los resultados de la caracterización por difracción de rayos X de los semiconductores no permitieron observar la fase de FeTiO_3 lo que pudo deberse a la transformación de la ilmenita a Fe_2O_3 por la calcinación realizada a 800°C . Considerando este hecho, es posible generar otros óxidos de hierro con capacidad fotocatalítica como el Fe_2O_3 a partir de la ilmenita.

Dado que la ilmenita es el principal mineral para la producción de TiO_2 y los subproductos son óxidos de hierro posiblemente se puedan formar heterouniones de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Torres-Luna et al., (2016), sintetizaron materiales de TiO_2 dopado con Fe(III) a partir de la ilmenita con un proceso de digestión ácida con H_2SO_4 y un proceso de hidrólisis. Otros métodos empleados para la transformación de la ilmenita en materiales basados en TiO_2 son los métodos hidrotermales y la oxidación en estado sólido.

El Fe_2O_3 ha sido uno de los mejores catalizadores para aumentar la transferencia de electrones al oxígeno y mejorar significativamente la separación de cargas y la supresión de la recombinación. Debido a la diferencia entre las bandas de conducción del TiO_2 y el Fe_2O_3 , los electrones generados en el dióxido de titanio pueden transferirse fácilmente a la banda de conducción del

Fe_2O_3 , causando una reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} ($\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) y Fe^{2+} a Fe^0 ($\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}^0$), por lo que los electrones pueden quedar atrapados en estas dos medias reacciones inhibiendo la recombinación, sumado a esto los e^-_{BC} pueden migrar a la superficie para reducir el O_2 . En el caso de los huecos que se encuentran en la banda de valencia del TiO_2 estos pueden ser promovidos al Fe_2O_3 evitando la recombinación en el TiO_2 y regenerando el Fe^{3+} , asimismo pueden ser fácilmente transferidos a la superficie para las reacciones de oxidación (Moniz et al., 2014)(Macías-Tamez et al., 2017)(Ahmed et al., 2013).

Los óxidos de hierro como FeTiO_3 y el Fe_2O_3 presentan alta absorción de la radiación visible debido a que son portadores de metales de transición de valencia mixta en la cual el hierro puede estar en estados de oxidación de Fe^{2+} y Fe^{3+} y el titanio como Ti^{3+} y Ti^{4+} (Zhang et al., 2006) ($\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$). El cambio en el estado de oxidación es debido a una transferencia de electrones, la cual especialmente en el hierro favorece la reacción fotocatalítica (García-Muñoz, Pliego, Zazo, Barbero, et al., 2017), además el Fe^{3+} sustituye al Ti^{4+} en la red del TiO_2 formando bandas localizadas cerca de la parte inferior de la banda de conducción, disminuyendo así la energía de banda prohibida (Ahmed et al., 2013).

La mejora en la separación de cargas ha sido probada en la eficiente degradación de 2,4- ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) resultando una constante de velocidad mayor a la del TiO_2 P25 con 2.36 min^{-1} y 1.324 min^{-1} , respectivamente (Moniz et al., 2014). Los compositos de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ también han sido probados en la degradación de colorantes como el naranja de metilo y el rojo Congo, con eficiencias de degradación de 61.5% y 46.8% (Nasirian et al., 2017) y de azul de metileno con porcentajes de degradación de 95% y constantes de velocidad de reacción de 0.042 min^{-1} (Ahmed et al., 2013).

Entre los métodos de síntesis se han probado la fotodeposición suave, con el cual se incrementó la absorción en la región visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$) así como un íntimo contacto entre las partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y el TiO_2 , lo cual es una ventaja para la transferencia de cargas entre los materiales, ya que esto conduciría a una menor longitud de difusión del portador que suprimiría la recombinación (Moniz et al., 2014). Otro método comúnmente utilizado es el sol-gel (Macías-Tamez et al., 2017), bajo esta metodología también se logró un acercamiento a la región del visible, de hecho, los catalizadores resultaron ser más eficientes bajo luz solar natural con un 96.8% de degradación y un 90.0% de mineralización del herbicida 2,4-D. Bajo el mismo método de síntesis (Ahmed et al., 2013) la cantidad de Fe_2O_3 determina el tamaño de cristal y de partícula. Los catalizadores más eficientes contienen un 7% en peso de Fe_2O_3 en los compositos,

una cantidad mayor de Fe_2O_3 podría actuar como centro de recombinación: $(\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+})$ y $+ (\text{Fe}^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{3+})$.

Otros métodos de síntesis son el hidrotermal, deposición química por vapor, plasma asistido y método de microondas, o métodos combinados como la síntesis termal asistida con UV (Nasirian et al., 2017), bajo este último método se reporta que el hierro forma parte de la red cristalina del TiO_2 debido al tamaño similar de los dos iones (Ti^{4+} 0.68 Å y Fe^{3+} 0.64 Å), generando un defecto puntual, es decir, el remplazo de un átomo por otro, lo que ocasiona un incremento en el área superficial del catalizador y por tanto, de su actividad fotocatalítica. Del rango de temperaturas probado (300-900 °C) a los 600 °C se observó la formación de rutilo, y con el incremento en la temperatura de calcinación una disminución del área superficial, los resultados permiten establecer una relación lineal entre el área superficial y la actividad fotocatalítica.

2.4. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE JUNTAS HETEROGÉNEAS

2.4.1. Método sol-gel

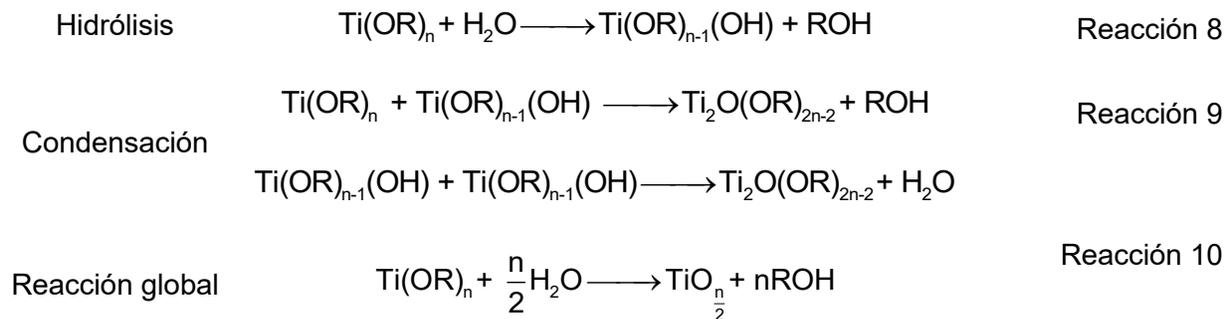
El método sol-gel proporciona un medio sencillo y fácil de sintetizar materiales nanocristalinos de óxido metálico a temperatura ambiente y presión atmosférica. La principal ventaja de esta técnica es la posibilidad de controlar fácilmente la microestructura y la homogeneidad del óxido metálico. Además, el polvo de óxido metálico obtenido por sol-gel tiene una alta superficie específica y una elevada porosidad. Las propiedades y la naturaleza del producto final se controlan mediante el uso de un precursor de titanio concreto y su concentración, el disolvente, la presencia de aditivos ácidos y básicos y otros parámetros del proceso relevantes para las reacciones de hidrólisis y condensación (Bokov et al., 2021).

El proceso sol-gel es un método de síntesis ascendente. En este proceso, los productos finales se forman mediante la realización de una serie de reacciones químicas irreversibles (Reacción 8-Reacción 10). Durante estas reacciones, las moléculas homogéneas primarias (sol) se convierten en una molécula finita, pesada y tridimensional denominada gel. Durante la etapa inicial (pre-gelación) ocurren las principales reacciones involucradas en el proceso (Acosta, 2024), después, la mezcla de los reactivos (alcóxido metálico y solvente) comienza la hidrólisis por adición de agua o agua/etanol al alcóxido metálico formando especies muy reactivas para la formación del sol (estructura coloidal), posteriormente ocurre la reacción de condensación o polimerización que da lugar a la formación del gel, en esta etapa se forma una estructura de enlaces de Ti-O-Ti interconectados. Luego de la formación del gel, es necesaria una etapa de

maduración, lo que permite que ocurran reacciones de condensación adicionales y promueve el desarrollo de las características materiales deseadas. El proceso de envejecimiento puede variar desde horas hasta varios días, dependiendo de los requisitos específicos. Finalmente, dependiendo del proceso de secado se formará un aerogel, criogel o xerogel (Figura 9).

Respecto a los reactivos, el precursor es la fuente directa de titanio usualmente se utilizan alcóxidos de titanio como el isopropóxido o butóxido de titanio (TTIP o $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$). Otras fuentes de titanio como sales (tetracloruro de titanio (TiCl_4), y tricloruro de titanio (TiCl_3)). El tipo de precursor y la concentración pueden afectar la estructura cristalina, el área superficial y el tamaño de los poros del TiO_2 . La función principal de un solvente en el proceso sol-gel es disolver de manera efectiva el precursor de titanio y dispersar los componentes activos en la solución, esto ayudará a lograr una hidrólisis más uniforme y a prevenir que el producto final se aglomere. La concentración del solvente afecta directamente la velocidad de reacción de hidrólisis-condensación y el grado de reacción en el sistema. Los solventes utilizados son alcoholes (etanol, metanol, isopropanol). Por último para la etapa de hidrólisis son necesarias proporciones adecuadas de agua o agua acidificada (ácido clorhídrico o acético). Otras propiedades que se deben considerar en el método sol-gel son la aplicación de aditivos como estabilizadores, surfactantes y dopantes, la temperatura de reacción, velocidad de agitación y proceso de maduración (Chang et al., 2023).

Entre las ventajas del proceso sol-gel destacan la simplicidad del proceso, la pureza de los productos, síntesis de compuestos uniformes en forma de óxidos compuestos, la capacidad de diseñar y controlar la composición química y obtener una composición homogénea y producción de materiales porosos y ricos con compuestos orgánicos y poliméricos.



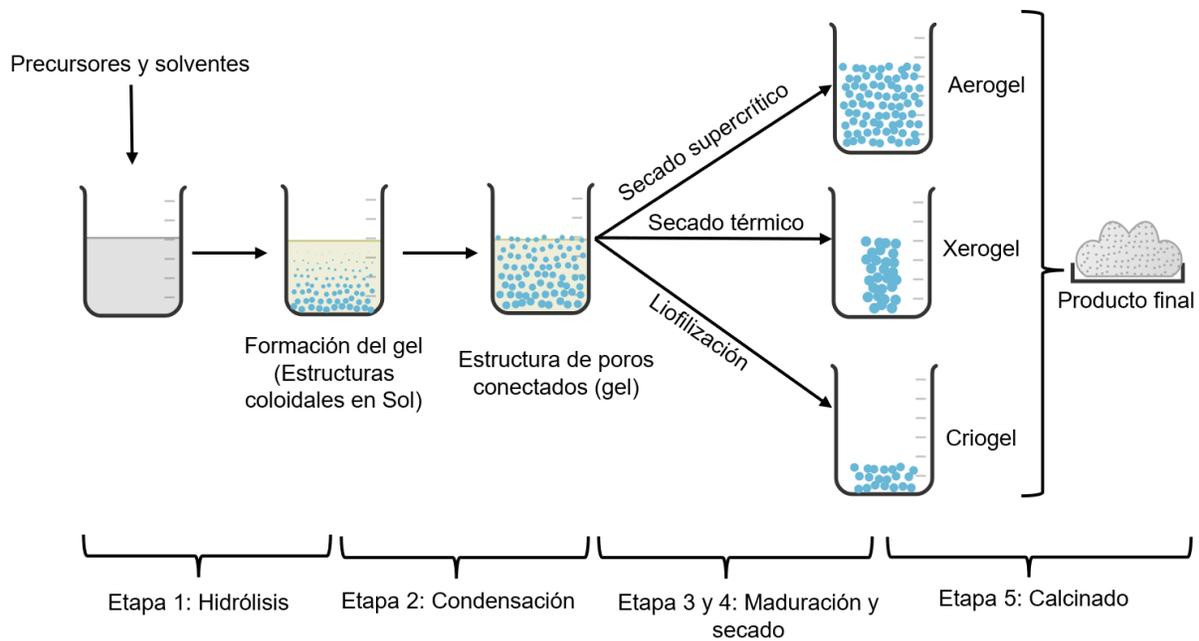


Figura 9. Esquema de las diferentes etapas del proceso sol-gel

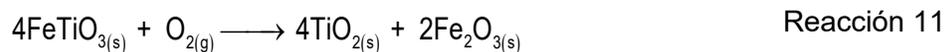
2.4.2. Oxidación en estado sólido

La calcinación es un proceso de tratamiento térmico de sólidos mediante el calentamiento de un material a una temperatura muy elevada y, por lo general, se lleva a cabo en presencia de algún gas (aire, nitrógeno, oxígeno, argón, etc.). Esta acción inicia la expulsión de algunos materiales volátiles como el agua, compuestos orgánicos y dióxido de carbono de la muestra sin que se produzca ninguna fusión. A veces, la calcinación se utiliza para cambiar las propiedades fisicoquímicas o la constitución de los materiales (cambio de fase o cambio de metal a óxido metálico). La temperatura de calcinación es un parámetro central en la síntesis de fotocatalizadores y puede desempeñar un papel fundamental en el control de sus propiedades fisicoquímicas y su actividad fotocatalítica (Nasirian et al., 2017).

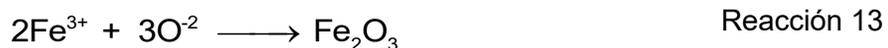
La temperatura de calcinación puede modificar las características del fotocatalizador como son superficie específica, grado de cristalinidad, conversión de fase y fotoactividad. Sin embargo, hasta la fecha, el efecto real de la temperatura de calcinación durante la preparación del fotocatalizador no está claro y no hay consenso sobre una temperatura de calcinación óptima. Por lo tanto, es importante evaluar el efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad fotocatalítica y la estabilidad mecánica de los fotocatalizadores (Nasirian et al., 2017).

Para la extracción del TiO_2 por oxidación en estado sólido a partir de la ilmenita es necesario realizar una etapa inicial de oxidación seguido de una parcial o completa reducción del óxido de hierro y finalmente la separación del hierro por técnicas físicas o químicas (Tathavadkar et al., 2006). En la ilmenita, el hierro se encuentra como Fe^{2+} y Fe^{3+} en cantidades considerables, por lo que el potencial de oxígeno es un parámetro importante en la reacción de oxidación (Tathavadkar et al., 2006; Xiao et al., 2013b). Asimismo, debido a que el sistema Fe-Ti-O forma varios compuestos en solución sólida dependiendo de la temperatura y la presión, estos parámetros también resultan de importancia. Se tiene reportado que el rutilo y la hematita se forma en solución sólida temperatura entre 650-750°C, y a temperaturas superiores a los 850°C el rutilo y la hematita reacciona para formar la fase pseudobrookita.

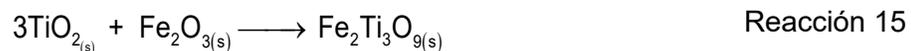
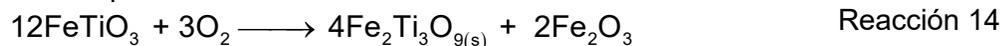
A temperaturas altas también se favorece la formación de la hematita y se disminuye la formación de rutilo sobre todo cuando la cantidad de oxígeno aumenta, este efecto fue observado por (Xiao et al., 2013b) donde en presiones parciales de oxígeno de 0.1 MPa se favorece la formación de pseudorutilo ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$) como fase más estable. Otros compuestos se pueden presentar dependiendo de la temperatura y la presión parcial del oxígeno. Sumado a que, debido a la presencia de diferentes estados de oxidación del hierro, se pueden generar varios titanatos de hierro durante el proceso de oxidación. Adicionalmente, en el caso de utilizar ilmenita mineral la presencia de impurezas también influye en la reacción de oxidación que puede generar otros compuestos de diferente composición. Las posibles fases que pueden estar presentes se muestran en la Tabla 4. La transición de las fases de la ilmenita ocurre a través de las siguientes reacciones:



Teniendo en cuenta las medias reacciones:

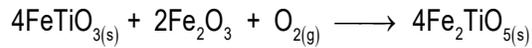


De forma paralela se forma una fracción de $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$



A temperaturas mayores de 900°C





Reacción 18

Tabla 4. Posibles fases formadas durante la oxidación en estado sólido de la ilmenita

Compuesto	Nombre
Fe_2TiO_4	Ulvospinel formado a T° más bajas que la pseudobrookita y con menor presión parcial de oxígeno
Fe_2O_3	Hematita
TiO_2	Dióxido de titanio
Fe_2TiO_5	Pseudobrookita
FeTiO_3	Ilmenita
Fe_3O_4	Magnetita
$\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$	Pseudorutilo
$\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	Titanato ferroso

Se tiene reportada la generación de fases como rutilo, hematita, pseudorutilo, pseudobrookita y otras fases como $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ y $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ en rangos de temperatura de 600 a 1000°C con atmosferas de aire u oxígeno, sin embargo, las estructuras producidas aún siguen siendo ambiguas (X. Fu et al., 2010). Se tiene reportado que entre 700 y 800°C las principales fases son rutilo y hematita, además no se observaron cambios en las fases cristalinas con el cambio en la presión parcial del oxígeno. Pero se observó un cambio en la proporción entre $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ y rutilo donde a mayor presión parcial de oxígeno mayor era la relación entre dichas fases. La variación en la composición del material también se ve reflejado en el valor del band-gap, alternado la relación del E_g con la temperatura de calcinación, de acuerdo con (Aristanti et al., 2019) el valor disminuye de 2.7 a 2.08 eV en con un incremento en la temperatura de 350 a 750°C.

La relación entre el $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ y el rutilo en el producto final está relacionada con la velocidad de las reacciones dadas por la Reacción 14 y Reacción 15, la cual está determinada por la difusión de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} a través de la capa que se produce durante la reacción en la superficie de la ilmenita. Esto ocurre de forma más rápida cuando las partículas de ilmenita son más pequeñas y la presión de oxígeno es mayor, por lo tanto, el principal producto es el $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, por otro lado, cuando las partículas son más grandes y la presión de oxígeno es baja el principal producto es el rutilo. Sin embargo, la concentración de O_2 apenas afecta a la velocidad de reacción cuando la reacción se controla por difusión en la partícula (Abad et al., 2011; F. Fu & Wang, 2011). Asimismo, con el incremento en la temperatura de oxidación se incrementa

ligeramente la formación de rutilo. No obstante, a temperaturas superiores a los 800°C se favorece la formación de otras fases como la pseudobrookita (Reacción 16 a Reacción 18). Con base en lo anterior, se puede decir que uno de los parámetros más importantes para la oxidación de la ilmenita es el tamaño de partículas, por lo que para asegurar la reproducibilidad de las pruebas deben realizarse con un tamaño estándar. En resumen, las variables de mayor importancia en el proceso de oxidación en estado sólido son: tiempo de reacción, temperatura, presión de oxígeno (flujo) y tamaño de partícula

Tran et al., (2018), utilizaron ilmenita para la fabricación de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ mediante calcinación a alta temperatura en atmosfera de aire seguido de un proceso de molienda. Los resultados muestran que a una temperatura de 700°C la ilmenita es completamente transformada a $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, siendo el rutilo la fase principal de dióxido de titanio. A temperaturas superiores (800°C) se observó la formación de otras frases como la magnetita y la pseudobrookita. Finalmente, a los 900°C solo se detecta la pseudobrookita por la reacción entre el TiO_2 y el Fe_2O_3 . Por lo anterior, la temperatura de 700°C se establece como la temperatura optima de calcinación. Respecto al tiempo de calcinación, desde los primeros 30 min se observó la transición de fases de ilmenita a $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

2.4.3. Método de impregnación

Para la formación de heterouniones de óxidos metálicos el proceso sol-gel puede ir acompañado de proceso como el de impregnación. El método de impregnación se puede clasificar en dos dependiendo del volumen de la solución. La impregnación en húmedo, la cual tiene un exceso de solución, después de que el sólido entra en contacto con la solución (que contiene el precursor deseado) por un tiempo y temperatura determinada, el sólido es separado y el exceso de solvente es retirado por secado. Una vez que el catalizador se impregna en el soporte u otra fase sólida activa, se seca y se calcina o se reduce. La impregnación en húmedo es uno de los métodos más utilizados para la síntesis de catalizadores heterogéneos, destaca por ser sencillo, de bajo coste y una cantidad limitada de residuos. Sin embargo, es difícil preparar catalizadores de alta concentración y obtener una distribución uniforme en la superficie.

Por otro lado, la impregnación por humectación incipiente (también llamada impregnación capilar o impregnación en seco), el volumen de la solución es igual o ligeramente menor que el volumen de poros del soporte u otra fase sólida activa. Los principales factores que afectan el proceso son la concentración del precursor y la temperatura (Deraz, 2018).

Las interacciones electrostáticas de las partículas y especies cargadas del sistema de reacción son importantes pues permite la fijación entre las partículas. Pinedo-Escobar et al., (2021), probaron el método de impregnación para la síntesis de una heterounión $\text{TiO}_2(\text{anatasa})/\text{WO}_3/\text{TiO}_2(\text{rutilo})$ para la degradación de naranja de metilo bajo radiación UV y visible, la doble heterounión permitió una mayor fotoactividad en comparación con el TiO_2 EvonikP25 debido a una mayor velocidad de formación de huecos y mayor producción de radicales $\bullet\text{OH}$.

2.5. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES FOTOCATALÍTICOS

2.5.1. Espectroscopía de UV-vis de Reflectancia Difusa (UV-vis DRS)

Esta técnica se realiza con el fin de determinar el ancho de banda prohibida de los materiales la cual determina la región del espectro electromagnético a la cual el fotocatalizador es activado, para ello es de utilidad la transformada de Kubelka-Munk ($f(R)$), la cual es determinada generalmente por los equipos de medición. Este modelo es válido cuando el tamaño de las partículas es comparable o inferior a la reflexión, la refracción y la difracción (es decir, se produce dispersión) (Morales et al., 2007). La Ecuación 1 del modelo de Kubelka-Munk describe que la intensidad de la reflectancia difusa es una función que depende de la relación entre la intensidad de la radiación reflejada y la intensidad de un patrón no absorbente denotada como (R_∞) (Mishra et al., 2019).

$$f(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde $R_\infty = \frac{R_{\text{muestra}}}{R_{\text{referencia}}}$ es la reflectancia de una muestra de espesor infinito, mientras que K y S son los coeficientes de absorción y dispersión, respectivamente. En 1966 Tauc propuso un método para estimar la energía de banda prohibida de semiconductores amorfos a partir del espectro de absorción óptico, donde se asume que el coeficiente de absorción dependiente de la energía α puede ser expresado por la siguiente ecuación :

$$(\alpha \cdot h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} = B(h\nu - E_g) \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de los fotones, E_g es el ancho de banda prohibida y B es una constante de proporcionalidad. El factor γ depende de la naturaleza de la

transición del electrón y es igual a $\frac{1}{2}$ o 2 para las transiciones de banda prohibida permitida directa o indirecta, respectivamente (Makula et al., 2018a). En un semiconductor de banda prohibida directa la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción se producen en el mismo valor de momento, mientras que, en un semiconductor de banda prohibida indirecta, la energía máxima de la banda de valencia se produce a un valor de momento diferente al mínimo en la energía de la banda de conducción (Figura 10). La diferencia radica en que un fotón de energía E_g puede producir un par electrón-hueco en un semiconductor de banda prohibida directa con bastante facilidad, porque el electrón no necesita mucho momento. Sin embargo, el electrón debe sufrir un cambio significativo en su momento para que un fotón de energía E_g produzca un par electrón-hueco en un semiconductor de banda prohibida indirecta. Esto es posible, pero requiere que dicho electrón interactúe no solo con el fotón para ganar energía, sino también con una vibración reticular llamada fonón para ganar o perder impulso.

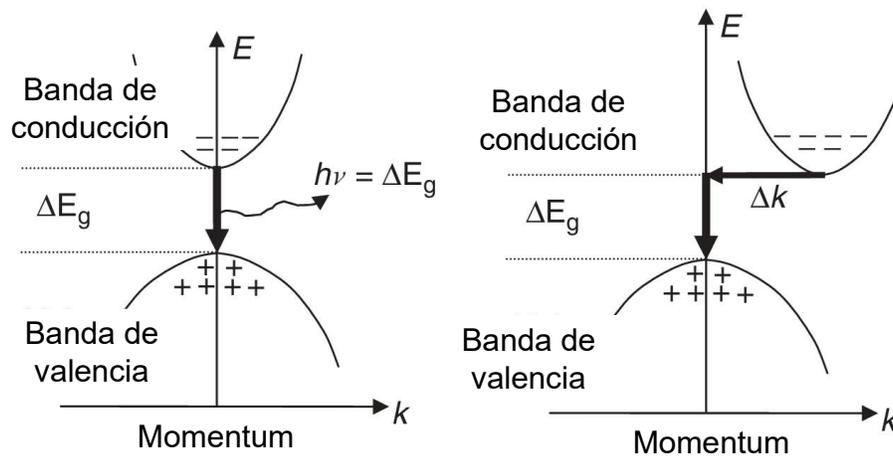


Figura 10. Esquema de las bandas de conducción y valencia para semiconductores a) band gap directo, b) band gap indirecto (imagen modificada de (Hui & O'Sullivan, 2009)

Cuando el material dispersa perfectamente la luz de manera difusa (o cuando es iluminado a 60°), el coeficiente de absorción K puede expresarse como 2α ($K = 2\alpha$), además considerando a S constante con respecto a la longitud de onda (Morales et al., 2007), entonces la Ecuación 1 puede sustituirse en α de la Ecuación 2 obteniéndose entonces la Ecuación 3 que será utilizada para determinar el ancho de banda prohibida a partir de los datos experimentales.

$$(f(R_\infty) \cdot h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} = B(h\nu - E_g) \quad \text{Ecuación 3}$$

Los equipos usualmente proveen los datos de $f(R_{\infty})$, entonces si observamos la Ecuación 3 presenta la forma de una ecuación de línea recta, por lo tanto, graficando $(f(R_{\infty}) \cdot h\nu)^{\frac{1}{\nu}}$ donde $\nu = c/\lambda$, siendo c es la velocidad de la luz y λ la longitud de onda contra $h\nu = c/\lambda$ se obtiene el valor de E_g mediante la intersección en el eje de las abscisas de la parte lineal de la gráfica.

2.5.2. Difracción de Rayos X

La Difracción de Rayos X (DRX) es una técnica analítica no destructiva utilizada para caracterizar la estructura cristalinas de los materiales a través de la identificación de fases, la determinación de los parámetro de red y el tamaño de los cristalitas. Se podría entender a los rayos X bajo el ejemplo de que se necesita una fuente de rayos y un detector adecuado (como una bombilla y un ojo, respectivamente) para observar objetos comunes. Sin embargo, los átomos son demasiado pequeños para distinguirlos con una fuente de luz visible, ya que los radios atómicos son 1/1000 de las longitudes de onda presentes en la luz visible (de ~ 4.000 a ~ 7.000 Å). Una longitud de onda adecuada para observar átomos individuales es la de los rayos X. Desafortunadamente, el índice de refracción de los rayos X es cercano a la unidad para todos los materiales, por tanto, en general, los rayos X no pueden utilizarse para obtener imágenes de directamente átomos individuales. Sin embargo se observó que la periodicidad de la red cristalina de un material permite ver los átomos de un cristal.

Los rayos X tienen longitudes de onda de $\sim 0,1$ a ~ 100 Å, que son situadas entre la radiación γ y los rayos ultravioleta. Convencionalmente los rayos X se forman en un tubo que debe contener A) una fuente de electrones, b) un alto voltaje de aceleración y c) un blanco metálico. En el tubo de rayos X, los electrones pueden ser emitidos por un filamento de tungsteno calentado eléctricamente (cátodo) o por la ionización de un gas. La fuente más común son los tubos de filamento. Una vez que se generan los electrones en cátodo son acelerados hacia el ánodo por un alto potencial electrostático (30 a 60 kV) mantenido entre el cátodo y el ánodo. La corriente típica en un tubo sellado oscila entre 10 y 50 mA (Pecharsky & Zavalij, 2009).

Los rayos X se generan por los impactos de electrones de alta energía con el ánodo metálico, generalmente de Cu aunque también puede estar recubierto de otros metales como Cr, Fe, Mo, etc. El impacto de los electrones sobre el metal (target) remueven electrones de niveles internos, posteriormente los electrones de niveles superiores cubren esas vacantes, y al hacerlo se emiten

fotones de rayos X. El ánodo se encuentra refrigerado por agua, y salen del tubo a través de ventanas de berilio (Be) (Figura 11).

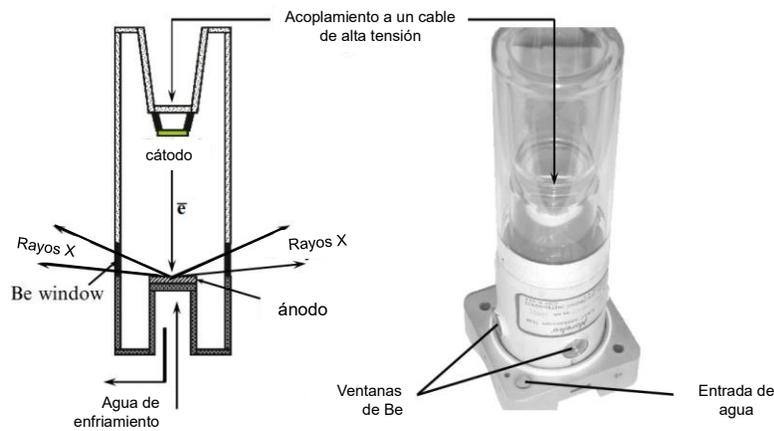


Figura 11. Esquema de un tubo de rayos X (Pecharsky & Zavalij, 2009)

El espectro de emisión de rayos X presenta tres longitudes de onda características; $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ y $K\beta$, cada elemento químico emite rayos X con una distribución constante, es decir, característica. En el caso del Cu, las longitudes de onda que emite son ; $K\alpha_1 = 1.541 \text{ \AA}$ $K\alpha_2 = 1.540 \text{ \AA}$ y $K\beta = 1.544 \text{ \AA}$. Una vez producidos los rayos X estos inciden sobre una muestra con estructura cristalina (periódica), interactuando con los planos atómicos del material, generando un patrón característico gracias a esa periodicidad. Los átomos de la red cristalina generar una serie de “obstáculos” separados regularmente que dispersan la onda incidente, la reflexión de la onda es análoga a un espejo, donde el ángulo de incidencia de la radiación es igual al ángulo de reflexión. Las ondas dispersadas desde planos adyacentes de la red cristalina estarán justo en fase (es decir, la diferencia en los caminos recorridos por estas ondas será un múltiplo integral de la longitud de onda, $n\lambda$) sólo para ciertos ángulos de dispersión (Pickworth & Trueblood, 2010), a esto se le conoce como interferencia constructiva. Entonces cuando ocurre esta interferencia constructiva las crestas y los valles de las onda de rayos X se alinean y dan como resultados una onda de mayor amplitud (Figura 12 a).

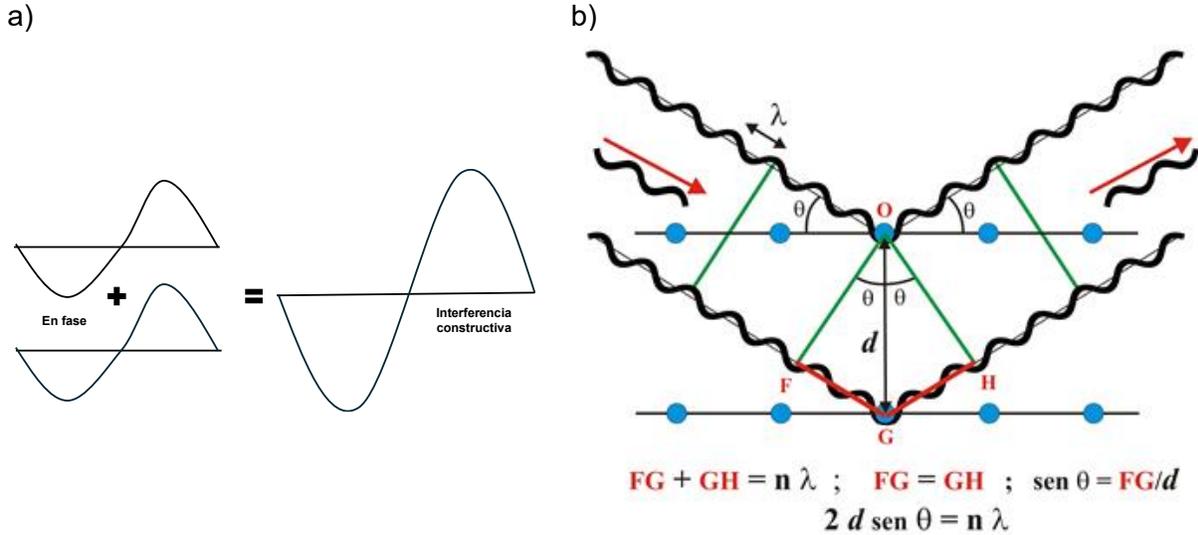


Figura 12. Representación del fundamento de la técnica de rayos X a través de a) la interferencia constructiva y b) Ley de Bragg

La difracción de rayos X y la interferencia constructiva están relacionadas con la ley de Bragg (Figura 12 b). Esta formulada por W.H y W.L. Bragg en 1913 y es descrita de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde: n es el orden de difracción (generalmente tiene un valor de 1), λ es la longitud de onda del haz de rayos X, d_{hkl} es la distancia entre planos cristalinicos y θ es el ángulo de incidencia del haz.

La última etapa del análisis es la detección de los rayos. Los detectores en un difractómetro de rayos X tienen la función de registrar la intensidad del haz de rayos X difractado a diferentes ángulos (2θ). La precisión, sensibilidad y velocidad del análisis dependen en gran medida del tipo de detector utilizado. Existen diversos tipos, sin embargo, el más común en los equipos de rayos X es el detector de centelleo (scintillation counters). El cristal centelleador (típicamente NaI dopado con Tl) convierte los rayos X en luz visible (400-450 nm), que luego es detectada por un tubo fotomultiplicador donde los fotones visibles inciden sobre un fotocátodo, liberando electrones por efecto fotoeléctrico. Estos electrones son acelerados y multiplicados a través de una serie de dinodos (electrodo) dentro del tubo, generando una señal eléctrica amplificada. La señal eléctrica final es procesada y registrada como un evento de detección de rayos X.

2.5.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y espectroscopia de rayos X por dispersión de energía

Un microscopio electrónico de barrido (SEM) emplea un haz de electrones focalizado que barre la superficie de la muestra, el diámetro del haz es disminuido (entre 4 nm y 200 nm), por lentes electromagnéticas formadas por el paso de corriente a través de solenoides (bobinas). Después de que el haz de electrones interacciona con la muestra, se generan varios tipos de señales las cuales son colectadas por un detector específico para cada una de ellas (González Mancera & Noguez Amaya, 2006). Por ejemplo, electrones secundarios, responsables de la imagen topográfica; electrones retrodispersados, sensibles al número atómico (Z) y rayos X, empleados en el análisis químico con EDS, se recogen mediante detectores apropiados para construir imágenes y obtener información micro-/nanoestructural. Los tipos de señales dependen de cómo los electrones interactúan con la materia y a qué profundidad lo hacen, lo que a su vez depende de la energía de los electrones (Figura 13) (González Mancera & Noguez Amaya, 2006).

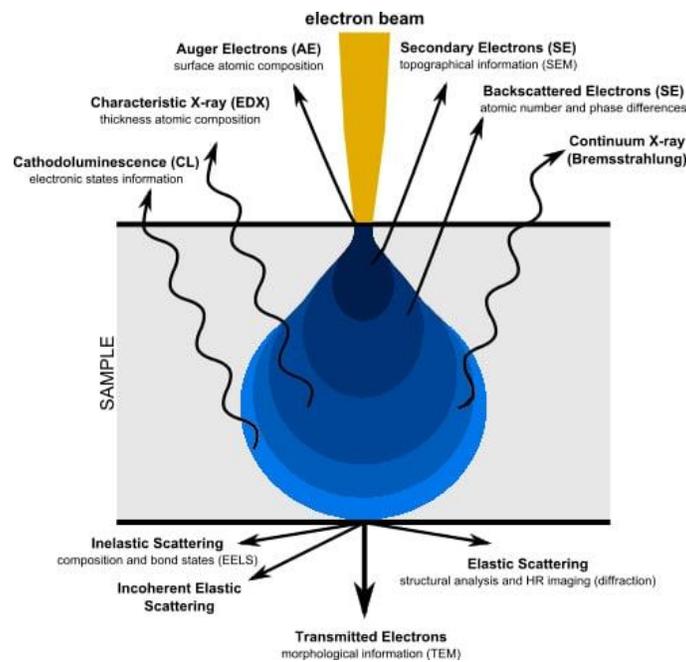


Figura 13. Interacción del haz de electrones con la muestra, modelo de "pera" (ATRIA, 2025)

El límite de resolución depende de parámetros como la longitud de onda, entre menor sea el valor de esta, mayor será la resolución e indica que el instrumento óptico tendrá mayor capacidad de "visualizar" estructuras más pequeñas. El voltaje de aceleración es otro parámetro importante,

pues se puede suponer que longitudes de onda menores se obtienen al incrementar la aceleración de los electrones (voltaje de aceleración). El diámetro de la punta del haz (spot size) influye en la resolución y depende de la capacidad que tenga el sistema óptico-electromagnético (lentes) para disminuir el diámetro del haz. Entre más pequeño sea el diámetro mayor será la sensibilidad para detectar la topografía, sin embargo, tiene como limitante que los electrones que generan la imagen son menos y por tanto afecta su calidad (González Mancera & Noguez Amaya, 2006). Los componentes principales del MEB se presentan en la siguiente Figura 14 y son representados en la Tabla 5.

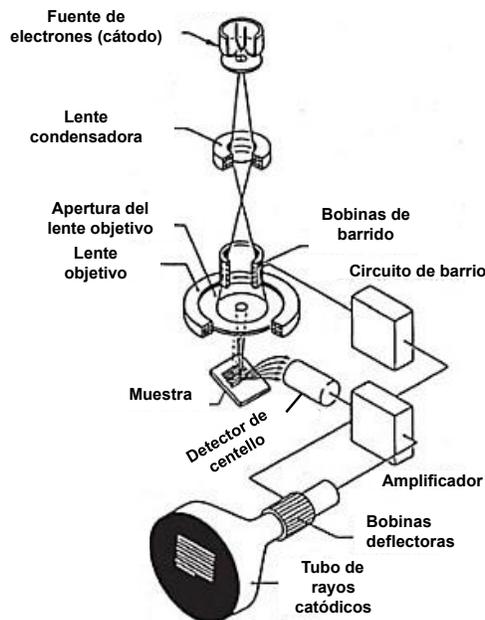


Figura 14. Principales componentes del Microscopio Electrónico de Barrido

Cuando al SEM se le acopla un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS), el sistema puede identificar y cuantificar la composición elemental aprovechando los rayos X característicos excitados. La técnica de espectrometría por dispersión de energía de rayos X (EDS) se aplica en: 1) el estudio de la composición química de inclusiones o pequeñas partículas de material desconocido, 2) en el análisis de la distribución de la concentración de elementos químicos en una muestra heterogénea, ya sea en un punto, a lo largo de una línea (line-scan) o en una área (mapeo) y, 3) en la composición química de películas delgadas depositadas sobre un sustrato (González Mancera & Noguez Amaya, 2006).

Tabla 5. Componentes generales de un Microscopio Electrónico de Barrido (González Mancera & Noguez Amaya, 2006)

Componente	Función	Características
Cañón o Fuente de electrones	Generar el haz primario	Constituido por un cátodo, un ánodo y un cilindro de Wehnelt (cilindros por donde pasa el haz de e- emitidos por un filamento). Filamento de tungsteno, LaB6 o cañón de emisión de campo (FEG). Sus características varían de acuerdo con el diámetro de la fuente (crossover) , corriente del haz , duración y requerimiento de vacío.
Óptica electrónica	Condensar y enfocar el haz	La lente electrostática se forma por efecto de diferencias de potencial entre el filamento, cilindro de Wehnelt y el ánodo, el haz de electrones se comporta como un haz de luz cuando pasada de un índice de refracción mayor a uno menor y converge en un punto (crossover). Lentes electromagnéticas (que consisten en solenoides que generan un campo magnético) y aperturas controlan el spot size que es proporcional al diámetro del crossover, y, por tanto, afecta la resolución y la corriente de haz.
Sistema de escaneo	Barrer en patrón raster	Bobinas deflectoras generan el escaneo línea-a-línea sincrónico con la adquisición de señal.
Sistema de detección	Colectar la señales	Los dos principales tipos de detectores que se utilizan son el detector scintillador (centelleo) y el detector de estado sólido. El detector de centello es el más usado Consiste principalmente en una jaula de faraday (colector), scintillador, tubo de cristal o cuarzo (light pipe), fotomultiplicador y preamplificador.
		<p>Detector de electrones secundarios (SE): Capta la energía proveniente de los electrones secundarios generados en el material por la interacción del haz de electrones. Aportan la información de la textura/topografía más superficial al provenir de la capa más externa</p> <p>Detector de electrones retrodispersados (BSE): Capta la energía proveniente de los electrones retrodispersados (segunda capa de la 'pera'). Posee menos resolución de la superficie pero es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos de la superficie, y por tanto en la composición</p>
Vacío	Reducir colisiones con aire	Un alto vacío garantiza que el haz de electrones no se disperse o se desvíe por la presencia de aire, lo que permite obtener imágenes más nítidas y con mayor resolución. Se necesita que la muestra esté seca y sea conductora. Para las muestras no conductoras, estas se pueden recubrir con una capa de sputtering de carbono o metales.

Los componentes principales de un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X son los siguientes: detector, compuesto de un cristal de silicio-litio conectado a un dedo frío acoplado a un tanque de nitrógeno líquido; preamplificador (PAMP); procesador de pulsos (PP); convertidor de energía digital (ADC); multicanal analizador (MCA) y computadora (PC).

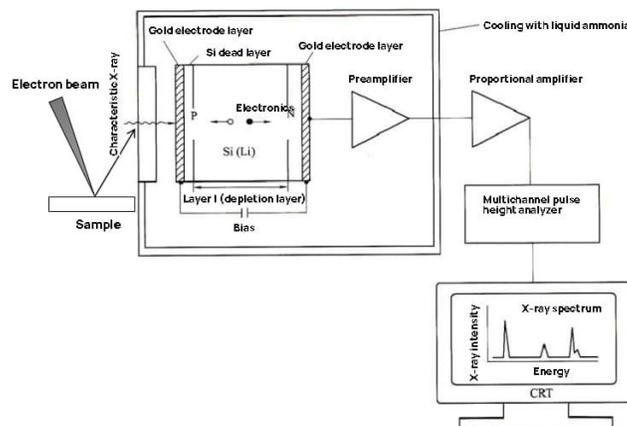
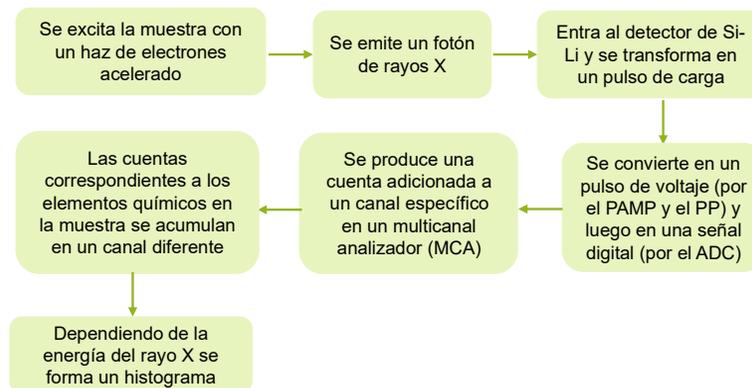


Figura 15. Resumen del funcionamiento y componentes de un EDS

2.5.4. Espectroscopía de Fotoluminiscencia

Existen varias maneras de categorizar la fotoluminiscencia. Primero, debe considerar que dentro de la muestra se producirán emisiones tanto radiativas como no radiativas. Como forma de emisión radiativa, la fotoluminiscencia puede clasificarse en dos categorías principales: fluorescencia y fosforescencia. Ambas tienen diferentes vías de transición energética y, por lo tanto, tiempos de vida muy distintos. Estos dos fenómenos generalmente se manifiestan en materiales que se pueden foto excitar, el material al absorber energía luminosa, un electrón cambia su estado energético subiendo un orbital electrónico más alto, el cual al recuperar la energía inicia el átomo emite radiación como la luz o fotoluminiscencia (Panohaya et al., 2004).

Esta emisión se obtiene de los diferentes procesos de recombinación existentes entre los pares electrón-hueco fotoexcitados en el material (McGhee & O'Kane, 2025).

En materiales, la fotoluminiscencia es una técnica de caracterización óptica no destructiva que se ha utilizado para estudiar la calidad cristalina, la deformación de los niveles energéticos por dopaje, la energía de banda prohibida y los fenómenos de recombinación de los pares electrón-hueco de los semiconductores. Respecto a esta última característica, cuando la radiación incide sobre el material, la energía genera que un electrón se excite y migre a estados permitidos de mayor energía. Este movimiento puede ocurrir en la banda de valencia del semiconductor y generar un hueco, o vacancia de carga negativa, tanto el electrón como el hueco se les denomina portadores de carga. Una vez que estos portadores de carga alcanzan un equilibrio térmico ocurre un proceso de recombinación.

El proceso de recombinación radiante se puede describir como el decaimiento de un electrón con un cierto tiempo de vida a un estado de menor energía. La eficiencia de la señal de fotoluminiscencia está determinada por la naturaleza de la excitación óptica y las propiedades del material, es decir, la recombinación radiativa (recombinación electrón/hueco) y no radiativa (puede ser acelerada por defectos en la masa y en la superficie).

Durante el análisis se dirige sobre la muestra el haz de luz monocromática (como un láser de onda continua o una fuente de luz ultravioleta) a una longitud de onda cercana a la energía de banda prohibida. Cuando el haz incide sobre la muestra, se produce fotoluminiscencia y la muestra emite luz en longitudes de onda que dependen de su composición. La luz pasa por un filtro para omitir la señal de excitación original de la medición final, ya que esto puede sobrepasar la intensidad de la señal. La luz emitida se dirige un espectrómetro en el que una rejilla de difracción difracta diferentes longitudes de onda en distintas direcciones hacia un conjunto de fotodetectores que miden la intensidad de cada componente de longitud de onda. El espectro indica las intensidades relativas de la luz de diferentes longitudes de onda que entra en el detector (McGhee & O'Kane, 2025).

Adicionalmente, los equipos pueden contar también con una esfera integradora. El interior de la esfera está recubierto con una capa reflectante blanca y difusa que, mediante múltiples reflexiones, distribuye la luz isotópicamente sobre su superficie interior. La esfera capta la luz emitida, compuesta tanto por los fotones de la fuente como por la emisión de la muestra.

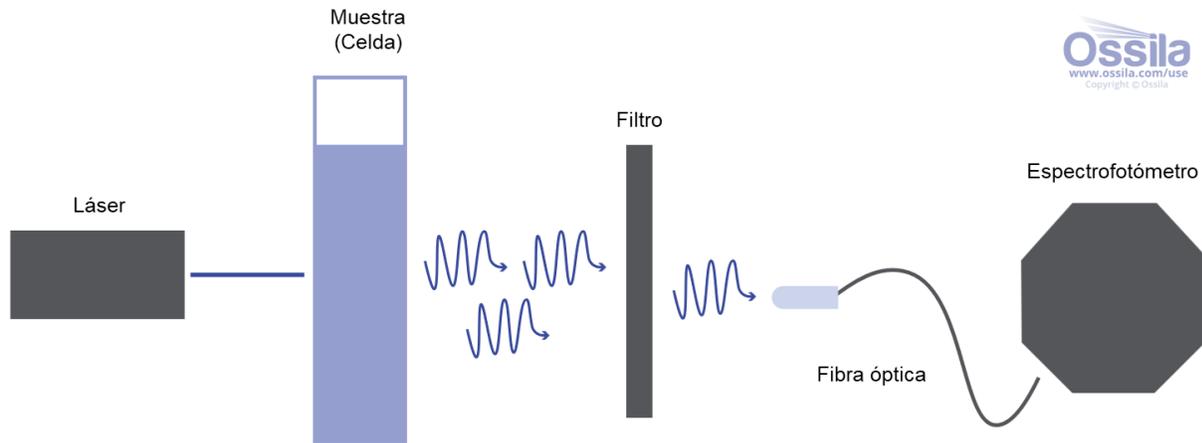


Figura 16. Configuración de un espectrofotómetro de fotoluminiscencia

2.5.5. Espectroscopía Raman

El análisis Raman ofrece información importante sobre la simetría, las características eléctricas y la estructura de las moléculas. Cuando una muestra se expone a luz monocromática en espectroscopia Raman, normalmente procedente de un láser, una pequeña parte de los fotones de entrada experimenta dispersión inelástica. La energía de los fotones dispersos cambia como resultado de este mecanismo, denominado dispersión Raman, y este cambio refleja los niveles de energía de las vibraciones moleculares dentro de la muestra. Las bandas Raman Stokes y anti-Stokes, respectivamente, pueden observarse cuando los fotones dispersos adquieren o pierden energía (Sharma et al., n.d.)

Tres procesos principales: la dispersión Rayleigh, la dispersión de Stokes y la dispersión anti-Stokes, están involucrados en la teoría de la dispersión Raman. La dispersión elástica de fotones por las moléculas sin cambio de energía se conoce como dispersión Rayleigh. Cuando los fotones entrantes pierden energía en la muestra, ocurre un proceso conocido como dispersión de Stokes. Esto resulta en fotones dispersados de menor energía y la detección de bandas Raman a frecuencias más bajas que la luz de entrada. En contraste, los fotones incidentes en la dispersión anti-Stokes ganan energía de la muestra, lo que produce fotones dispersados de mayor energía y permite la detección de bandas Raman a frecuencias más altas que las de la luz de entrada (Figura 17).

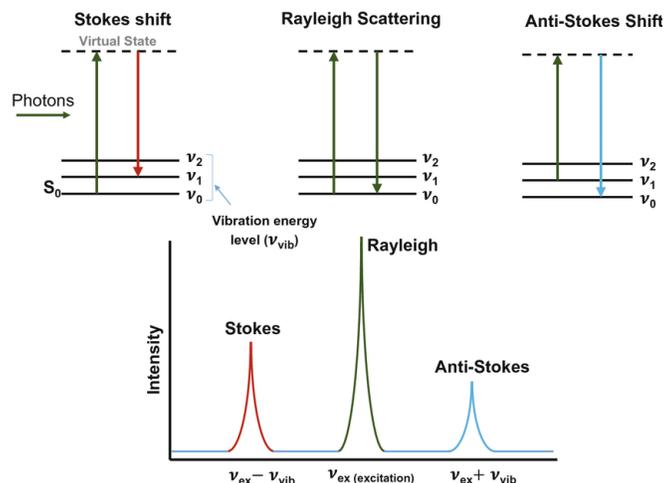
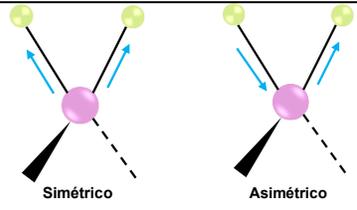
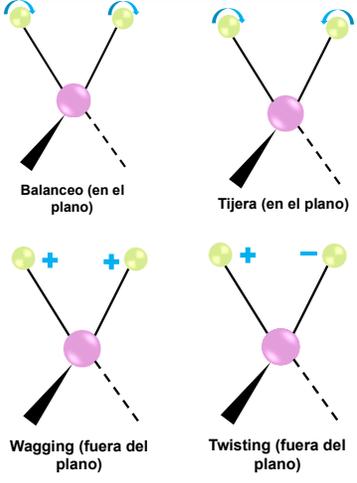


Figura 17. Procesos principales en la teoría de la dispersión Raman

Dentro de la muestra, los modos vibracionales y rotacionales de las moléculas se reflejan en los cambios de energía observados en la dispersión Raman. Estos cambios proporcionan detalles importantes sobre la composición, la simetría y la conformación de la muestra. Son indicativos del enlace químico y de la estructura molecular del material. Las vibraciones moleculares se basan en los movimientos relativos de los átomos individuales de la molécula. Las fuerzas que mantienen unida la molécula actúan como pequeños resortes que conectan los átomos. El conjunto de vibraciones depende en gran medida de la estructura exacta de la molécula y, por lo tanto, constituye un espectro vibracional único.

La espectroscopia Raman detecta cambios en la polarizabilidad de una molécula. Por lo tanto, solo detecta vibraciones en las que la polarizabilidad cambia durante el movimiento (estas son vibraciones Raman-activas). La polarizabilidad describe la facilidad con la que se puede distorsionar la nube de electrones alrededor de una molécula. Un ejemplo de un movimiento vibracional que aumenta el tamaño de la nube de electrones (local) de una molécula es una vibración de estiramiento simétrico. Los modos vibracionales se describen por el movimiento periódico de los átomos dentro de una molécula con respecto a sus ubicaciones de equilibrio. Los modos de vibración en espectroscopia Raman se clasifican según los tipos de movimientos atómicos que están ocurriendo:

Tabla 6. Modos vibracionales detectados por espectroscopía Raman

Vibración	Descripción	Representación
Estiramiento	A lo largo del eje molecular, estas vibraciones causan cambios en las longitudes de los enlaces. Las vibraciones de estiramiento ocurren cuando dos átomos enlazados se acercan o se alejan	 <p>Simétrico Asimétrico</p>
Flexión	Dentro de la molécula, las vibraciones de flexión causan cambios en los ángulos de enlace. Cuando el ángulo entre dos átomos vinculados se desplaza, estas vibraciones ocurren. Las vibraciones de flexión, que comprenden patrones de balanceo, wagging, torsión y tijera, suelen ser menos intensas que las vibraciones de estiramiento.	 <p>Balanceo (en el plano) Tijera (en el plano)</p> <p>Wagging (fuera del plano) Twisting (fuera del plano)</p>
Torsionales	Los grupos atómicos giran alrededor de enlaces individuales en las vibraciones torsionales. El ángulo dihedral entre átomos vecinos varía como resultado de estas vibraciones	

En resumen, la espectroscopía Raman ofrece una forma extremadamente sensible y no destructiva de investigar las vibraciones moleculares y determinar la composición química de un material. Los principales componentes de un equipo de espectroscopía Raman se resumen en la Tabla 7.

Tabla 7. Instrumentación de un equipo de Espectroscopía Raman y su función

Componente	Función
Fuente de laser	Es producido por una fuente láser monocromática, que generalmente opera en el espectro visible o cercano al infrarrojo
Cámara de muestra	La muestra que se va a examinar se mantiene en la cámara de muestra, lo que también facilita su interacción con el haz de láser. Su diseño puede acomodar diferentes formas de muestra, como líquidos, sólidos, gases y polvos.
Componentes ópticos	Elementos ópticos como espejos, filtros y lentes para enfocar y ajustar el haz de láser. Estas partes ayudan a recolectar la luz dispersa, rechazar señales de fondo no deseadas y enfocar el láser en la muestra.
Espectrofotómetro	Divide la luz dispersada por Raman en sus longitudes de onda constitutivas y utiliza un detector para determinar cuán fuerte es cada longitud de onda. Los espectrómetros dispersivos y los espectrómetros de transformada de Fourier (FT-Raman) son los dos tipos principales de espectrómetros utilizados en la espectroscopía Raman.
Detector	Detecta la intensidad de la luz dispersada por Raman. Los dispositivos de carga acoplada (CCD), los tubos fotomultiplicadores (PMT) y los detectores de InGaAs son detectores comunes utilizados en espectroscopía Raman.

2.5.6. Punto Isoeléctrico (IEP)

Cuando la superficie de un sólido entra en contacto con un medio acuoso se produce la formación de carga y da como resultado un potencial de superficie (ψ_0), la formación de la carga se produce debido a la reacción de grupos funcionales o al adsorción de iones de la solución (Suttiponparnit et al., 2011). La formación de carga por reacción de grupos funcionales se basa en grupos superficiales ácidos y básicos. Los grupos ácidos, como el ácido carboxílico o sulfónico, se disocian al entrar en contacto con el agua, es decir, el ion H^+ se libera al agua circundante y la superficie asume una carga negativa. Los grupos básicos, como los grupos amino, se protonan al entrar en contacto con el agua, es decir, la superficie asume una carga positiva (Figura 18). El equilibrio de disociación y protonación depende en gran medida del valor de pH del medio líquido y, por lo tanto, tiene una fuerte influencia en la carga superficial formada del material y, además, en el potencial zeta.

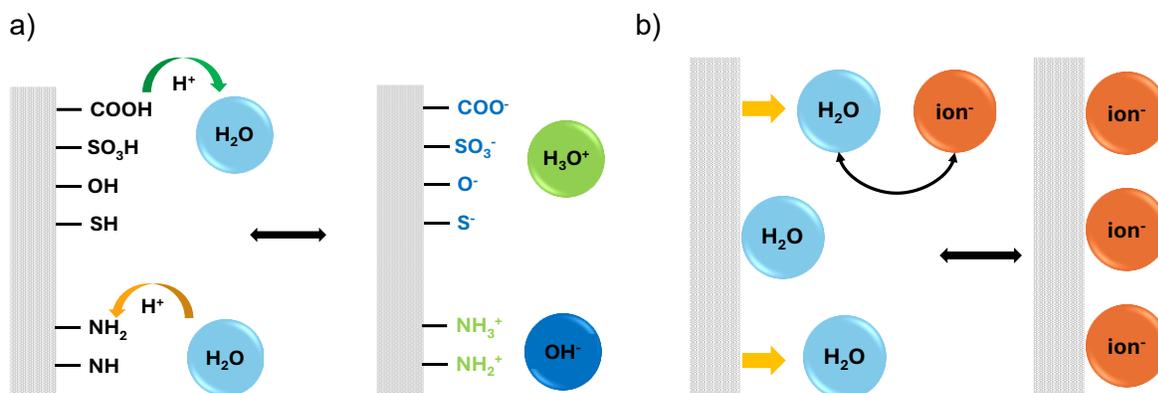


Figura 18. Representación esquemática de la formación de carga en la interfaz sólido-líquido para una superficie de material a) hidrófilo con grupos funcionales ácidos o básicos, b) hidrófobo sin grupos funcionales (Luxbacher, 2020)

Sin embargo, la presencia de grupos funcionales no es un requisito previo para la formación de carga. En superficies inertes, se forma una carga superficial negativa debido a la adsorción preferencial de iones hidróxido del agua. Las superficies inertes están cargadas negativamente a pH neutro y alcalino. Sólo a un pH bajo, donde la concentración de iones hidronio se vuelve dominante, las superficies inertes exhiben una carga superficial positiva. Nuevamente, la formación de carga por adsorción depende en gran medida del valor del pH.

La carga superficial genera un potencial de superficie Ψ_0 y tiene un efecto sobre la disposición de aniones y cationes del medio acuoso. El comportamiento de carga en la interfaz sólido-líquido y la definición del potencial zeta se explican utilizando el modelo de la doble capa electroquímica, que consta de una capa estacionaria y una difusa (Figura 19). La capa estacionaria se forma directamente en la superficie, los iones en esta capa están inmovilizados debido a fuertes interacciones con la superficie. La capa exterior llamada capa difusa porque los iones son menos atraídos por la superficie y tienen la capacidad de moverse dentro de esta capa.

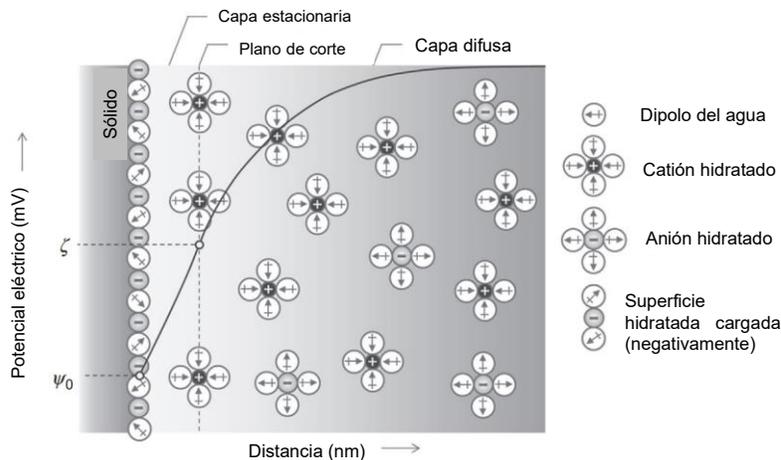


Figura 19. Modelo electroquímico de la doble capa (Luxbacher, 2020)

El potencial zeta depende tanto de la superficie de la propia muestra como de las propiedades de la fase líquida. Las mediciones a diferentes valores de pH proporcionan información sobre la composición de la superficie de la muestra, es decir, la presencia de grupos funcionales ácidos o básicos. El valor de pH en el que el potencial zeta es 0 mV se conoce como punto isoelectrónico y se utiliza como indicador de la química de una superficie. Además del valor de pH, la concentración de iones en la fase acuosa (por ejemplo, a través de diferentes concentraciones de buffer) también influye en el potencial zeta. Si hay más iones disponibles, la carga superficial inicial se puede compensar mucho más rápido, lo que da como resultado un potencial zeta menor. Esto significa que al aumentar la concentración del buffer, el potencial zeta disminuye.

Como se mencionó anteriormente la carga superficial se genera por la interacción de los grupos funcionales de la superficie con el entorno acuoso y es una función del valor de pH de la solución electrolítica. La Figura 20 muestra la dependencia del pH del potencial zeta de una superficie rica en grupos funcionales ácidos, una superficie dominada por grupos funcionales básicos y una superficie con carácter anfótero. La última propiedad puede surgir ya sea por la presencia de grupos funcionales débilmente ácidos o básicos (es decir, anfóteros) o por la distribución más o menos igual de grupos funcionales ácidos y básicos con fuerzas comparables (ácidas y básicas). Para una superficie con grupos ácidos, el punto isoelectrónico (el pH de la solución electrolítica donde la densidad de carga superficial neta y, por lo tanto, el potencial zeta sea cero) ocurre a un pH bajo. Los grupos superficiales básicos desplazan el IEP a un pH alto. Para superficies anfotéricas, el IEP se encuentra en la zona neutra. La contribución a la carga superficial de las moléculas adsorbidas es importante, incluso las moléculas de agua no deben ser despreciadas.

La adsorción de agua y sus iones disociados, hidróxido (OH^-) e hidronio (H_3O^+), determinan la carga interfacial de las superficies poliméricas (superficies sin grupos funcionales que generen cargas).

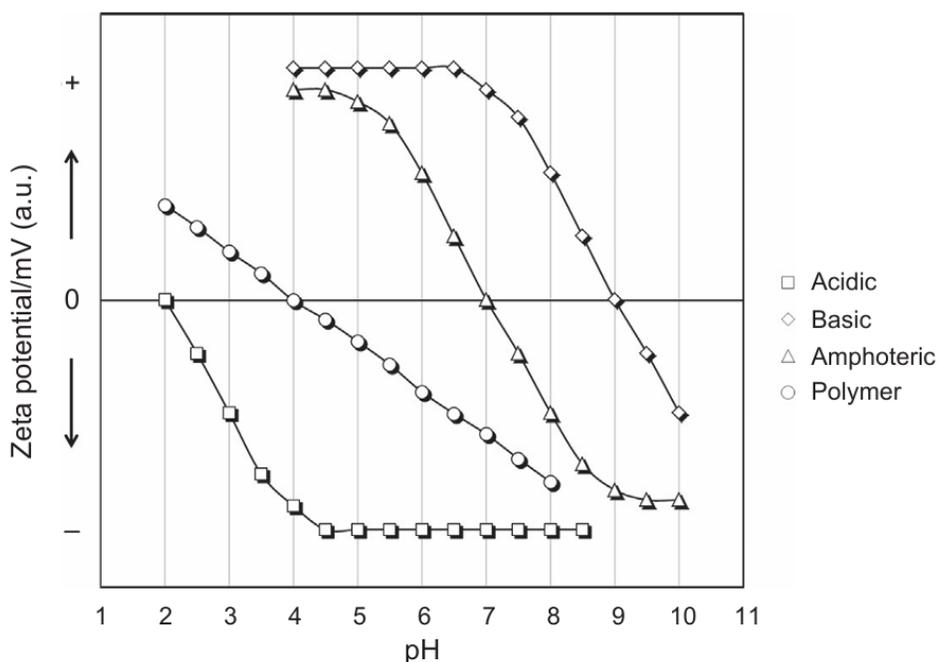


Figura 20. Dependencias del potencial zeta en el pH de una solución acuosa de un electrolito 1:1 para superficies con grupos funcionales ácidos, básicos y anfotéricos, y para superficies poliméricas sin grupos disociables (Tanzi et al., 2019)

A continuación se presenta la Tabla 8 con los puntos isoeléctricos de algunos de los fotocatalizadores.

Tabla 8. Punto isoeléctrico de los semiconductores

Oxido	Punto isoeléctrico	Referencia
TiO ₂ (Evonik P25)	6.2	(Suttiponparnit et al., 2011)
Anatasa	5.2	
α -Fe ₂ O ₃	6.7	(Watanabe & Seto, 1986)
γ - Fe ₂ O ₃	5.5	

CAPITULO 3. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTEISIS Y OBJETIVOS

3.1. JUSTIFICACIÓN

La presencia de contaminantes que no se encuentran listados en las normas concernientes a calidad del agua, especialmente en la de México, han incrementado enormemente. Esto como reflejo de que hay más estudios y técnicas analíticas para detectar compuestos en concentraciones del orden de ngL^{-1} . Adicionalmente, estudios de los efectos adversos sobre el medio ambiente y la salud humana dejan ver la urgencia de dar proveer soluciones a este problema que acecha a países desarrollados pero especialmente a países en desarrollo.

Entre los compuestos de interés medioambiental se encuentran los medicamentos. Los antiinflamatorios no esteroideos (AINES) son uno de los grupos con mayor interés debido a que son fármacos de alto consumo por la población, que en general no requieren de receta médica, lo que incrementa su demanda y como consecuencia la producción. Sumando a esto, la industria farmacéutica, por lo menos en México, no tiene regulaciones respecto a los medicamentos o metabolitos que llegan a los efluentes de agua residual y después a los cuerpos de agua natural. Lo que hace de la industria farmacéutica una de las principales fuentes de contaminación por medicamentos. No obstante, otro de los grandes focos de contaminación son las aguas residuales domésticas principalmente a través de una mala disposición de los medicamentos. Si bien los efluentes no contienen concentraciones tan altas, los grandes volúmenes que se generan agravan el problema, sumado a que las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales no resultan eficientes en la degradación de estos compuestos. Como consecuencia de la constante liberación de medicamentos en los cuerpos de agua hace que estos se convierten en un contaminante pseudopersistente.

En este sentido, es apremiante el desarrollo de tecnologías capaces de degradar micro contaminantes como los medicamentos eficientemente, es decir, llegar a su mineralización para evitar la generación de compuestos más tóxicos. Diversas investigaciones han demostrado que la fotocátalisis heterogénea es capaz de mineralizar compuestos orgánicos por medio de reacciones oxido reducción que se llevan a cabo en la interfaz de un semiconductor y una solución acuosa. El TiO_2 es uno de los semiconductores con mayor potencial y por tanto estudios respecto a la eficiencia fotocatalítica para mineralizar moléculas orgánicas. Por tanto probar su eficiencia en la degradación de medicamento tipo AINES como el Naproxeno es de interés, con el fin determinar su capacidad de mineralización y la formación de intermediarios durante el proseo.

Si bien el TiO_2 es un catalizador prometedor, se ha reportado que este semiconductor tiene como principal desventaja una baja absorción de la radiación visible, lo que no permite que esta tecnología migre al uso de luz solar como fuente de energía. La rápida recombinación de los pares electrón-hueco es otro de los desafíos que presentan catalizadores como el TiO_2 . Por lo tanto, la modificación del TiO_2 a través del acoplamiento de otros semiconductores que sopesen la activación con luz visible y permitan disminuir la velocidad de recombinación de los portadores de carga es necesaria para mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico. El uso de óxidos de hierro para la síntesis de heterouniones con TiO_2 ha sido ya estudiada, sin embargo, la mayoría de estos materiales se sintetizan a partir de reactivos de costo elevado.

Es por ello por lo que resulta necesario probar otras fuentes tanto de óxido de hierro como de óxido de titanio, y en este sentido resultan de interés los titanatos de hierro como la ilmenita, la cual a través de proceso como la oxidación en estado sólido provee cantidades significativas de óxidos de hierro mixtos en combinación con TiO_2 en diferentes fases. La actividad de los nuevos catalizadores se determinó mediante la reacción de degradación de compuestos orgánicos modelo como el fenol y el 4-clorofenol. Los cuales forman parte de otro gran grupo de compuestos de interés ambiental que se utilizan ampliamente en un variedad de industrias.

3.2. HIPÓTESIS

El TiO_2 comercial Evonik P25 resultará ser eficiente en la degradación de compuestos orgánicos como el Naproxeno en altas concentraciones. El estudio de este proceso fotocatalítico permitirá observar los compuestos intermediarios que se formen durante la reacción para así concluir que los compuestos formados no resultan ser más dañinos que el compuestos inicial, y si es el caso, la eficiencia del TiO_2 permitirá mineralizarlos a CO_2 y agua.

La síntesis de juntas heterogéneas de Fe_2O_3 y TiO_2 a partir de la ilmenita y juntas heterogéneas de Fe_2O_3 , TiO_2 y SiO_2 favorecerá la transferencia de cargas entre los semiconductores disminuyendo la velocidad de recombinación de los portadores de carga, lo que incrementará la eficiencia en la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos. Además el proceso será efectivo tanto en radiación UV como en visible.

3.3. OBJETIVOS

3.3.1. Objetivo General

Sintetizar catalizadores de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a partir de diferentes óxidos de hierro obtenidos por diversas metodologías para estudiar su efecto en la eficiencia de la degradación fotocatalítica de fenol y 4-clorofenol como compuestos orgánicos modelo. A la par realizar el estudio de degradación fotocatalítica del Naproxeno en solución acuosa de altas concentraciones utilizando TiO_2 Evonik P25 como catalizador.

3.3.2. Objetivos específicos

- Realizar el estudio completo de la degradación fotocatalítica de Naproxeno utilizando TiO_2 Evonik P25 como catalizador y radiación UV como fuente de energía.
- Obtener datos del proceso de adsorción del Naproxeno de sodio en la superficie del TiO_2 (Evonik P25).
- Realizar el estudio de las muestras de fotodegradación del Naproxeno de sodio por CLAR y otras técnicas analíticas especializadas para la identificación de intermediarios.
- Evaluar el efecto del pH en la degradación fotocatalítica del Naproxeno de sodio.
- Sintetizar catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a partir de la oxidación en estado sólido de ilmenita sintética e ilmenita mineral.
- Modificar los parámetros de la síntesis de oxidación en estado sólido de la ilmenita tales como tamaño de partícula y adición de hierro metálico.
- Sintetizar heterouniones $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ por impregnación de TiO_2 sintetizado por método sol-gel y óxidos de hierro modificando la metodología de la obtención de estos últimos.
- Realizar la caracterización de las propiedades morfológicas, ópticas, estructurales y fisicoquímicas de los catalizadores tipo heterounión de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$.
- Realizar pruebas de degradación fotocatalítica de fenol y 4-clorofenol para evaluar la actividad de los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$.
- Determinar el efecto del bloqueo de las especies reactivas, h^+ , $\cdot\text{OH}$ y $\cdot\text{O}_2^-$, en la degradación de fenol por catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

CAPITULO 4. METODOLOGÍA

4.1. REACTIVOS

Las listas de los reactivos utilizados para la síntesis de catalizadores y experimentos de degradación de compuestos orgánicos y análisis de muestras de reacción se muestran a continuación.

Tabla 9. Lista de reactivos para los experimentos de la degradación fotocatalítica

Reactivo	Fórmula química	CAS
Naproxeno sódico	$C_{14}H_{13}NaO_3$	26159-34-2
Fenol	C_6H_5OH	108-95-2
4-clorofenol	ClC_6H_4OH	106-48-9
Oxígeno comprimido	O_2	7782-44-7
Agua desionizada	H_2O	---
Ácido nítrico	HNO_3	7697-37-2
1-Butanol	$C_4H_{10}O$	71-36-3
Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA)	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	60-00-4
Nitrato de plata	$AgNO_3$	7761-88-8

Tabla 10. Reactivos para el análisis de las muestras

Reactivo	Fórmula química	CAS
Acetonitrilo	C_2H_3N	75-05-8
Ácido acético glacial	H_3CCOOH	64-19-7
Metanol	CH_3OH	67-56-1
Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA)	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	60-00-4
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	5949-29-1
Ácido fosfórico	H_3PO_4	7664-38-2
Catecol	$C_6H_6O_3$	120-80-9
Benzenotriol	$C_6H_3(OH)_3$	533-73-3
Benzoquinona	$C_6H_4O_2$	106-51-4
Hidroquinona	$C_6H_6O_2$	123-31-9
Fenol	C_6H_5OH	108-95-2

Tabla 11. Reactivos para la síntesis de catalizadores

Reactivo	Fórmula química	CAS
Ilmenita	FeTiO ₃	12022-71-8
Hierro metálico	Fe ₀	7439-89-6
Cloruro de hierro	FeCl ₃	7705-08-0
Sulfato de hierro heptahidratado	FeSO ₄ •7H ₂ O	7782-63-0
EDTA	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	60-00-4
Etilenglicol	C ₂ H ₆ O ₂	107-21-1
Hidróxido de amonio	NH ₄ OH	1336-21-6
Butóxido de titanio	Ti(C ₄ H ₉ O) ₄	5593-70-4
Propóxido de titanio	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	3087-37-4
Propanol	C ₃ H ₈ O	78-83-1
Etanol	C ₂ H ₆ O	64-17-5
Ortosilicato de tetraetilo	Si(OC ₂ H ₅) ₄	78-10-4
Hidróxido de sodio	NaOH	1310-73-2
Ácido nítrico	HNO ₃	7697-37-2
Ácido clorhídrico	HCl	7647-01-0
Nitrógeno	N ₂	7727-37-9

4.2. SISTEMA DE REACCIÓN FOTOCATALÍTICO

El sistema de reacción fotocatalítico construido de acero inoxidable se muestra en la Figura 22. Está equipado con cuatro lámparas colocadas de forma equidistante de radiación ultravioleta UV-A de 15 W marca Vilber Loumat T-15L (Figura 21 a), las cuales son removibles con el fin de poder instalar lámparas de radiación visible F15T8BL Tecno Lite de luz solar cuando se requiera (Figura 21 b). Los espectros de las lámparas se obtuvieron por medio de un espectroradiómetro Apoge PS200 midiendo la emisión directamente de la lámpara, los datos del equipo se procesaron en el software Spectrawitz en un rango de 200 a 800 nm.

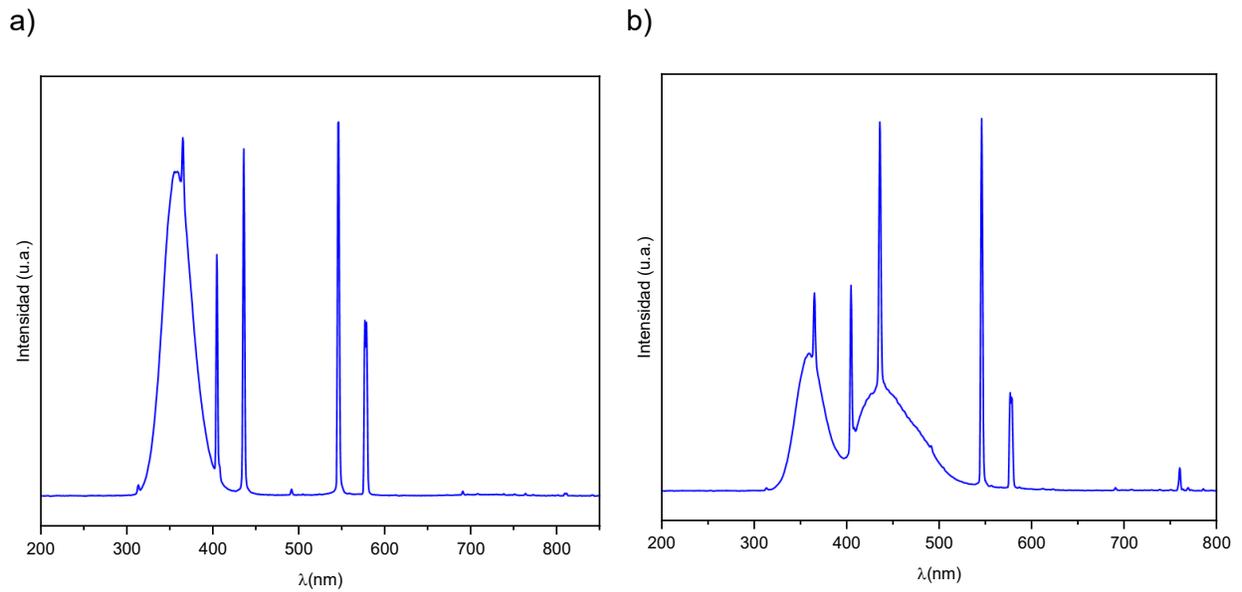


Figura 21. Espectros de emisión de las lámparas de radiación a) UV y b) visible

Adicionalmente, el sistema de reacción cuenta con una parrilla de agitación, un ventilador para mantener la temperatura ambiente en el reactor y un burbujeador conectado a un rotámetro para medir el flujo de oxígeno y un reactor cilíndrico de vidrio Pyrex de 400 mL.



Figura 22. Sistema de reacción fotocatalítica del Laboratorio de Fotocatálisis de la Facultad de Ciencias Químicas, UASLP

4.3. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL NAPROXENO

4.3.1. Pruebas de adsorción del Naproxeno sobre TiO₂

Los experimentos de adsorción se realizaron en el mismo sistema de reacción de las pruebas de oxidación fotocatalítica, para ello se preparó una solución madre en agua desionizada de 100 ppm (0.395mM) de Naproxeno sódico. A partir de la solución madre se preparó una serie de diluciones para tener concentraciones de 10, 20, 30, 40, 60 y 80 ppm (0.039-0.316mM) de Naproxeno sódico (NPX). Se colocaron 300 mL de solución de cada concentración en el reactor de vidrio y se añadieron 2 gL⁻¹ de dióxido de titanio (TiO₂ Evonik P25) como catalizador. La solución se colocó en el sistema de reacción (Figura 22), para su constante agitación en condiciones de obscuridad y sin oxígeno, el tiempo de la prueba de adsorción fue de 60 min, tiempo establecido en trabajos previos (Olvera, 2018). Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente (22 ± 3°C) a pH natural de la mezcla acuosa Naproxeno-TiO₂ (pH= 6.61). Se tomaron muestras en tiempos de 5, 10, 15, 20, 30, 45 y 60 min, dichas muestras se filtraron a través de una membrana GV de acetato de celulosa de 0.22 µm (Millipore Corp., Bedford, MA, USA) para su análisis por Carbón Orgánico Total (COT) y espectroscopia UV-Vis.

Para complementar los experimentos anteriores, se realizaron pruebas de adsorción por duplicado siguiendo el mismo procedimiento antes mencionado, no obstante, en este caso se utilizó un volumen de solución de Naproxeno de 100 mL en concentraciones de 100, 50 y 25 ppm (0.099-0.396mM) y una carga de catalizador de 4 y 1 gL⁻¹, se tomaron muestras en tiempos de 15, 30, 60 y 90 min, las cuales se filtraron y analizaron como se mencionó anteriormente.

4.3.2. Pruebas de oxidación fotocatalítica de Naproxeno

Una vez que transcurrió el tiempo correspondiente a los experimentos de adsorción, se activaron cuatro lámparas de luz UV-A (15 W nominal power, Vilbert-Loumat) que se encuentran distribuidas en el reactor para promover la activación del catalizador y formar los pares electrón-hueco (hν+e⁻) los cuales son los responsables de generar las especies oxidantes. Adicionalmente, se suministró un flujo constante de oxígeno de 100 mL⁻¹ establecido en estudios previos, el cual favorece la mineralización de compuestos aromáticos (Acosta et al., 2022). El reactor se mantuvo a temperatura ambiente y con un flujo de aire suministrado por un ventilador colocado en la parte inferior del reactor, como se mencionó anteriormente las concentraciones probadas fueron en un rango de 10 a 100 ppm. Se tomaron muestras en tiempos de reacción de 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300 y 360 min, las muestras se filtraron antes de ser analizadas por COT y

Espectroscopía de UV-vis. En la Figura 23 se muestra el procedimiento general de las pruebas de adsorción y fotocatalíticas.

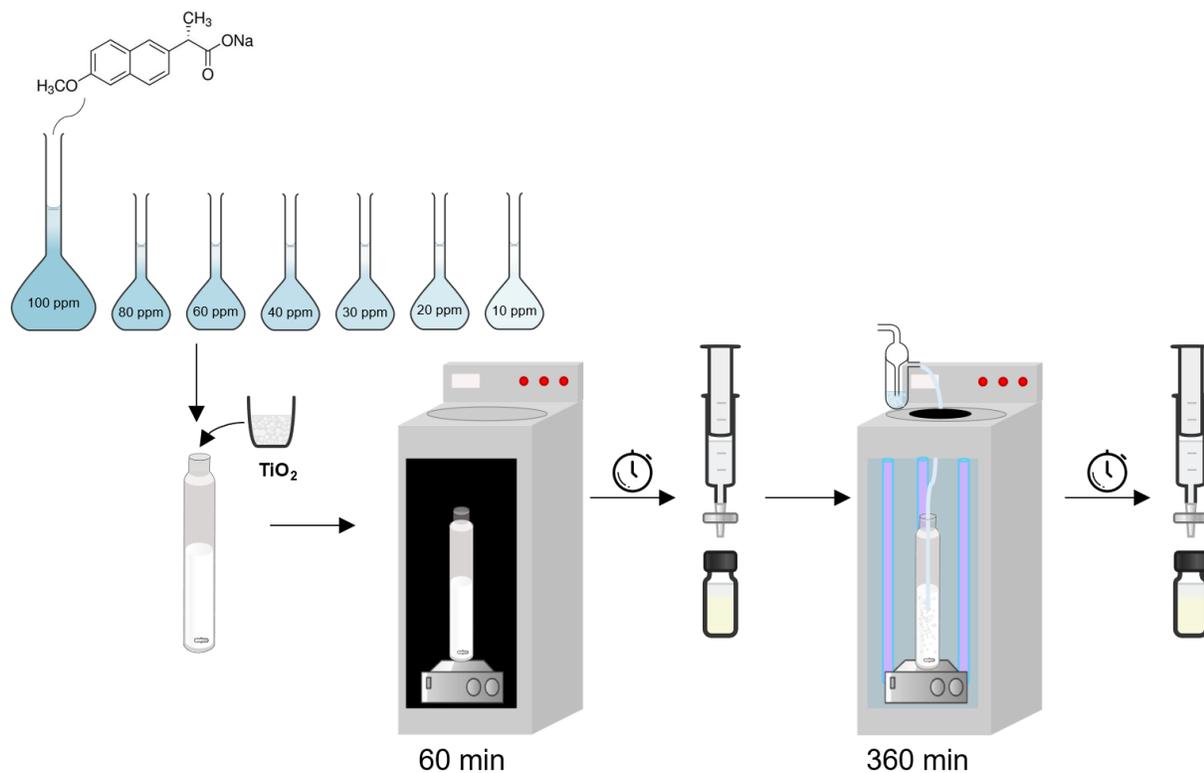


Figura 23. Procedimiento de las pruebas de adsorción y degradación fotocatalítica del Naproxeno sódico con TiO₂ como catalizador

4.3.3. Estudios para identificar los productos orgánicos de la degradación fotocatalítica de naproxeno

Se llevaron a cabo otros experimentos de degradación fotocatalítica de NPX con una solución de 200 ppm (0.793 mM) para tiempos de reacción específicos (90, 120 y 180 minutos) con el fin de identificar algunos de los productos orgánicos intermedios de la reacción (González-Pereyra et al., 2024). Una pequeña fracción de la mezcla de reacción también se filtró a través de una membrana Millipore y se analizó por CLAR-MS. Los compuestos orgánicos presentes en la mezcla de reacción se extrajeron con acetato de etilo. La capa orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro. A continuación, el disolvente se eliminó por evaporación a 40°C al vacío. El extracto se recuperó y se almacenó en viales de vidrio ámbar para evitar la exposición a la luz. Las muestras orgánicas resultantes se analizaron por FT-IR, RMN-1H y espectrometría de masas directa. Antes del análisis por FT-IR o RMN, los compuestos orgánicos se separaron mediante

cromatografía en capa fina (TLC) utilizando una mezcla de hexano y acetato de etilo como fase móvil. Los compuestos orgánicos de cada fracción se disolvieron en un disolvente volátil. Esta solución se transfirió gota a gota a la superficie de una pastilla de KBr para su análisis por FT-IR. Otra solución se colocó en un vial ámbar para evaporar el disolvente antes del análisis por RMN de ^1H .

4.3.4. Análisis de muestras de reacción por Espectroscopía de UV-vis

Las muestras de adsorción y reacción de concentración mayor a 10 ppm se diluyeron con agua desionizada 1:10 para analizarlas por Espectroscopía de UV-vis. El equipo utilizado fue un Espectrofotómetro Shimadzu UV-2600 que se encuentra en el laboratorio de Fotocatálisis de la Facultad de Ciencias Químicas UASLP (Figura 24). El equipo cuenta con una lámpara de deuterio y otra de tungsteno para un rango de análisis de 185 a 800 nm y un paso de 1 nm. Para realizar el análisis, las muestras se colocaron en una celda de cuarzo de 1 cm de camino óptico. Se utilizó como analito de referencia o blanco agua desionizada. El análisis mediante esta técnica permite determinar el avance de la reacción de forma cualitativa, así como cambios en la estructura del compuesto inicial, además, si se establece una señal característica del compuesto de interés, el análisis se puede hacer de forma cuantitativa.

4.3.5. Análisis de muestras de reacción por Carbono Orgánico Total (COT)

La mineralización, es decir la conversión del carbón orgánico en CO_2 y agua, se midió a través de un equipo Shimadzu Carbon Analyzer Model 5000A y un equipo Shimadzu Carbon Analyzer Model TOC-V CSN (Figura 24). Este análisis es importante en la evaluación fotocatalítica, pues con un alto grado de conversión se asegura que tanto el compuesto inicial como los intermediarios formados durante la reacción sean mineralizados y eliminados de la solución. El análisis se basa en determinar la diferencia entre el carbono total (CT) y el carbón inorgánico (CI). La determinación de CI se realiza por formación de ácido carbónico para lo cual el equipo emplea una solución al 25% de ácido fosfórico, en el caso del CT la determinación se hace por combustión a 680°C con un flujo de 150 mLmin^{-1} de oxígeno extra seco.

4.3.6. Análisis de muestras de reacción por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR)

El análisis por CLAR permite cuantificar e identificar diferentes compuestos en una mezcla compleja, en este caso las muestras de reacción. Para ello se empleó un cromatógrafo Thermo Scientific Surveyor (Figura 24) equipado con un detector de arreglo de fotodiodos UV-vis (PDA

Plus Detector Finnigan Surveyor). Para la separación del Naproxeno no degradado y de los productos orgánicos de la oxidación fotocatalítica se utilizó una columna Zorbax Eclipse XDB-C-18 (4.6 mm × 150 mm × 3.5 μm). La fase móvil empleada consistió en una mezcla de acetonitrilo y agua acidificada con 3% de ácido acético glacial en proporciones 50:50 v/v. El flujo del eluyente fue de 1.0 mLmin⁻¹ en modo isocrático y el volumen de la muestra fue de 10 μL. Bajo estas condiciones, el Naproxeno es eluido alrededor de los 4.35 min para un tiempo total de análisis de 7.5 min. Las longitudes de onda de detección fueron 230, 254 y 280 nm.

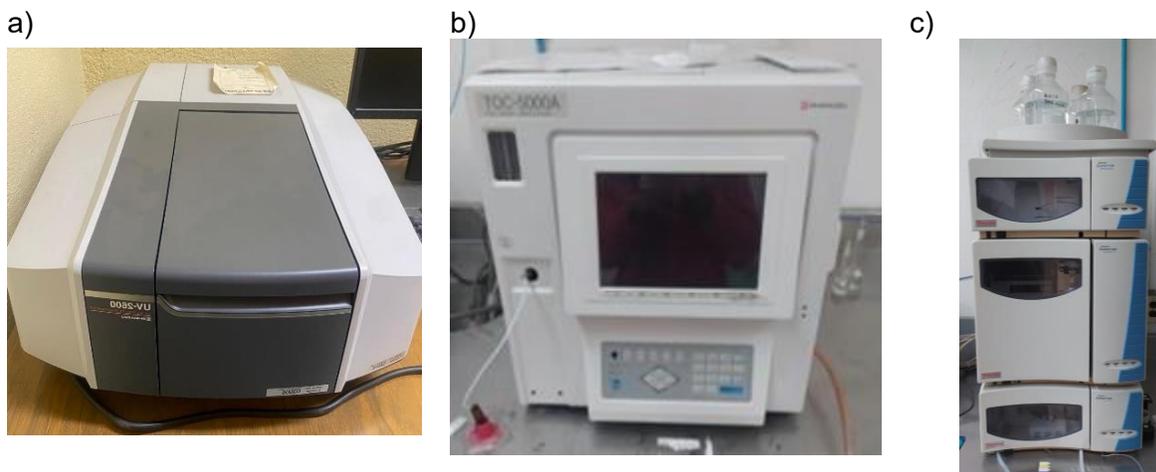


Figura 24. Equipos para análisis de las muestras de degradación fotocatalítica de NPX, a) Espectrofotómetro UV-vis Shimadzu UV-2600, b) Analizador de Carbón Orgánico Total TOC-V CSN, c) Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución Thermo Scientific Surveyor

4.3.7. Técnicas analíticas especializadas

Algunas de las muestras de reacción también se analizaron con un sistema LC Agilent Infinity II 1260 Prime acoplado a un detector de masas de triple cuadrupolo. Se utilizó una columna Zorbax Eclipse XDB-C-18 (4,6 mm × 150 mm × 3,5 μm) para separar el naproxeno no degradado de los productos orgánicos de reacción. La fase móvil consistió en una mezcla de acetonitrilo y agua acidificada con ácido acético glacial al 3 % (50/50 v/v).

Los espectros infrarrojos del extracto orgánico de las muestras de reacción se obtuvieron con un espectrómetro Nicolet modelo iS10 Thermo Scientific FT-IR equipado con una celda ATR de diamante y una celda de transmitancia para análisis de pastillas de KBr con compuestos orgánicos. El extracto orgánico de las muestras de reacción también se analizó con un espectrómetro Bruker de RMN-1H de 400 MHz utilizando CDCl₃ como disolvente. Todos los desplazamientos de RMN-1H se informaron con respecto al TMS como estándar externo.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE NAPROXENO EN SOLUCIÓN ACUOSA DE ALTA CONCENTRACIÓN

Se realizaron pruebas de degradación fotocatalítica de soluciones de Naproxeno en concentraciones de 10-100 ppm con TiO₂ Evonik P25 como catalizador activado con luz UV. Las muestras de reacción se analizaron por Espectroscopía de UV-vis, Carbón Orgánico Total (COT) y Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR). Adicionalmente, se realizaron pruebas de adsorción a diferentes pH (natural de la solución y a pH ácido).

5.1.1. Pruebas de adsorción del Naproxeno sobre TiO₂

La transferencia de masa de los reactivos en la fase fluida hacia la superficie del catalizador es el paso inicial para el proceso fotocatalítico. Se tiene reportado que compuestos del tipo AINES cuentan con un grupo carboxilo que puede estar cargado negativamente y por fuerzas electrostáticas puede interactuar con la superficie de los catalizadores. En este sentido, en un sistema heterogéneo la adsorción juega un papel importante. Se realizaron pruebas de adsorción utilizando una carga de catalizador de 2 gL⁻¹ para concentraciones iniciales de Naproxeno de 100, 80, 60, 40, 30, 20 y 10 ppm a un pH natural de la solución, el cual en promedio se obtuvo de pH = 6.61. Los datos obtenidos se muestran en la Figura 32. Se realizó el ajuste de los datos al modelo de Langmuir por mínimos cuadrados utilizando el software Polymath 5.1. Los datos se muestran en el Anexo 6. El modelo de Langmuir (Ecuación 6) ha reportado un buen ajuste para los datos de adsorción de otros medicamentos tipo AINES y TiO₂ Evonik P25 como el Diclofenaco (Lara-Pérez et al., 2020a) y el Ketoprofeno (Acosta et al., 2022).

$$q_s = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde q_s es la capacidad de adsorción de Naproxeno (NPX) sobre TiO₂ (mmol g⁻¹), C_e es la concentración en el equilibrio de NPX (mmol L⁻¹), q_m es la capacidad máxima de adsorción por gramo de catalizador (mmol g⁻¹) y K_L es la constante del isoterma de Langmuir (L mmol⁻¹) que indica la afinidad del adsorbato con el adsorbente. De acuerdo con el ajuste realizado, los valores obtenidos para los parámetros del modelo fueron $q_m = 0.0341$ mmol g⁻¹ de TiO₂ y $K_L = 1.591$ Lmmol⁻¹ de Naproxeno. Se reporta que para medicamentos tipo AINES como el Diclofenaco se obtuvo una capacidad máxima de adsorción de $q_m = 0.04013$ mmol g⁻¹ y $K_L = 21.1401$ Lmmol⁻¹ y para el Ketoprofeno valores de $q_m = 0.0672$ mmol g⁻¹ y $K_L = 1.7710$ Lmmol⁻¹.

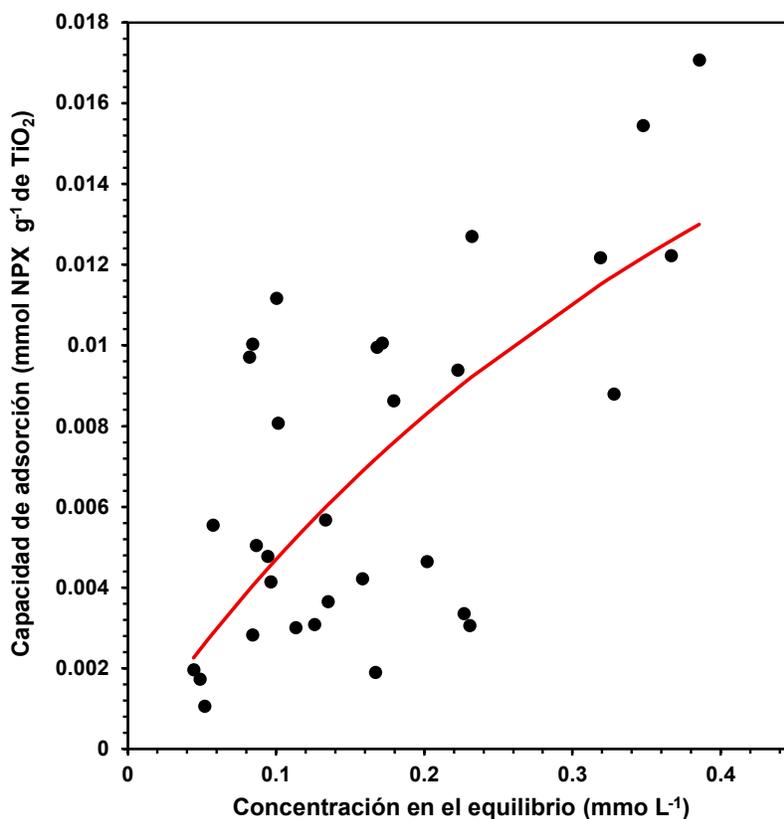


Figura 32. Datos de adsorción de Naproxeno (10-100 ppm) sobre TiO₂ Evonik P25 y su ajuste al modelo de Langmuir

Comparando los resultados con estos medicamentos se puede ver que solo una baja fracción de NPX es adsorbido sobre el TiO₂. Lo anterior es efecto de la baja interacción entre el NPX y el TiO₂ determinada por la carga electrostática de la molécula y la superficie del material. La carga de compuestos como el NPX y la carga superficial del TiO₂ dependen del pH, es por ello por lo que se estimó el diagrama de disociación del NPX en función del pH utilizando la Ecuación de Henderson Hasselbach y un pK_a teórico de 4.19, los datos se muestran en el Anexo 7. El pH inicial de la solución fue de 6.6 ± 0.1 y, de acuerdo con el diagrama de disociación, el NPX se encuentra cargado negativamente casi en su totalidad. Adicionalmente, estudios previos reportan (Lara-Pérez et al., 2020) que el punto de carga cero (PCZ) del TiO₂ es $\text{pH}_{\text{pcz}} = 6.35$, entonces, dado que el $\text{pH} > \text{PZC}$, la superficie del catalizador también se encuentra cargada parcialmente negativa. En este sentido, las cargas negativas del NPX y el TiO₂ se repelen y por tanto no se favorece la adsorción, dando como resultado la baja fracción adsorbida de acuerdo con el isoterma.

En el estudio de Méndez-Arriaga et al., (2008) de la adsorción de NPX sobre TiO_2 a $\text{pH} = 6.15 \pm 0.15$ se menciona que entre el 92.1 y 95% de la concentración inicial de NPX queda remanente en la solución después de 24 h de adsorción, independientemente de la concentración inicial del medicamento y la carga de catalizador utilizada. En este caso los resultados coinciden con el primer punto, es decir con la concentración inicial de Naproxeno como se muestra en la Figura 33 donde, después del tiempo de equilibrio (90 min), entre el 90 al 97% de la concentración inicial de NPX queda en solución.

Respecto a la carga del catalizador, se llevaron a cabo algunos experimentos con el doble y la mitad de la cantidad estándar utilizada, es decir, 4.0 gL^{-1} y 1.0 gL^{-1} . Los resultados mostraron que al incrementar la cantidad de catalizador también incrementa la concentración de NPX adsorbido, aproximadamente un 10% más, siendo que al final del tiempo de adsorción, entre el 82 y el 86% queda en la solución. Con base en los resultados, un pH cercano a 5 favorecería la adsorción del Naproxeno, ya que bajo estas condiciones el TiO_2 se cargaría parcialmente positivo y cerca del 85% de la molécula del medicamento estaría cargada positivamente favoreciendo la atracción entre ambos.

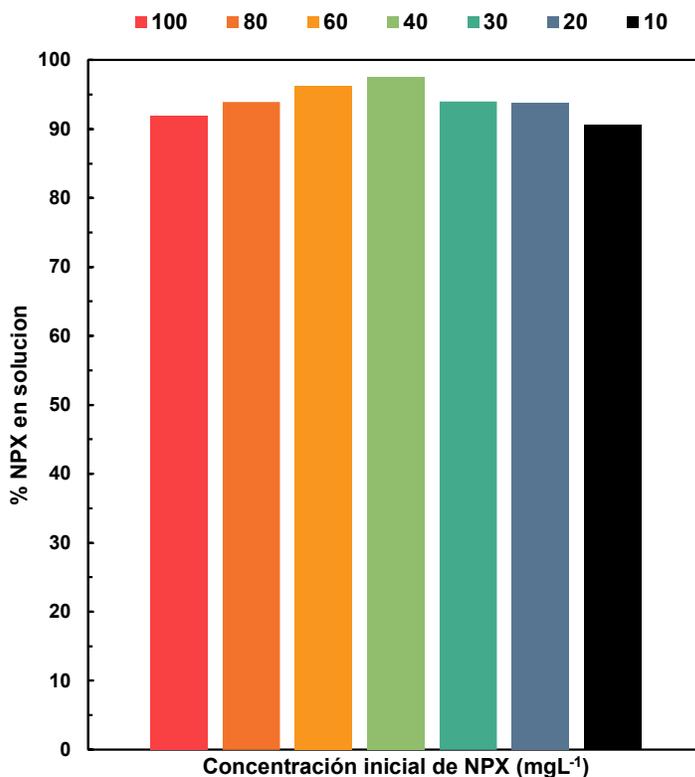


Figura 33. Porcentaje de Naproxeno remanente en la solución después del periodo de equilibrio adsorción-desorción sobre TiO_2

5.1.2. Pruebas de la degradación fotocatalítica de Naproxeno en solución acuosa

5.1.2.1. Análisis de muestras por Espectroscopía de UV-vis

Se llevaron a cabo varias pruebas de degradación fotocatalítica de Naproxeno con TiO_2 y luz UV. Las muestras de reacción se analizaron por Espectroscopía de UV-vis. Para ello, las muestras de las reacciones de concentración inicial de NPX mayor a 10 ppm, fue necesario realizar una dilución 1:10 en agua antes del análisis, debido a que en altas concentraciones existe una desviación de la Ley de Beer y se pierde la linealidad. Los espectros de absorción de las muestras de los experimentos con concentraciones de 100, 60, 30 y 10 se muestran en la Figura 34. Los resultados para los experimentos con las otras concentraciones se encuentran en el Anexo 8.

El comportamiento en la disminución de las bandas características del NPX fueron similares para todo el rango de concentración analizado. El Naproxeno presenta cuatro regiones de absorción en el UV cercano, siendo las más intensas a ~ 190 y 230 nm, estas señales corresponde a la transición $\pi-\pi^*$ primaria y secundaria del grupo aromático, respectivamente. Sumado a lo anterior, se observan diferentes bandas de menor energía, una de ellas a 270 nm que también corresponde al grupo aromático y una región adicional entre 300 y 350 nm que corresponden a los electrones libres del oxígeno del enlace R-O-H que requieren menor energía para las transiciones prohibidas $n-\pi^*$.

Los resultados de las Figura 34 a y 34 b muestran un efecto hipocrómico de la banda centrada a 230 nm, lo cual es indicativo de la pérdida de la aromaticidad por la apertura de los anillos. Esta señal casi desaparece a los 300 min de reacción. Los resultados de los experimentos con soluciones de menor concentración indican que la señal desaparece en tiempos menores. A su vez, se observa que ocurre un efecto hiperocrómico y batocrómico en las regiones de 245 a 280 nm y en longitudes de onda más altas > 300 nm.

Este fenómeno es reflejo de que la molécula de NPX cambia de identidad desde los primeros minutos de la reacción, debido a la inserción de radicales $\cdot\text{OH}$ en la molécula, esto genera el rompimiento de enlaces y la aparición de otras especies (Moctezuma et al., 2012). Lo anterior ocurre hasta los 120 min para altas concentraciones, y posteriormente la intensidad disminuye como señal de que los nuevos compuestos generados también se están degradando.

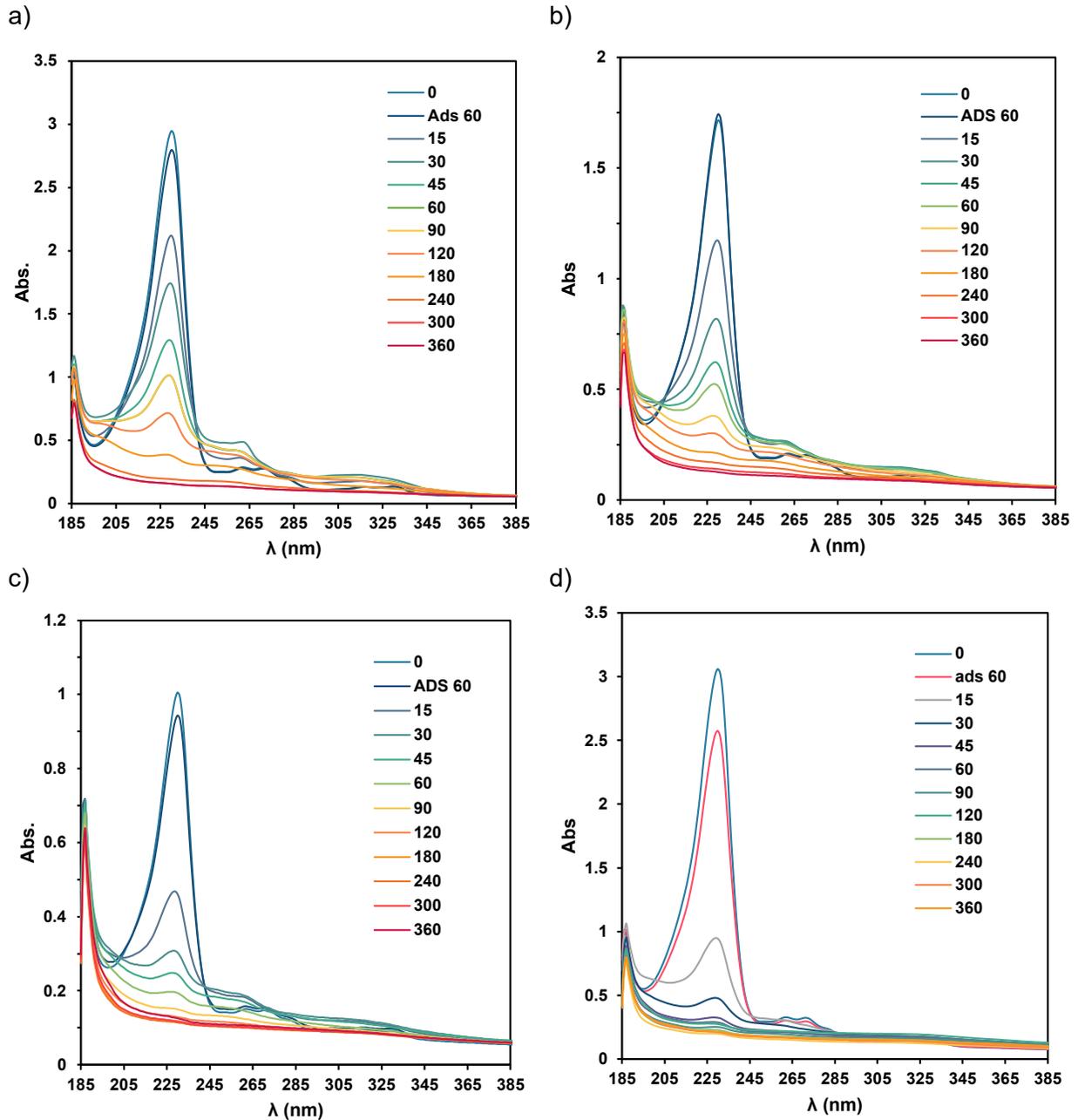


Figura 34. Análisis de las muestras de reacción de un experimento de degradación fotocatalítica de Naproxeno con TiO_2 Evonik P25 (Concentración inicial a) 100 ppm, b) 60 ppm, c) 30 ppm y d) 10 ppm $V=300$ mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}=365$ nm, flujo $\text{O}_2=100$ mL min^{-1} , análisis mediante espectroscopia UV-vis)

Se realizó el seguimiento de la señal en $\lambda = 230$ nm para calcular la concentración de NPX, a través de una curva de calibración (Anexo 9) como función del tiempo de reacción. Los perfiles se muestran en la Figura 35, a partir de ellos se obtuvieron cinéticas de degradación. Cabe

aclarar que este análisis se realizó con el fin de visualizar la diferencia en la velocidad de las reacciones de degradación entre los experimentos realizados con soluciones de diferente concentración inicial, ya que la absorbancia a esta longitud de onda representa la sumatoria de la absorbancia de todos los compuestos orgánicos en la mezcla de reacción que dan origen a transiciones $\pi-\pi^*$, por lo que no representa la concentración directa del Naproxeno presente en la solución. Lo anterior, se verá más adelante durante el análisis de CLAR, donde la molécula del NPX cambia de identidad rápidamente, por lo que la velocidad de degradación queda subestimada cuando se analizan las muestras por espectroscopía de UV-vis.

Los perfiles de degradación y lo reportado para otros AINES (Acosta et al., 2022; Lara-Pérez et al., 2020b) sugiere que las reacciones siguen una cinética de pseudo primer orden. La velocidad de reacción en un proceso de degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos depende de la masa del catalizador, la concentración inicial del reactivo, la concentración de los productos intermedarios, la longitud de onda y la intensidad de la radiación incidente (Herrmann, 2010). Adicionalmente, la velocidad de reacción también está en función del oxígeno disuelto, el cual funge como aceptor de electrones y reduce la velocidad de recombinación del par e^-h^+ . En este caso se considera que todas las variables permanecen constantes salvo la concentración del Naproxeno, esta consideración permite calcular la cinética de pseudo primer orden. Además, el modelo de Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LH-HW) describe de mejor forma la degradación fotocatalítica de compuestos como los medicamentos, ya que considera la concentración de todos los productos intermedarios formados durante la reacción bajo la siguiente ecuación:

$$-r_a = \frac{dC_a}{dt} = \frac{k_1 C_a}{1 + k_2 C_a + \sum k_i C_i} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde r_a es la velocidad de reacción de la degradación fotocatalítica del Naproxeno, C_a es la concentración de Naproxeno, C_i es la concentración de los productos intermedarios de la reacción, k_1 es la constante de la velocidad de reacción (min^{-1}), k_2 es el parámetros de adsorción del modelo (mmol L^{-1}) y k_i es el parámetro de adsorción para los intermedarios de la reacción (mmol L^{-1}). Se considera que la concentración de los intermedarios al inicio de la reacción es muy baja, el termino de adsorción para los productos intermedarios se puede despreciar. Además como la mayoría de los estudios de degradación fotocatalítica es realizada a bajas concentraciones el segundo termino puede ser despreciado ($1 \gg k_2 C_a$) (Lara-Pérez et al., 2020b), entonces el modelo es transformado a uno de pseudo primer orden.

$$-r_a = -\frac{dC_a}{dt} = \frac{k_1 C_a}{1 + k_2 C_a} \quad \text{Ecuación 8}$$

$$-\frac{dC_a}{dt} = \frac{k_1 C_a}{1} = k_{ap} C_a \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde k_{app} es la constante de reacción de pseudo primer orden (min^{-1}), integrando la Ecuación 8, se obtiene la siguiente ecuación:

$$[C_t] = [C_0] e^{-k_{ap} t} \quad \text{Ecuación 10}$$

$$-r_a = -k_{ap} C_0 \quad \text{Ecuación 11}$$

Dada la Ecuación 10, se consideró como concentración inicial el valor después del periodo de equilibrio adsorción-desorción señalado en la región sombreada de la gráfica, aquí se puede observar que solo una baja fracción del NPX es adsorbida. Después de que el periodo de irradiación comienza, la concentración de Naproxeno disminuye rápidamente por la oxidación del compuesto orgánico por las especies $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, h^+ , etc. Con la Ecuación 10 se realizó una regresión no lineal por mínimos cuadrados utilizando el software Polymath, los datos y el ajuste después del cálculo de la constante de velocidad aparente se muestran en el Anexo 10. A partir de este proceso se obtuvieron los valores de la constante de velocidad aparente de reacción, los cuales se muestran en la Tabla 13. Finalmente la velocidad de reacción aparente se calculó con la Ecuación 11.

Con base en los resultados obtenidos se puede observar que la constante de velocidad aparente incrementa conforme disminuye la concentración inicial de Naproxeno, tal como se observó en los espectros de UV-vis. Comparando los resultados con la degradación de otros medicamentos como el diclofenaco y ketoprofeno, las velocidades de reacción resultan ser más altas, no obstante, se debe considerar que los datos de estos medicamentos fueron obtenidos por una análisis de CLAR. Para complementar el análisis se estimaron los valores de la constante cinética (k_1) y el parámetro de adsorción del modelo LH-HW (k_2) empleado la Ecuación 8 y una regresión no lineal de mínimos cuadrados. Obteniéndose valores de 0.0676 min^{-1} y $6.232 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente.

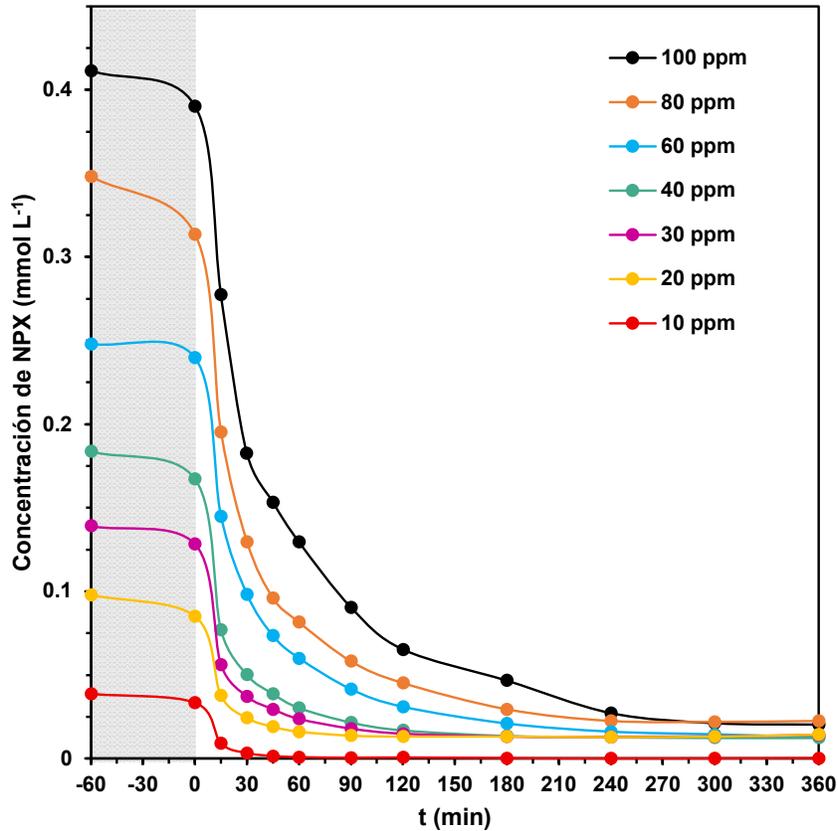


Figura 35. Curvas de degradación de NPX a diferentes concentraciones (10-100 ppm) estimadas por espectroscopía de UV-vis siguiendo la $\lambda = 230 \text{ nm}$

Tabla 13. Valores de las constantes de velocidad aparente de reacción de Naproxeno

Concentración inicial			k_{app}	R^2	$-r_a = -k_{app}C_0$
Teórica	Experimental				
(ppm)	(ppm)	(mM)	(min ⁻¹)		(mM min ⁻¹)
100	98.43	0.3902	0.01939	0.9716	7.565×10^{-3}
80	79.10	0.3136	0.02447	0.9703	7.674×10^{-3}
60	60.47	0.2397	0.02510	0.9720	6.016×10^{-3}
40	42.20	0.1673	0.03543	0.9473	5.927×10^{-3}
30	32.37	0.1283	0.03631	0.9321	4.659×10^{-3}
20	21.44	0.0850	0.03591	0.9218	3.052×10^{-3}
10	8.411	0.0333	0.08311	0.9982	2.768×10^{-3}

5.1.2.2 Análisis de muestras de reacción por Carbón Orgánico Total

Los experimentos de degradación fotocatalítica también se monitorearon por análisis de COT, este parámetro es importante debido a que cuantifica tanto la cantidad de Naproxeno sin degradarse como los productos orgánicos intermediarios que estén presentes en la solución. En la Figura 36 se muestra la disminución de la concentración de COT respecto al tiempo de reacción. En todos los casos se observa que el COT disminuye a lo largo de la reacción, lo que indica que tanto el Naproxeno como los intermediarios generados, observados en los espectros de UV-vis están siendo mineralizados a CO_2 y agua. Al final de la reacción se puede observar que permanece una fracción de COT en la solución independientemente de la concentración inicial del NPX, es decir, en ninguno de los casos los compuestos orgánicos se mineralizan en un 100%. Los porcentajes de mineralización al final del proceso se pueden observar en la Figura 37.

Es interesante observar que, conforme disminuye la concentración de inicial de NPX, el proceso de mineralización se hace más lento, es decir, cuando se alcanza una concentración por debajo de las 5 ppm de carbón orgánico total la velocidad de mineralización de los intermediarios generados disminuye, es decir, las curvas se vuelven asintóticas después de las 3 h de reacción. En este sentido, después de las 3 h de reacción para el experimento de 100 ppm de NPX se alcanzó un 44.0% de mineralización, pero después de 6h se obtuvo un 73.7%, mientras que para la prueba de 10 ppm, a las 3 h se obtuvo un 65.9% de mineralización pero al final de la reacción este porcentaje solo incremento un 5.35%. Este comportamiento puede deberse a que se forman compuestos orgánicos de estructura más sencilla como ácidos carboxílicos y alquenos de cadena corta, que resultan más difíciles de mineralizar.

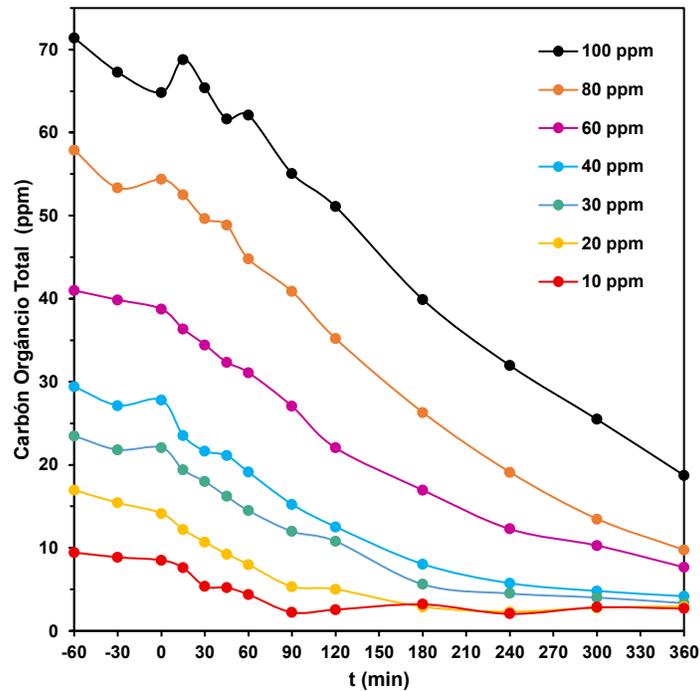


Figura 36. Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de Naproxeno con el catalizador TiO₂ Evonik P25 (Concentración inicial= 10-100 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante COT)

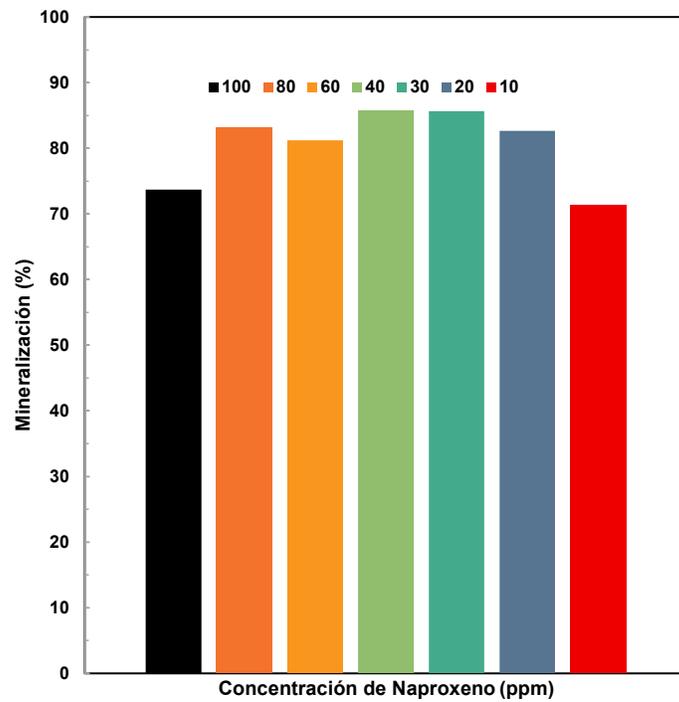


Figura 37. Porcentaje de mineralización de la reacción fotocatalítica de soluciones acuosas de Naproxeno de diferentes concentraciones con TiO₂ Evonik P25 como catalizador y luz UV

5.1.2.3. Análisis de muestras por Cromatografía Líquida de Alta Resolución

Se monitoreo la degradación fotocatalítica de Naproxeno por CLAR, de acuerdo con los cromatogramas (Anexo 11) el tiempo de elución del NPX ~ 4.2 min. Después de realizar un curva de calibración (Anexo 12) para determinar la concentración del compuesto se observó que la señal de NPX disminuía rápidamente desde los primero 15 min de reacción, por lo que la concentración del compuesto caía casi a cero, < 1 ppm para bajas concentraciones iniciales (10-30 ppm) y < 6 ppm para concentraciones iniciales más altas (40-60 ppm), como consecuencia, no fue posible reportar los perfiles de degradación respecto a la concentración, por lo que se realizaron a partir de las áreas obtenidas en los cromatogramas (Figura 38). En este sentido, los resultados mostraron que después 15 min de reacción se forman 3 intermediarios principales, que de acuerdo con los espectros de UV-vis tienen una estructura similar a la del NPX, con una banda de absorción a los 230 nm, salvo con los cambios (hipercrómicos y batocrómico) a longitudes de onda mayor, es decir, principalmente en los sustituyentes de los anillos aromáticos. Adicionalmente, a pesar de que el NPX es degradado, los resultados de mineralización confirman la existencia de otros compuestos orgánicos en la solución. Después de las 6 h de reacción la concentración de NPX cae casi a cero para todas las pruebas.

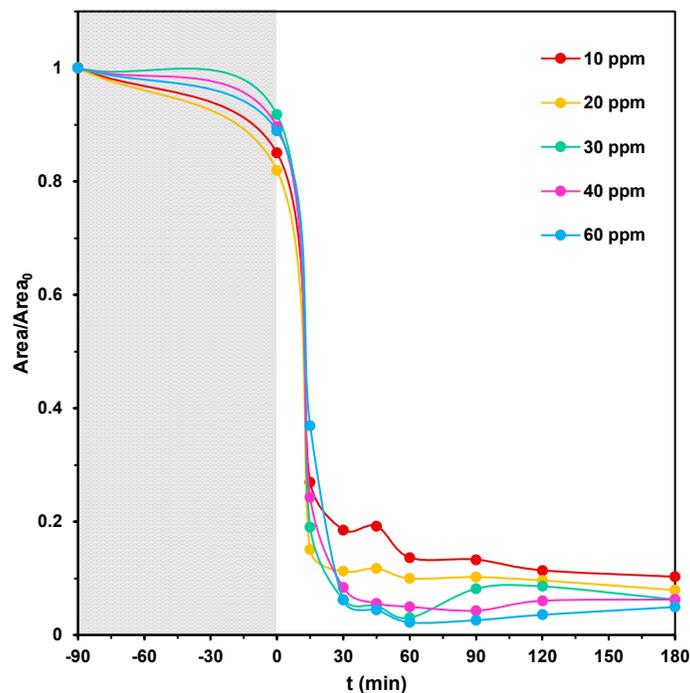


Figura 38. Perfiles de degradación fotocatalítica de Naproxeno con TiO_2 Evonik P25, resultados reportados por respecto a las áreas obtenidas por CLAR para diferentes concentraciones (10-60 ppm)

Como se puede ver en los cromatogramas, para concentraciones iniciales de NPX altas (60 ppm), después de 15 min de reacción se forman tres intermediarios con intensidad similar a la del NPX. Se realizó el seguimiento de estos tres intermediarios respecto al área total del NPX estimada como porcentaje. Los intermediarios se etiquetaron como intermediario 1, intermediario 2 e intermediario 3 (se encuentran señalados en el Anexo 11). En la Figura 39 se muestra como la señal correspondiente al Naproxeno desaparece rápidamente para dar lugar a la formación de los intermediarios. El intermediario 1 es el compuesto que predomina hasta el final de la reacción, seguido por el intermediario 2 y en menor proporción el intermediario 3.

De acuerdo con diferentes autores (Cory et al., 2019; Kawabata et al., 2019; Méndez-Arriaga et al., 2008), las principales rutas de fotodegradación del NPX son la descarboxilación y la desmetilación, donde la descarboxilación es propiciada por un proceso fotoquímico y la desmetilación por un proceso fotocatalítico. Como se muestra más adelante, los espectros de UV-vis obtenidos para la fotodegradación del NPX (Figura 44) muestran un efecto hipercrómico desde los primeros 15 min de reacción indicando la formación de compuestos hidroxilados. Cory et al., (2019) y Kawabata et al., (2019) reportan la formación de dos intermediarios vía fotólisis de NPX, uno con un espectro similar al Naproxeno salvo en la señal a 230 nm que se encuentra desplazada ligeramente a longitudes de onda menores. El otro intermediario emite su señal de mayor intensidad cerca de los 245 nm y una adicional entre los 300-350 nm, por lo que la formación de este intermediario puede ocasionar los cambios hipercrómicos observados en el espectro de NPX. Los compuestos correspondientes son el 1-(6-metoxinaftalen-2-il)etan-1-ol y 1-(6-metoxinaftalen-2-il)etan-1-ona, las estructuras de estos compuestos se muestran en la Tabla 14. Kawabata et al., (2019) sugiere que estos compuestos se forman una vez que se ha descarboxilado la molécula del NPX (estructura 4) seguido de la adición de un oxígeno al grupo aril como un oxígeno carbonílico o un grupo hidroxilo.

Méndez-Arriaga et al., (2008) menciona que la desmetilación y la descarboxilación ocurre de forma simultánea, es decir, que el NPX se degrada tanto fotoquímica como fotocatalíticamente durante el mismo proceso. Cuando ocurre la generación de los radicales $\cdot\text{OH}$ por el proceso fotocatalítico estos pueden atacar la posición del grupo metil y posteriormente un hidrógeno generado por la Ecuación 2, puede añadirse al radical formado por la desmetilación para dar lugar a la formación del intermediario 2. Si bien la contribución de la fotólisis es importante para la generación de los intermediarios, el proceso fotocatalítico permite que estos sean degradados a compuestos más sencillos, especialmente los intermediarios 1 y 2, además permite que el proceso sea más rápido. Esto se refleja en la mineralización alcanzada para ambos procesos.

Los resultados del análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación de los intermediarios se presentan en la Figura 39.

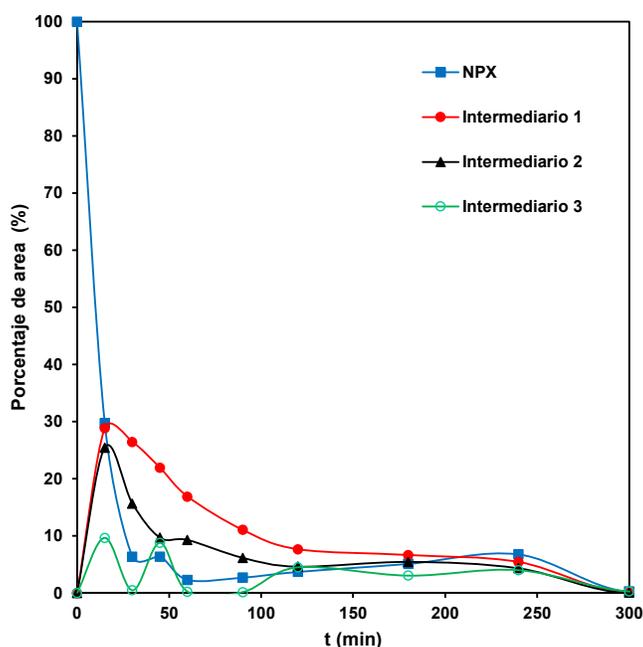


Figura 39. Formación de intermediarios durante la degradación fotocatalítica de NPX con TiO_2 Evonik P25 ($C_0 = 60$ ppm), resultados reportados en porcentaje de formación respecto al área inicial de NPX.

Tabla 14. Estructura de los posibles intermediarios formados durante la degradación fotoquímica y fotocatalítica del Naproxeno

No.	Estructura	Nombre	Abreviación
Naproxeno		ácido (S)-2-(6-metoxi-2-naftil) propanoico	NPX
1		1-(6-metoxinaftalen-2-il)etan-1-ol	MNETOH
2		ácido 2-(6-hidroxinaftalen-2-il) propanoico	HONPX
3		1-(6-metoxinaftalen-2-il)etan-1-ona	MACN
4		1-(6-metoxinaftalen-2-yl)etanolato	---

5.1.2. Pruebas de la degradación fotoquímica de Naproxeno en solución acuosa.

Debido a que los compuestos orgánicos pueden degradarse por vía fotoquímica, tal como ocurre en los procesos naturales en los cuerpos de agua, es importante determinar el comportamiento del Naproxeno en presencia de radiación ($\lambda = 365 \text{ nm}$) es importante. En este caso se realizó el seguimiento de la reacción fotoquímica para una solución de concentración inicial de Naproxeno de 20 ppm. Las muestras se analizaron por espectroscopía de UV-vis, COT y CLAR.

5.1.2.1. Análisis de muestras por Espectroscopía de UV-vis, COT y CLAR

En la Figura 40 se muestra el espectro de degradación del Naproxeno (20 ppm) por vía fotoquímica y la comparación con el experimento de degradación fotocatalítica. El cálculo de la concentración del Naproxeno también se realizó con la absorbancia a 230 nm y la curva de calibración. Como se puede ver en el espectro, la molécula del NPX sufre un cambio de identidad desde los primeros 15 min de radiación, reflejado en el efecto hipercrómico de las bandas entre 245 nm y 270 nm y en las bandas centradas entre 300 y 345 nm. Es hasta los 240 min de reacción cuando estas comienzan a disminuir en intensidad, no así para la banda en 230 nm la cual sufre un efecto hipocrómico desde los primeros 15 min de exposición a la radiación, no obstante, el cambio de la banda centrada en 190 nm es mínimo, por lo que posiblemente no se esté logrando la apertura de los anillos aromáticos.

Respecto a la comparación con el proceso fotocatalítico, evidentemente la reacción fotoquímica es más lenta. Por ejemplo después de 2 h de reacción, la degradación de NPX sin catalizador alcanza un 52.8% en la transformación de la molécula a otros compuestos, mientras que en la reacción con catalizador, un 84.4% del compuesto inicial ha sido transformado. Siguiendo el mismo proceso para el cálculo de la constante de velocidad de reacción se obtuvo un $k_{app} = 0.0062 \text{ min}^{-1}$ y una velocidad de reacción de $-r_a = 5.90 \times 10^{-4} \text{ mM min}^{-1}$, por lo que el proceso fotocatalítico resulta ser cerca de 5 veces más rápido.

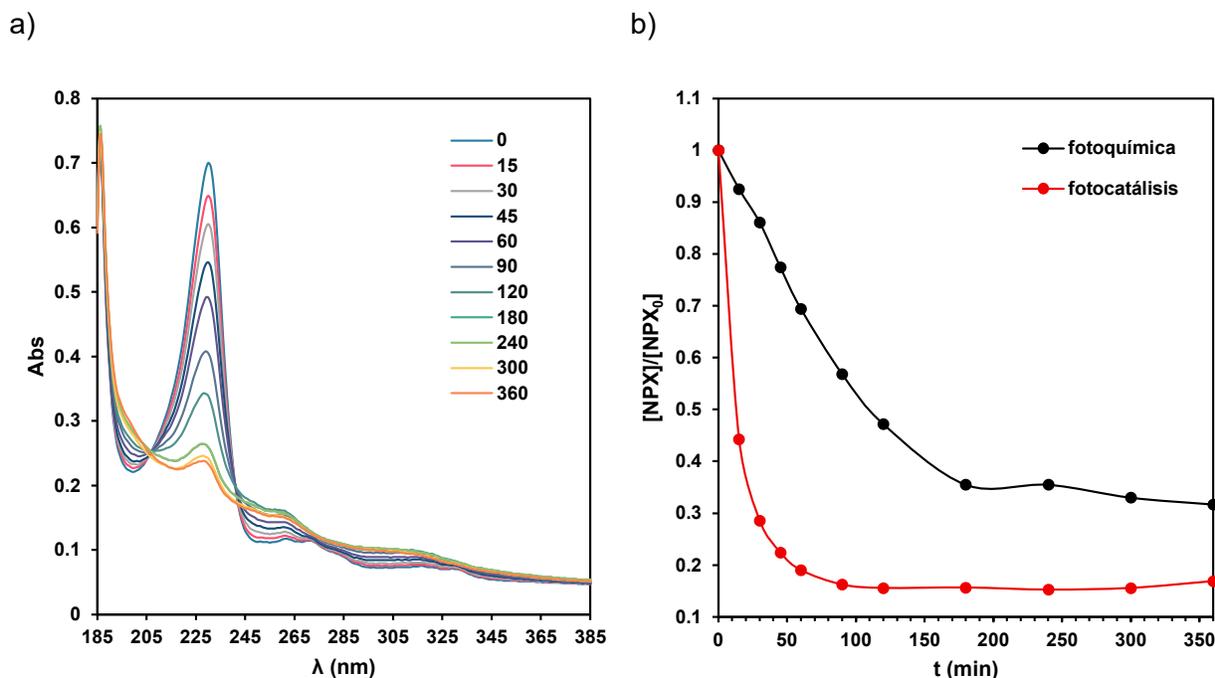


Figura 40. Análisis de las muestras de reacción del experimento de degradación fotoquímica de Naproxeno $C_0 = 20$ ppm $V = 250$ mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x} = 365$ nm, flujo $O_2 = 100$ mL min^{-1} , análisis mediante espectroscopia UV-vis, a) espectro de adsorción, b) comparación con la prueba fotocatalítica.

A pesar de que la molécula de NPX sufre cambios después del proceso fotoquímico, los compuestos intermediarios no logran ser mineralizados por la energía emitida por las lámparas. Al final del proceso solo un 18.3% del carbono orgánico presente en la solución logra ser transformado a CO_2 y agua. Mientras que, como se mencionó anteriormente, el proceso fotocatalítico logra mineralizar el 85.6%. En la Figura 41a se muestra la comparación entre ambos procesos. Finalmente, se realizó la comparación de los procesos analizando las muestras por CLAR, los resultados se reportan nuevamente respecto a las áreas, no obstante, en este caso fue posible calcular la concentración de NPX hasta los 120 min del proceso fotoquímico, obteniendo que después de este tiempo quedan 1.13 ppm de Naproxeno en la solución, el resto del reactivo se transformó a compuestos orgánicos intermediarios.

En el Anexo 13 se muestran los cromatogramas de las muestras del proceso fotoquímico. Nuevamente se observan tres señales principales adicionales a las del NPX después de 15 min de reacción, a excepción de que la intensidad es mucho más baja respecto al proceso fotocatalítico. Después de 1 h, las señales se intensifican sobre todo las correspondientes a los intermediario 1 y 3 los cuales, como se mencionó anteriormente, se forman por descarboxilación durante el proceso fotoquímico. El intermediario 2 presenta un señal mucho más débil durante

todo el proceso y después de los 90 min de reacción desaparece completamente, por lo que podría suponerse que la desmetilación requiere de mayor energía, o en su caso especies oxidantes como los radicales $\cdot\text{OH}$ para ser formado. A este mismo tiempo de reacción un intermediario adicional de menor intensidad es observado en los cromatogramas, no obstante, después de los 240 min de reacción ya no es detectable. Al final del proceso (6 h de reacción), los intermediarios 1 y 3 permanecen en la solución, con menor intensidad pero aún detectables, lo que en consecuencia genera un bajo rendimiento de mineralización. Finalmente, en la Figura 42 se muestra la comparación del seguimiento de los intermediarios. Mientras que en el procesos fotocatalítico los intermediarios se generan rápidamente desde el inicio del experimento, luego de 90 min de reacción son mineralizados casi en su totalidad (para $[\text{NPX}]_0 = 20 \text{ ppm}$). Por otro lado, en el proceso fotoquímico los intermediarios también son generados desde que la solución comienza a irradiarse, con la diferencia que es hasta los 180 min donde comienzan a disminuir su concentración. Estos compuestos orgánicos sin embargo permanecen en la solución hasta el final del experimento.

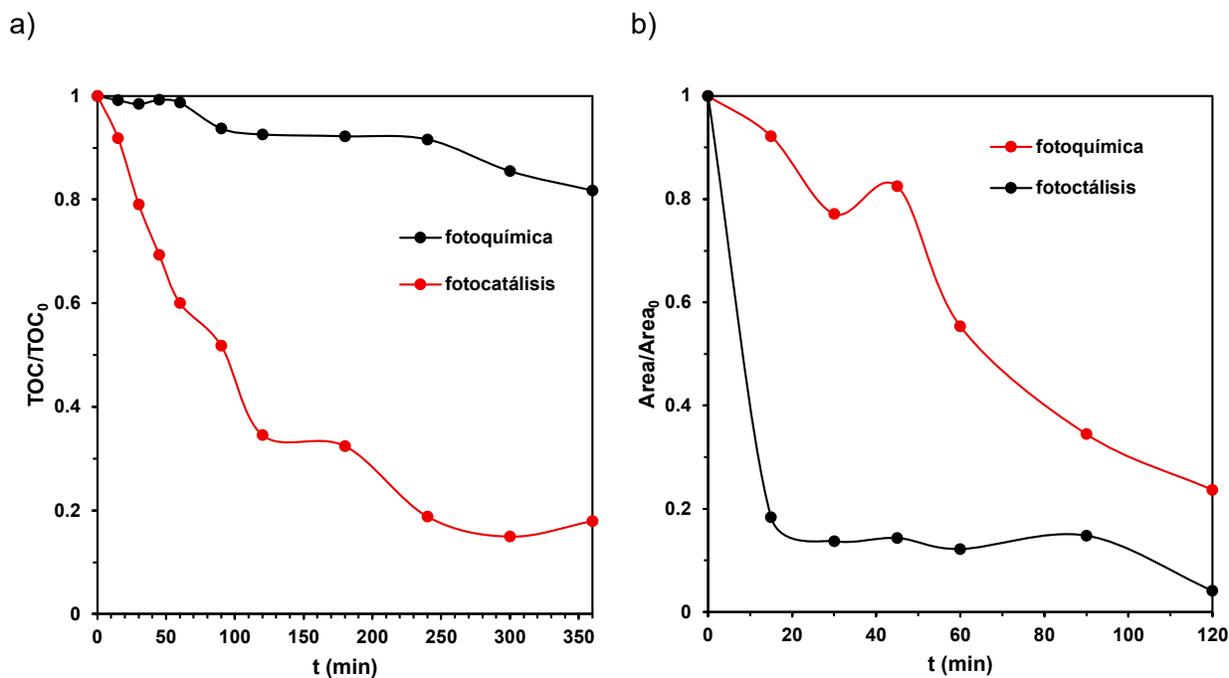


Figura 41. Comparación de las muestras de reacción fotoquímica y fotocatalítica de Naproxeno ($C_0 = 20 \text{ ppm}$) analizadas por a) Carbono Orgánico Total, b) Cromatografía Líquida de Alta Resolución

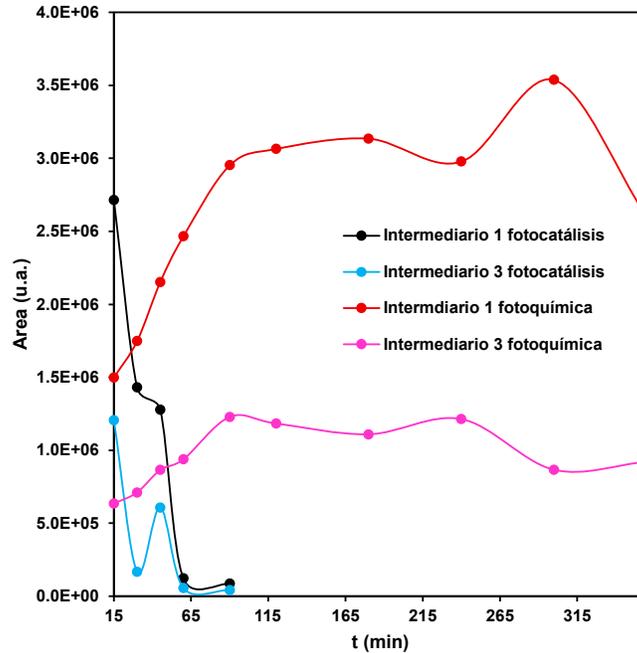


Figura 42. Comparación de la generación de intermediarios formados es la reacción fotoquímica y fotocatalítica de una solución de Naproxeno $C_0 = 20$ ppm

De forma complementaria, para evidenciar en rol de los radicales $\cdot\text{OH}$ se realizó una prueba con un secuestrante. Esta prueba consiste en añadir un agente de sacrificio que este caso bloquee los radicales hidroxilo, y en el caso de que este especie sea determinante en el proceso, la degradación del compuesto se verá reducida. Las pruebas se realizaron con una solución de 20 ppm de NPX y 0.2 M de propanol como agente secuestrante de los radicales. Los resultados se muestran en la Figura 43, como se esperaba, la degradación del medicamento se ve reducida, por lo que los radicales $\cdot\text{OH}$ resultan ser una especie oxidante importante en el proceso, no obstante, sigue existiendo degradación de la molécula de Naproxeno, ósea que otras especies pueden estar involucradas en el proceso de oxidación fotocatalítico.

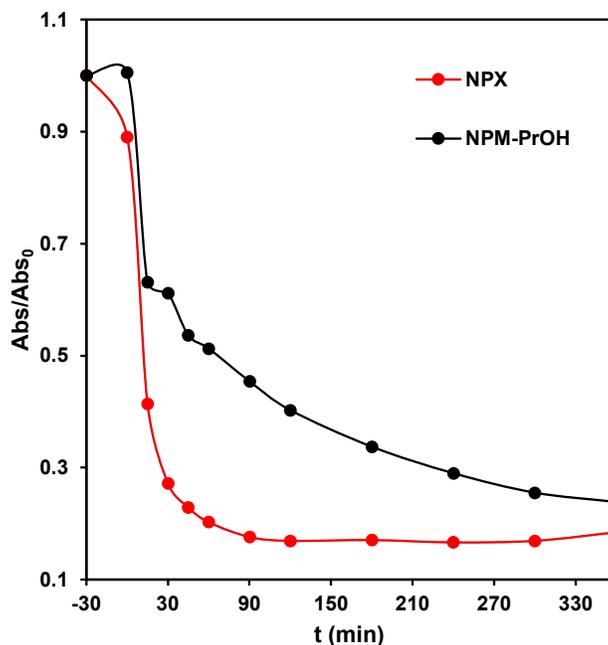


Figura 43. Degradación fotocatalítica de NPX ($C_0 = 20$ ppm) con presencia de PrOH como supresor de los radicales OH, análisis de las muestras por espectroscopia de UV-vis

5.1.3. Pruebas de degradación a pH ácido.

De acuerdo con los resultados de adsorción obtenidos anteriormente, se realizaron pruebas de degradación fotocatalítica a pH = 5, esto con el fin de favorecer la interacción entre el Naproxeno y el TiO_2 , ya que, de acuerdo con el punto de carga cero del catalizador y el diagrama de especiación del medicamento, bajo estas condiciones la superficie del TiO_2 se encuentra cargada parcialmente positiva, mientras que más del 80% del NPX se disocia y adquiere una carga parcial negativa. Las soluciones se acidificaron con ácido nítrico o ácido clorhídrico, no obstante, con ambos reactivos a bajas concentraciones de NPX (10-30 ppm) se ocasiona una modificación importante en las señales por debajo de los 245 nm (Anexo 14), por lo que a continuación se reportan los espectros de concentraciones 40, 60, 80 y 100 ppm (Figura 44), donde a pesar de que el cambio en las señales existe, es menos prominente y se puede realizar el seguimiento en la señal característica del NPX.

En la Figura 45 se observa la comparación del seguimiento de la degradación bajo las dos condiciones de pH. La diferencia del cambio de la absorbancia entre los dos pH no es tan significativa como se esperaba, teóricamente al existir mayor adsorción la degradación del Naproxeno se vería incrementada debido a la cercanía del compuesto orgánico y las especies reactivas generadas en la superficie del catalizador. No obstante, a pesar de que de acuerdo con

los espectros una mayor fracción de Naproxeno queda adsorbida, al final de la reacción el medicamento es degradado independientemente del pH. Lo que confirma que las reacciones fotoquímicas son parte importante del proceso.

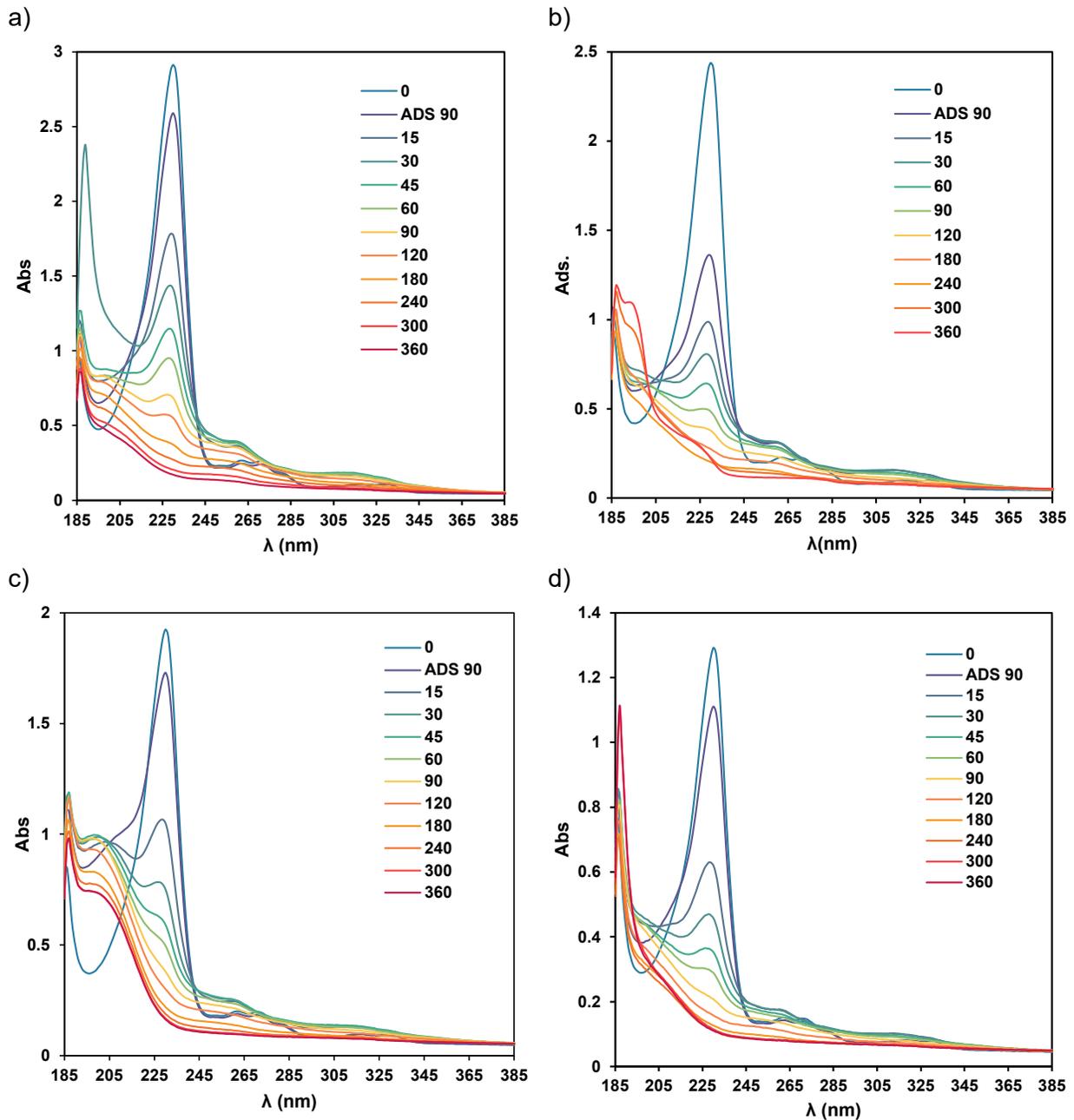


Figura 44. Análisis de las muestras de reacción de un experimento de degradación fotocatalítica de Naproxeno con TiO_2 Evonik P25 (Concentración inicial a) 100 ppm, b) 80 ppm, c) 60 ppm y d) 40 ppm) pH = 5, V=300 mL, lámparas UV $\lambda_{\text{máx}}=365$ nm, flujo $\text{O}_2= 100 \text{ mL min}^{-1}$, análisis mediante espectroscopia UV-vis)

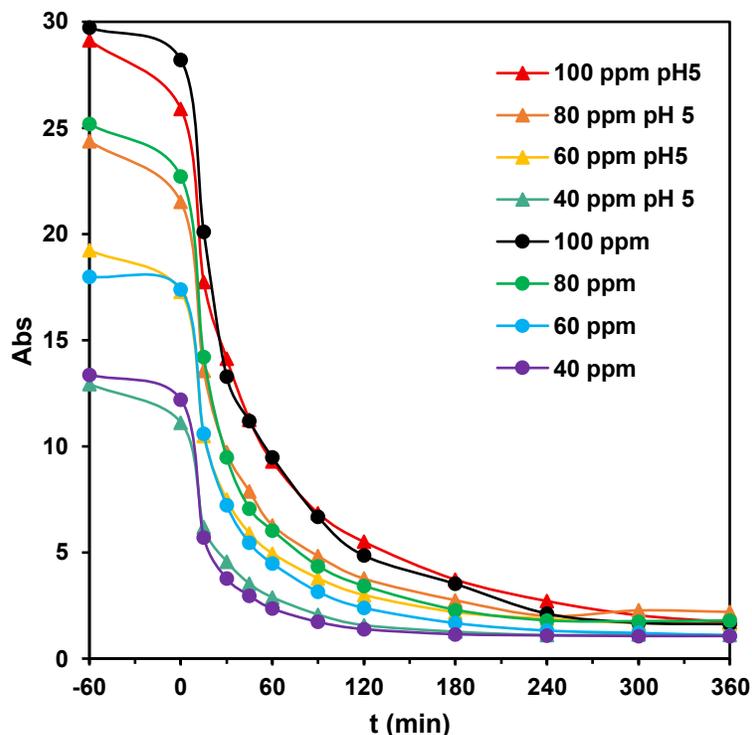


Figura 45. Comparación de la degradación fotocatalítica de Naproxeno a pH natural = 6.6 y pH ácido = 5 seguimiento realizado por espectroscopía UV-vis a $\lambda = 230$ nm

Con los resultados del análisis de carbono orgánico total se realizó la evaluación de la adsorción del Naproxeno sobre el TiO_2 . En la Tabla 15 se muestran los porcentajes de adsorción después de 1 hora de equilibrio adsorción-desorción. En general se confirma, que a pH ácido se adsorbe mayor cantidad de Naproxeno en el catalizador, no obstante, a pesar de este hecho la degradación fotocatalítica no sufre modificaciones significativas. La Tabla 15 muestra que los porcentajes de mineralización en algunos caso son mayores para la solución a pH natural. Estos resultados confirman que un paso fundamental en la degradación del Naproxeno son los cambios en la molécula por fotoquímica.

Adicionalmente, se realizó un análisis por CLAR para la muestra de $[\text{NPX}]_0 = 20$ ppm, no se observaron cambios significativos en la señales de los compuestos intermedarios, es decir, predominan las tres señales adicionales a la del Naproxeno. Se registro un ligero desplazamiento a tiempos de elución mayor (~ 0.33 min), los cromatogramas se muestran en el Anexo 15. Nuevamente, los resultados del análisis de las muestras a los 15 min de reacción indican que se forman los tres intermedarios antes mencionados. En el caso de la reacción a pH 5 el intermedario 2 presenta mayor área, y se genera un intermedario adicional a tiempos bajos de elución (1.695 min). Después de 1h de reacción en ambos casos las señales de los intermedarios

y del NPX disminuyen considerablemente y aparecen otras señales no bien definidas aparecen en tiempos de elución más bajos. Posteriormente, a las 2 h de reacción en la muestra a pH natural la señales de todos los compuestos es casi nula, en comparación con la muestra a pH 5 donde una señal a 1.703 min permanece hasta el final de la reacción, lo que se ve reflejado en los porcentajes de mineralización. En la Figura 46 se muestra la comparativa de la formación y degradación de los intermediarios y el NPX en las dos condiciones de pH.

Tabla 15. Comparación de los porcentajes de adsorción y mineralización de soluciones acuosas de Naproxeno a diferentes pH

[NPX] ₀ (ppm)	pH 5		pH natural	
	% de adsorción	% mineralización	% de adsorción	% mineralización
100	17.3	67.2	9.18	73.8
80	19.4	72.2	6.10	83.2
60	8.71	82.6	5.43	81.2
40	11.7	80.5	5.48	85.8
30	5.35	74.4	5.93	85.6
20	4.91	70.4	16.4	82.7
10	9.20	83.3	9.81	71.3

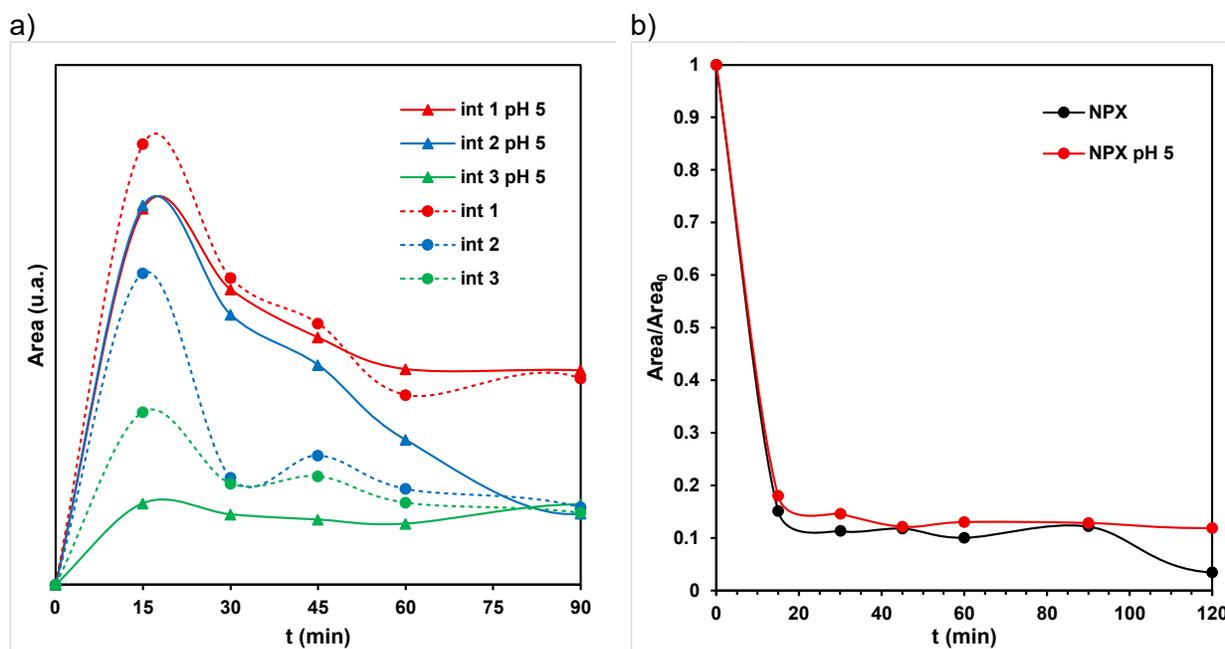


Figura 46. Comparación de la formación y degradación de intermediarios y Naproxeno a pH natural de la solución y pH 5, [NPX]₀ = 20 ppm

5.1.4. Identificación de los productos orgánicos de la degradación fotocatalítica de Naproxeno

Antes de cualquier experimento, una muestra de NPX fue analizada por FT-IR para identificar sus bandas características, teniendo en cuenta su estructura y grupos funcionales presentes en la molécula (González-Pereyra et al., 2024). Los resultados indican la presencia de varias bandas ($3100-3000\text{ cm}^{-1}$) corresponden a C-H (C sp^2 para compuestos aromáticos) y otras bandas ($3000-2837\text{ cm}^{-1}$) corresponden a C-H (C sp^3 para cadena alifática). Varias bandas ($1633, 1600$ y 1480 cm^{-1}) corresponden al estiramiento C=C simétrico y asimétrico aromático. Los compuestos aromáticos usualmente presentan algunas bandas en esta región (1600 a 1475 cm^{-1}). Dos bandas fuertes (1583 y 1389 cm^{-1}) corresponden a un estiramiento O-C=O asimétrico y simétrico. Estas vibraciones usualmente se muestran a longitudes de onda más bajas debido al efecto de resonancia. Un éter aríl-alquílico presenta dos vibraciones (1209 y 1029 cm^{-1}) correspondientes a la flexión (C-O-C). Tres bandas fuertes ($862, 855$ y 809 cm^{-1}) corresponden a la flexión fuera del plano C=C-H de compuestos aromáticos.

Dado que la mezcla de reacción, tras 60 minutos de irradiación, produjo el mayor rendimiento de compuestos intermedios, las cuatro fracciones obtenidas mediante cromatografía en capa fina (TLC) se analizaron a detalle mediante espectroscopia FT-IR. Los resultados indican que la primera fracción tiene una banda ancha (3650 a 3700 cm^{-1}) característica del estiramiento O-H de especies hidroxiladas (ácidos alquil y/o aril carboxílicos y/o alcoholes). Varias bandas (3060 a 2800 cm^{-1}) indican la presencia de varios compuestos con C-H (C sp^2 y sp^3). Tres bandas fuertes ($1725, 1720$ y 1680 cm^{-1}) corresponden al estiramiento C=O (cetonas y/o ácidos carboxílicos). Dos bandas ubicadas alrededor de 1600 cm^{-1} corresponden al estiramiento C=C de aromáticos. La banda en 1660 cm^{-1} corresponde al C-O de un ácido carboxílico, mientras que las otras dos bandas en esta región (1202 y 1028 cm^{-1}) corresponden a vibraciones de alquil aril éter C-O-C. La vibración alrededor de 799 cm^{-1} corresponde a una flexión O-H. Existen varias bandas ($1000-1100\text{ cm}^{-1}$) que corresponden a la vibración C-O de los alcoholes alquílicos o arílicos. Por lo tanto, esta fracción contiene una mezcla de compuestos (alquílicos y arílicos), ácidos y alcoholes. Tal como se lo señala (González-Pereyra et al., 2024), las otras fracciones presentan unos espectros muy similares.

Dado que los análisis de las muestras de reacción mediante CLAR y FT-IR mostraron que el NPX se mineraliza vía formación de varios productos orgánicos se tomaron muestras de la mezcla de reacción a diferentes tiempos y se analizaron por RMN de ^1H . Varios productos de reacción intermedios aromáticos se generan durante la fotoconversión de NPX, y se han identificado

claramente por RMN de ^1H . Los espectros de RMN de ^1H de NPX y tres muestras de un experimento de degradación fotocatalítica se han presentado previamente (González-Pereyra et al., 2024). Los cuales indican que los hidrógenos de NPX y naftaleno dan señales en el rango de 7 a 9 ppm. Los hidrógenos alifáticos dan señales en el rango de 1 a 3 ppm. Un hidrógeno en un carbono junto a un $\text{C}=\text{O}$ está desprotegido y da señales cercanas a 4 ppm. Un hidrógeno en un alcohol $\text{H}-\text{C}-\text{OH}$ da señales alrededor de 5 ppm. Los hidrógenos unidos al oxígeno de un grupo OCH_3 presentan un alto grado de desprotección y producen un singulete en torno a 3.9 ppm. Los protones vinílicos suelen presentar un alto grado de desprotección debido a la anisotropía del doble enlace, lo que produce señales en el rango de 5.5 a 7 ppm.

Aunque la muestra de reacción fotolizada durante 90 minutos aún presenta las señales correspondientes a NPX, se observan varios cambios importantes en el espectro de RMN en la estructura de los compuestos orgánicos en esta mezcla. Alrededor de 3.8 ppm, hay varias señales que indican la presencia de varios compuestos que contienen un sustituyente $\text{O}-\text{CH}_3$. Además se observan varias señales en el rango de 1 a 3 ppm correspondientes a algunos hidrógenos en carbonos alifáticos que indican que en algunos casos las dos cadenas alifáticas en NPX se han separado del anillo de naftaleno. Otra evidencia de esto es el hecho de que la región aromática (7 a 9 ppm) se ha vuelto bastante compleja, lo que indica la presencia de varios compuestos aromáticos diferentes. A 9.75 ppm, se observa una señal correspondiente a un aldehído. En el rango de 10 a 11 ppm se observan varias señales, correspondientes a ácidos carboxílicos. Hay algunas señales en el rango de 5.5 a 7.0 ppm que indican la presencia de varios hidrógenos de vinilo. Los hidrógenos de los carbonos que contienen OH , como los alcoholes, están altamente desprotegidos y emiten señales en torno a 5 ppm. Estos resultados indican que algunas cadenas alifáticas se han oxidado a ácidos y/o alcoholes de bajo peso molecular.

Los resultados de las muestras a mayores tiempos de reacción presentan espectros muy similares. Todas las señales en el rango (7 a 9 ppm) son bastante pequeñas indicando que la mayor parte de la estructura aromática se ha degradado a compuestos más pequeños. Algunas señales en el rango de 10 a 11 ppm, asociadas con ácidos carboxílicos, aún están presentes en la muestra. Además, varias señales (1.3 y 4.7 ppm) indican la presencia de ácido hidroxipropiónico (HPA) en esa mezcla.

Los resultados del análisis de las muestras de reacción mediante CLAR con detector UV-vis indicaron que el Naproxeno se mineraliza vía formación de tres compuestos orgánicos. Además, los análisis de las muestras de reacción por espectroscopia FT-IR y resonancia magnética

nuclear proporcionaron evidencia de la formación de algunos compuestos orgánicos con diferente estructura que el reactivo original. Por tales razones, una solución acuosa de alta concentración NPX (200 ppm) que contenía TiO_2 (2 gL^{-1}) se irradió a diferentes tiempos (90, 120 y 180 min). Después de este tiempo, la solución se filtró para eliminar cualquier sólido y se diluyó (1:10) con agua desionizada. Luego, se analizó en un instrumento CLAR equipado con un detector de masas para identificar plenamente los productos de reacción intermedios. Los cromatogramas de una solución acuosa de NPX y tres muestras de reacción previamente publicados (González-Pereyra et al., 2024) indican que el NPX puro da un cromatograma limpio con un pico amplio a los 4.35 minutos. Después de 90 minutos de irradiación se observan varios cambios. Hay pequeñas cantidades de diferentes compuestos altamente polares de bajo peso molecular en el rango de 1.4 a 2.7 min. Además de la señal NPX a los 4.35 min, se detectan las señales de 6-metoxi-2-naftaldehído (MALN), 6-metoxinaftalen-2-ol (MHON) y 1-(6-metoxinaftalen-2-il)etan-1-ona (MACN). Tras una irradiación prolongada la cantidad de todos estos intermedios disminuye hasta finalmente desaparecer. El análisis detallado de los resultados de todos los análisis químicos de las muestra de reacción permitió identificar los ocho compuestos orgánicos listados en la Tabla 16.

Tabla 16. Productos orgánicos de la degradación fotocatalítica de naproxeno identificados mediante técnicas analíticas especializadas.

Abreviación	Compuesto Orgánico	Numero de CAS
NPX	Naproxeno	22204-53-1
HONPX	2-(6-hydroxynaphthalene-2-yl) propanoic acid ácido 2-(6-hidroxinaftalen-2-il) propanoico	60756-73-2
MACN	1-(6-methoxynaphthalene-2-yl) ethan-1-one 1-(6-metoxinaftalen-2-il)etan-1-ona	3900-45-6
MALN	6-methoxy-2-naphthaldehyde 6-metoxi-2-naftaldehído	3453-33-6
MVN	2-methoxy-6-vinylnaphthalene 2-metoxi-6-vinilnaftaleno	63444-51-9
MNETOH	1-(6-methoxynaphthalen-2-yl) ethan-1-ol 1-(6-metoxinaftalen-2-il)etan-1-ol	77301-42-9
HONETOH	6-(1-hydroxyethyl) naphthalen-2-ol 6-(1-hidroxietil)naftalen-2-ol	---
MHON	6-methoxynaphthalen-2-ol 6-metoxinaftalen-2-ol	5111-66-0
HPA	hydroxyl propionic acid HPA ácido hidroxipropiónico HPA	---

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

De acuerdo con el proyecto de investigación que está compuesto de cuatro partes, las conclusiones se dividen en diferentes secciones como se presenta a continuación:

1. Degradación fotocatalítica de naproxeno en solución acuosa de alta concentración

Se realizó de manera sistemática la evaluación de la degradación fotocatalítica del Naproxeno (NPX), en soluciones acuosas de alta concentración utilizando TiO_2 Evonik P25 como catalizador. Las pruebas de adsorción demostraron una baja afinidad entre el Naproxeno y la superficie del TiO_2 bajo condiciones de pH natural (6.6), lo que genera una baja adsorción del medicamento. Esto se le atribuyó a la repulsión electrostática entre la carga negativa del NPX (debido a su grupo carboxílico) y la carga superficial también negativa del TiO_2 a ese pH (superior al punto de carga cero de 6.35). Por lo anterior se obtuvo una capacidad máxima de adsorción de $q_m = 0.0341 \text{ mmol g}^{-1}$ y una constante de Langmuir $K_L = 1.591 \text{ L mmol}^{-1}$, las cuales fueron inferiores a las reportadas para otros AINEs como diclofenaco o ketoprofeno.

Respecto a la cinética de degradación realizada con los datos de obtenidos por espectroscopía UV-vis reveló que la eliminación del NPX ocurre rápidamente tras el inicio de la irradiación, siguiendo una cinética de pseudo-primer orden. Se observó que la constante de velocidad aparente aumentó conforme disminuyó la concentración inicial del medicamento, alcanzando un valor máximo de 0.08311 min^{-1} para una solución de 10 ppm. Este comportamiento se ajusta también al modelo cinético de Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LH-HW), lo cual permite considerar el efecto de los intermediarios en la reacción. Adicionalmente, se observó por espectroscopía UV-vis un efecto hipocrómico en la banda a 230 nm desde los primeros minutos de reacción, asociado con la apertura del anillo aromático del NPX. Simultáneamente, se registraron cambios hiperocrómicos y batocrómicos en otras regiones del espectro, lo que indica la aparición de intermediarios. El análisis por CLAR confirmó la rápida desaparición del NPX y la formación de tres intermediarios principales. Los resultados concuerdan con mecanismos de degradación previamente propuestos, donde predominan reacciones de descarboxilación y desmetilación, con la aparición de compuestos como el 1-(6-metoxinaftalen-2-il)etan-1-ol y el 1-(6-metoxinaftalen-2-il)etan-1-ona. A pesar de que el NPX es degradado eficientemente, los análisis de COT mostraron que no se alcanza una mineralización completa, por lo que compuestos intermedios de difícil oxidación permanecen en solución. Además, se observó que a concentraciones más bajas, la tasa de mineralización disminuye considerablemente después de cierto punto, lo que sugiere una acumulación de compuestos refractarios.

Referencias

- Abad, A., Adánez, J., Cuadrat, A., García-Labiano, F., Gayán, P., & de Diego, L. F. (2011). Kinetics of redox reactions of ilmenite for chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science*, 66(4), 689–702. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.11.010>
- Abida, O., Kolar, M., Jirkovsky, J., & Mailhot, G. (2012). Degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution photoinduced by Fe(iii)-citrate complex. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 11(5), 794–802. <https://doi.org/10.1039/c2pp05358f>
- Abida, O., Mailhot, G., Litter, M., & Bolte, M. (2006). Impact of iron-complex (Fe(iii)-NTA) on photoinduced degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 5(4), 395–402. <https://doi.org/10.1039/b518211e>
- Acosta, I. (2024). *Síntesis y caracterización de fotocatalizadores de junta heterogénea basados en Mo, K, Ti y Ag para procesos fotoinducidos de degradación de contaminantes emergentes*. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Acosta, I., González-Pereyra, D., Zermeño, B., Garay-Rodríguez, L. F., Juárez-Ramírez, I., & Moctezuma, E. (2025). Photocatalytic Oxidation of Ketoprofen in Water by Silver-Potassium Hexatitanate Co-catalyst. *Topics in Catalysis*. <https://doi.org/10.1007/s11244-025-02065-4>
- Acosta, I., Moctezuma, E., López de la O, K., Leyva, E., & Zermeño, B. (2022). Photocatalytic Degradation of High Concentration Aqueous Solutions of Ketoprofen: Adsorption, Reaction Kinetic and Product Studies. *Topics in Catalysis*, 65(13–16), 1361–1372. <https://doi.org/10.1007/s11244-022-01653-y>
- Ahmad Zubir, Z., Ibrahim, S. M., Muhammad, N. A., Ahmad, M. I., Yeoh, F. Y., Lee, T., & Shaari, N. S. (2016). Synthesis and Characterization of Fe₂O₃/TiO₂/ SiO₂ and Fe₂O₃/TiO₂/Activated Carbon Nanocomposite Photocatalysts for Dye Removal. *Advanced Materials Research*, 1133, 523–526. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1133.523>
- Ahmed, M. A., El-Katori, E. E., & Gharni, Z. H. (2013). Photocatalytic degradation of methylene blue dye using Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 553, 19–29. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.038>
- Amirmahani, N., Mahmoodi, N. O., Malakootian, M., Pardakhty, A., & Mahdizadeh, H. (2021). Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions with nanoparticles decorated on Fe₃O₄@SiO₂-aptms-salal as an efficient magnetically recoverable nanocomposite. *Desalination and Water Treatment*, 223, 188–199. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27127>

- Anand, R. R., & Gilkes, R. J. (1984). Weathering of Ilmenite in a Lateritic Pallid Zone. *Clays and Clay Minerals*, 32(5), 363–374. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1984.0320504>
- Aristanti, Y., Supriyatna, Y. I., Masduki, N. P., & Soepriyanto, S. (2019). Effect of calcination temperature on the characteristics of TiO₂ synthesized from ilmenite and its applications for photocatalysis. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 478(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/478/1/012019>
- ATRIA. (2025). *Microscopía electrónica de barrido (SEM), ¿para qué me sirve?* <https://atriainnovation.com/blog/microscopia-electronica-de-barrido-sem-utilidades/>
- Babyszko, A., Wanag, A., Sadłowski, M., Kusiak-Nejman, E., & Morawski, A. W. (2022). Synthesis and Characterization of SiO₂/TiO₂ as Photocatalyst on Methylene Blue Degradation. *Catalysts*, 12(11), 1372. <https://doi.org/10.3390/catal12111372>
- Balachandran, U., & Eror, N. G. (1982). Raman Spectra of Titanium Dioxide. In *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY* (Vol. 42).
- Bandara, J., Mielczarski, J. A., & Kiwi, J. (2001). I. Adsorption mechanism of chlorophenols on iron oxides, titanium oxide and aluminum oxide as detected by infrared spectroscopy. *Applied Catalysis B: Environmental*, 34(4), 307–320. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00224-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00224-7)
- Beranek, R. (2011). (Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO₂-based nanomaterials. In *Advances in Physical Chemistry* (Vol. 2011). <https://doi.org/10.1155/2011/786759>
- Bermúdez, L. A., Pascual, J. M., Martínez, M. del M. M., & Poyatos Capilla, J. M. (2021). Effectiveness of Advanced Oxidation Processes in Wastewater Treatment: State of the Art. *Water*, 13(15), 2094. <https://doi.org/10.3390/w13152094>
- Bielan, Z., Dudziak, S., Sulowska, A., Pelczarski, D., Ryl, J., & Zielińska-Jurek, A. (2020). Preparation and characterization of defective TiO₂. The effect of the reaction environment on titanium vacancies formation. *Materials*, 13(12), 1–25. <https://doi.org/10.3390/ma13122763>
- Bokov, D., Turki Jalil, A., Chupradit, S., Suksatan, W., Javed Ansari, M., Shewael, I. H., Valiev, G. H., & Kianfar, E. (2021). Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. In *Advances in Materials Science and Engineering* (Vol. 2021). Hindawi Limited. <https://doi.org/10.1155/2021/5102014>
- Bouziani, A., Park, J., & Ozturk, A. (2020). Synthesis of α-Fe₂O₃/TiO₂ heterogeneous composites by the sol-gel process and their photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 400. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112718>
- Buzgar, N., Apopei, A. I., Diaconu, V., & Buzatu, A. (2018). *The composition and source of the raw material of two stone axes of Late Bronze Age from Neamț County (Romania)-A Raman study*. <http://geology.uaic.ro/auig/>
- Calza, P., Sakkas, V. A., Medana, C., Baiocchi, C., Dimou, A., Pelizzetti, E., & Albanis, T. (2006). Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 67(3–4), 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.04.021>

- Cañas-Martínez, D. M., Gauthier, G. H., & Pedraza-Avella, J. A. (2019). Photo-oxidative and photo-reductive capabilities of ilmenite-rich black sand concentrates using methyl orange as a probe molecule. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 18(4), 912–919. <https://doi.org/10.1039/c8pp00315g>
- Chang, C., Rad, S., Gan, L., Li, Z., Dai, J., & Shahab, A. (2023). Review of the sol–gel method in preparing nano TiO₂ for advanced oxidation process. *Nanotechnology Reviews*, 12(1). <https://doi.org/10.1515/ntrev-2023-0150>
- CONAGUA. (2024). *Estadísticas del Agua en México 2023 Comisión Nacional del Agua*. https://sinav30.conagua.gob.mx:8080/Descargas/pdf/EAM2023_f.pdf
- Cory, W. C., Welch, A. M., Ramirez, J. N., & Rein, L. C. (2019). Naproxen and Its Phototransformation Products: Persistence and Ecotoxicity to Toad Tadpoles (*Anaxyrus terrestris*), Individually and in Mixtures. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 38(9), 2008–2019. <https://doi.org/10.1002/etc.4514>
- Cruz-Cruz, C., Yargeau, V., Vidaña-Perez, D., Schilman, A., Pineda, M. A., Lobato, M., Hernández-Avila, M., Villatoro, J. A., & Barrientos-Gutierrez, T. (2021). Opioids, stimulants, and depressant drugs in fifteen Mexican Cities: A wastewater-based epidemiological study. *International Journal of Drug Policy*, 88. <https://doi.org/10.1016/j.drugpo.2020.103027>
- De Boer, J., Garrigues, P., Gu, J.-D., Jones, K. C., Knepper, T. P., Newton, A., & Sparks, D. L. (2019). *Ecopharmacovigilance* (L. M. Gómez-Oliván, Ed.; Vol. 66). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-73476-7>
- De Faria, M. T., & Ncio Silva2 De Oliveira1, V. (1997). Microspectroscopy of Some Iron Oxides Raman and Oxyhydroxides. In *JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY* (Vol. 28).
- de Oliveira, M., Frihling, B. E. F., Velasques, J., Filho, F. J. C. M., Cavalheri, P. S., & Migliolo, L. (2020). Pharmaceuticals residues and xenobiotics contaminants: Occurrence, analytical techniques and sustainable alternatives for wastewater treatment. *Sci. Total. Environ.*, 705, 135568. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135568>
- Deraz, N. M. (2018). The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. precipitation and impregnation methods. *J Ind Environ Chem.*, 2(1), 19–21.
- Dey, S., Bano, F., & Malik, A. (2019). Pharmaceuticals and personal care product (PPCP) contamination a global discharge inventory. In *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology* (pp. 1–26). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816189-0.00001-9>
- Díaz de León, J. N., Rodríguez, J. R., Rojas, J., Esqueda-Barrón, Y., Cardenas, L., Ramesh Kumar, C., Alonso-Nuñez, G., & Fuentes-Moyado, S. (2019). New Insight on the Formation of Sodium Titanates 1D Nanostructures and Its Application on CO₂ Hydrogenation. *Frontiers in Chemistry*, 7. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00750>
- Eslami, A., Amini, M. M., Asadi, A., Safari, A. A., & Daglioglu, N. (2020). Photocatalytic degradation of ibuprofen and naproxen in water over NS-TiO₂ coating on polycarbonate: Process modeling and intermediates identification. *Inorganic Chemistry Communications*, 115. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107888>

- Fabela-Cedillo, M. G., Rodríguez-Alfaro, L. F., Torres-Martínez, L. M., Vallejo, O. R., & Luévano-Hipólito, E. (2024). Multifunctional TiO₂(R)/Fe₂O₃ Photocatalytic Composites Obtained from Ilmenite Ore. *Particle and Particle Systems Characterization*. <https://doi.org/10.1002/ppsc.202400171>
- Farahmandjou, M. (2014). Self-cleaning Measurement of Nano-Sized Photoactive TiO₂. In *Journal of Computer & Robotics* (Vol. 5). <https://www.researchgate.net/publication/262264198>
- Félix-Cañedo, T. E., Durán-Álvarez, J. C., & Jiménez-Cisneros, B. (2013). The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water sources. *Sci. Total Environ.*, 454–455, 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.088>
- Firmansyah, M. L., Alwan, Y., & Ullah, N. (2025). A comprehensive review on the adsorptive removal of pharmaceutical pollutants: Occurrence, toxicology, molecular simulation and mechanistic insights. In *Talanta Open* (Vol. 12). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2025.100491>
- Fontecha-Cámara, M. A., Moreno-Castilla, C., López-Ramón, M. V., & Álvarez, M. A. (2016). Mixed iron oxides as Fenton catalysts for gallic acid removal from aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 196, 207–215. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.032>
- Frank, O., Zukalova, M., Laskova, B., Kürti, J., Koltai, J., & Kavan, L. (2012). Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(42), 14567–14572. <https://doi.org/10.1039/c2cp42763j>
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Fu, X., Wang, Y., & Wei, F. (2010). Phase transitions and reaction mechanism of ilmenite oxidation. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 41(5), 1338–1348. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0173-y>
- Gao, B., Kim, Y. J., Chakraborty, A. K., & Lee, W. I. (2008). Efficient decomposition of organic compounds with FeTiO₃/TiO₂ heterojunction under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 83(3–4), 202–207. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.02.017>
- García-Muñoz, P. (2017). *Ilmenita como catalizador para procesos fotoasistido en tratamiento de aguas*.
- García-Muñoz, P., Pliego, G., Zazo, J. A., Bahamonde, A., & Casas, J. A. (2016). Ilmenite (FeTiO₃) as low cost catalyst for advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 542–548. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.037>
- García-Muñoz, P., Pliego, G., Zazo, J. A., Bahamonde, A., & Casas, J. A. (2017). Sulfonamides photoassisted oxidation treatments catalyzed by ilmenite. *Chemosphere*, 180, 523–530. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.047>
- García-Muñoz, P., Pliego, G., Zazo, J. A., Barbero, B., Bahamonde, A., & Casas, J. A. (2017). Modified ilmenite as catalyst for CWPO-Photoassisted process under LED light. *Chemical Engineering Journal*, 318, 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.093>

- Gennari, F. C., & Pasquevich, D. M. (1998). Kinetics of the anatase–rutile transformation in TiO₂ in the presence of Fe₂O₃. *Journal of Materials Science*, 33, 1571–1578. <https://doi.org/10.1023/A:1017515804370>
- Gibson, R., Durán-Álvarez, J. C., Estrada, K. L., Chávez, A., & Jiménez Cisneros, B. (2010). Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley, Mexico. *Chemosphere*, 81(11), 1437–1445. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.09.006>
- González Mancera, G., & Noguez Amaya, M. E. R. (2006). *Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X Característicos* (Universidad Nacional Autónoma de México, Ed.).
- González Peña, O. I., López Zavala, M. A., & Cabral Ruelas, H. (2021). Pharmaceuticals market, consumption trends and disease incidence are not driving the pharmaceutical research on water and wastewater. In *International Journal of Environmental Research and Public Health* (Vol. 18, Issue 5, pp. 1–37). MDPI. <https://doi.org/10.3390/ijerph18052532>
- González-Pereyra, D., Acosta, I., Zermeño, B., Aguilar, J., Leyva, E., & Moctezuma, E. (2024). Photocatalytic Degradation of Naproxen: Intermediates and Total Reaction Mechanism. *Molecules*, 29(11). <https://doi.org/10.3390/molecules29112583>
- Guan, X., & Guo, L. (2014). Cocatalytic Effect of SrTiO₃ on Ag₃PO₄ toward enhanced photocatalytic water oxidation. *ACS Catalysis*, 4(9), 3020–3026. <https://doi.org/10.1021/cs5005079>
- Gunlazuardi, J., Fisli, A., Ridwan, Krisnandi, Y. K., & Robert, D. (2021). Magnetically Separable Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ Photocatalyst Composites Prepared through Hetero Agglomeration for the Photocatalytic Degradation of Paraquat. *Makara Journal of Science*, 25(4), 236–246. <https://doi.org/10.7454/mss.v25i4.1277>
- Gutiérrez-López, E. D., Domínguez, D., Ortiz-Dominguez, C., Caudillo-Flores, U., Guzmán-Cruz, M. A., Fuentes-Moyado, S., Morales de la Garza, L., & Díaz de León, J. N. (2024). Direct obtaining of pure anatase TiO₂ nanostructures, characterization, size-tuning, and applications. *Nano-Structures and Nano-Objects*, 39. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101215>
- Hanaor, D. A. H., & Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46(4), 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
- Hernández-Padrón, G., Acosta-Torres, L. S., Rojas-González, F., & Castaño, V. M. (2012). Anticorrosives, encapsulates, catalytic supports and other novel nanostructured materials. *Bulletin of Materials Science*, 35(7), 1071–1077. <https://doi.org/10.1007/s12034-012-0410-7>
- Hernández-Tenorio, R., Villanueva-Rodríguez, M., Guzmán-Mar, J. L., Hinojosa-Reyes, L., Hernández-Ramírez, A., & Vigil-Castillo, H. H. (2024). Priority list of pharmaceutical active compounds in aquatic environments of Mexico considering their occurrence, environmental and human health risks. In *Environmental Toxicology and Pharmacology* (Vol. 110). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2024.104502>

- Herrmann, J. M. (2010). Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3–4), 461–468. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.012>
- Hinojosa – Reyes, M., Camposeco – Solis, R., Ruiz, F., Rodríguez – González, V., & Moctezuma, E. (2019). Promotional effect of metal doping on nanostructured TiO₂ during the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and naproxen sodium as pollutants. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 100, 130–139. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.04.050>
- Hui, R., & O'Sullivan, M. (2009). Fundamentals of Optical Devices. In *Fiber Optic Measurement Techniques* (pp. 1–128). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-373865-3.00001-x>
- Igbinosa, E. O., Odjadjare, E. E., Chigor, V. N., Igbinosa, I. H., Emoghene, A. O., Ekhaise, F. O., Igiehon, N. O., & Idemudia, O. G. (2013). Toxicological Profile of Chlorophenols and Their Derivatives in the Environment: The Public Health Perspective. *The Scientific World Journal*, 2013(1). <https://doi.org/10.1155/2013/460215>
- Izawa, M. R. M., Applin, D. M., Morison, M. Q., Cloutis, E. A., Mann, P., & Mertzman, S. A. (2021). Reflectance spectroscopy of ilmenites and related Ti and Ti-Fe oxides (200 to 2500 nm): Spectral–compositional–structural relationships. *Icarus*, 362, 114423. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2021.114423>
- Jabbar, Z. H., & Ebrahim, S. E. (2021). Highly efficient visible-light-driven photocatalytic degradation of organic pollutants by using magnetically separable supported heterogeneous nanocomposites (SiO₂/Fe₃O₄/Ag₂WO₄). *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16, 100554. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100554>
- Karunakaran, C., & Dhanalakshmi, R. (2008). Semiconductor-catalyzed degradation of phenols with sunlight. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(11), 1315–1321. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.05.002>
- Kawabata, K., Mizuta, Y., Ishihara, K., Takato, A., Oshima, S., Akimoto, S., Inagaki, M., & Nishi, H. (2019). Structure Determination of Naproxen Photoproducts in the Tablet Generated by the UV Irradiation. *Chromatography*, 40(3), 157–162. <https://doi.org/10.15583/jpchrom.2019.020>
- Kung, K. H. S., & McBride, M. B. (1991). Bonding of chlorophenols on iron and aluminum oxides. *Environmental Science & Technology*, 25(4), 702–709. <https://doi.org/10.1021/es00016a015>
- Lara-Pérez, C., Leyva, E., Zermeño, B., Osorio, I., Montalvo, C., & Moctezuma, E. (2020a). Photocatalytic degradation of diclofenac sodium salt: adsorption and reaction kinetic studies. *Environmental Earth Sciences*, 79(11). <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09017-z>
- Lara-Pérez, C., Leyva, E., Zermeño, B., Osorio, I., Montalvo, C., & Moctezuma, E. (2020b). Photocatalytic degradation of diclofenac sodium salt: adsorption and reaction kinetic studies. *Environmental Earth Sciences*, 79(227). <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09017-z>
- Leyva, E., Moctezuma, E., Ruíz, M. G., & Torres-Martínez, L. (1998). Photodegradation of phenol and 4-chlorophenol by BaO–Li₂O–TiO₂ catalysts. *Catalysis Today*, 40(4), 367–376. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00065-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00065-0)

- Li, X., John, V. T., Zhan, J., He, G., He, J., & Spinu, L. (2011). The Synthesis of Mesoporous TiO₂/SiO₂/Fe₂O₃ Hybrid Particles Containing Micelle- Induced Macropores through an Aerosol Based Process. *Langmuir*, 27(10), 6252–6259. <https://doi.org/10.1021/la105149p>
- Liu, L., Chen, F., Yang, F., Chen, Y., & Crittenden, J. (2012). Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol using nanoscale Fe/TiO₂. *Chemical Engineering Journal*, 181–182, 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.060>
- Lu, Y., Liu, Y., Tong, Y., Cheng, H., Yang, D., Ding, J., & Guo, Q. (2023). The Improved DC Breakdown Strength Induced by Enhanced Interaction between SiO₂ Nanoparticles and LLDPE Matrix. *Molecules*, 28(13). <https://doi.org/10.3390/molecules28134908>
- Luévano-Hipólito, E., Fabela-Cedillo, M. G., Torres-Martínez, L. M., & Zarazúa-Morín, M. E. (2023). Solar-driven CO₂ reduction using modified earth-abundant ilmenite catalysts. *Heliyon*, 9(6). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17426>
- Luxbacher, T. (2020). Electrokinetic properties of natural fibres. In *Handbook of Natural Fibres* (pp. 323–353). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818782-1.00009-2>
- Macías-Tamez, R., Villanueva-Rodríguez, M., Ramos-Delgado, N. A., Maya-Treviño, L., & Hernández-Ramírez, A. (2017). Comparative Study of the Photocatalytic Degradation of the Herbicide 2,4-D Using WO₃/TiO₂ and Fe₂O₃/TiO₂ as Catalysts. *Water, Air, and Soil Pollution*, 228(10). <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3560-9>
- Makula, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018a). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. In *Journal of Physical Chemistry Letters* (Vol. 9, Issue 23, pp. 6814–6817). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>
- Makula, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018b). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. In *Journal of Physical Chemistry Letters* (Vol. 9, Issue 23, pp. 6814–6817). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>
- Matta, R., Hanna, K., & Chiron, S. (2007). Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals. *Science of the Total Environment*, 385(1–3), 242–251. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.06.030>
- McGhee, K., & O’Kane, M. (2025). *Photoluminescence Spectroscopy*. <https://www.ossila.com/pages/photoluminescence-spectroscopy>
- Mei, Q., Zhang, F., Wang, N., Yang, Y., Wu, R., & Wang, W. (2019). TiO₂/Fe₂O₃ heterostructures with enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light irradiation. *RSC Advances*, 9(39), 22764–22771. <https://doi.org/10.1039/C9RA03531A>
- Méndez-Arriaga, F., Gimenez, J., & Esplugas, S. (2008). Photolysis and TiO₂ Photocatalytic Treatment of Naproxen: Degradation, Mineralization, Intermediates and Toxicity. *J. Adv. Oxid. Technol*, 11(3).
- Mishra, V., Warshi, M. K., Sati, A., Kumar, A., Mishra, V., Kumar, R., & Sagdeo, P. R. (2019). Investigation of temperature-dependent optical properties of TiO₂ using diffuse reflectance spectroscopy. *SN Applied Sciences*, 1(3). <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0253-6>

- Moctezuma, E., Leyva, E., Aguilar, C. A., Luna, R. A., & Montalvo, C. (2012). Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 243, 130–138. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.010>
- Moctezuma, E., Zermeño, B., Zarazua, E., Torres-Martínez, L. M., & García, R. (2011a). Photocatalytic degradation of phenol with Fe-titania catalysts. *Topics in Catalysis*, 54(8–9), 496–503. <https://doi.org/10.1007/s11244-011-9613-1>
- Moctezuma, E., Zermeño, B., Zarazua, E., Torres-Martínez, L. M., & García, R. (2011b). Photocatalytic degradation of phenol with Fe-titania catalysts. *Topics in Catalysis*, 54(8–9), 496–503. <https://doi.org/10.1007/s11244-011-9613-1>
- Moniz, S. J. A., Shevlin, S. A., An, X., Guo, Z. X., & Tang, J. (2014). Fe₂O₃-TiO₂ nanocomposites for enhanced charge separation and photocatalytic activity. *Chemistry - A European Journal*, 20(47), 15571–15579. <https://doi.org/10.1002/chem.201403489>
- Morales, E., Mora, S., & Pal, U. (2007). Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista Mexicana de Física*, 53(5), 18–22. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57028299004>
- Mustafa, S., Tasleem, S., & Naeem, A. (2004). Surface charge properties of Fe₂O₃ in aqueous and alcoholic mixed solvents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(2), 523–529. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.02.089>
- Myilsamy, M., Mahalakshmi, M., Murugesan, V., & Subha, N. (2015). Enhanced photocatalytic activity of nitrogen and indium co-doped mesoporous TiO₂ nanocomposites for the degradation of 2,4-dinitrophenol under visible light. *Applied Surface Science*, 342, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.017>
- Nasirian, M., Bustillo-Lecompte, C. F., & Mehrvar, M. (2017). Photocatalytic efficiency of Fe₂O₃/TiO₂ for the degradation of typical dyes in textile industries: Effects of calcination temperature and UV-assisted thermal synthesis. *Journal of Environmental Management*, 196, 487–498. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.030>
- Neto, J. S. G., Satyro, S., Saggiaro, E. M., & Dezotti, M. (2021). Investigation of mechanism and kinetics in the TiO₂ photocatalytic degradation of Indigo Carmine dye using radical scavengers. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18(1), 163–172. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02842-6>
- Nevondo, M., Koech, L., Ola-omole, O. O., Ramakokovhu, M. M., Teffo, M. L., & Sadiku, R. (2024). Phase transformation sequence of pre-oxidized roast-leach ferrovanadium residue. *Heliyon*, 10(6). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e28308>
- Olvera, J. (2018). *Degradación fotocatalítica de naproxeno con TiO₂ Evonik-P25 y catalizadores tipo perovskita*. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Oros-Ruiz, S., Pedraza-Avella, J. A., Guzmán, C., Quintana, M., Moctezuma, E., del Angel, G., Gómez, R., & Pérez, E. (2011). Effect of Gold Particle Size and Deposition Method on the Photodegradation of 4-Chlorophenol by Au/TiO₂. *Topics in Catalysis*, 54(8–9), 519–526. <https://doi.org/10.1007/s11244-011-9616-y>

- Ozel, F., & Kockar, H. (2015). Growth and characterizations of magnetic nanoparticles under hydrothermal conditions: Reaction time and temperature. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 373, 213–216. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.02.072>
- Panohaya, F., Olivares, A., & Fuentes, I. (2004). *Conceptos y bibliografía sobre la fotoluminiscencia y procesos similares*.
- Patel, M., Kumar, R., Kishor, K., Mlsna, T., Pittman, C. U., & Mohan, D. (2019). Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. *Chemical Reviews*, 119(6), 3510–3673. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299>
- Pecchi, G., Reyes, P., & Zamora, R. (2003). Kinetics of methane combustion on Fe₂O₃/TiO₂ catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 80(2), 375–381. <https://doi.org/10.1023/B:REAC.0000006148.89831.a8>
- Pecharsky, V. K., & Zavalij, P. Y. (2009). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-09579-0>
- Pérez-Alvarez, I., Islas-Flores, H., Gómez-Oliván, L. M., Barceló, D., López De Alda, M., Pérez Solsona, S., Sánchez-Aceves, L., SanJuan-Reyes, N., & Galar-Martínez, M. (2018). Determination of metals and pharmaceutical compounds released in hospital wastewater from Toluca, Mexico, and evaluation of their toxic impact. *Environ. Pollut.*, 240, 330–341. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.116>
- Pickworth, J., & Trueblood, K. (2010). *Crystal Structure Analysis A Primer* (3 rd).
- Pinedo, A. (2017). Efecto de los semiconductores ZnFe₂O₄, Bi₂Mo₃O₁₂, FeTiO₃ y WO₃ en la formación de una junta heterogénea con el Tio₂ para la reducción de energía de banda prohibida y mecanismos de degradación fotocatalítica de metoprolol y naranja de metilo en presencia de luz UV y visible. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Pinedo Escobar, J. A., Moctezuma, E., & Serrano Rosales, B. (2020). Heterojunctions for Photocatalytic Wastewater Treatment: Positive Holes, Hydroxyl Radicals and Activation Mechanism under UV and Visible Light. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 18(7). <https://doi.org/10.1515/ijcre-2019-0159>
- Pinedo-Escobar, J. A., Junpeng Fan, Edgar Moctezuma, Gomez-Solís, C., Martinez, C. J. C., & Gracia-Espino, E. (2021). Nanoparticulate double-heterojunction photocatalysts comprising TiO₂(Anatase)/WO₃/TiO₂(Rutile) with enhanced photocatalytic activity toward the degradation of methyl orange under near-ultraviolet and visible light. *ACS Omega*, 6(18), 11840–11848. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c06054>
- Quddus, F., Shah, A., Iftikhar, F. J., Shah, N. S., & Haleem, A. (2023). Environmentally Benign Nanoparticles for the Photocatalytic Degradation of Pharmaceutical Drugs. *Catalysts*, 13(3), 511. <https://doi.org/10.3390/catal13030511>
- Rangel-Vázquez, I., Del Angel, G., Ramos-Ramírez, E., González, F., Acevedo-Peña, P., Gómez, C. M., Tzompantzi, F., Gutiérrez-Ortega, N., & Torres-Torres, J. G. (2023). Improvement of photocatalytic activity in the degradation of 4-chlorophenol and phenol in aqueous medium using tin-modified TiO₂ photocatalysts. *RSC Advances*, 13(20), 13862–13879. <https://doi.org/10.1039/d3ra01910a>

- Rawal, S. B., Bera, S., Lee, D., Jang, D. J., & Lee, W. I. (2013). Design of visible-light photocatalysts by coupling of narrow bandgap semiconductors and TiO₂: Effect of their relative energy band positions on the photocatalytic efficiency. *Catalysis Science and Technology*, 3(7), 1822–1830. <https://doi.org/10.1039/c3cy00004d>
- Romeiro, A., Azenha, M. E., Canle, M., Rodrigues, V. H. N., Da Silva, J. P., & Burrows, H. D. (2018). Titanium Dioxide Nanoparticle Photocatalysed Degradation of Ibuprofen and Naproxen in Water: Competing Hydroxyl Radical Attack and Oxidative Decarboxylation by Semiconductor Holes. *ChemistrySelect*, 3(39), 10915–10924. <https://doi.org/10.1002/slct.201801953>
- Ruales-Lonfat, C., Barona, J. F., Sienkiewicz, A., Bensimon, M., Vélez-Colmenares, J., Benítez, N., & Pulgarín, C. (2015). Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166–167, 497–508. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.007>
- Sadeghi-Niaraki, S., Ghasemi, B., Habibolahzadeh, A., Ghasemi, E., & Ghahari, M. (2020). Cool and photocatalytic reddish-brown nanostructured Fe₂O₃@SiO₂@TiO₂ pigments. *Materials Science and Engineering: B*, 262, 114752. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114752>
- Salazar-Marín, D., Oza, G., Real, J. A. D., Cervantes-Urbe, A., Pérez-Vidal, H., Kesarla, M. K., Torres, J. G. T., & Godavarthi, S. (2024). Distinguishing between type II and S-scheme heterojunction materials: A comprehensive review. *Applied Surface Science Advances*, 19, 100536. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100536>
- Salimi, M., Esrafil, A., Gholami, M., Jonidi Jafari, A., Rezaei Kalantary, R., Farzadkia, M., Kermani, M., & Sobhi, H. R. (2017). Contaminants of emerging concern: a review of new approach in AOP technologies. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189(8). <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6097-x>
- Sandoval-González, A., Robles, I., Pineda-Arellano, C. A., & Martínez-Sánchez, C. (2022). Removal of anti-inflammatory drugs using activated carbon from agro-industrial origin: current advances in kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. *J. Iran. Chem. Soc.*, 19(10), 4017–4033. <https://doi.org/10.1007/s13738-022-02588-7>
- Sasikumar, C., Rao, D. S., Srikanth, S., Ravikumar, B., Mukhopadhyay, N. K., & Mehrotra, S. P. (2004). Effect of mechanical activation on the kinetics of sulfuric acid leaching of beach sand ilmenite from Orissa, India. *Hydrometallurgy*, 75(1–4), 189–204. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.08.001>
- Sharma, A., Gull Naz, E., Singh, S., & Tripathi, K. (n.d.). *Fundamental concepts of spectroscopy and spectrometry for chemical analysis*. Retrieved August 1, 2025, from <https://cpur.in/library/Books/9.%20Fundamental%20Concepts%20Of%20Spectroscopy%20And%20Spectrometry%20For%20Chemical%20Analysis.pdf>
- Shen, W., Mu, Y., Wang, B., Ai, Z., & Zhang, L. (2017). Enhanced aerobic degradation of 4-chlorophenol with iron-nickel nanoparticles. *Applied Surface Science*, 393, 316–324. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.020>

- Sivakumar, S., Selvaraj, A., Ramasamy, A. K., & Balasubramanian, V. (2013). Enhanced photocatalytic degradation of reactive dyes over FeTiO₃/TiO₂ heterojunction in the presence of H₂O₂. *Water, Air, and Soil Pollution*, 224(5). <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1529-x>
- Suhas, Kushwaha, S., Chaudhary, M., Chaudhary, S., Tyagi, V., Cansado, I. P. da P., & Dehghani, M. H. (2024). Effect of Substituent Groups on the Adsorption Efficiency of Phenols by Activated Carbon Developed by Hydrothermally Treated Phyllanthus Emblica Fruit Stone. *Toxics*, 12(12). <https://doi.org/10.3390/toxics12120874>
- Suttioponparnit, K., Jiang, J., Sahu, M., Suvachittanont, S., Charinpanitkul, T., & Biswas, P. (2011). Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 1–8. <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9772-1>
- Tanzi, M. C., Farè, S., & Candiani, G. (2019). Techniques of Analysis. In *Foundations of Biomaterials Engineering* (pp. 393–469). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101034-1.00007-4>
- Tathavadkar, V., Kari, C., & Rao, S. M. (2006). Oxidation of Indian Ilmenite: Thermodynamics and Kinetics Considerations. *Proceedings of the International Seminar on Mineral Processing Technology*, 553–558.
- Torres-Luna, J. A., Sanabria, N. R., & Carriazo, J. G. (2016). Powders of iron(III)-doped titanium dioxide obtained by direct way from a natural ilmenite. *Powder Technology*, 302, 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.08.056>
- Tran, C. Van, Nguyen, P. T. H., Nguyen, D. A., Le, B. T., Truong, T. N., & La, D. D. (2018). Facile fabrication and characterizations of nanostructured Fe₂O₃-TiO₂ composite from Ilmenite ore. *International Journal of Advanced Engineering, Management and Science*, 4(7), 574–578. <https://doi.org/10.22161/ijaems.4.7.11>
- Trenczek-Zajac, A., Synowiec, M., Zakrzewska, K., Zazakowny, K., Kowalski, K., Dziedzic, A., & Radecka, M. (2022). Scavenger-Supported Photocatalytic Evidence of an Extended Type I Electronic Structure of the TiO₂@Fe₂O₃ Interface. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 14(33), 38255–38269. <https://doi.org/10.1021/acscami.2c06404>
- Usgodaarachchi, L., Thambiliyagodage, C., Wijesekera, R., Vigneswaran, S., & Kandanapitiye, M. (2022). Fabrication of TiO₂Spheres and a Visible Light Active α-Fe₂O₃/TiO₂-Rutile/TiO₂-Anatase Heterogeneous Photocatalyst from Natural Ilmenite. *ACS Omega*, 7(31), 27617–27637. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03262>
- Vargas, X. M., Marin, J. M., & Restrepo, G. (2015). Characterization and Photocatalytic Evaluation (UV-Visible) of Fe-doped TiO₂ Systems Calcined at Different Temperatures. *J. Adv. Oxid. Technol*, 18(1), 129.
- Villanueva-Rodríguez, M., Bello-Mendoza, R., Hernández-Ramírez, A., & Ruiz-Ruiz, E. J. (2019). Degradation of anti-inflammatory drugs in municipal wastewater by heterogeneous photocatalysis and electro-Fenton process. *Environmental Technology*, 40(18), 2436–2445. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1442880>

- Watanabe, H., & Seto, J. (1986). The Point of Zero Charge and the Isoelectric Point of γ -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 59(9), 2683–2687. <https://doi.org/10.1246/bcsj.59.2683>
- Wickman, B., Bastos Fanta, A., Burrows, A., Hellman, A., Wagner, J. B., & landolo, B. (2017). Iron oxide films prepared by rapid thermal processing for solar energy conversion. *Scientific Reports*, 7. <https://doi.org/10.1038/srep40500>
- Xiao, W., Lu, X. G., Zou, X. L., Wei, X. M., & Ding, W. Z. (2013a). Phase transitions, micro-morphology and its oxidation mechanism in oxidation of ilmenite (FeTiO₃) powder. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 23(8), 2439–2445. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62752-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62752-1)
- Xiao, W., Lu, X. G., Zou, X. L., Wei, X. M., & Ding, W. Z. (2013b). Phase transitions, micro-morphology and its oxidation mechanism in oxidation of ilmenite (FeTiO₃) powder. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 23(8), 2439–2445. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62752-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62752-1)
- Yıldız, S., Şentürk, İ., & Canbaz, G. T. (2023). Degradation of phenol and 4-chlorophenol from aqueous solution by Fenton, photo-Fenton, sono-Fenton, and sono-photo-Fenton methods. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 20(1), 231–237. <https://doi.org/10.1007/s13738-022-02663-z>
- Zarazúa-Morín, M. E., Torres-Martínez, L. M., Moctezuma, E., Juárez-Ramírez, I., & Zermeño, B. B. (2016). Synthesis, characterization, and catalytic activity of FeTiO₃/TiO₂ for photodegradation of organic pollutants with visible light. *Research on Chemical Intermediates*, 42(2), 1029–1043. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2071-9>
- Zhang, B., Katsura, T., Shatskiy, A., Matsuzaki, T., & Wu, X. (2006). Electrical conductivity of FeTiO₃ ilmenite at high temperature and high pressure. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 73(13). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.134104>

ANEXOS

Anexo 1. Composición de la ilmenita mineral proveniente del estado de Tamaulipas

Durante la caracterización por DRX se observó que la ilmenita mineral contenía aproximadamente entre 25-30% de CaSiO_3 (JCPDS 043-1460). De acuerdo con el análisis de EDS la ilmenita mineral mostró la presencia de los elementos Ti, Fe, O, Si, Ca y Mg. Las proporciones se muestran en la siguiente tabla

Elemento	%Atómico	%Peso
Fe	11.9	24
Ti	12.06	20
Si	7.9	9.0
Ca	6.02	8.3
Al	1.3	1.6
Mg	0.9	1.0
O	59.92	36.1

Anexo 2. Parámetros considerados para el refinamiento de Rietveld realizado en el software MAUD

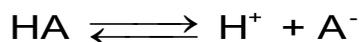
Parámetro	Significado
_cell_length_a _cell_length_b _cell_length_c	Parámetros de la red
_pd_proc_intensity_incident	Intensidad de las señales, corrección del equipo
_reit_par_2-theta_offset0	Posición de las señales en 2θ , corrección del equipo
_atom_site_factor_x _atom_site_factor_y _atom_site_factor_z	Posición atómica
_atom_site_occupancy	Ocupancia de los átomos en su posición atómica
_atom_site_B_iso_or_equiv	Parámetro para mejorar la posición e intensidad de señales en ángulos altos (considerar que este valor no debe ser negativo ni un valor muy alto)
_riet_par_cryst_size	Tamaño del cristalito
_riet_par_rs_microstrain	Microestructura

Anexo 6. Datos de adsorción de Naproxeno sobre TiO₂ y su ajuste al modelo de Langmuir por Polymath

Ce (mmol/L)	q (mmol/g)	Ce (mmol/L)	q (mmol/g)													
0.385533332	0.017068704	0.133090174	0.005668835	<p><u>Nonlinear regression (L-M)</u></p> <p>Model: $qm = (qs * KL * Ce) / (1 + (KL * Ce))$</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Variable</th> <th>Ini guess</th> <th>Value</th> <th>95% confidence</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>qs</td> <td>0.034</td> <td>0.0341974</td> <td>0.0494993</td> </tr> <tr> <td>KL</td> <td>1.59</td> <td>1.5914955</td> <td>3.1538799</td> </tr> </tbody> </table> <p>Nonlinear regression settings Max # iterations = 64</p> <p>Precision R² = 0.4019647 R²adj = 0.3813428 Rmsd = 5.911E-04 Variance = 1.158E-05</p>	Variable	Ini guess	Value	95% confidence	qs	0.034	0.0341974	0.0494993	KL	1.59	1.5914955	3.1538799
Variable	Ini guess	Value	95% confidence													
qs	0.034	0.0341974	0.0494993													
KL	1.59	1.5914955	3.1538799													
0.366503459	0.012226444	0.125953972	0.003087723													
0.347592523	0.015443044	0.113168276	0.003001651													
0.328027435	0.008798383	0.101274605	0.008071553													
0.318631435	0.012174779	0.100323111	0.011168881													
0.231986045	0.012700826	0.096338732	0.004143774													
0.230618273	0.003057016	0.094197871	0.00476995													
0.22675283	0.003356605	0.086585922	0.005048079													
0.222530577	0.009381927	0.084207188	0.002820516													
0.201657185	0.004638532	0.084088251	0.010033429													
0.179178148	0.008629149	0.082006859	0.00971498													
0.171625667	0.010059989	0.057279918	0.005550644													
0.168117034	0.009960949	0.051576903	0.001055036													
0.167106072	0.001902036	0.048514282	0.001722859													
0.158304756	0.004215929	0.04442286	0.001962485													
0.13505263	0.003653042															

Anexo 7. Cálculos para el diagrama de disociación del Naproxeno de sodio en agua a diferentes pH.

Considerando la Reacción 24 que describe el equilibrio químico del ácido monoprotonado de NPX, la constante de disociación se define de acuerdo con la Ecuación 14, donde HA es el ácido no disociado (en este caso el NPX), A⁻ es la base conjugada y H⁺ es el ion de hidrógeno. La ecuación de Henderson Hasselbach está representada por la forma logarítmica de acuerdo con la Ecuación 15.



Reacción 24

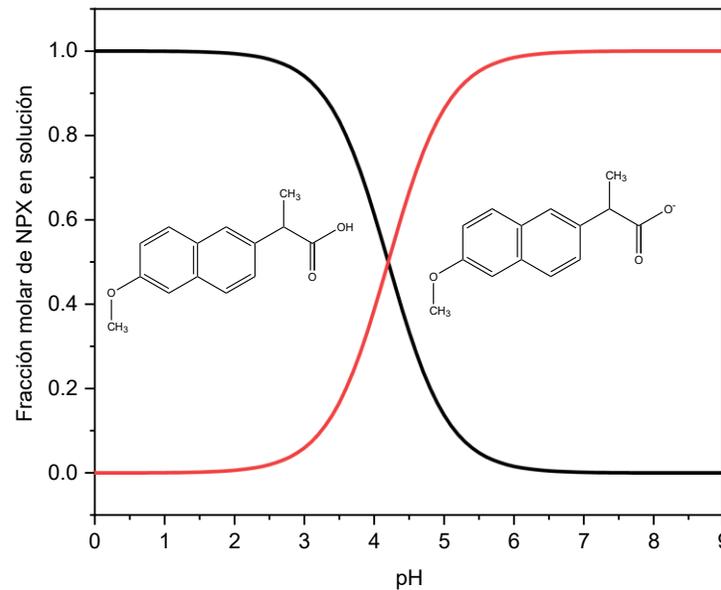
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Ecuación 14

$$pH = pK_a + \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Ecuación 15

Sustituyendo la Ecuación 14 en la Ecuación 15 se puede calcular la concentración del NPX no disociado y posteriormente de su base conjugada en función del pH utilizando Excel, usando un pK_a de 4.19, el diagrama de disociación y los datos utilizados se muestra a continuación:

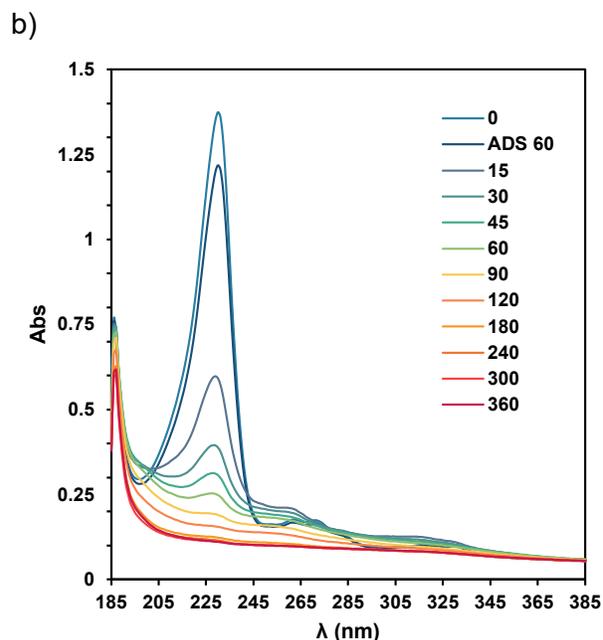
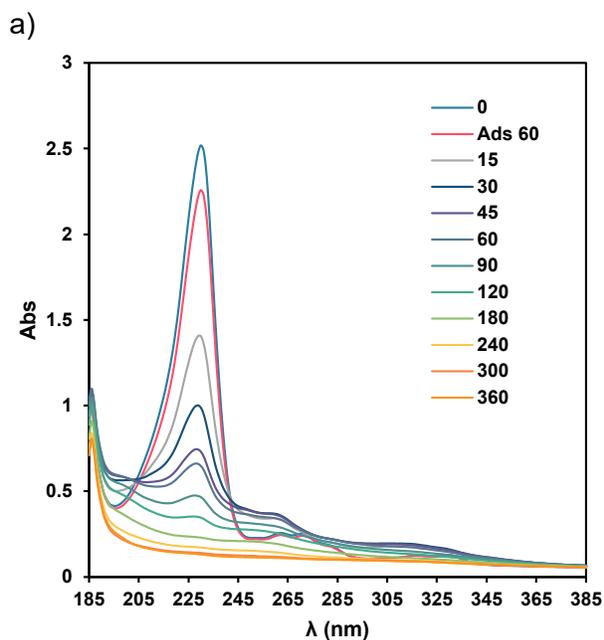


pH	[H ⁺]	α _{HA}	α _{A-}	pH	[H ⁺]	α _{HA}	α _{A-}
0	1	0.99992921	7.07896E-05	7.1	7.9433E-08	0.00112076	0.998879239
0.1	0.79432823	0.99991088	8.91172E-05	7.2	6.3096E-08	0.00089046	0.999109543
0.2	0.63095734	0.99988781	0.000112189	7.3	5.0119E-08	0.00070744	0.999292555
0.3	0.50118723	0.99985877	0.000141234	7.4	3.9811E-08	0.00056203	0.999437975
0.4	0.39810717	0.9998222	0.000177796	7.5	3.1623E-08	0.00044648	0.999553516
0.5	0.31622777	0.99977618	0.000223822	7.6	2.5119E-08	0.00035469	0.999645312
0.6	0.25118864	0.99971824	0.000281759	7.7	1.9953E-08	0.00028176	0.999718241
0.7	0.19952623	0.99964531	0.000354688	7.8	1.5849E-08	0.00022382	0.999776178
0.8	0.15848932	0.99955352	0.000446484	7.9	1.2589E-08	0.0001778	0.999822204
0.9	0.12589254	0.99943797	0.000562025	8	1E-08	0.00014123	0.999858766
1	0.1	0.99929256	0.000707445	8.1	7.9433E-09	0.00011219	0.999887811
1.1	0.07943282	0.99910954	0.000890457	8.2	6.3096E-09	8.9117E-05	0.999910883
1.2	0.06309573	0.99887924	0.001120761	8.3	5.0119E-09	7.079E-05	0.99992921
1.3	0.05011872	0.99858945	0.001410545	8.4	3.9811E-09	5.6231E-05	0.999943769
1.4	0.03981072	0.99822488	0.001775123	8.5	3.1623E-09	4.4666E-05	0.999955334

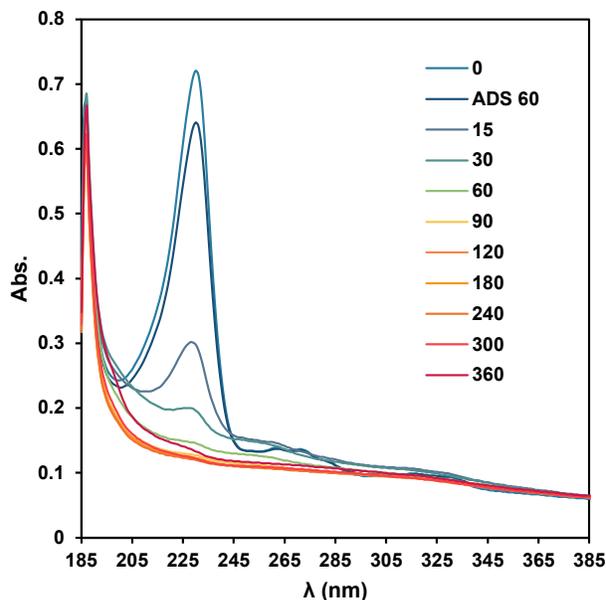
1.5	0.03162278	0.99776628	0.00223372	8.6	2.5119E-09	3.548E-05	0.99996452
1.6	0.02511886	0.99718954	0.002810462	8.7	1.9953E-09	2.8183E-05	0.999971817
1.7	0.01995262	0.99646441	0.003535589	8.8	1.5849E-09	2.2387E-05	0.999977613
1.8	0.01584893	0.99555303	0.004446972	8.9	1.2589E-09	1.7782E-05	0.999982218
1.9	0.01258925	0.99440803	0.005591967	9	1E-09	1.4125E-05	0.999985875
2	0.01	0.99297031	0.007029691	9.1	7.9433E-10	1.122E-05	0.99998878
2.1	0.00794328	0.99116622	0.008833778	9.2	6.3096E-10	8.9124E-06	0.999991088
2.2	0.00630957	0.98890431	0.011095689	9.3	5.0119E-10	7.0794E-06	0.999992921
2.3	0.00501187	0.98607137	0.013928628	9.4	3.9811E-10	5.6234E-06	0.999994377
2.4	0.00398107	0.98252791	0.017472091	9.5	3.1623E-10	4.4668E-06	0.999995533
2.5	0.00316228	0.978103	0.021896999	9.6	2.5119E-10	3.5481E-06	0.999996452
2.6	0.00251189	0.97258873	0.027411275	9.7	1.9953E-10	2.8184E-06	0.999997182
2.7	0.00199526	0.96573445	0.034265551	9.8	1.5849E-10	2.2387E-06	0.999997761
2.8	0.00158489	0.95724159	0.042758411	9.9	1.2589E-10	1.7783E-06	0.999998222
2.9	0.00125893	0.94675978	0.053240215	10	1E-10	1.4125E-06	0.999998587
3	0.001	0.93388594	0.066114061	10.1	7.9433E-11	1.122E-06	0.999998878
3.1	0.00079433	0.91816818	0.081831825	10.2	6.3096E-11	8.9125E-07	0.999999109
3.2	0.00063096	0.89911737	0.100882628	10.3	5.0119E-11	7.0795E-07	0.999999292
3.3	0.00050119	0.87622932	0.123770681	10.4	3.9811E-11	5.6234E-07	0.999999438
3.4	0.00039811	0.84902044	0.150979557	10.5	3.1623E-11	4.4668E-07	0.999999553
3.5	0.00031623	0.81707883	0.182921166	10.6	2.5119E-11	3.5481E-07	0.999999645
3.6	0.00025119	0.7801296	0.219870396	10.7	1.9953E-11	2.8184E-07	0.999999718
3.7	0.00019953	0.73810903	0.261890967	10.8	1.5849E-11	2.2387E-07	0.999999776
3.8	0.00015849	0.69123615	0.308763848	10.9	1.2589E-11	1.7783E-07	0.999999822
3.9	0.00012589	0.640065	0.359935	11	1E-11	1.4125E-07	0.999999859
4	1E-04	0.58549868	0.414501321	11.1	7.9433E-12	1.122E-07	0.999999888
4.1	7.9433E-05	0.52875056	0.471249436	11.2	6.3096E-12	8.9125E-08	0.999999911
4.2	6.3096E-05	0.47124944	0.528750564	11.3	5.0119E-12	7.0795E-08	0.999999929
4.3	5.0119E-05	0.41450132	0.585498679	11.4	3.9811E-12	5.6234E-08	0.999999944
4.4	3.9811E-05	0.359935	0.640065	11.5	3.1623E-12	4.4668E-08	0.999999955
4.5	3.1623E-05	0.30876385	0.691236152	11.6	2.5119E-12	3.5481E-08	0.999999965
4.6	2.5119E-05	0.26189097	0.738109033	11.7	1.9953E-12	2.8184E-08	0.999999972
4.7	1.9953E-05	0.2198704	0.780129604	11.8	1.5849E-12	2.2387E-08	0.999999978
4.8	1.5849E-05	0.18292117	0.817078834	11.9	1.2589E-12	1.7783E-08	0.999999982
4.9	1.2589E-05	0.15097956	0.849020443	12	1E-12	1.4125E-08	0.999999986
5	0.00001	0.12377068	0.876229319	12.1	7.9433E-13	1.122E-08	0.999999989
5.1	7.9433E-06	0.10088263	0.899117372	12.2	6.3096E-13	8.9125E-09	0.999999991
5.2	6.3096E-06	0.08183182	0.918168175	12.3	5.0119E-13	7.0795E-09	0.999999993
5.3	5.0119E-06	0.06611406	0.933885939	12.4	3.9811E-13	5.6234E-09	0.999999994
5.4	3.9811E-06	0.05324022	0.946759785	12.5	3.1623E-13	4.4668E-09	0.999999996
5.5	3.1623E-06	0.04275841	0.957241589	12.6	2.5119E-13	3.5481E-09	0.999999996
5.6	2.5119E-06	0.03426555	0.965734449	12.7	1.9953E-13	2.8184E-09	0.999999997
5.7	1.9953E-06	0.02741127	0.972588725	12.8	1.5849E-13	2.2387E-09	0.999999998

5.8	1.5849E-06	0.021897	0.978103001	12.9	1.2589E-13	1.7783E-09	0.999999998
5.9	1.2589E-06	0.01747209	0.982527909	13	1E-13	1.4125E-09	0.999999999
6	1E-06	0.01392863	0.986071372	13.1	7.9433E-14	1.122E-09	0.999999999
6.1	7.9433E-07	0.01109569	0.988904311	13.2	6.3096E-14	8.9125E-10	0.999999999
6.2	6.3096E-07	0.00883378	0.991166222	13.3	5.0119E-14	7.0795E-10	0.999999999
6.3	5.0119E-07	0.00702969	0.992970309	13.4	3.9811E-14	5.6234E-10	0.999999999
6.4	3.9811E-07	0.00559197	0.994408033	13.5	3.1623E-14	4.4668E-10	1
6.5	3.1623E-07	0.00444697	0.995553028	13.6	2.5119E-14	3.5481E-10	1
6.6	2.5119E-07	0.00353559	0.996464411	13.7	1.9953E-14	2.8184E-10	1
6.7	1.9953E-07	0.00281046	0.997189538	13.8	1.5849E-14	2.2387E-10	1
6.8	1.5849E-07	0.00223372	0.99776628	13.9	1.2589E-14	1.7783E-10	1
6.9	1.2589E-07	0.00177512	0.998224877	14	1E-14	1.4125E-10	1
7	1E-07	0.00141055	0.998589455				

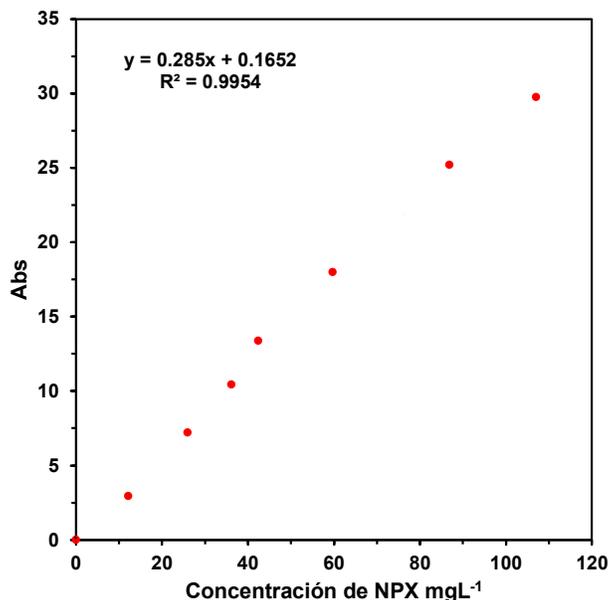
Anexo 8. Espectros de la degradación de Naproxeno con TiO2 Evonik P25 (Concentración inicial a) 80 ppm, b) 40 ppm, c) 20 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis).



c)



Anexo 9. Curva de calibración de Naproxeno determinada por Espectroscopía de UV-vis



Anexo 10. Ajuste de los datos de la degradación fotocatalítica de Naproxeno al modelo de pseudo primer orden.

POLYMATH Results
06-27-2025

Nonlinear regression (mqrmin)

Model: $C = A_0 \cdot (\exp(-k \cdot t))$

Variable	Ini guess	Value	95% confidence
A ₀	0.3902	0.3772402	0.050686
k	0.019	0.0193868	0.0053736

Precision
R² = 0.9715623

POLYMATH Results
06-27-2025

Nonlinear regression (mqrmin)

Model: $C_{80} = A_0 \cdot (\exp(-k \cdot t))$

Variable	Ini guess	Value	95% confidence
A ₀	0.3902	0.3013484	0.0458163
k	0.019	0.0244704	0.0072516

Precision
R² = 0.9703737

POLYMATH Results
06-27-2025

Nonlinear regression (mqrmin)

Model: $C_{60} = A_0 \cdot (\exp(-k \cdot t))$

Variable	Ini guess	Value	95% confidence
A ₀	0.3902	0.2298427	0.0343758
k	0.019	0.0251015	0.0072867

Precision
R² = 0.9720251

POLYMATH Results

06-27-2025

Nonlinear regression (mqrmin)

Model: $C40 = A_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$

Variable	Ini guess	Value	95% confidence
Ao	0.3902	0.1591831	0.036392
k	0.019	0.0354276	0.0154398

Precision
 $R^2 = 0.9473774$

POLYMATH Results

06-27-2025

Nonlinear regression (mqrmin)

Model: $Cdlez = A_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$

Variable	Ini guess	Value	95% confidence
Ao	0.3902	0.0332599	0.0016997
k	0.019	0.0831075	0.0104528

Precision
 $R^2 = 0.9981535$

POLYMATH Results

06-27-2025

Nonlinear regression (mqrmin)

Model: $CIRE(eta) = A_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$

Variable	Ini guess	Value	95% confidence
Ao	0.3902	0.1214543	0.0315933
k	0.019	0.0363135	0.0180337

Precision
 $R^2 = 0.9320954$

POLYMATH Results

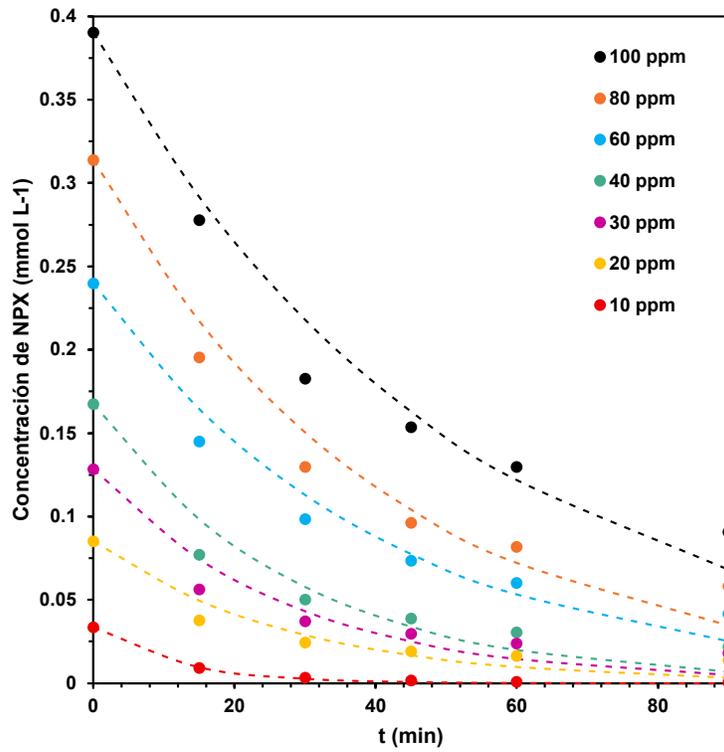
06-27-2025

Nonlinear regression (mqrmin)

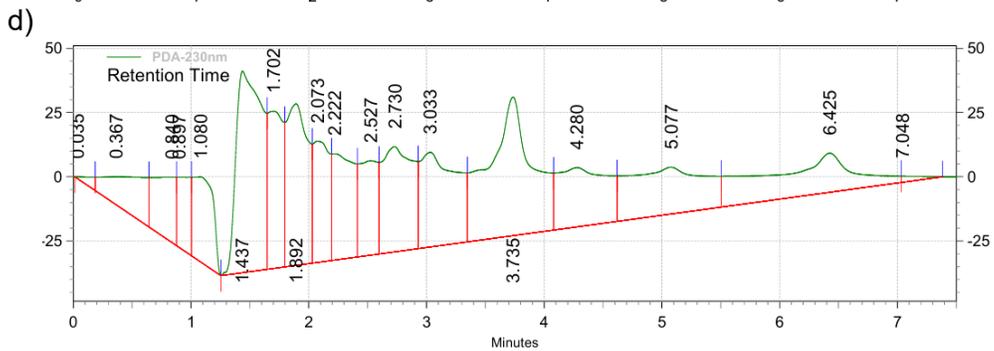
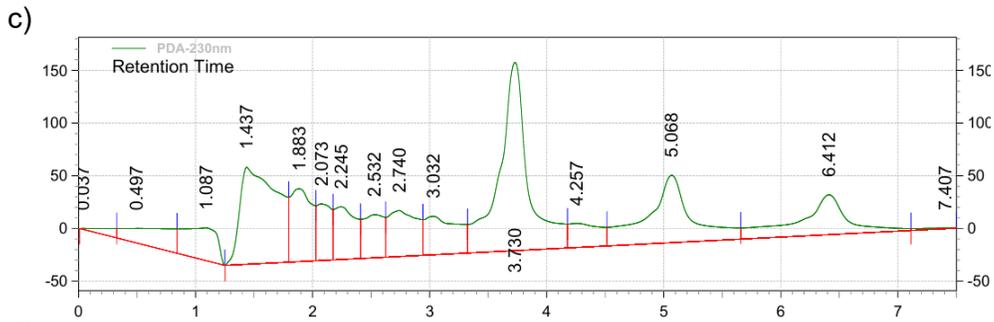
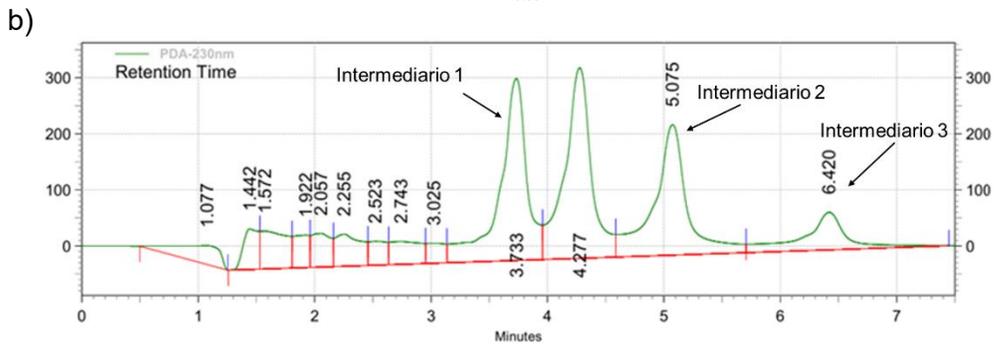
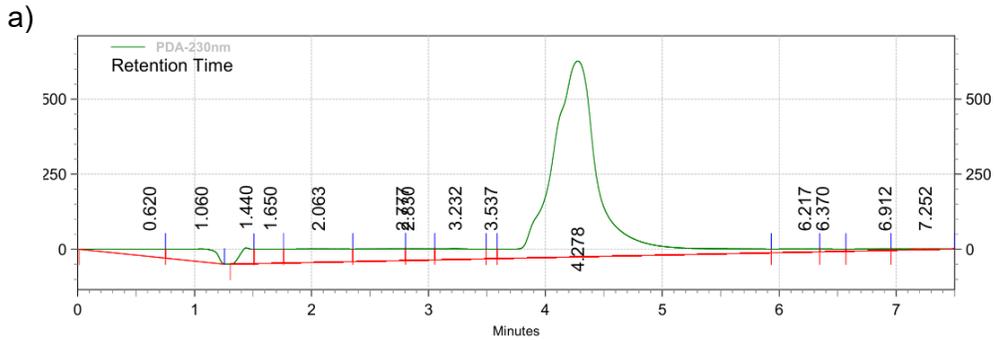
Model: $Cyeinte = A_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$

Variable	Ini guess	Value	95% confidence
Ao	0.3902	0.080353	0.0222101
k	0.019	0.0359085	0.0189352

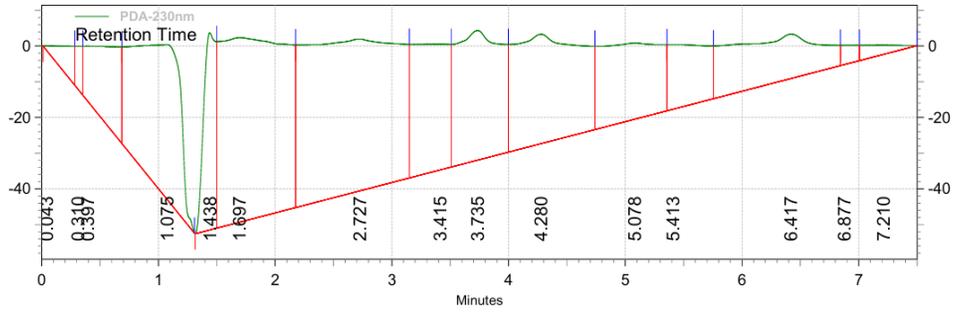
Precision
 $R^2 = 0.9218469$



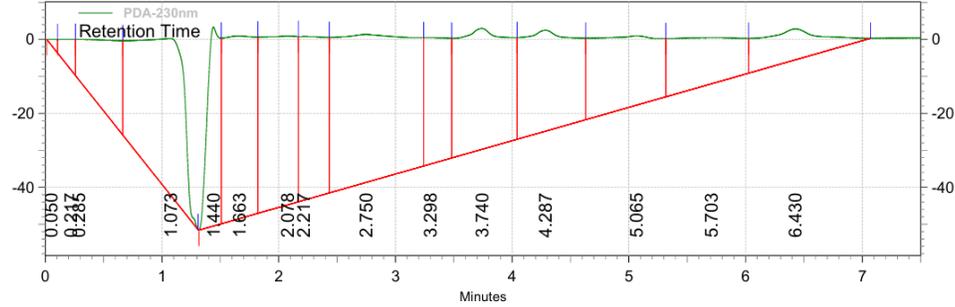
Anexo 11. Cromatogramas obtenidos para la reacción de degradación fotocatalítica de NPX ($C_o=60$ ppm) a diferentes tiempos a) $t = 0$, b) $t = 15$ min, c) $t = 60$ min, d) $t = 120$ min, e) $t = 240$ min, f) $t = 360$ min



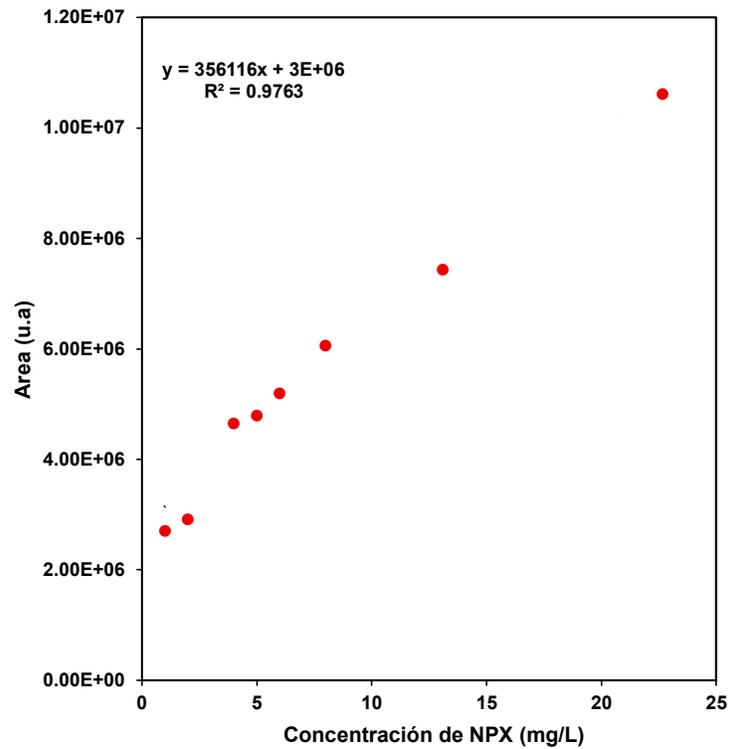
e)



f)

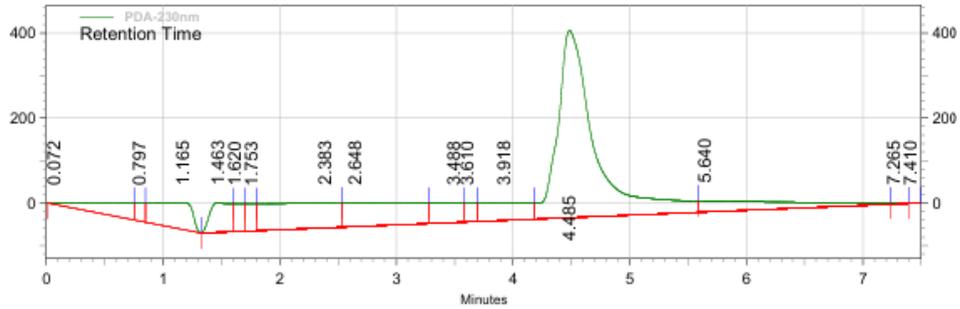


Anexo 12. Curva de calibración para la concentración de Naproxeno determinada por CLAR

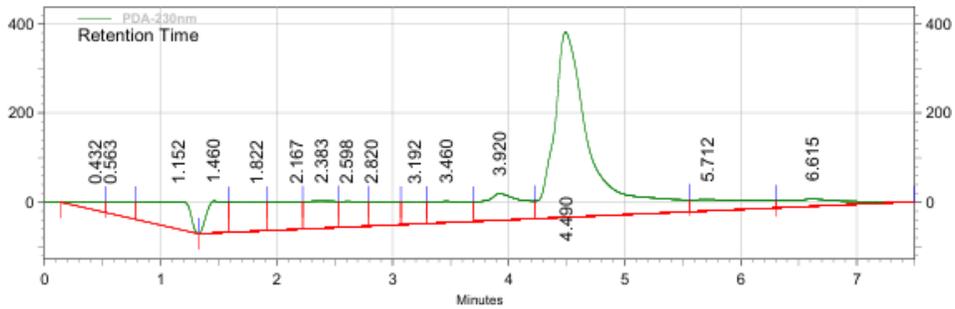


Anexo 13. Cromatogramas obtenidos para la reacción de degradación fotoquímica de NPX (C₀=20 ppm) a diferentes tiempos a) t = 0, b) t = 15 min, c) t = 60 min, d) t = 120 min, e) t = 240 min, f) t = 360 min

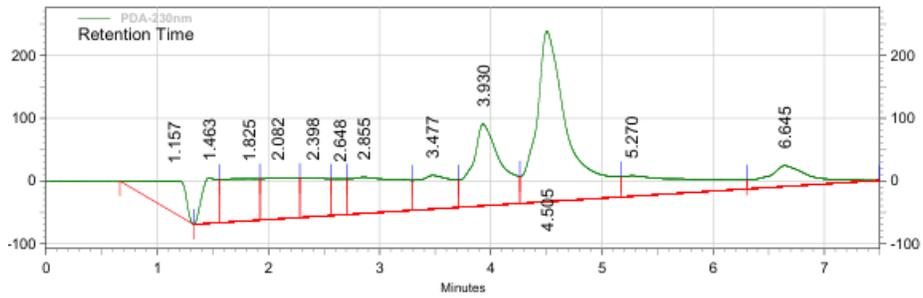
a)



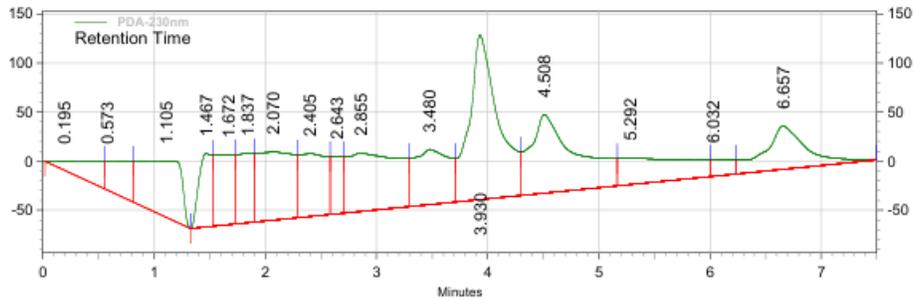
b)



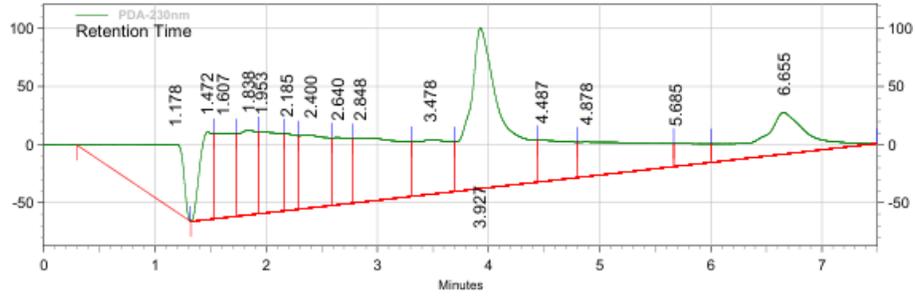
c)



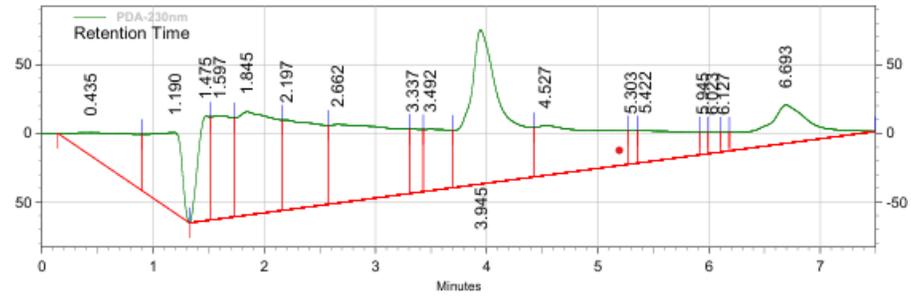
d)



e)

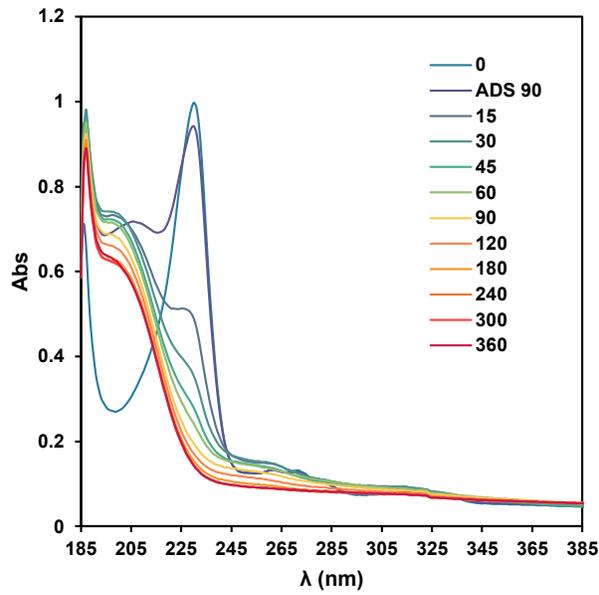


f)

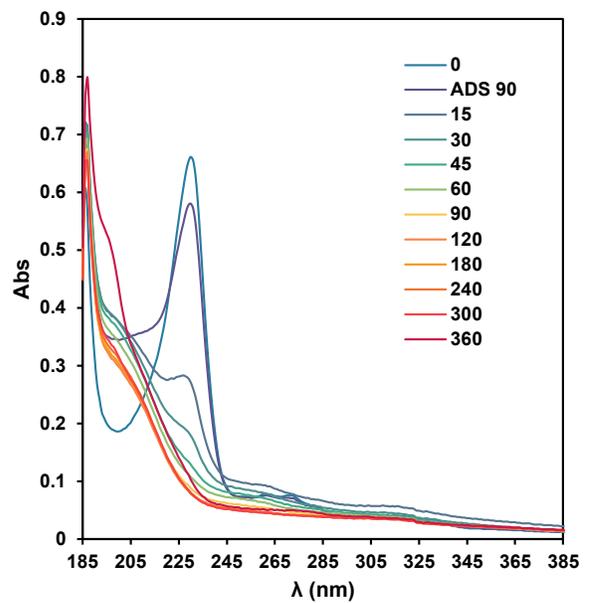


Anexo 14. Espectros de la degradación fotocatalítica de NPX a bajas concentraciones a) 30 ppm, b) 20 ppm, c) 10 ppm con TiO₂ Evonik P25 pH₀ = 5

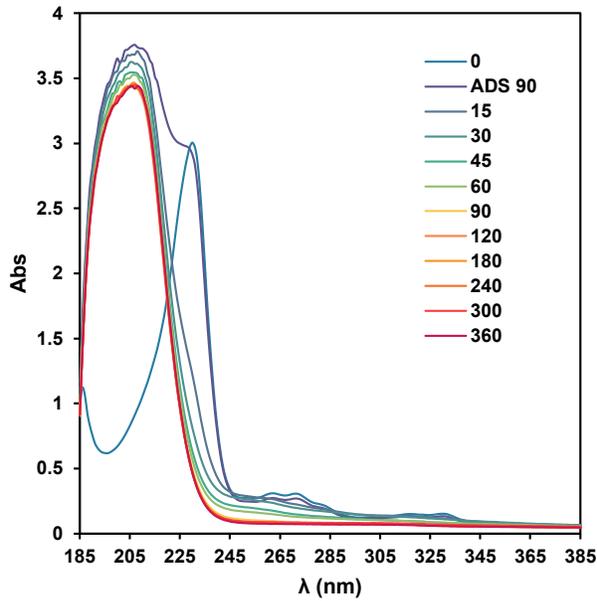
a)



b)

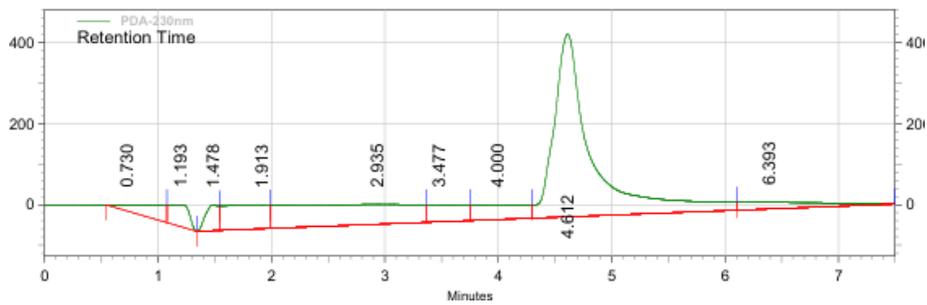


c)

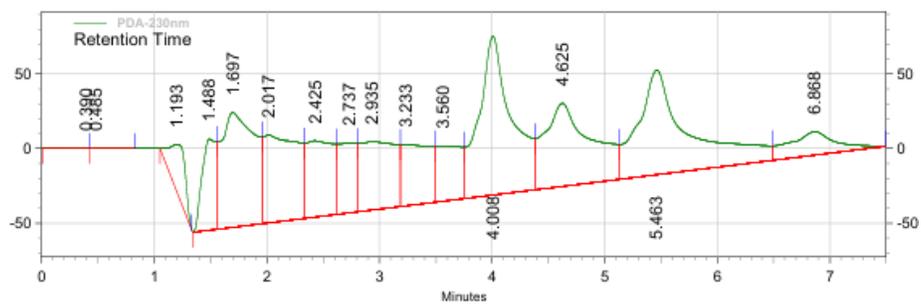


Anexo 15. Cromatogramas obtenidos para la reacción de degradación fotocatalítica de NPX ($C_o=20$ ppm) pH inicial de 5 a diferentes tiempos a) $t = 0$, b) $t = 15$ min, c) $t = 60$ min, d) $t = 120$ min, e) $t = 240$ min, f) $t = 360$ min

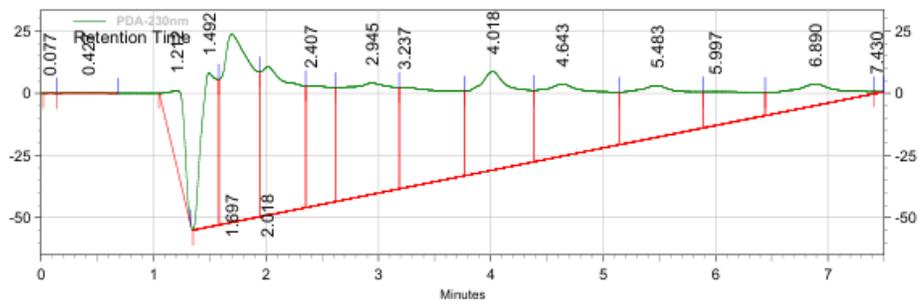
a)



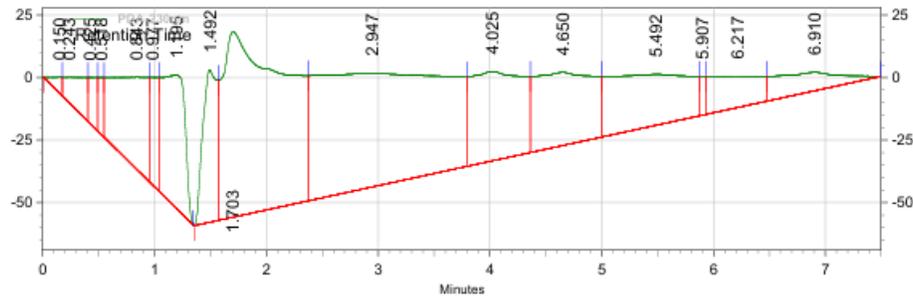
b)



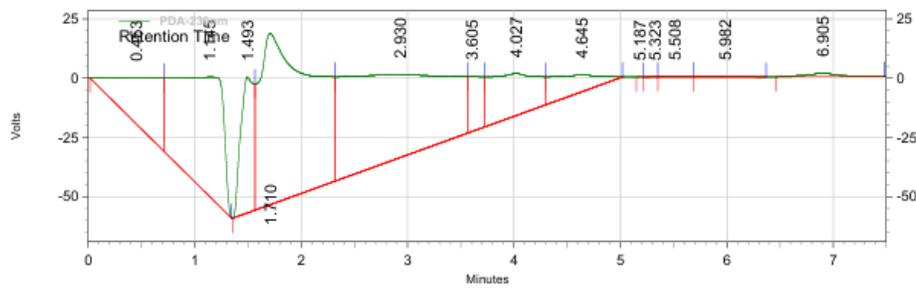
c)



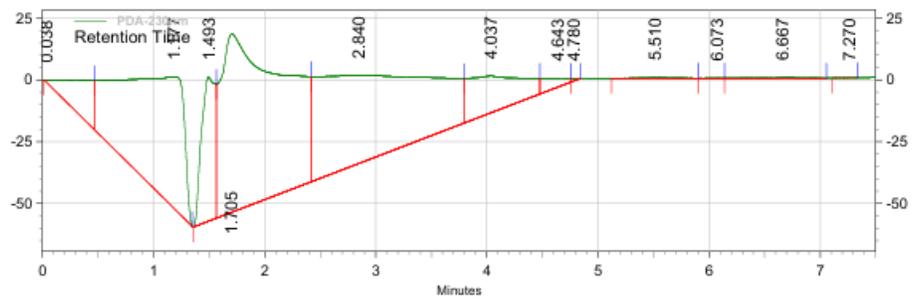
d)



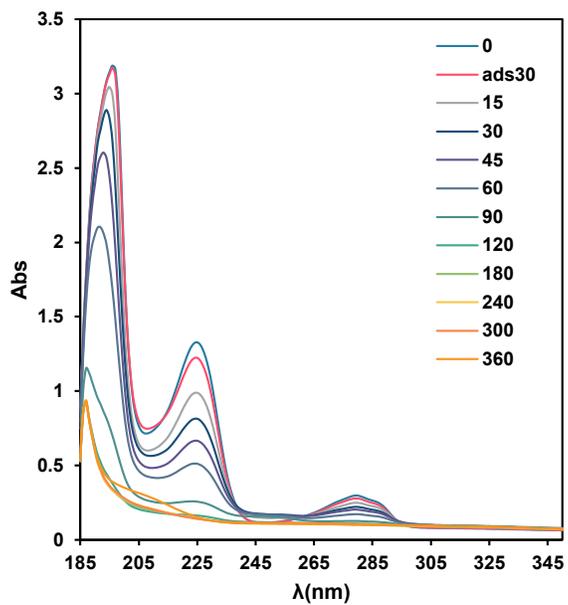
e)



f)



Anexo 16. Espectros de degradación fotocatalítica de 4-clorfenol por catalizadores a) TiO₂ Evonik P25



Article

Photocatalytic Degradation of Naproxen: Intermediates and Total Reaction Mechanism

Daniela González-Pereyra, Ilse Acosta, Brenda Zermeño, Johana Aguilar, Elisa Leyva * and Edgar Moctezuma *

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Manuel Nava # 6, San Luis Potosí 78210, Mexico; danni.gper@gmail.com (D.G.-P.); acosta.m_ilse@hotmail.com (I.A.); brenda.zermeño@uaslp.mx (B.Z.); johana.aguilar@uaslp.mx (J.A.)

* Correspondence: elisa@uaslp.mx (E.L.); edgar@uaslp.mx (E.M.)

Abstract: Photochemical and photocatalytic oxidation of naproxen (NPX) with UV-A light and commercial TiO₂ under constant flow of oxygen have been investigated. Adsorption experiments indicated that 90% of the solute remained in the solution. Combined chemical analysis of samples on the photochemical degradation indicated that NPX in an aqueous solution (20 ppm) is efficiently transformed into other species but only 18% of the reactant is mineralized into CO₂ and water after three hours of reaction. Performing the photocatalytic oxidation in the presence of TiO₂, more than 80% of the organic compounds are mineralized by reactive oxidation species (ROS) within four hours of reaction. Analysis of reaction mixtures by a combination of analytical techniques indicated that naproxen is transformed into several aromatic naphthalene derivatives. These latter compounds are eventually transformed into polyhydroxylated aromatic compounds that are strongly adsorbed onto the TiO₂ surface and are quickly oxidized into low-molecular-weight acids by an electron transfer mechanism. Based on this and previous studies on NPX photocatalytic oxidation, a unified and complete degradation mechanism is presented.

Keywords: naproxen; adsorption; photocatalytic degradation; TiO₂; reaction mechanism



Citation: González-Pereyra, D.; Acosta, I.; Zermeño, B.; Aguilar, J.; Leyva, E.; Moctezuma, E. Photocatalytic Degradation of Naproxen: Intermediates and Total Reaction Mechanism. *Molecules* **2024**, *29*, 2583. <https://doi.org/10.3390/molecules29112583>

Academic Editor: Sergio Navalon

Received: 29 April 2024

Revised: 22 May 2024

Accepted: 24 May 2024

Published: 30 May 2024



Copyright: © 2024 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

Many water bodies around the world have been polluted with waste produced by industrial, agricultural, farming, hospital, and domestic activities. The vast majority of contaminants are synthetic organic chemical compounds such as surfactants, pesticides, pharmaceuticals, personal care products, illicit drugs, and stimulants [1–8]. Pharmaceuticals, also named medications, are chemical compounds used to treat diseases and to improve the quality of life of humans and farm animals. They have already been detected in wastewater, surface water, wells, marine sediments, and even in drinking water [1,2,4,9–12]. In Mexico, 39.7% of surface water bodies are contaminated as indicated by their high values of COD, BOD, TOC, and toxicity to *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri* [13]. Among the compounds detected are residues of anti-inflammatories, analgesics, antibiotics, antipyretics, antidepressants, hormones, anesthetics, lipid regulators, H₂ antagonists, anticancer agents, β factor blockers, etc. [1,2,4,9–12].

Non-steroidal anti-inflammatory medications (NSAIDs) and their metabolites have been frequently identified in different environmental matrices and are, therefore, included on the list of priority emerging pollutants [4,9,10,14–16]. Since only 5% of the therapeutic dose of naproxen (NPX) and its water-soluble sodium salt are fully metabolized [17,18], this aromatic emerging pollutant has been found in both wastewater as well as natural water in concentrations from 0.02 $\mu\text{g/L}$ to 250 $\mu\text{g/L}$ [16,19–23]. Specifically, in Mexico, it has been found in concentrations of 186 ng/L in surface waters [9] and 1.79 $\mu\text{g/L}$ in hospital effluents [4].

These reports clearly indicate that medications and their metabolites are not fully mineralized in conventional wastewater treatment plants because most pharmaceuticals

Capítulo 5 Degradación Fotocatalítica de Naproxeno con TiO₂ Evonik-P25 y BaTiO₃

Chapter 5 Photocatalytic Degradation of Naproxen with TiO₂ Evonik-P25 and BaTiO₃

GONZÁLEZ-PEREYRA, Daniela†*, ACOSTA, Ilse, ZERMEÑO, Brenda, MOCTEZUMA, Edgar y OLVERA, José

Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Manuel Nava # 6, 78290 San Luis Potosí, S.L.P., México

ID 1^{er} Autor: *Daniela, González-Pereyra* / **ORC ID:** 0000-0002-7098-2359, **CVU CONACYT ID:** 929577

ID 1^{er} Coautor: *Ilse, Acosta* / **ORC ID:** 0000-0002-4891-2899, **CVU CONACYT ID:** 822934

ID 2^{do} Coautor: *Brenda, Zermeño* / **ORC ID:** 0000-0003-0958-6450, **CVU CONACYT ID:** 169262

ID 3^{er} Coautor: *Edgar, Moctezuma* / **ORC ID:** 0000-0002-6350-3786, **CVU CONACYT ID:** 13492

DOI: 10.35429/H.2022.9.64.79

D. González, I. Acosta, B. Zermeño y E. Moctezuma

* a302313@alumnos.uaslp.mx

S. Figueroa & J. Sierra (VV. AA.). Ingeniería y Materiales Aplicados al Medio Ambiente. Handbooks-TI - ©ECORFAN-Mexico, 2022.



Photocatalytic Oxidation of Ketoprofen in Water by Silver-Potassium Hexatitanate Co-catalyst

Ilse Acosta¹ · Daniela González-Pereyra¹ · Brenda Zermeño¹ · Luis F. Garay-Rodríguez² · Isaiás Juárez-Ramírez² · Edgar Moctezuma¹

Accepted: 27 January 2025

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2025

Abstract

Potassium hexatitanate $K_2Ti_6O_{13}$ material was successfully synthesized by the sol-gel method. Silver was incorporated in different concentrations from 0.1 to 0.7 wt% by photo-deposition method. The Ag- $K_2Ti_6O_{13}$ composites were characterized by XRD, SEM, EDX, N_2 physisorption, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, photoluminescence spectroscopy, and Mott-Schottky electrochemical test. The X-ray diffraction analysis showed an almost pure monoclinic crystalline phase of the $K_2Ti_6O_{13}$ with a preferential orientation in the plane (3 1 -1). Morphological characterization showed non-well-defined rod particles. The band-gap value for all the materials was 3.35 eV, while PL spectra showed a lower recombination rate of the photogenerated charges in Ag-KTO materials. The point of zero charge was also determined, resulting in pH values of 7.2 and 8.4 for $K_2Ti_6O_{13}$ and Ag- $K_2Ti_6O_{13}$ respectively. Catalysts with a lower content of silver show a higher density of positive holes generated with the irradiation of the semiconductor, consequently, these materials exhibited better photocatalytic activity towards the ketoprofen degradation. The results indicate that ketoprofen was completely degraded on 30 min of reaction generating several intermediate organic products that reached a maximum at 15 min, and 82% of all the organic compounds were mineralized in 5 h of reaction.

Keywords $K_2Ti_6O_{13}$ · Ag · Photo-deposition · Ketoprofen · Photocatalytic degradation

1 Introduction

Humanity faces an enormous challenge due to the lack of clean water, pollution, population increase, and consequently the continuous introduction of pollutants to environmental waters from wastewater treatment plants (WWTP) [1]. Recycling wastewater is possible; but it is associated with suspended solids, coliforms, pathogens, viruses [2] and persistent organic pollutants such as pharmaceutical products, personal care products, and endocrine disruptors [3]. Pharmaceuticals and personal care products have been detected in treated water, surface water, groundwater, WWTP, and even drinking water in low concentrations (0.1–20 $\mu\text{g/L}$) [4]. The main sources of pharmaceutical product pollution are industrial effluents, hospital effluents, and wastewater treatment plants effluents [5]. The consumption of medications worldwide varies due to regulation guidelines, socioeconomic conditions, age distribution, and availability [5]. In some countries, medicines are sold without restrictions and no available water regulation guidelines exist. In Mexico, groundwater and surface water meet

✉ Edgar Moctezuma
edgar@uaslp.mx

Ilse Acosta
acosta.m_ilse@hotmail.com

Daniela González-Pereyra
danni.gper@gmail.com

Brenda Zermeño
brenda.zermeño@uaslp.mx

Luis F. Garay-Rodríguez
lfgarayr@gmail.com

Isaiás Juárez-Ramírez
isaías.juarezrm@uanl.edu.mx

¹ Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Manuel Nava # 6, 78290 San Luis Potosí, S.L.P., Mexico

² Departamento de Ecomateriales y Energía, Facultad de Ingeniería Civil, Universidad Autónoma de Nuevo León, Ciudad Universitaria, 66455 San Nicolás de los Garza, N.L., Mexico

Capítulo 3 Efecto de la incorporación de Mo y Ag en las propiedades fotocatalíticas de TiO₂ para la degradación de contaminantes orgánicos en agua

Chapter 3 Effect of Mo and Ag incorporation on the photocatalytic properties of TiO₂ for the degradation of organic pollutants in water

ACOSTA-MENDIOLA, Ilse Larissa†, ZERMEÑO-RESENDIZ, Brenda Berenice MOCTEZUMA, Edgar* y GONZALEZ-PEREYRA, Daniela

Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Manuel Nava # 6, 78290 San Luis Potosí, S.L.P., Mexico

ID 1^{er} Autor: *Ilse Larissa, Acosta-Mendiola* / **ORC ID:** 0000-0002-4891-2899, **CVU CONACYT ID:** 822934

ID 1^{er} Coautor: *Brenda Berenice, Zermeño-Resendiz* / **ORC ID:** 0000-0003-0958-6450, **CVU CONACYT ID:** 169262

ID 2^{do} Coautor: *Edgar, Moctezuma* / **ORC ID:** 0000-0002-6350-3786, **CVU CONACYT ID:** 13492

ID 3^{er} Coautor: *Daniela, González-Pereyra* / **ORC ID:** 0000-0002-7098-2359, **CVU CONACYT ID:** 929577

DOI: 10.35429/H.2022.9.38.50

I. Acosta, B. Zermeno, E. Moctezuma y D. González

*edgar@uaslp.mx

S. Figueroa & J. Sierra (VV. AA.). Ingeniería y Materiales Aplicados al Medio Ambiente. Handbooks-TI - ©ECORFAN-Mexico, 2022.