

UNIVERSIDAD DEL MAR

CAMPUS PUERTO ÁNGEL



Degradación del Diclofenaco por Fotocatálisis Heterogénea con TiO_2 : Evaluación de su Cinética y Productos de Degradación

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

Maestro en Ciencias Ambientales

Presenta:

Ing. Rafael Hernández Tenorio

Directora de Tesis:

Dra. María del Rosario Enríquez Rosado

Co-directora de Tesis:

Dra. Judith Amador Hernández

Puerto Ángel, Oaxaca a Diciembre 2016

Este trabajo se realizó gracias a la beca otorgada por el CONACYT para estudios de posgrado (No. de becario: 297347).

Se agradece a la Universidad del Mar por el financiamiento otorgado a través del proyecto interno 2IE-1502.

Agradecimientos

A dios por darme la oportunidad de vivir.

A mi familia, por ser siempre mi apoyo incondicional bajo cualquier circunstancia (Papá, mamá, Jetza, Cris, Sol, Uri, Pipín, Wuero, Mateo, Nanda).

A la Universidad del Mar por la oportunidad de cursar el posgrado en Ciencias Ambientales con especialidad en Química Ambiental.

A la Dra. Rosario Enríquez por su nobleza, apoyo, conocimiento y disposición para ser la responsable de mi formación como investigador. El formar parte de su equipo de trabajo fue una experiencia inigualable, fue el parte aguas en mi carrera como un amante de la investigación, aprendí tanto que estoy muy feliz. Gracias Dra. Chayo (con todo cariño).

A la Mtra. Rocío Gutiérrez, por su tiempo, dedicación y disposición para ayudarme en cualquier momento de mi investigación. Gracias Profa.

A la Dra. Judith Amador Hernández (Universidad Autónoma de Saltillo), codirectora de este trabajo, por su tiempo y conocimientos en la realización del método analítico para la determinación del diclofenaco.

A la Dra. Irmene Ortiz López de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Cuajimalpa, por las facilidades prestadas para el uso del GC/MS y la asesoría brindada.

Al Dr. Aitor Aizpuru por su paciencia y apoyo en el laboratorio. Al Dr. Marco Vinicio por la disposición en la revisión de la tesis.

A los técnicos Coral y Rafael (Tocayo), ustedes son una parte importante del trabajo de los tesisistas.

A Ernestina y Alejandro, por facilitarme lo necesario durante mis experimentos.

A Sol y Alejandro (Jamo) por tratarme como si fuera parte de su familia, gracias por hacerme sentir en casa.

A la Ing. Ruth por toda la ayuda durante mi estancia en la UMAR.

A los diferentes amigos que conocí durante mi estancia en la UMAR, son muchos, pero por mencionar algunos: Pakito, Juan, Garita (Los Chacortas), Isa, Marcela, la China, Diana, Chiapas, Martín (profe), Cristóbal, Carolina (Chihuas), Nico, Chaparrito.

A todos y todas que directa o indirectamente contribuyeron para que mi estancia fuera placentera en la UMAR.

El mar es infalible, todo lo cura,
todo lo desconoce.
Zipolite, Oaxaca.

Resumen

La reutilización del agua residual tratada es una propuesta sustentable que diferentes empresas e industrias han implementado en los últimos años. El problema en la reutilización del agua residual es la presencia de contaminantes orgánicos que no logran ser degradados totalmente durante la implementación de los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales. Los procesos avanzados de oxidación (PAO) involucran la generación de especies transitorias oxidantes como el radical HO^* , capaces de llevar a cabo la degradación total de contaminantes orgánicos. En este trabajo de tesis se estudió un fármaco, el diclofenaco (DCF) un anti-inflamatorio no esterooidal quien es uno de los contaminantes emergentes de mayor persistencia y toxicidad identificado en aguas residuales, se utilizó la fotocatálisis heterogénea (FH) para su degradación en medio acuoso. La degradación del diclofenaco se realizó en un reactor tipo batch, con lámpara UV (Hg) y TiO_2 Degussa P-25 como fotocatalizador. La concentración inicial de diclofenaco fue de 100 mg L^{-1} , con una degradación del 99% y una mineralización del 50%. El monitoreo de la degradación se hizo por LC (cromatografía líquida), observándose seis señales adicionales con tiempos de retención menores al diclofenaco, las cuales se asociaron directamente a los productos de la degradación (PD). La extracción en fase sólida de los PD se realizó a 120 y 510 minutos para su posterior análisis por GC/MS (Cromatografía de gases acoplada con detección por espectrometría de masas). La identificación por medio de GC/MS mostró cuatro productos de degradación: 2,4-diclorofenol, 2,5-dicloroanilina, ácido 4-clorobenzoico, 1-(2,6-diclorofenil)-2-indolinona. Con base en los PD identificados, dos rutas de degradación fueron propuestas: 1) por medio del rompimiento del enlace C-N de la molécula, generando la 2,6 dicloroanilina, que a su vez puede ser oxidado por medio del radical HO^* , generando el producto 2,4-diclofenol; 2) la ciclación intramolecular del DCF, que posteriormente puede sufrir la oxidación del radical HO^* . El ácido 4-clorobenzoico, no ha sido aún identificado en la literatura como un producto de degradación del diclofenaco, por lo que puede tratarse de un nuevo producto asociado en su degradación por medio de la FH.

Índice General

Sección	Página
Índice General	I
Índice de Figuras	III
Índice de Tablas	V
Capítulo 1 Introducción, Hipótesis, Objetivos	
1.1 Introducción	1
1.2 Justificación	3
1.3 Hipótesis	4
1.4 Objetivos	4
1.4.1 Objetivos general	4
1.4.2 Objetivos particulares	4
Capítulo 2 Marco Teórico	
2.1 Contaminantes emergentes (CE)	5
2.2 CE en cuerpos de agua	6
2.3 Fuentes de contaminación por CE	7
2.4 Fármacos en cuerpos de agua	8
2.4.1 Destino de los fármacos (FM) en cuerpos de agua	11
2.4.2 Clasificación de los Productos de degradación (PD) de FM	12
2.5 Tratamientos para la eliminación de CE	13
2.5.1 Tratamientos fisicoquímicos	14
2.5.2 Tratamientos biológicos	15
2.5.3 Tratamientos por membranas	15
2.5.4 Tratamientos avanzados	16
2.6 Procesos Avanzados de Oxidación (PAO)	17
2.7 Fotocatálisis Heterogénea	21
2.7.1 Influencia de parámetros en el proceso de degradación por FH con TiO ₂ ...	23
Capítulo 3 Antecedentes	
3.1 Diclofenaco (DCF)	27
3.2 Degradación del DCF por FH	29
3.3 Identificación de los PD del DCF por FH	32
Capítulo 4 Análisis de Resultados	
4.1 Material	40
4.2 Procedimientos experimentales	40

4.2.1 Determinación de las condiciones analíticas del DCF por LC	40
4.2.2 Reacción fotocatalítica del DCF	41
4.2.3 Condiciones analíticas para la SPE del DCF y sus PD.....	43
4.2.4 Determinación de las condiciones analíticas por GC del DCF para la identificación de los PD	44

Capítulo 5 Análisis de Resultados

5.1 Determinación del DCF por LC	45
5.2 Degradación fotocatalítica del DCF.....	45
5.2.1 Determinación de la masa adecuada del fotocatalizador.....	45
5.2.2 Efecto de la concentración del DCF	46
5.2.3 Mineralización del DCF	47
5.3 Productos de la degradación fotocatalítica del DCF	49
5.3.1 Seguimiento de la degradación por LC	49
5.4 Obtención de muestras para la identificación de los PD por GC/MS mediante el proceso de SPE	51
5.4.1 Evolución de las señales cromatográficas asociadas a PD durante la degradación fotocatalítica del DCF	51
5.4.2 Preconcentración de los PD del DCF por SPE	54

Capítulo 6 Análisis de los PD del DCF

6.1 Identificación de los PD por GC/MS.....	56
6.1.1 Identificación de los PD a los 120 min de reacción.....	56
6.1.2 Identificación de los PD a los 510 min de reacción.....	58
6.1.3 Comparación en la identificación de los PD a 120 y 510 min de reacción....	58
6.2 Análisis de los PD durante la reacción fotocatalítica del DCF	60
6.2.1 2,6-dicloroanilina	61
6.2.2 1-(2,6-diclorofenil)-2-indolinona.....	62
6.2.3 2,4-diclorofenol.....	63
6.2.4 Ácido 4-clorobenzoico	64
6.3 Mecanismo global de la degradación fotocatalítica del DCF	65

Capítulo 5 Conclusiones

Conclusiones.....	67
Referencias	69
Anexos.....	78

Índice de Figuras

Figura	Página
Capítulo 2 Marco Teórico	
1 Clasificación de los CE.....	5
2 Fuentes de contaminación de CE en ecosistemas acuáticos	7
3 Fuentes de suministro de FM en el ciclo del agua urbano	9
4 Tratamientos para la eliminación de CE en medio acuoso	13
5 Clasificación de los PAO	18
6 Mecanismo de la formación del par e^-h^+ en la superficie del fotocatalizador....	21
Capítulo 3 Antecedentes	
7 Estructura química del DCF	27
8 Reacción metabólica del DCF en el cuerpo humano	28
9 Mecanismo de reacción de siete PD generados de la reacción fotocatalítica del DCF (Calzada et al., 2006).....	33
10 PD del proceso sonofotocatalítico del DCF (Madhavan <i>et al.</i> , 2010).....	34
11 Ruta de degradación y PD del DCF por FH (Martínez <i>et al.</i> , 2011).....	35
12 Mecanismos de reacción con base en diez PD identificados (Michael et al., 2014)	36
13 PD del DCF por FH en un reactor con membranas (Sarasidis <i>et al.</i> , 2014)	37
14 PD del DCF por FH en un reactor con membrana (Salaeh <i>et al.</i> , 2016).....	37
Capítulo 4 Metodología Experimental	
15 Desarrollo experimental para el estudio de la degradación del DCF por FH ...	40
16 Sistema para la degradación fotocatalítica del DCF	42
17 Proceso de SPE del DCF.....	43
18 Programa de temperatura en el horno del GC/MS.....	44
Capítulo 5 Análisis de Resultados	
19 Determinación del DCF por LC	45
20 Variación de la constante de velocidad de reacción en función de la determinación de la masa adecuada de TiO_2 en la reacción fotocatalítica del DCF	46
21 Degradación del DCF a diferentes concentraciones (25, 50 y 100 $mg L^{-1}$)	46
22 Variación del COT en la degradación del DCF (25, 50 y 100 $mg L^{-1}$).....	47
23 Comparación de la degradación y la mineralización del DCF (25, 50 y 100 $mg L^{-1}$)	48
24 Determinación del DCF en las soluciones iniciales utilizadas durante la degradación fotocatalítica del DCF a 0 min de reacción.....	49
25 Determinación del DCF en las soluciones iniciales utilizadas durante la degradación fotocatalítica del DCF a 120 min de reacción.....	50

26	Determinación del DCF en las soluciones iniciales utilizadas durante la degradación fotocatalítica del DCF a 150 min de reacción.....	51
27	Degradación del DCF a una concentración inicial de 100 mg L ⁻¹	52
28	Monitoreo de las señales asociadas a PD durante la degradación fotocatalítica del DCF.....	52
29	Perfiles de la generación de las señales asociadas a PD de la degradación del DCF a 100 mg L ⁻¹	53
30	Comparación de las diferentes etapas del proceso de SPE en la degradación fotocatalítica del DCF a 120 min de reacción.....	54
31	Comparación de las diferentes etapas del proceso de SPE en la degradación fotocatalítica del DCF a 510 min de reacción.....	55

Capítulo 6 Análisis de los PD del DCF

32	Análisis de la fase de elución del proceso de SPE a 120 min de la degradación fotocatalítica del DCF por medio de GC/MS.....	56
33	Análisis de la fase de elución del proceso de SPE a 510 min de la degradación fotocatalítica del DCF por medio de GC/MS.....	58
34	Rompimiento del enlace C-N del DCF para generar la 2,6-dicloroanilina.....	61
35	Ciclación intramolecular del DCF para generar el 1-(-2,6-diclorofenil)- 2-indolinona (Palomo et al., 1999, Roy et al., 2001).....	62
36	Hidroxilación de la 2,6-dicloroanilina.....	63
37	Ácido 4-clorobenzoico.....	64
38	Mecanismo de la degradación fotocatalítica del DCF con base en los PD identificados.....	65

Índice de Tablas

Tabla	Página
<u>Capítulo 2 Marco Teórico</u>	
1 CE en diferentes ecosistemas en el mundo.....	6
2 Monitoreo de FM en efluentes de PTAR y cuerpos de agua en el mundo.....	10
3 Potencial de oxidación de diferentes radicales	17
4 Ventajas y desventajas de los PAO	18
5 Principales PAO aplicados en la eliminación de CE	19
6 Degradación de CE bajo diferentes PAO.....	20
<u>Capítulo 3 Antecedentes</u>	
7 Características fisicoquímicas del DCF	27
8 Degradación del DCF por FH con TiO ₂	29
9 Identificación de los PD del DCF por FH con TiO ₂	32
10 PD de la degradación del DCF por FH.....	38
<u>Capítulo 4 Metodología Experimental</u>	
11 Reactivos para el estudio de la degradación del DCF por FH	40
12 Condiciones de análisis para la determinación del DCF por LC	41
<u>Capítulo 5 Análisis de Resultados</u>	
13 Constantes de velocidad del DCF a diferentes concentraciones iniciales	47
14 Porcentajes de mineralización del DCF al final de su degradación fotocatalítica a diferentes concentraciones iniciales de DCF	48
<u>Capítulo 6 Análisis de los PD del DCF</u>	
15 Compuestos propuestos en la degradación fotocatalítica del DCF a 120 min de reacción.....	57
16 Comparación de los compuestos en la identificación de los PD del DCF a 120 y 510 min de reacción	59
17 Identificación de la 2,6-dicloroanilina por otros procesos de degradación.....	61
18 Identificación del 1-(2,6-diclorofenil)-2-indolinona por otros procesos de degradación.....	63
19 Identificación del 2,4-diclorofenol por otros procesos de degradación	64

Capítulo I Introducción, Hipótesis, Objetivos

1.1 Introducción

La conservación de recursos hídricos constituye uno de los retos más importantes en el mundo, tanto por su amplio uso en todas las actividades humanas, como por una creciente contaminación provocada por el vertido de efluentes contaminados a los cuerpos de agua.

La generación de residuos, consecuencia de las diferentes actividades antropogénicas, ha generado una gran variedad de contaminantes orgánicos, entre los cuales, destacan los organoclorados, policíclicos, fármacos y plaguicidas.

El desarrollo de métodos analíticos a través de técnicas como la GC/MS y cromatografía de líquidos con detección por espectrometría de masas (LC/MS), ha permitido detectar compuestos orgánicos en concentraciones del orden de $\mu\text{g L}^{-1}$ hasta los ng L^{-1} , tanto en aguas residuales, como en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR); incluso se han detectado en aguas superficiales y subterráneas (Lapworth 2012, Petrie *et al.*, 2014 y Gavrilesco *et al.*, 2015). Estos compuestos, que aún no son considerados por la normatividad ambiental vigente, son conocidos como contaminantes emergentes (CE), los de mayor relevancia son los plaguicidas, fármacos (FM), productos de aseo personal, metabolitos de los productos anteriores, retardantes de llama bromados, hidrocarburos clorados y disruptores endócrinos (Kummerer 2011).

Los CE que son vertidos en los cuerpos de agua (ríos, lagos, acuíferos, etc.); su introducción en éstos se da por medio de los efluentes de aguas residuales industriales, descargas de aguas residuales sin un tratamiento o a través de los efluentes de PTAR.

Existe una variedad de alternativas para su remoción, pero debido a las concentraciones en las que se encuentran ($\mu\text{g L}^{-1}$ y ng L^{-1}), los sistemas de tratamiento de agua convencionales no los pueden remover, sin embargo, algunos PAO resultan ser técnicas eficientes para la remoción de este tipo de contaminantes. Los PAO, se caracterizan por utilizar como oxidantes especies

Capítulo I Introducción, Hipótesis, Objetivos

transitorias altamente reactivas, como el O_3 , H_2O_2 , HO^\bullet ; los cuales pueden llevar a cabo la oxidación de un gran número de contaminantes. Entre los PAO se encuentran la FH, proceso que se plantea como una alternativa para la oxidación de compuestos orgánicos en agua y aire. La FH produce un cambio en la estructura química de los contaminantes, generando productos finales de menor tamaño molecular y en la mayoría de los casos logra mineralizar todos los compuestos orgánicos. El proceso se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (UV o visible) por un fotocatalizador (normalmente un semiconductor de banda ancha). El dióxido de titanio (TiO_2) es el semiconductor más usado para la degradación de contaminantes en el agua, ya que posee una alta actividad fotocatalítica, es estable en solución acuosa, relativamente barato y no genera residuos al medio ambiente. La FH, presenta entre una de sus ventajas, la viabilidad en el tratamiento de contaminantes orgánicos a bajas concentraciones, caso que puede ser presentado por los CE, en particular, por los fármacos.

Un referente importante de este grupo de contaminantes es el diclofenaco (fármaco anti-inflamatorio no esteroide), que debido a su persistencia elevada en los diferentes tratamientos convencionales para aguas residuales y su toxicidad elevada en organismos acuáticos, ha sido clasificado en la lista de sustancias prioritarias de la Unión Europea, por lo que requiere de un monitoreo y estudio ambiental más detallado (Vieno & Sillanpaa 2014).

En este trabajo de tesis se estudió la degradación fotocatalítica y los productos de la misma, de uno de los CE de mayor persistencia y toxicidad identificado en los cuerpos de agua, el diclofenaco. Con ello se busca establecer las bases del mecanismo de la degradación de CE por FH.

1.2 Justificación

La falta de una legislación ambiental, sobre los límites permisibles de compuestos orgánicos emergentes en los diferentes efluentes de aguas residuales y/o tratadas, trae como consecuencia su presencia en cuerpos de agua que son fuentes directas en el suministro de agua para la población, lo que ha venido generando en los últimos años, una preocupación por la salud pública.

Lo anterior ha llevado a generar propuestas para la remoción de estos compuestos, por medio de tecnologías como la FH, la cual tiene como ventajas, la degradación de contaminantes a bajas concentraciones, y su oxidación total a productos estables como el CO_2 y H_2O (mineralización). Sin embargo, para los CE es necesario conocer los PD generados y si la mineralización de los compuestos es efectivamente alcanzada, con el fin de asegurar que el proceso cumple con el objetivo para el cual es planteado.

En el presente trabajo, se estudia la degradación del diclofenaco por FH, un CE de amplio uso en la población cuya presencia ha sido reportada frecuentemente en cuerpos de agua. El interés principal es la identificación de sus principales PD a través de técnicas analíticas pertinentes. Con base en ello se buscó generar conocimiento que permitiera proponer un mecanismo posible de su degradación.

1.3 Hipótesis

El diclofenaco se degradará completamente por medio de la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 , siguiendo un rompimiento de los anillos aromáticos debido a su interacción con el radical HO^{\bullet} .

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General

- Identificar los principales PD del proceso fotocatalítico del diclofenaco en medio acuoso.

1.4.2 Objetivos Particulares

- Evaluar los parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica del diclofenaco empleando LC y carbono orgánico total (COT).
- Determinar las condiciones de reacción y analíticas para el estudio de los productos de la degradación.
- Identificar los principales PD mediante GC/MS.
- Proponer un mecanismo de la degradación fotocatalítica.

Capítulo 2 Marco Teórico

2.1 Contaminantes Emergentes

En los últimos años y gracias al desarrollo de técnicas analíticas más sensibles (GC/MS y LC/MS) ha sido posible la detección de una nueva clase de contaminantes de origen antropogénico en diferentes matrices ambientales (agua, suelo y aire). Los CE son de distinto origen químico, su distribución en el medio ambiente o sus posibles consecuencias han pasado en gran parte inadvertidas, por lo que no se encuentran regulados, involucran una gran variedad de compuestos cuyas propiedades fisicoquímicas varían de acuerdo con su estructura química, lo que ha generado diferentes estudios para interpretar su comportamiento en el ambiente. Los CE que mayor estudio presentan son los FM, drogas ilícitas y los metabolitos de ambos, plaguicidas, aditivos químicos, productos de aseo personal, compuestos bromados y fosfatados, disruptores endócrinos, nanomateriales y microplásticos, Figura 1 (Barceló & López de Alba 2007, Deblonde *et al.*, 2011, Kummerer *et al.*, 2011, Petrie *et al.*, 2014, Gavrilescu *et al.*, 2015, Geissen *et al.*, 2015).



Figura 1. CE de mayor estudio (Barceló & López de Alba 2007, Deblonde *et al.*, 2011, Kummerer *et al.*, 2011, Petrie *et al.*, 2014, Gavrilescu *et al.*, 2015, Geissen *et al.*, 2015).

2.2 CE en cuerpos de agua

Actualmente, la contaminación de cuerpos de agua por CE se ha identificado como un problema global, debido a que se ha detectado su presencia en cuerpos de agua que pueden ser determinantes para el suministro de agua de consumo (Tabla 1). Es importante notar que los estudios reportados en la Tabla 1, muestran la presencia de FM en todos los monitoreos, lo que lo convierte en el CE de mayor prioridad en su estudio, debido a que se trata de un insumo que se consume a nivel mundial en todos los sectores de la sociedad.

Actualmente los CE se encuentran en las líneas de investigación de los principales organismos dedicados a la salud pública y remediación ambiental, tales como la Organización Mundial de la Salud (WHO por sus siglas en inglés), Red de Laboratorios de Referencia, Centros de Investigación y Organizaciones de la Agencia para el Monitoreo de Sustancias Ambientales Emergentes (NORMAN NETWORK), la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA por sus siglas en inglés) y Servicio Geológico de Estados Unidos (USGS por sus siglas en inglés).

Tabla 1. CE en diferentes ecosistemas acuáticos en el mundo

CE	Ecosistema	Intervalo de Concentración ng L ⁻¹	Referencia y País
Cafeína, Atrazina, Triclosan, Bisfenol A, Diclofenaco, 2,4 Dinitrofenol, Propazina, Carbamazepina	Agua Subterránea	2.3 —716	Loos <i>et al.</i> , 2010, Unión Europea (23 ciudades).
Galaxolide, Triclosan, Nonilfenol, Ibuprofeno, Naproxeno, Cafeína, Cocaína	Agua Subterránea	0.03 —12.5	Metcalfe <i>et al.</i> , 2011, Península de Yucatán, México.
Azitromicina, Metanfetamina, Pseudoefedrina, Roxitromicina, Claritromicina, Clindamicina, Hidrocodona	Agua Superficial	30 —2800	Jones-Lepp <i>et al.</i> , 2012, Cuenca Río Colorado, USA.
Diclofenaco, Triclosan, Bisfenol A, 4-Nonilfenol, Ácido salicílico, Naproxeno, Ibuprofeno, Ketoprofeno	Agua Superficial y Subterránea	1 —2282	Jiménez <i>et al.</i> , 2013, Sistema Cutzamala, Acuífero Lerma, México.
71 productos químicos (fragancias, retardantes de llama, fármacos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, bifenilos policlorados).	Agua Superficial	1 —1000	Álvarez <i>et al.</i> , 2014, Costa de California, USA.
Acetaminofeno, Ibuprofeno, Ketoprofeno, Codeína, Ampicilina, Eritromicina, Cefalexina, Ketamina, Pseudoefedrina, Cafeína, Carbamazepina, Gemfibrozilo	Agua Superficial	1.47 —156	Jiang <i>et al.</i> , 2014, Aguas Costeras del sureste, Taiwán.
Estrona, 17-Estradiol, 17-Etinilestradiol, Dietilestilbestrol, Bisfenol A,	Agua Superficial	1.58—206	Zhenhuan <i>et al.</i> , 2014, Lago Taihu, China.

Capítulo 2 Marco Teórico

Sulfametoxazol, Cafeína, Norfloxacin, Ofloxacina	Superficial y Subterránea	>1000>10>	Meffe & Bustamante 2014, Italia.
16 plaguicidas, 15 fármacos, 15 retardantes de llama, 7 estrógenos, 2 drogas ilícitas	Agua Superficial	<100<10<	Birch <i>et al.</i> , 2015, Estuarios de Sídney, Australia.
Codeína, Paracetamol, Tramadol, Venlafaxina, Propranolol, Fluoxetina, Iopromida, Carbamazepina, 3,4 dicloroanilina, Carbaril, Diurón, Mecropop, Simozina	Agua Subterránea	1.8—0.01	Sorensen <i>et al.</i> , 2015, Provincia Central, Zambia.
10 plastificantes, 11 plaguicidas, 4 disolventes clorados, 1 droga, 1 retardante de llama	Agua Superficial y Subterránea	0.01—100	Lapworth <i>et al.</i> , 2015, Acuífero Chalk, Inglaterra-Francia.
14 plaguicidas, 13 fármacos y productos de aseo personal, 16 solventes industriales	Agua Subterránea	10—100	López <i>et al.</i> , 2015, Francia.
60 fármacos, 63 químicos industriales, 43 plaguicidas, otros 14 CE			

2.3 Fuentes de contaminación por CE

La continua descarga de CE en ecosistemas acuáticos se adjudica principalmente a dos fuentes de contaminación, puntual y difusa (Figura 2). La puntual es constituida principalmente por descargas de aguas residuales, domésticas e industriales; la difusa constituye las descargas de la agricultura, agua de lluvia, fosas sépticas y filtraciones de lixiviados (Bolong *et al.*, 2009, Geissen *et al.*, 2015,). Diferentes autores (Bolong *et al.*, 2009, Deblonde *et al.*, 2011, Petrie *et al.*, 2014) atribuyen como principal fuente de CE en los ecosistemas acuáticos a la contaminación puntual, específicamente a las descargas de aguas residuales sin un tratamiento e incluso a los efluentes de PTAR.



Figura 2. Fuentes de contaminación de CE en ecosistemas acuáticos (Petrovic *et al.*, 2003, Bolong *et al.*, 2009).

Capítulo 2 Marco Teórico

El monitoreo de CE en los efluentes de PTAR es importante, es una referencia de la ocurrencia, concentración y persistencia de los CE en cuerpos de agua. Diferentes investigadores han realizado monitoreos de CE en las principales PTAR del mundo, coincidiendo en que el intervalo de concentraciones reportadas es del orden de $\mu\text{g L}^{-1}$ y ng L^{-1} (Deblonde *et al.*, 2011, Jiang *et al.*, 2013, Loos *et al.*, 2013, Luo *et al.*, 2014). Los CE de mayor frecuencia en las PTAR son los FM, endulzantes artificiales, productos de aseo personal, plastificantes y plaguicidas, sus porcentajes de eliminación oscilan entre el 12.5 y 100 %, ocasionando que al final del efluente de la PTAR aún se encuentren CE, e incluso sus metabolitos y PD, por lo que su entrada en los cuerpos de agua vía efluentes de PTAR es inevitable (Petrović *et al.*, 2003, Bolong *et al.*, 2009).

2.4 FM en cuerpos de agua

Los FM son CE de origen sintético y natural, su objetivo es el de contrarrestar cualquier efecto nocivo para la salud con base en su función terapéutica. Se encuentran en medicamentos para humanos, animales y en drogas de abuso (WHO 2012). La principal característica que los distingue de los otros CE es que fueron diseñados para ser biológicamente activos, lo que origina que sean considerados más perjudiciales que otros CE. No obstante, esto no significa que necesariamente puedan presentar mayor actividad biológica que otros CE (Taylor & Senac 2014).

Los FM tienen como características principales una masa molecular menor a 500 g mol^{-1} , pueden estar formados por moléculas complejas, que varían ampliamente en su peso molecular, estructura y funcionalidad. Son moléculas polares, con más de un grupo ionizable, por lo que el grado de ionización y sus propiedades dependen del pH del medio, algunos de ellos son moderadamente solubles en agua o bien lipofílicos. Al momento de su administración, las moléculas se absorben, distribuyen y se sujetan a las reacciones metabólicas que pueden modificar su estructura química original (Utrilla *et al.*, 2013). Después de su administración en humanos o animales, son excretados, obteniendo nuevos

Capítulo 2 Marco Teórico

productos biotransformados (metabolitos) por medio de reacciones bioquímicas en dos procesos (Utrilla *et al.*, 2013):

- 1) Reacciones de oxidación, reducción, hidrólisis y alquilación, conocidas como reacciones de fase 1.
- 2) Reacciones con el ácido glucurónico y conjugados de sulfato formando un metabolito o una mezcla de múltiples metabolitos, se les conocen como reacciones de fase 2.

Las principales fuentes de entrada de FM en los cuerpos de agua son los efluentes de hospitales, industrias farmacéuticas, actividades domésticas y ganaderas, que posteriormente se introducen en las PTAR, aguas superficiales y subterráneas. Todas las fuentes anteriores son las responsables de que el ciclo de agua urbano contenga concentraciones de FM en distintas concentraciones como se muestra en la Figura 3 (Pal *et al.*, 2014).

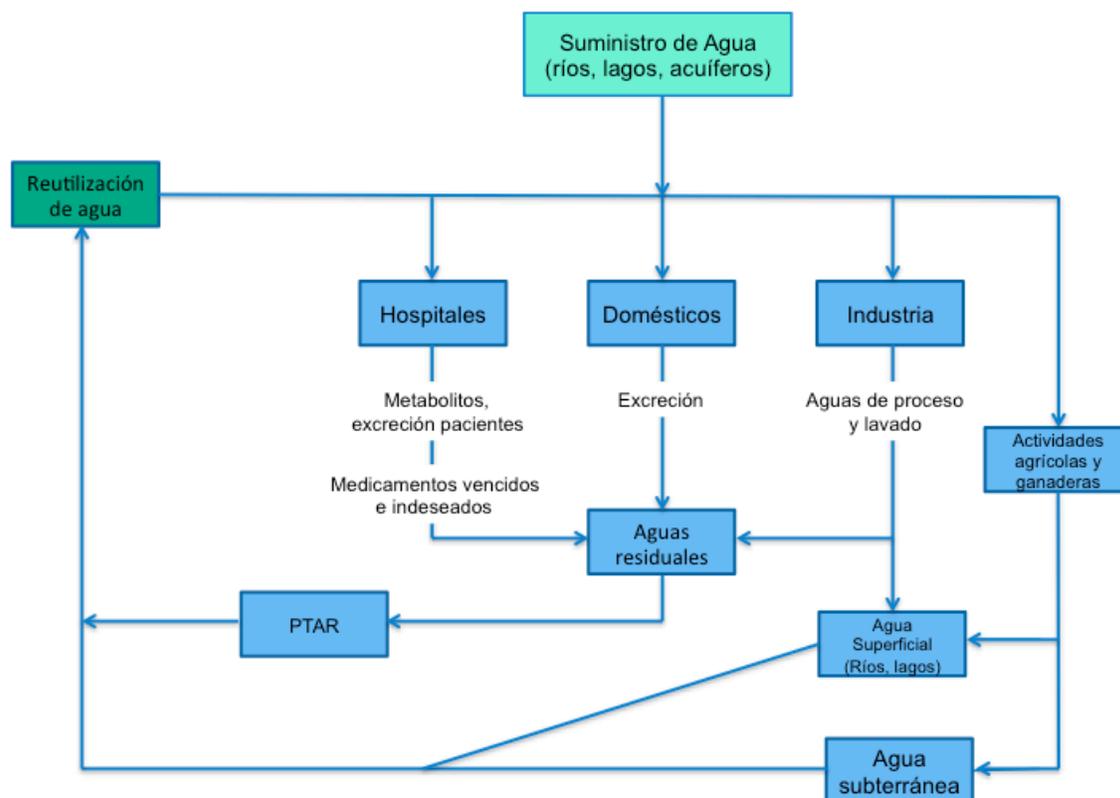


Figura 3. Fuentes de suministro de FM en el ciclo del agua urbano (Petrovic *et al.*, 2003, Pal *et al.*, 2014).

Capítulo 2 Marco Teórico

El monitoreo de efluentes de PTAR y cuerpos de agua en los cinco últimos años, muestran la presencia de FM en concentraciones que oscilan entre $\mu\text{g L}^{-1}$ y ng L^{-1} (Tabla 2).

Tabla 2. Monitoreo de FM en efluentes de PTAR y cuerpos de agua (2010 a 2015).

FM	Técnica de análisis y matriz	Intervalo de concentración	Referencia y país
Diclofenaco, Ibuprofeno, Naproxeno, Carbamazepina.	CG-MS, Agua residual	84 —39000 ng L^{-1}	Gibson <i>et al.</i> , 2010, Valle de Tula, Hidalgo, México.
Acetaminofén, Ácido salicílico, Omeprazol, Ketoprofeno, Naproxeno, Ibuprofeno, Diclofenaco, + 13 FM	LC-MS/MS, Agua residual y superficial	0.26—277 $\mu\text{g L}^{-1}$	Gracia <i>et al.</i> , 2010, España.
Naproxeno, Ketoprofeno, Ibuprofeno, Diclofenaco, Ácido clofíbrico, Fluoxetina, Carbamazepina, Ampicilina, + 24 FM	LC/MS, Agua residual	0.05—100 $\mu\text{g L}^{-1}$	Salgado <i>et al.</i> , 2010, Portugal.
Ácido salicílico, Ibuprofeno, Naproxeno, Ketoprofeno, Diclofenaco, Carbamazepina, Atenolol, + 8 FM	LC-ESI-MS/MS, Agua residual, superficial y de consumo humano	0.01—10 $\mu\text{g L}^{-1}$	Rodil <i>et al.</i> , 2012, Galicia, España.
Gemfibrozilo, Diclofenaco, Acetaminofén, Iopromida, Ranitidina, Codeína, Ibuprofeno, Ketorolaco, Atenolol, Naproxeno, +13 FM	LC-MS/MS, GC-MS/MS, Agua residual y subterránea	>0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$	Cabeza <i>et al.</i> , 2012, España.
Ácido salicílico, Diclofenaco, Naproxeno, Ibuprofeno, Ketoprofeno, Gemfibrozilo	GC/MS, Agua subterránea y superficial	1—2282 ng L^{-1}	Félix <i>et al.</i> , 2013, Zona Metropolitana, México.
Metoprolol, Atenolol, Carbamazepina, Albuterol, Ibuprofeno, + 50 FM	LC/MS/MS, Agua residual	15—5300 ng L^{-1}	Kostich <i>et al.</i> , 2014, USA .
Sulfametoxazol, Sulfametizol, Antipirina, Atenolol, Carbamazepina, Gemfibrozilo, Meprobamato, Fenitoína	GC/MS y LC/MS, Agua residual	0.7—113 ng L^{-1}	Schaider <i>et al.</i> , 2014, USA.
Antipirina, Atenolol, Codeína, Lincomicina, Acetaminofén	LC-MS, Agua superficial	3.6—2649 ng L^{-1}	Molina <i>et al.</i> , 2014, Jaén, España.
Naproxeno, Ibuprofeno, Sulfametoxazol, Carbamazepina	LC-MS/MS, Agua residual y superficial	50—1818 ng L^{-1}	Celano <i>et al.</i> , 2014, Avellino, Italia.
Carbamazepina, Diclofenaco, Ibuprofeno, Naproxeno, Acetaminofén, Venlafaxina, Sulfametoxazol, + 15 FM	LC-MS, Agua residual	50—1800 ng L^{-1}	Vergeynst <i>et al.</i> , 2015, Lede, Bélgica.
Metoprolol, Carbamazepina, Acetaminofén, Ibuprofeno, Diclofenaco, + 10 FM	LC-MS/MS, Agua superficial	1—60 ng L^{-1}	Andreu <i>et al.</i> , 2015, Valencia, España.
Acetaminofén, Diclofenaco, Ibuprofeno, Ketoprofeno, Naproxeno, Atenolol, Metoprolol, Carbamazepina, + 16 FM	LC-MS/MS, Agua residual	454—2185 $\mu\text{g L}^{-1}$	Mendoza <i>et al.</i> , 2015, Valencia, España.
Carbamazepina, Atenolol, Propanolol, Sulfametoxazol, Ibuprofeno, Naproxeno, Gemfibrozilo, Diclofenaco, Acetaminofén, + 7 FM	LC-MS/MS Agua potable, subterránea y superficial	0.005—46 ng L^{-1}	Gaffney <i>et al.</i> , 2015, Río Tagus y Zezere, Portugal.
Acetaminofén, Ibuprofeno, Diclofenaco, Naproxeno, Sulfametoxazol, Atenolol, Metoprolol, Carbamazepina, + 7 FM	LC-MS/MS, Aguas residuales y domésticas	4 $\mu\text{g L}^{-1}$ —7 mg L^{-1}	Butkovskiy <i>et al.</i> , 2015, Sneek, Países Bajos.

GC/MS=por sus siglas en inglés (gas chromatography mass spectrometry), LC/MS=por sus siglas en inglés (liquid chromatography mass spectrometry), SPE por sus siglas en inglés (solid phase extraction).

Capítulo 2 Marco Teórico

Con base en la revisión anterior, se pueden determinar los principales grupos terapéuticos de FM que presentan mayor frecuencia y persistencia en el ciclo de agua urbano:

- 1) Anti-inflamatorios no esteroideos (Ibuprofeno, Diclofenaco, Naproxeno, Ketoprofeno).
- 2) β -Bloqueadores (Atenolol, Metoprolol).
- 3) Grupos terapéuticos con un sólo FM: Antibióticos (Sulfametoxazol), Antiepilépticos (Carbamazepina), Hipolipemiantes (Gemfibrozilo), Analgésicos (Acetaminofén).

En lo que respecta a la determinación de los FM (Tabla 2), las técnicas analíticas utilizadas son la extracción en fase sólida (SPE, por sus siglas en inglés), GC/MS y LC/MS. La SPE es la técnica de preconcentración más utilizada durante el monitoreo, su selectividad ofrece una gran versatilidad en la recuperación de FM, su principal aporte es la concentración selectiva de FM y la eliminación de las interferencias de la matriz. Los cartuchos más utilizados son los que tienen un soporte o fase estacionaria de un copolímero macroporoso, el cual consta de una proporción equilibrada de dos monómeros.

La GC/MS y LC/MS, son las técnicas analíticas utilizadas en los monitoreos para la determinación de FM, ya que son éstas se ha logrado obtener información tanto cualitativa como cuantitativa de los FM en medio acuoso. Una de las principales ventajas es su sensibilidad lo cual permite determinar concentraciones de FM en el orden de los $\mu\text{g L}^{-1}$ y ng L^{-1} . Otra ventaja es su selectividad, la cual se refleja en la capacidad de identificar diferentes FM, por medio de su relación masa/carga (m/z).

2.4.1 Destino de los FM en los cuerpos de agua

Por lo general las concentraciones de FM tienen su máximo nivel en los efluentes de las PTAR, decreciendo de manera sustancial al momento de llegar a las aguas superficiales y subterráneas. Lo anterior se atribuye a los diferentes procesos naturales como son: fotólisis, volatilización, adsorción y biodegradación: a esta

Capítulo 2 Marco Teórico

serie de procesos se le conoce como atenuación natural (Li 2014). Sin embargo, la atenuación natural no es lo suficientemente efectiva en la eliminación total de los FM, provocando que esos contaminantes persistentes sufran procesos como la bioacumulación, bioconcentración y biomagnificación en la biota de los ecosistemas acuáticos (Zenker *et al.*, 2014). Una característica fundamental de los FM es su estado ionizable, lo que implica que el pH del ecosistema donde se encuentren afectará su especiación química (forma iónica o neutra), lo cual influye directamente en la adsorción, actividad biológica, toxicodinámica, toxicocinética y por lo tanto en su destino final durante el ciclo de agua urbano. La especiación química se predice con el pH del medio y el pKa del compuesto, por medio de la ecuación de Henderson-Hasselbalch (Bostrom & Berglund 2015). Por lo tanto, el destino de los FM dependerá de sus propiedades fisicoquímicas (pKa, coeficiente octanol/agua K_{ow} , coeficiente de distribución K_d), solubilidad en agua, nivel de concentración, estado ionizable y los procesos de atenuación natural (Lapworth 2012, Li 2014).

2.4.2 Clasificación de los PD de FM

El riesgo ambiental que representan los FM, así como sus posibles efectos sobre la salud pública, son la principal razón de su estudio. No obstante, los PD, generan incertidumbre igual o mayor, debido a que sus concentraciones pueden ser mayores que la del compuesto original, por lo que su persistencia y movilidad pueden aumentar, representando un posible aumento en su toxicidad (Escher *et al.*, 2011a). Los PD son consecuencia de los diferentes cambios químicos que pueden sufrir los FM después de su introducción en el ambiente como consecuencia de las diferentes interacciones con los procesos bióticos y abióticos. Los PD más comunes son los metabolitos, se originan por medio de una biotransformación dentro del cuerpo humano como consecuencia de un cambio químico estructural, iniciado por grupos de enzimas como el citocromo P450 o por formación de conjugados con el ácido glucurónico (Kummerer 2009).

Los metabolitos una vez excretados, llegan a los efluentes de aguas residuales y nuevamente pueden ser biotransformados, biodegradados o

Capítulo 2 Marco Teórico

transformados por factores abióticos. Con base en lo anterior se propuso que los PD pueden ser clasificados en dos categorías (Escher & Fenner 2011):

- 1) Metabolitos, formados durante el metabolismo de fase 1 y 2. Este grupo engloba a humanos y mamíferos.
- 2) PD formados durante los procesos abióticos, tales como la hidrólisis, fotólisis, reacciones redox. Abarca generalmente procesos de oxidación, lo que genera FM de menor polaridad y de menor persistencia.

Los PD generados, tiene propiedades fisicoquímicas y farmacológicas diferentes a las del fármaco original, lo que requiere de nuevos estudios para predecir su efecto toxicológico. Lo anterior sugiere la necesidad de estudios más detallados sobre los PD de FM, para poder predecir sus interacciones en los diferentes ecosistemas acuáticos, permitiendo así proponer una nueva regulación ambiental en el uso de FM (Kummerer 2009).

2.5 Tratamientos para la eliminación de CE en cuerpos de agua

En general, existen distintos tipos de tratamientos estudiados para la eliminación de CE en cuerpos de agua, los cuales son; fisicoquímicos, biológicos, separación por membranas y avanzados (Figura 4).

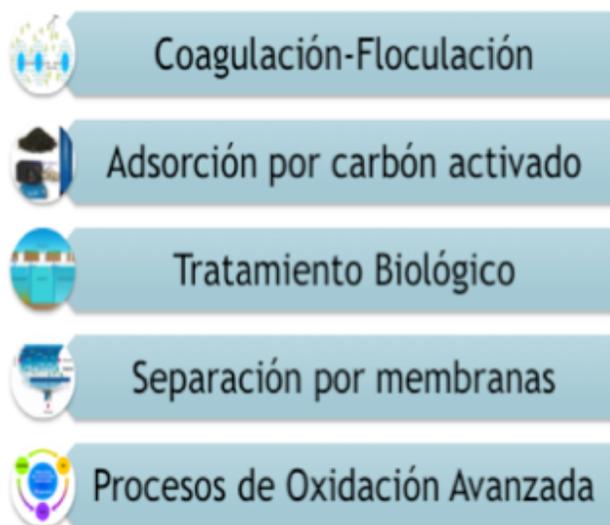


Figura 4. Tratamiento para la eliminación de CE en medio acuoso.

2.5.1 Tratamientos fisicoquímicos

Coagulación-Floculación. Este proceso se usa en general para remover la materia particulada, coloides y sustancias disueltas del agua (Luo *et al.*, 2014). Involucra la adición de sustancias químicas para alterar el estado físico de sólidos suspendidos y disueltos, facilitando su eliminación por sedimentación (Verma *et al.*, 2012). La alteración puede ser poca, y la eliminación es afectada por el atrapamiento dentro de un coagulante voluminoso que consiste en su mayoría de sí mismo (Verma *et al.*, 2012). Diferentes investigadores reportan la eliminación de CE en medio acuoso por coagulación-floculación. Hiroshi *et al.*, 2009, Suarez *et al.*, 2009 y Matamoros 2013, obtuvieron porcentajes de eliminación que oscilan entre 30 y 60 % dependiendo del CE (fragancias 90%), su concentración y la matriz tratada.

Adsorción por carbón activado. Esta técnica se utiliza para eliminar una gran cantidad de CE, en particular los no polares ($\log K_{ow} > 2$) (Verlicchi *et al.*, 2010). En agua para consumo humano elimina el olor y sabor. Las formas de carbón activado más utilizadas son el carbón activado granulado (CAG) y carbón activado en polvo (CAP) (Luo *et al.*, 2014). Los procesos de eliminación de CE por CAP y CAG son dependientes de las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato. Los adsorbatos (contaminantes) con carga, tienen interacciones electrostáticas, al momento de interactuar con una superficie de adsorbente cargada pueden llegar a influir en su fuerza de atracción. Las propiedades de un adsorbato que influyen en el proceso de adsorción son K_{ow} , pKa, tamaño de molécula y presencia de grupos funcionales específicos. Las propiedades de un adsorbente que influyen en el proceso de adsorción son área superficial, tamaño de poro, textura, grupos funcionales, punto de carga cero (pzc) y contenido de materia mineral (Kovalova *et al.*, 2013). Diferentes investigadores reportan la implementación del proceso en la eliminación de CE. Mailler *et al.*, 2015 y Katsigiannis *et al.*, 2015, obtuvieron porcentajes que oscilan entre 50 y 80%, dependiendo del CE y de su concentración. Particularmente para plaguicidas, los porcentajes de eliminación fueron del 90%.

2.5.2 Tratamientos biológicos

Lodos Activados. Los lodos activados sólo eliminan un intervalo de CE, particularmente los polares. Pueden convertir rápidamente compuestos orgánicos en fase acuosa en biomasa que posteriormente puede separarse de la fase líquida por sedimentación. Sin embargo, no todos los compuestos son convertidos en biomasa, específicamente los estrógenos y esteroides (Bolong *et al.*, 2009). Diferentes investigaciones han implementado el proceso para la eliminación de CE. Liu *et al.*, 2011, determinaron la ocurrencia de 8 hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en el efluente de un tratamiento secundario de una PTAR durante un año. Las 8 concentraciones estuvieron por debajo de $1 \mu\text{g L}^{-1}$, teniendo como promedio total $1.6 \mu\text{g L}^{-1}$. El promedio de la eliminación para los 8 HAPs fue del 80%.

Bioreactores con membranas (BRM). Combinan un proceso de degradación biológico usando lodos activados, con una separación sólido-líquido a través de un proceso de ultrafiltración. Los BRM tienen la ventaja de proporcionar una alta calidad en el efluente de salida, alto contenido de biomasa, velocidad baja en producción de lodos, flexible y prolongado tiempo de operación del proceso (Yunlong *et al.*, 2014). Por ejemplo, Tadkaew *et al.*, 2011, eliminaron 40 CE en una planta piloto a concentraciones de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ durante 4 semanas. Los porcentajes de eliminación de 14 CE oscilan entre 85 y 98%, los demás CE obtuvieron porcentajes de eliminación por debajo del 20%. Wijekoon *et al.*, 2012, estudiaron los porcentajes de eliminación de 30 CE a concentraciones de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ durante 6 semanas a escala de laboratorio. Los porcentajes de eliminación oscilaron entre 50 y 80%.

2.5.3 Tratamientos por Membranas (TM)

Los tratamientos por membranas son clasificados de acuerdo al tamaño de poro. Los principales son microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y Ósmosis Inversa (OI). La MF se utiliza para la eliminación de sólidos suspendidos, microorganismo grandes y bacterias, la UF elimina virus y macromoléculas

Capítulo 2 Marco Teórico

orgánicas con tamaño de 20 nm, la NF se utiliza en moléculas orgánicas < 20 nm y para iones multivalentes, la OI elimina todas las especies disueltas en agua (Wintgens *et al.*, 2005). Aunque la MF y UF son procesos eficientes para eliminar la turbidez, los CE son pobremente eliminados durante la MF y UF, debido a que el tamaño de poro de las membranas es mucho más grande que el tamaño de las moléculas de los CE (Luo *et al.*, 2014). Verlicchi *et al.*, 2010, Martínez *et al.*, 2013 implementaron el estudio de la eliminación de CE por tratamientos con membranas, obteniendo porcentajes de eliminación que oscilan entre 55 y 100%. La eliminación de CE por tratamiento por membranas es generalmente obtenida por exclusión debido al tamaño, adsorción sobre la membrana y repulsión de cargas. Estos mecanismos de eliminación son dependientes de varios factores, como son las características de la membrana (tamaño de poro, hidrofobicidad, carga superficial), condiciones de operación (flujo, presión, recuperación), características específicas de los CE (solubilidad, tamaño y peso molecular, polaridad, carga) (Bolong *et al.*, 2009, Luo *et al.*, 2014).

2.5.4 Tratamientos Avanzados

Durante los tratamientos fisicoquímicos, biológicos y por membranas, los CE no son eliminados totalmente, lo que ocasiona el implemento de un tratamiento conocido como avanzado. Los tratamientos avanzados son PAO, que reportan una superior eliminación de CE que los convencionales, con velocidades mayores de eliminación. El ozono (O_3) puede degradar una amplia variedad de CE directa o indirectamente, durante la formación del radical HO^* (Luo *et al.*, 2014). La generación del radical HO^* puede ser mejorada con la adición de H_2O_2 , sales de hierro y luz ultravioleta (UV). Los procesos O_3/H_2O_2 , O_3/UV , tipo Fenton y PAO fotoquímicos, son generalmente más efectivos que el O_3 . Durante la generación mejorada del radical HO^* , se inicia el rompimiento de los enlaces carbono-halógenos, lo que se recomienda para la degradación de los CE (Verlicchi *et al.*, 2010). La degradación de CE depende de varios factores, siendo los más relevantes la concentración de los CE y del oxidante, parámetros de calidad de la

matriz a tratar y el modo de operación del sistema de degradación (Verlicchi *et al.*, 2010).

2.6 Procesos Avanzados de Oxidación PAO

Los PAO son tecnologías usadas para la eliminación de CE que presentan altos niveles de persistencia durante los tratamientos fisicoquímicos y biológicos. La degradación de CE ocurre en presencia de especies altamente reactivas como O_3 , H_2O_2 y HO^* a temperatura y presión ambiente. Los PAO son todos aquellos procesos que incluyan la participación de radicales HO^* como oxidantes en la degradación de compuestos orgánicos en agua. A condiciones de operación apropiadas y tiempo de contacto suficiente, los PAO pueden mineralizar la materia orgánica a CO_2 , siendo éste el producto final más estable de la oxidación química. La característica más importante de los PAO por encima de los procesos fisicoquímicos, biológicos y por membranas, es lo amigable con el ambiente, ya que no transfiere contaminantes de una fase a otra como en la precipitación química, adsorción y volatilización. No producen residuos de lodos peligrosos como en la floculación o los procesos biológicos. A diferencia de otras especies oxidantes, el radical HO^* , es un poderoso oxidante (Tabla 3), es no selectivo y degrada una gran variedad de compuestos orgánicos para convertirlos en compuestos menos complejos e intermediarios de menor riesgo ambiental (Ziylan & Ince 2011).

Tabla 3. Potencial de oxidación de diferentes radicales.

Oxidantes	Potencial de oxidación (eV)
Flúor	3.06
Hidroxilo	2.80
Oxígeno	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de Hidrógeno	1.78
Dióxido de cloro	1.57
Cloro	1.36
Oxígeno	1.23

Fuente: (Linden & Mohseni 2014).

Las ventajas y desventajas de la implementación de PAO en degradación de CE se muestran en la Tabla 4.

Capítulo 2 Marco Teórico

Tabla 4. Ventajas y desventajas de los PAO.

Ventajas	Desventajas
Rápidas velocidades de degradación para muchos CE. Degradación del contaminante en vez de concentrarlo. No hay generación de residuos sólidos. Habilidad para mineralizar completamente los CE. No selectivo, capaz de degradar cualquier CE.	La calidad del agua podría interferir con la eficiencia de los PAO. Podría requerir procesos para recuperar los residuos de los oxidantes. Generación de productos de transformación desconocidos.

Fuente: (Linden & Mohseni 2014).

Los PAO pueden ser clasificados de acuerdo a su forma de generación de los radicales, se conocen tres principales mecanismos para llevar a cabo su formación: 1) la generación por el proceso basado físicamente, 2) la generación por la adición de un oxidante, 3) la generación por el uso de un material sólido catalítico (Sievers 2011). Otra clasificación puede ser de acuerdo a las fases que intervienen en el proceso (homogénea y heterogénea), donde se dividen en fotoquímicos y no-fotoquímicos (Figura 5).

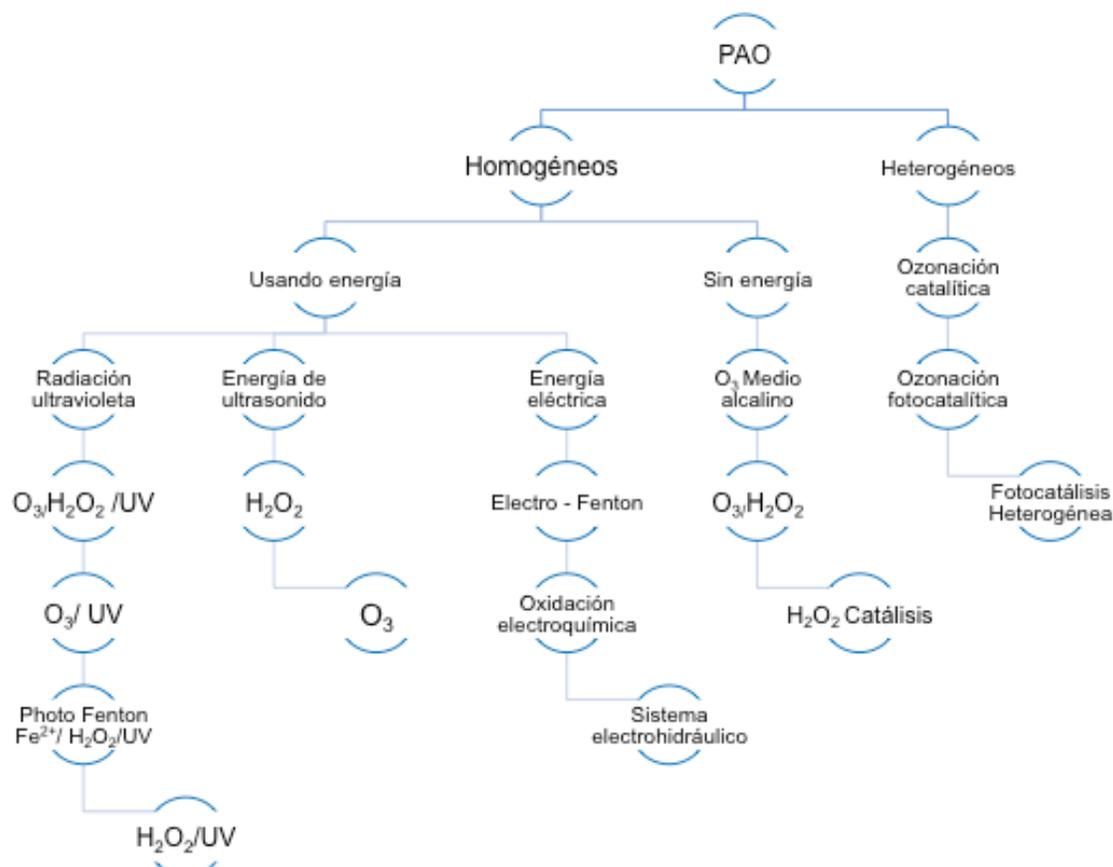


Figura 5. Clasificación de los PAO (Poyatos *et al.*, 2010, Tijani *et al.*, 2014).

Capítulo 2 Marco Teórico

Durante la última década la implementación de los PAO para la eliminación de CE ha ido en aumento. Con base en las diferentes investigaciones que se han desarrollado en los últimos 5 años (Linden & Mohseni 2014, Michael *et al.*, 2013, Ziylan & Ince 2011 y Poyatos *et al.*, 2010), se realizó un análisis de los principales PAO, que pueden ser implementados en plantas de tratamiento de agua residual. El mecanismo de formación de los radicales hidroxilo y una breve descripción de cada tecnología fue realizada en la Tabla 5.

Tabla 5. Principales PAO aplicados en la eliminación de CE.

PAO	Mecanismo	Descripción del proceso
UV	$R - R + hv \rightarrow R - R \rightarrow 2R^*$	La irradiación directa de una molécula lleva a cabo su excitación, generando radicales responsables de las reacciones en cadena. La irradiación UV con lámparas es costosa.
UV/H ₂ O ₂	$H_2O_2 + hv \rightarrow 2HO^*$	Los hidroxilos son generados por el rompimiento fotolítico del peróxido de hidrógeno. La formación del hidroxilo es baja, debido al bajo coeficiente de extinción molar del peróxido.
O ₃	$O_3 + R \rightarrow R_{OX}$	Reacción directa del ozono con moléculas orgánicas. Baja y selectiva reacción. El ozono no es soluble en agua, proceso costoso, generación de subproductos tóxicos (bromatos).
O ₃ /UV	$O_3 + hv + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2$	A una $\lambda < 300$ nm la fotólisis del ozono ocurre, generando adicionalmente radicales y otros oxidantes, lo que incrementa la degradación del contaminante. Altos costos de operación.
O ₃ /H ₂ O ₂	$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2HO^* + 3O_2$	El peróxido inicia la reacción de descomposición del ozono por transferencia electrónica, resultando en la formación de radicales hidroxilo. Costo elevado por adición del peróxido.
O ₃ /UV /H ₂ O ₂	$2O_3 + H_2O_2 + hv \rightarrow 2HO^* + 3O_2$	El peróxido es usado para acelerar la descomposición del ozono e incrementar la generación de radicales. Costo elevado del proceso.
Fenton	$Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 2H_2O$	La oxidación del hierro conduce a la producción de radicales hidroxilo. Condiciones de operación ácidas.
Photo-Fenton	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^*$ $Fe^{3+} + H_2O + hv \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO^*$ $H_2O_2 + hv \rightarrow 2HO^*$	Luz UV provoca la foto reducción más rápida del hierro y una mayor generación del radical hidroxilo. Bajo luz solar, el costo del proceso incrementa considerablemente.
Sonólisis	$H_2O \rightarrow H^* + HO^*$	Degradación sonoquímica, mayor formación de radicales. Alto costo de operación.
TiO ₂ /UV	$TiO_2 + hv \rightarrow e^- + h^+$ $O_2 + e^- \rightarrow O_2^*$ $H_2O + h^+ \rightarrow HO^*$	Semiconductor iluminado con UV es excitado, lleva a cabo la generación de un electrón-hueco, que al interactuar con el agua forma radicales y superóxidos. Requiere de energía específica para la fotogeneración de especies.

Capítulo 2 Marco Teórico

Los PAO han sido estudiados por diferentes investigadores en la degradación de CE (Tabla 6), mostrando porcentajes de degradación entre 70 y 100%. La eliminación de CE como los FM, muestran porcentajes de eliminación del 100%, contrastando de manera significativa con los porcentajes obtenidos en los tratamientos convencionales (físicoquímicos, biológico y membranas).

Tabla 6. Degradación de CE bajo diferentes PAO.

PAO/CE	Parámetros	Resultados	Referencia
UV benzotriazol, clorofeno, nortriptilina	Agua ultrapura, UV $\lambda=254$ nm, pH=3-9, V=0.35 L, $[CE]_0=1 \times 10^{-6}$ M, $[H_2O_2]_0=1$ y 5×10^{-5} M, lámpara de Hg	Degradación del 100%. Cinéticas de primer orden. Proceso UV/ H_2O_2 incrementa significativamente las velocidades de reacción, por la mayor generación de radicales hidroxilo.	Benítez <i>et al.</i> , 2013
UV/ H_2O_2 40 fármacos	Agua ultrapura, grifo y pre-tratada $[CE]_0=1-5 \mu\text{g L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0=0$ a 10 mg L^{-1} , pH=8, UV $\lambda=254$ nm	Para una degradación de 90% en la mayoría de los CE en aguas naturales, se requieren dosis de UV entre 500 y 100 mJ cm^{-2} y 10 mg L^{-1} de H_2O_2 .	Wols <i>et al.</i> , 2013
O_3 benzotriazol metilindol	Agua ultrapura, pH= 3-10 $[CE]_0=1 \times 10^{-6}$ M, $[O_3]_0=9 \times 10^{-4}$ M, V=25 m L	Degradación del 100%. Cinéticas diferentes con respecto al pH de la solución. Entre más ácida la solución mayor velocidad de degradación.	Benítez <i>et al.</i> , 2015
O_3/UV ácido mefenámico	Agua desionizada, V=3.5L, $[O_3]_0=0.7 \text{ mg L}^{-1}$, UV $\lambda=254$ nm, pH=4-9, $[HA]_0=1-5 \text{ mg L}^{-1}$ $[\text{ácido}]_0=0.54 \text{ mg L}^{-1}$	Porcentajes de degradación entre 60 y 80 %. Mayor degradación en condiciones ácidas. HA inhibe la degradación del ácido.	Chang <i>et al.</i> , 2012
O_3/H_2O_2 Aminopirina	Agua no potable, $[AMP]_0=0.173 \text{ mm}$, pH=7, $[O_3]_0=1.5-2 \text{ mg L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0=1:2$ respecto a O_3 .	Porcentaje de eliminación del 99.5%. Cinética de pseudo-primer orden. Diferencias no significativas en la degradación con el proceso de O_3 .	Miao <i>et al.</i> , 2015
O_3/H_2O_2/UV ácido tereftálico, isoftálico y benzoico	Agua residual, $[TPA]_0=2.8 \text{ g L}^{-1}$, $[IPA]_0=4 \text{ g L}^{-1}$, $[BA]_0=10 \text{ g L}^{-1}$, pH=8-9, V=2 L, $[O_3]_0=0.089 \text{ mg L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0=200 \text{ mM}$.	Porcentajes de degradación del 73, 81, 85 %. El H_2O_2 es el parámetro más importante en el procesos de degradación.	Pillai <i>et al.</i> , 2009
Fenton norfloxacino	Agua ultrapura, V=1 L, pH=3, $[H_2O_2]_0=1.41-5.64 \text{ mM L}^{-1}$, $[FeSO_4]_0=0.8-3 \text{ mM L}^{-1}$, $[NFX]_0=15 \text{ mg L}^{-1}$	Porcentaje de degradación del 57%, y mineralización de 60%. Degradación del 100% en proceso UV/ H_2O_2 .	De Souza <i>et al.</i> , 2015
Photo-Fenton 46 CE	Agua residual, pH<3, $[CE]_0=38,000 \text{ ng L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0=15 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe]_0=10 \text{ mg L}^{-1}$, V=75 L	Porcentaje de eliminación de 80%. Al aumentar la energía se obtuvo una completa degradación de los CE.	Rodríguez <i>et al.</i> , 2013
Sonólisis 17-β estradiol	Agua desionizada, $[E]_0=1-50 \mu\text{g L}^{-1}$, pH=4-7, D=840 W L^{-1} ,	Cinéticas de degradación de pseudo-primer orden. Degradación del 100% El porcentaje de degradación fue independiente del pH.	Kim <i>et al.</i> , 2015
Fotocatálisis TiO_2/UV 32 CE	Agua residual y Ultrapura, V=500 mL, $[DQO]_0=51 \text{ mg L}^{-1}$, $[TiO_2]=100 \text{ mg L}^{-1}$, $[CE]_0=200-500 \mu\text{g L}^{-1}$, Lámpara Hg, UV $\lambda=254$ nm	Cinéticas de primer orden para ambos foto-catalizadores. Porcentajes de Degradación de 9-87% para DP-25 TiO_2 , y 9-96% para las láminas de TiO_2 .	Murgolo <i>et al.</i> , 2014

2.7 Fotocatálisis Heterogénea (FH)

La FH forma parte de los PAO activados por luz. El proceso de degradación por medio de las reacciones de oxidación, se realiza a través de la formación de especies altamente reactivas, como los HO^* , los cuales son formados mediante el uso de un oxidante, un material semiconductor (generalmente el TiO_2 Degussa P-25) y luz UV. Como cualquier reacción catalítica heterogénea, el proceso de FH con TiO_2 se lleva a cabo a través de las siguientes etapas (Herrmann *et al.*, 1999):

- 1) Transferencia de masa (contaminante) del seno de la fase líquida hasta la superficie del TiO_2 .
- 2) Foto-excitación de la superficie del TiO_2 y adsorción del contaminante.
- 3) Reacción fotocatalítica por la fase adsorbida en la superficie de TiO_2 .
- 4) Desorción de los intermediarios de la reacción de la superficie del TiO_2 .
- 5) Transferencia de masa de los intermediarios de la región de la interfase al seno del fluido.

La reacción fotocatalítica ocurre en la fase adsorbida (paso 3). La reacción es inducida cuando el fotocatalizador (TiO_2) absorbe un fotón con igual o mayor energía que su banda prohibida, $E_g-TiO_2=3.2$ eV (Figura 6).

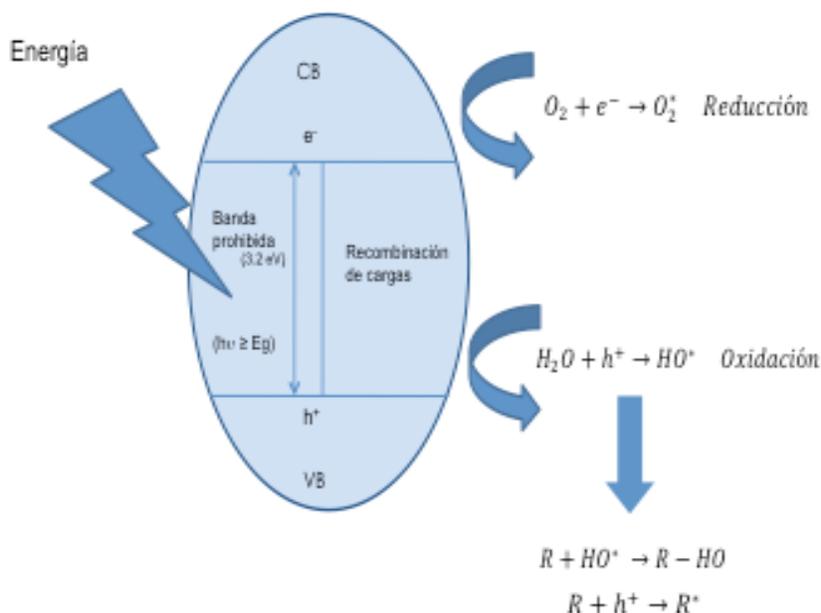
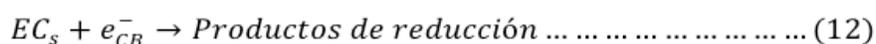
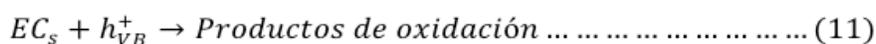
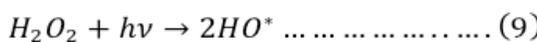
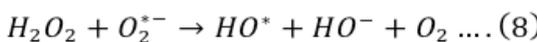
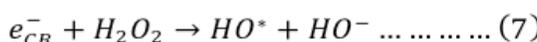
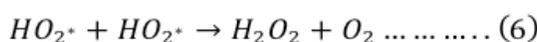
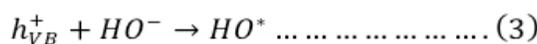
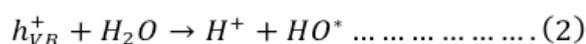
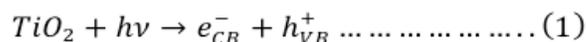


Figura 6. Mecanismo de formación del par e^-h^+ en la superficie del fotocatalizador (Chong *et al.*, 2010, Mozia 2010).

Capítulo 2 Marco Teórico

Para llevar a cabo este proceso con TiO_2 , se requiere de una fuente de energía con $\lambda < 400$ nm, para que un electrón (e^-) pueda ser promovido de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), generando un par electrón-hueco (e^-h^+). El par e^-h^+ fotogenerado puede migrar a la superficie catalítica (Figura 6), donde participarán en reacciones redox con diferentes especies adsorbidas.

La formación y consumo de las especies transitorias ocurre de acuerdo al siguiente mecanismo (Mozia 2010, Herrmann *et al.*, 2010):



La FH ofrece una serie de ventajas para la eliminación de contaminantes orgánicos en medio acuoso (Akpan *et al.*, 2009, Lee *et al.*, 2013 Irawaty *et al.*, 2014):

- 1) La capacidad de llevar a cabo la mineralización de contaminante orgánico hasta productos más estables como dióxido de carbono, agua e iones inorgánicos.

Capítulo 2 Marco Teórico

- 2) El tratamiento de aguas residuales con contaminantes no biodegradables.
- 3) No existe la generación de lodos o residuos tóxicos al final de la degradación.
- 4) El proceso se desarrolla a presión y temperatura ambiente.
- 5) Bajos costos de operación e instalación.

Sin embargo, la FH también tiene sus limitaciones (Peláez *et al.*, 2012, Dong *et al.*, 2015):

- 1) El TiO_2 , de fase cristalina anatasa como el Degussa P25, sólo es activado por luz UV ($\lambda < 400$ nm) y no por luz visible, por lo que el uso de lámpara es generalmente requerido.
- 2) Una baja eficiencia cuántica global del proceso, debido a una alta tasa de recombinación.

La implementación de la FH surge como una alternativa para la eliminación de contaminantes orgánicos en agua residual, por lo que las posibilidades para su implementación utilizando TiO_2 , dependerán de varios parámetros a considerar (Akpan *et al.*, 2009):

- 1) La producción de intermediarios durante las reacciones. Usualmente la FH realiza la mineralización completa de los contaminantes orgánicos hasta sustancias menos complejas como el CO_2 , HCl y H_2O . Sin embargo, se deben evaluar los PD para corroborar su posible actividad ambiental.
- 2) La forma de aplicación del TiO_2 , soportado en materiales inorgánicos, fibras, arenas, acero inoxidable, o en suspensión.
- 3) El tipo de reactor, concentración del contaminante, tipo de agua a tratar y masa de TiO_2 .

2.7.1 Influencia de parámetros en el proceso de degradación por FH con TiO_2

Masa de TiO_2 : la reacción fotocatalítica es fuertemente influenciada por la concentración del fotocatalizador (TiO_2). La velocidad de la degradación muestra un incremento conforme se aumenta la masa de TiO_2 (Gaya & Abdullah 2008). La masa óptima del TiO_2 se determina con base en el reactor fotocatalítico que se

Capítulo 2 Marco Teórico

utiliza, esto es determinante para la eficiencia de degradación del proceso, debido a que un exceso de TiO_2 puede crear un efecto de apantallamiento de la luz, reduciendo el área superficial del TiO_2 expuesto a la iluminación de la luz (Chong *et al.*, 2010).

Concentración inicial y naturaleza del contaminante: las moléculas orgánicas están usualmente constituidas por diferentes grupos funcionales, los cuales determinan sus propiedades fisicoquímicas; estas características condicionan el mecanismo de su degradación fotocatalítica mediante los radicales HO^* , o por acción directa con los huecos (h^+) fotogenerados. La concentración inicial del contaminante influye en el proceso ya que la presencia de un mayor número de moléculas provoca la competencia por los radicales presentes, así como por la superficie del catalizador, por lo que el tiempo de irradiación necesario para llevar a cabo la degradación total variará (Chong *et al.*, 2010).

pH: es uno de los parámetros que afecta significativamente la degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso. La carga iónica de la superficie catalítica del TiO_2 , depende del pH de medio. El TiO_2 Degussa P-25 tiene un punto de carga cero (pzc) de 6.8, por lo que si en la solución el $\text{pH} < \text{pzc}$ la superficie se encuentra cargada positivamente. Para un $\text{pH} > \text{pzc}$ la superficie es cargada negativamente (Mozia 2010). Las atracciones entre la superficie del TiO_2 y el contaminante en estado iónico podrán intensificar su adsorción sobre la superficie del TiO_2 cuando se encuentre fotoactivado, logrando una mejor eficiencia de la reacción fotocatalítica (Chong *et al.*, 2010). La producción de los radicales HO^* es favorecida en un pH ácido. Sin embargo, también se puede presentar una aglomeración de las partículas del TiO_2 cuando se utiliza un reactor en suspensión (Mozia 2010).

Intensidad de Luz: la intensidad de la luz con que se genera la actividad fotocatalítica, es uno de los parámetros que influyen en el grado de degradación de los contaminantes orgánicos (Ollis *et al.*, 1991). Con base en la revisión de diferentes cinéticas de reacciones fotocatalíticas realizada por Mozia en el 2010,

Capítulo 2 Marco Teórico

se hizo una clasificación del efecto de la intensidad de luz sobre el proceso de FH (Ollis *et al.*, 1991):

- 1) Baja intensidad ($0-20 \text{ mW cm}^{-2}$), la velocidad de reacción incrementa de manera lineal con la intensidad de luz.
- 2) Media intensidad ($\approx 25 \text{ mW cm}^{-2}$), la velocidad de reacción depende de la raíz cuadrada de la intensidad de luz, debido a que el par e^-h^+ fotogenerado compite con la recombinación del e^- .
- 3) Alta intensidad, la velocidad de reacción es independiente de la intensidad de luz.

Para la iniciación de la reacción fotocatalítica con TiO_2 no se requieren altas intensidades de luz, $1 \mu\text{W cm}^{-2}$ es suficiente para inducir algunos fotones en el proceso de excitación (generación del par e^-h^+). Sin embargo, para alcanzar una velocidad de reacción alta se requiere una intensidad de luz alta (directamente proporcional), debido a que es necesario suministrar adecuadamente a cada partícula del TiO_2 con suficientes fotones energéticamente viables para el proceso (Fujishima *et al.*, 2000).

Configuración del reactor fotocatalítico: Los reactores fotocatalíticos se clasifican generalmente en dos configuraciones, dependiendo del estado en el que se encuentre el TiO_2 : 1) reactores con partículas de TiO_2 en suspensión (slurry) y 2) reactores con TiO_2 soportado. En el primer caso, no existen problemas de transferencia de masa entre los compuestos orgánicos, el oxígeno y el catalizador, ya que la suspensión se encuentra perfectamente agitada; el problema mayor de este tipo de reactores, es una etapa adicional de separación para recuperar las partículas de TiO_2 . Para reactores con TiO_2 soportado, se evita el problema mencionado, sin embargo, se incrementan los problemas de transferencia de masa. La geometría del reactor es esencial, ya que de ésta depende la distribución de la intensidad de la luz en el sistema, lo que a su vez influye en la irradiación total del área superficial del TiO_2 por unidad de volumen.

La diferencia entre ambas configuraciones es que la primera requiere de un proceso adicional de separación para recuperar las partículas de TiO_2 , sin

Capítulo 2 Marco Teórico

embargo la transferencia de masa entre el TiO_2 y los CE es mayor (Chong *et al.*, 2010). El estudio de la distribución de la intensidad de la luz en reactores fotocatalíticos, determinó que los más importantes parámetros en la configuración de un reactor fotocatalítico es la irradiación total del área superficial del TiO_2 por unidad de volumen y la distribución de la luz dentro del reactor. Con base en todas las consideraciones anteriores, se debe seleccionar el reactor fotocatalítico (Pareek *et al.*, 2008).

Capítulo 3 Antecedentes

3.1 Diclofenaco (DCF)

El DCF es un anti-inflamatorio no esterooidal derivado del ácido benzoacético con actividad analgésica, antiinflamatoria y antiartrítica en seres humanos y animales (Figura 7).

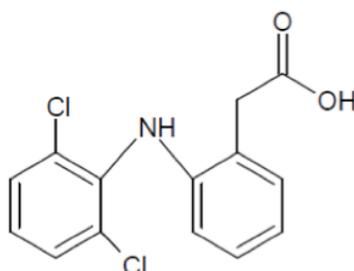


Figura 7. Estructura química del DCF.

Las principales características del DCF se resumen en la Tabla 7:

Tabla 7. Características fisicoquímicas del DCF

Características del DCF	
Fórmula química	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂
Peso molecular	296 g mol ⁻¹
Grupo terapéutico	Antiinflamatorio no esterooidal
Aspecto físico	Polvo blanco, ligeramente amarillo
Solubilidad	23 mg L ⁻¹
tiempo de vida ½ en plasma	2 h
pKa	4.2
log Kow	4.5
Excreción	65-70% en orina y el 20-30% en heces
Dosis (OMS)	75-150 mg diario
Mecanismo de acción	Bloquea la acción del glutamato neuromodulador responsable de la amplificación de la respuesta refleja de sensibilización periférica al dolor

Fuente: (Zhang *et al.*, 2008, Vieno & Sillanpaa 2014).

El DCF se suministra por vía oral, rectal o intramuscular. Su eliminación en el cuerpo humano se origina por el metabolismo hepático, seguido de la excreción por orina y bilis de sus metabolitos, así como de sus conjugados del ácido glucurónico (Todd & Sorkin 1988). Tiene un coeficiente K_{ow} de 4.5, lo que le atribuye un alto nivel de bioacumulación en órganos y tejidos (Sari *et al* 2014).

La acción terapéutica del DCF es suprimir la inflamación crónica y aguda. Es absorbido rápido y eficientemente en el duodeno después de su administración oral, rectal o intramuscular. Después de su administración, su máxima

Capítulo 3 Antecedentes

concentración plasmática se alcanza entre 2 y 3 horas. La unión a proteínas es mayor al 99.5 % (Todd & Sorkin 1988, Valdez *et al.*, 2009). Se metaboliza en el hígado parcialmente, obteniendo sus metabolitos hidroxilados (4-hidroxi-diclofenaco, 5-hidroxi-diclofenaco, 3-hidroxi-diclofenaco y 4,5-hidroxi-diclofenaco) como resultado de la oxidación del Citocromo P450. Se obtienen sus metabolitos conjugados (diclofenaco 1-B-o-ácido glucurónico), como resultado de las interacciones con el ácido glucurónico (Vieno & Sillanpaa 2014, Lee *et al.*, 2012, Kumar *et al.*, 2002, Bort *et al.*, 1999). De la dosis administrada, entre el 60-70% es excretado en la orina y el 20-30% en heces, ambos como DCF o sus metabolitos. Más del 90% es excretado en 72 horas, en plasma su tiempo de vida media es de 2 horas. La mayoría del DCF es metabolizado en el cuerpo humano, sólo el 1% de la dosis oral es excretado como metabolitos (reacciones de fase 1) y el 11% como conjugados del DCF (reacciones de fase 2) (Vieno & Sorkin 2014, Valdez *et al.*, 2009). Con base en lo anterior, la literatura propone una ruta de reacción metabólica para el DCF (Figura 8) en el cuerpo humano.

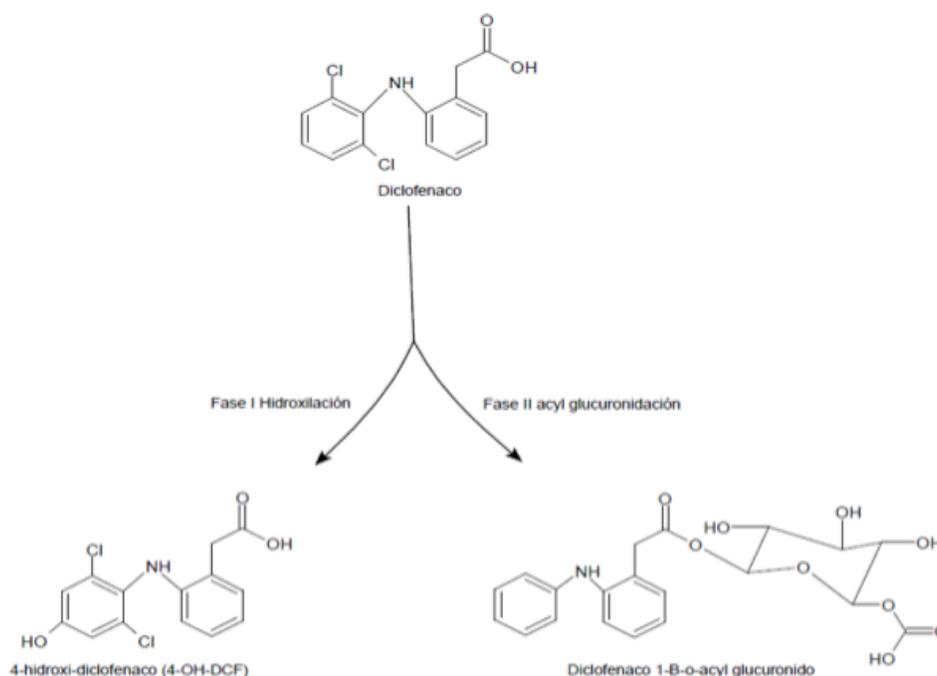


Figura 8. Reacción metabólica del DCF en el cuerpo humano (Vieno & Sorkin 2014, Lee *et al.*, 2012, Naisbitt *et al.*, 2007).

Una vez excretado el DCF, así como otros CE, son eliminados en aguas residuales, por lo que su presencia en los cuerpos de agua, se debe ya sea a la

Capítulo 3 Antecedentes

ausencia de un tratamiento del agua residual, la poca atenuación natural en el ambiente o una baja eficiencia de eliminación en las PTAR. Como se ha mencionado en párrafos anteriores, la degradación total del DCF, entre otros CE, no se ha logrado mediante procesos convencionales (físicoquímicos, biológicos). A continuación se presenta la revisión de los trabajos sobre su eliminación por medio de la fotocatalisis heterogénea (FH).

3.2 Degradación del DCF por FH

La FH es uno de los procesos utilizados en la eliminación del DCF y de otros CE. En la última década se han reportado diferentes estudios de la degradación del DCF por FH con TiO_2 . En general, la degradación fotocatalítica del DCF ocurre al 100%, como lo muestran la mayoría de los estudios reportados en la Tabla 8, los cuales fueron realizados a nivel laboratorio. El grado de mineralización, sin embargo, depende de las condiciones de la reacción por ejemplo; concentración inicial, disposición del catalizador, intensidad de la radiación, entre otros.

Tabla 8. Degradación del DCF por FH con TiO_2

Parámetros Experimentales	Resultados	Referencia
[DCF]=200 mg L ⁻¹ , [TiO ₂]=0.1 g L ⁻¹ P-25, LC, COT, fotoreactor batch, V=1.5 L, lámpara de Xe, agua ultrapura.	Degradación del 98%, para COT del 70%. El incremento de la concentración de TiO_2 no mejora la degradación del DCF. Cinéticas de primer orden.	Méndez <i>et al.</i> , 2008.
[DCF]=5-80 mg L ⁻¹ , [TiO ₂]=0.2-1.6 g L ⁻¹ P25, UV-Vis, $\lambda=276$ nm, fotoreactor batch, V=0.3 L, lámpara fluorescente, agua ultrapura.	Cinéticas de pseudo-primer orden. Degradación del 94%, para COT 85%. El incremento de la concentración de DCF, bajo las condiciones iniciales, disminuye la eficiencia del proceso.	Rizzo <i>et al.</i> , 2009a.
[DCF]=2.5 mg L ⁻¹ , [TiO ₂]=0.2-0.8 g L ⁻¹ P25, UV-Vis, $\lambda=276$ nm, fotoreactor batch, V=0.1 L, lámpara fluorescente, agua residual.	Cinética de pseudo-primer orden. Degradación del 100%. El tipo de matriz es importante, con agua destilada existe una mayor degradación y mineralización que con agua residual.	Rizzo <i>et al.</i> , 2009b.
[DCF]=5-20 mg L ⁻¹ , [TiO ₂]=50-100 mg L ⁻¹ P-25, UV-Vis, $\lambda=276$ nm, COT, fotoreactor batch, V=0.35 L, lámpara UV-A, agua ultrapura y subterránea.	Cinética de pseudo-primer orden. Degradación del 100%, COT del 80%. La degradación disminuye cuando incrementa la concentración del DCF manteniendo los parámetros iniciales.	Achilleos <i>et al.</i> , 2010.
[DCF]=100 μg L ⁻¹ , [TiO ₂]= 10 g L ⁻¹ P-25, $\lambda=(290-400\text{nm})$, LC-UV-Vis, planta piloto, V=1 L, lámpara de Xe, agua destilada.	Cinética de primer orden. Degradación del 100% Para una mezcla de 15 CE, se alcanzó una degradación de COT del 50%.	Miranda-García <i>et al.</i> , 2010.
[DCF]=100 μg L ⁻¹ , [TiO ₂]= 5 mg L ⁻¹ P-25, LC, fotoreactor continuo, V=0.96 L, radiación UV solar, agua residual y destilada.	Cinéticas de primer orden. Degradación del 100%. Degradación más rápida en agua destilada. Sin embargo en ambas matrices (residual, destilada) la degradación fue del 100%.	Miranda-García <i>et al.</i> , 2011.
[DCF]=24 μg L ⁻¹ , [TiO ₂]= 200 mg L ⁻¹ P-	Cinética pseudo-primer orden. Degradación	Sousa <i>et al.</i> ,

Capítulo 3 Antecedentes

25, LC/MS, GC/MS, planta piloto en modo batch, V=20 L, radiación UV, agua residual.	del 100%. El DCF presentó la mayor concentración en el efluente de la PTAR.	2012.
[DCF]=0.5-80 mg L ⁻¹ , [TiO ₂]=0.5-2.5 g L ⁻¹ P-25, [O ₃]=5-30 mg L ⁻¹ , LC, pH=7-8, fotoreactor batch, V=0.9 L, lámpara de Hg, agua residual y ultrapura.	Cinética de primer orden. Degradación del 100%, para COT 95%. Degradación más rápida con la adición de O ₃ . Degradación en agua residual no genera diferencias entre DCF y COT respecto a las observadas en agua ultrapura.	Aguinaco <i>et al.</i> , 2012.
[DCF]=50 mg L ⁻¹ , [TiO ₂]=14 g Sigma Aldrich, espectrofotómetro UV-Vis, fotoreactor continuo, V=0.3 L, lámpara UV, agua residual.	Cinéticas de pseudo-primer orden. Degradación del DCF por medio de 4 diferentes fotocatalizadores: ninguno lo degradó al 100%.	Czech <i>et al.</i> , 2013.
[DCF]=5-40mg L ⁻¹ , [TiO ₂ /ZrO ₂]=250 mg L ⁻¹ ,espectrofotómetro UV-Vis, fotoreactor batch, V=0.25 L, pH=3-7, lámpara UV, agua ultrapura.	Cinéticas de pseudo-primer orden. Degradación del 100%. Velocidad de degradación incrementa con el aumento de la concentración del DCF (5-20 mg L ⁻¹). pH ácido favorece la reacción por la amplia variedad de adsorción en el catalizador.	Das <i>et al.</i> , 2013.
[DCF]=50 mg L ⁻¹ , TiO ₂ Sigma Aldrich, LC, fotoreactor semibatch, V=0.4 L, pH=2-9, lámpara de Hg, agua ultrapura.	Cinéticas de orden cero (>120 mmol/m ³) y pseudo primer orden (<88 mmol/m ³). El TiO ₂ soportado influye significativamente en la cinética de degradación.	Hashim <i>et al.</i> , 2014
[DCF]=30 mg L ⁻¹ , [TiO ₂]=14 g P-25, espectrofotómetro UV-Vis, COT, fotoreactor batch, V=0.5 L, lámpara de Hg, agua ultrapura.	Cinética de primer orden. Degradación del 43%, para COT 36% usando sólo TiO ₂ . Degradación del 100% y para COT 92% al añadir O ₃ .	Oyama <i>et al.</i> , 2014.
[DCF]=100 mg L ⁻¹ , [TiO ₂]=0.5 g L ⁻¹ P-25, [O ₃]=5-30 mg L ⁻¹ , LC, COT, pH=natural, V=0.25 L, lámpara de Hg, agua residual tratada y ultrapura.	Degradación del 100%, y para COT del 90%. Cinética de degradación más rápida con O ₃ . Mayor persistencia de los intermediarios formados durante la degradación con O ₃ .	Moreira <i>et al.</i> , 2015.
[DCF]=5 mg L ⁻¹ , [TiO ₂]=0.3 g P-25, LC/MS, fotoreactor batch, pH=6, V=0.02 L, radiación UV solar, agua residual y ultrapura.	Cinética de primer orden. Degradación del 65%. El TiO ₂ fue impregnado en azulejos de cerámica para probarlo en la degradación de 4 fármacos. El DCF obtuvo la degradación más baja.	Zhang <i>et al.</i> , 2015.
[DCF]=5 mg L ⁻¹ , [TiO ₂]=25 g P-25, LC, pH=natural, fotoreactor continuo, V=0.5 L, lámpara de luz visible, agua residual tratada y ultrapura.	Cinética de pseudo-primer orden. Degradación del 100%.	He <i>et al.</i> , 2015.

COT= Carbono orgánico total, V=volumen del fotoreactor, [TiO₂]=concentración de TiO₂, [DCF]=concentración del DCF.

En la Tabla 8, se resumen los parámetros experimentales y los resultados obtenidos, de los cuales se puede rescatar la siguiente información:

Concentración del DCF en la reacción: Rizzo *et al.*, 2009a, Das *et al.*, 2013, Achilleos *et al.*, 2014 y Hashim *et al.*, 2014, estudiaron el efecto de la concentración del DCF durante la degradación fotocatalítica, confirmando que la concentración de DCF es un parámetro que gobierna la eficiencia de la FH, a

Capítulo 3 Antecedentes

consecuencia de una saturación de la superficie del TiO_2 atribuida tanto a la concentración DCF como a sus PD generados durante la reacción, lo que produce una competencia por las especies fotogeneradas, requiriendo así de mayores tiempo de reacción.

Las concentraciones utilizadas durante los estudios (Tabla 8) de la degradación del DCF fueron del orden de mg L^{-1} , excepto para Miranda-García *et al.*, 2010, 2011 y Sousa *et al.*, 2012, quienes utilizaron concentraciones de $\mu\text{g L}^{-1}$, debido a que sus estudios son enfocados en la degradación fotocatalítica del DCF en efluentes de PTAR. Las concentraciones del orden de mg L^{-1} son utilizadas para diferentes objetivos, como son: la identificación y caracterización de los diferentes PD generados durante la reacción de degradación de una mezcla de contaminantes (Méndez *et al.*, 2008, Moreira *et al.*, 2015): para el estudio de la toxicidad y biodegradabilidad del DCF (Rizzo *et al.*, 2009a, Rizzo *et al.*, 2009b, He *et al.*, 2016): para el monitoreo de la reacción con nuevos catalizadores o la adición de agentes que mejoran la cinética de degradación (Achilleos *et al.*, 2010, Aguinaco *et al.*, 2012, Das *et al.*, 2013, Hashim *et al.*, 2014). La mayoría de los estudios mostraron una cinética de pseudo-primer orden en la degradación del DCF (Tabla 8), excepto Hashim *et al.*, 2014, quienes obtuvieron cinéticas de pseudo-primer orden para concentraciones menores a 27 mg L^{-1} y cinéticas de orden cero para concentraciones mayores a 38 mg L^{-1} , utilizando el TiO_2 soportado en una placa de vidrio pyrex.

Matriz del agua tratada y sistemas: el agua utilizada durante los estudios, fue de origen sintético (destilada y ultrapura) y residual. Si bien en cualquiera de las matrices acuosas estudiadas se alcanza el 100% de la degradación, el tiempo en el que esto se logra aumenta cuando es agua es de una PTAR (Miranda-García *et al.*, 2011, Aguinaco *et al.*, 2012, He *et al.*, 2016.). En su mayoría, los estudios se realizaron en sistemas por lotes.

Técnicas analítica en el monitoreo de la degradación: las técnicas utilizadas para la determinación del DCF durante su degradación por FH fueron tres; 1) la principal técnica fue la LC con detección por UV-Vis y arreglo de diodos. En

Capítulo 3 Antecedentes

general, se utilizó un método isocrático, con una columna C₁₈, los solventes de la fase móvil fueron mezclas de acetonitrilo/agua y metanol/agua, en algunos casos la fase móvil se acidificó con ácido fórmico; 2) La determinación de la mineralización de la molécula del DCF, se realizó por medio de la determinación del COT de las soluciones de DCF, a través de un analizador de COT; 3) la espectrofotometría UV-Vis, se utilizó cuando no se realizó la determinación del DCF por LC. La longitud de onda característica de máxima absorbancia utilizada fue de $\lambda=276$ nm.

La FH se presenta como una buena alternativa para la eliminación del DCF en medio acuoso. Un aspecto relevante del proceso es el monitoreo de los PD generados durante la reacción. La identificación de los PD permitirá conocer sus tiempos de vida media y persistencia durante el proceso fotocatalítico. Lo anterior es la base de los estudios para evaluar si los PD presentarán mayor actividad que los FM precursores.

3.3 Identificación de los PD del DCF por FH

La identificación de los PD es la base de los estudios para determinar si un proceso de degradación produce PD, o no, con mayor actividad ambiental que el contaminante precursor. El estudio de los procesos de degradación de CE, se ha desarrollado en sistemas tipo batch, bajo condiciones controladas, obteniendo así los primeros avances en la identificación de PD para CE (Bletsou *et al.*, 2015). Las investigaciones relacionadas con la identificación de los PD del DCF por FH con TiO₂ son escasas. La revisión que se realizó, contempla dichos trabajos (Tabla 9).

Tabla 9. Identificación de los PD del DCF por FH con TiO₂

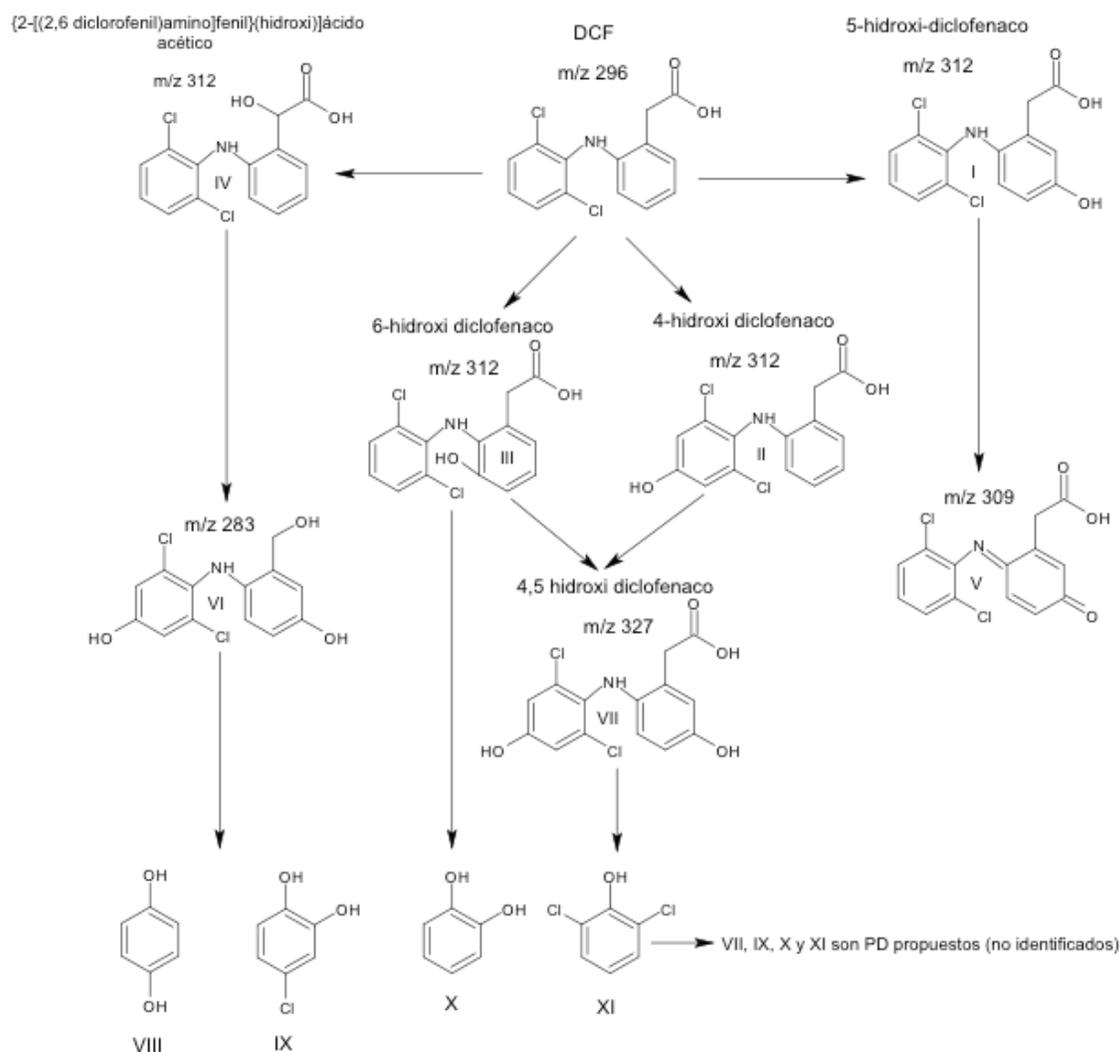
Parámetros Experimentales	Resultados	Referencia
[DCF]=15 mg L ⁻¹ , TiO ₂ =0.1-2 g L ⁻¹ P-25, LC/MS, COT, pH=natural, V=0.05 L, lámpara de Xe, I=750 W m ⁻² , agua residual y ultrapura.	7 PD identificados, I-IV (m/z 311), V (m/z 309), VI (m/z 283), VII (m/z 327).	Calzada <i>et al.</i> , 2006.
[DCF]=1-9 mg L ⁻¹ , TiO ₂ =1g L ⁻¹ P-25, LC/MS, COT, pH=natural, V=0.25 L, lámpara de Xe, agua de una PTAR.	4 PD identificados, I y II (m/z 312), III (m/z 268), IV (m/z 252).	Madhavan <i>et al.</i> , 2010.
[DCF]=8 mg L ⁻¹ , TiO ₂ =0.2 g L ⁻¹ P-25, LC/MS, COT, pH=6.22, V=0.5 L, lámpara de Hg, agua destilada y ultrapura.	8 PD identificados, I (m/z 259), II (m/z 215), III (m/z 241), IV (m/z 181), V (m/z 245), VI (m/z 251), VII (m/z 267), VIII (m/z 197).	Martínez <i>et al.</i> , 2011.

Capítulo 3 Antecedentes

[DCF]=10 mg L ⁻¹ , TiO ₂ =0.5 g L ⁻¹ P-25, GC/MS, COT, pH=6 V=0.05 L, lámpara de Xe, I=3.16 W m ⁻² , agua residual y ultrapura.	10 PD identificados, I (m/z 312) A y B, II (m/z 328) A y B, III (m/z 266) A y B, IV (m/z 282), V (m/z 280), VI (m/z 293), VII (m/z 177)	Michael <i>et al.</i> , 2014.
[DCF]=2 mg L ⁻¹ , TiO ₂ =0.5 g L ⁻¹ P-25, LC/MS, COT, pH=6, V=2.3 L, irradiación UV, I=14.4 mW cm ⁻² , agua ultrapura, subterránea y doméstica.	7 PD identificados, I (m/z 282), II (m/z 216), III (m/z 207), IV (m/z 207), V (m/z 163), VI (m/z 89), VII (m/z 74).	Sarasidis <i>et al.</i> , 2014.
[DCF]=0.1 mM, TiO ₂ =0.5 g L ⁻¹ P-25, LC/MS/MS, COT, pH=4, V=0.09 L, lámpara de Xe 124 mW cm ⁻² , agua ultrapura,	Seis PD identificados I (m/z 312), II (310), V(m/z 152)	Saraeh <i>et al.</i> , 2016.

m/z=relación masa-carga

Calzada *et al.*, (2006), obtuvieron siete PD en la degradación del DCF por FH con TiO₂. La Figura 9 muestra el mecanismo de reacción propuesto con base en los PD identificados.



Capítulo 3 Antecedentes

La oxidación por radicales HO^{*} es el proceso principal que se observa para la degradación del DCF; los PD I-IV (m/z 312) hidroxilados lo comprueban. Posteriormente la oxidación e hidroxilación se sigue llevando a cabo, formando el PD V (m/z 309) y PD VII (m/z 327). El proceso de descarboxilación por medio de la oxidación directa por los h⁺ genera el PD VI (m/z 283). Con base en el PD VII, los PD identificados al final de la reacción (ácidos carboxílicos), la mineralización de la molécula pasa necesariamente por el rompimiento del enlace C-N de la molécula del DCF, pasando por la formación de los PD VIII, XI, X y IX (no fueron identificados).

Madhavan *et al.*, (2010), estudiaron la degradación del DCF por FH con TiO₂ acoplada a sonólisis. Cuatro PD fueron identificados (Figura 10); estos autores no proponen un mecanismo de degradación. Analizando los cuatro PD, se puede observar el proceso de descarboxilación e hidroxilación en la molécula del DCF, tal y como lo describen Calzada *et al.*, 2006.

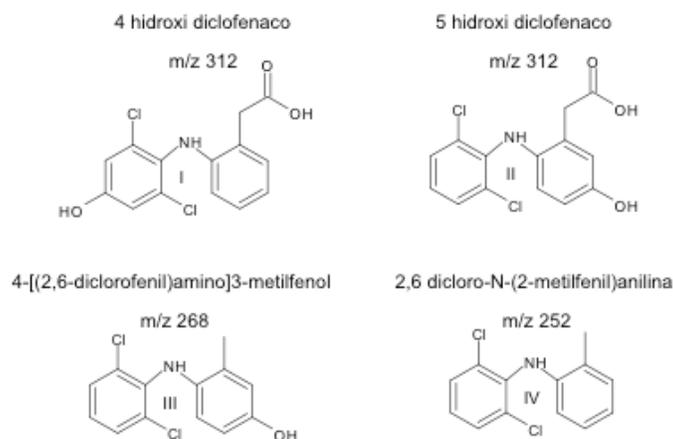


Figura 10. PD del proceso sonofotocatalítico del DCF (Madhavan *et al.*, 2010).

Martínez *et al.*, (2011), identificaron 8 PD (Figura 11) en la degradación del DCF por FH con TiO₂ utilizando diferentes nanomateriales de TiO₂.

La ruta principal en la generación de los PD fue la fotociclización, implicada en la pérdida de átomos de Cl₂ e H₂ del DCF, seguido de una reorganización estructural, resultando en la formación del PD I (m/z 259), quien es el precursor para la generación de los posteriores PD. Otra alternativa en el mecanismo de

Capítulo 3 Antecedentes

reacción sería a través de la descarboxilación del DCF por medio de la oxidación del h^+ .

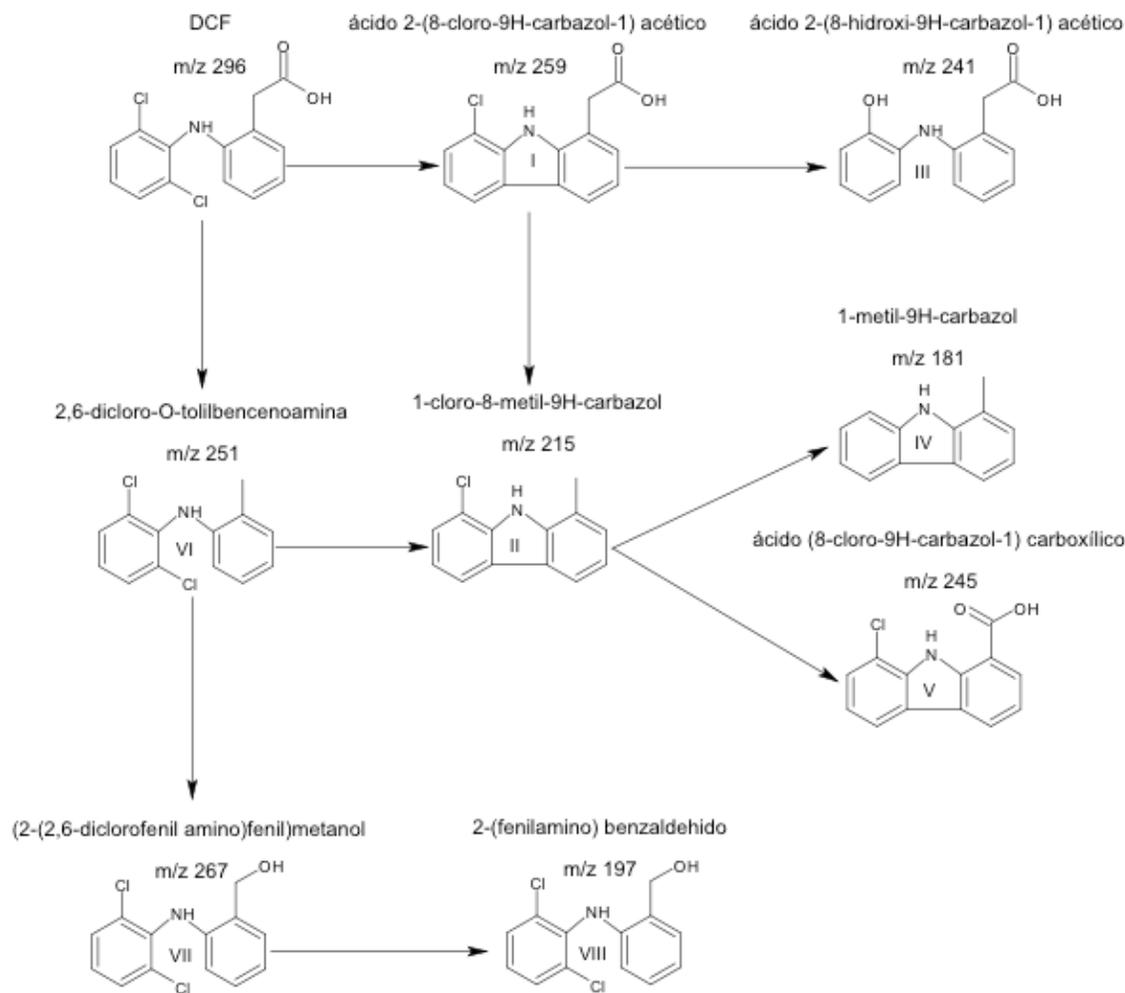


Figura 11. Ruta de degradación y PD del DCF por FH (Martínez *et al.*, 2011).

Michael *et al.*, (2014), al igual que Madhavan *et al.*, 2010, estudiaron el efecto de acoplar a la FH con sonólisis. El mecanismo de la reacción (Figura 12) es propuesto con base en diez PD identificados.

Los procesos que originan los PD son la hidroxilación y descarboxilación de la molécula del DCF, tal y como lo describen Calzada *et al.*, 2006 y Madhavan *et al.*, 2010. El PD VII (m/z 177) fue asumido del rompimiento del enlace C-N de la molécula del DCF.

Capítulo 3 Antecedentes

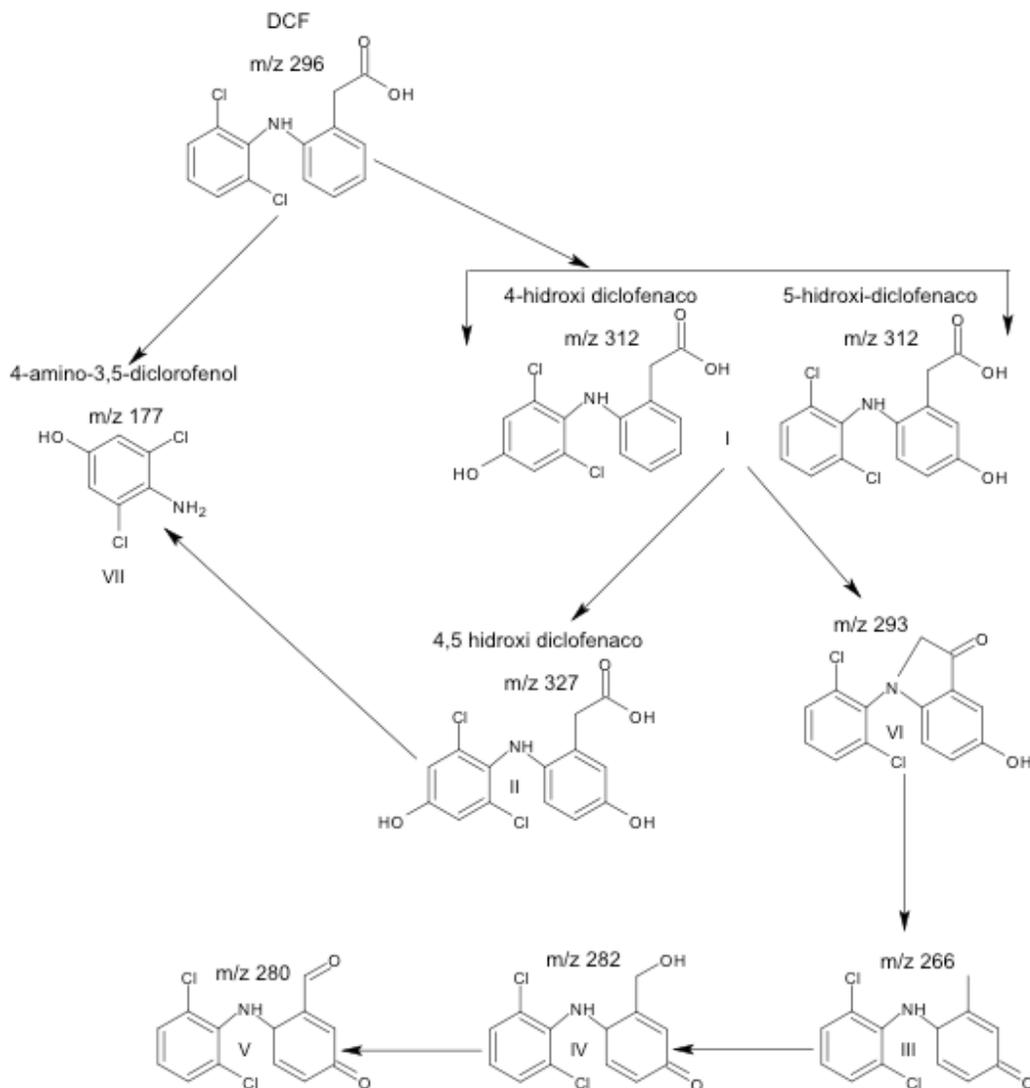


Figura 12. Mecanismos de reacción con base en los diez PD (Michael et al., 2014).

Sarasidis *et al.*, 2014, analizaron la degradación del DCF en un reactor fotocatalítico de membrana. Siete PD (Figura 13) fueron identificados.

No se propone un mecanismo de reacción, sólo se hace referencia a los procesos que pueden ocurrir en la generación de los PD. Los procesos responsables de la degradación del DCF pueden ser: la deshidrogenación del enlace N-H, la descarboxilación de la molécula del DCF, y la dechloración del anillo aromático.

Capítulo 3 Antecedentes

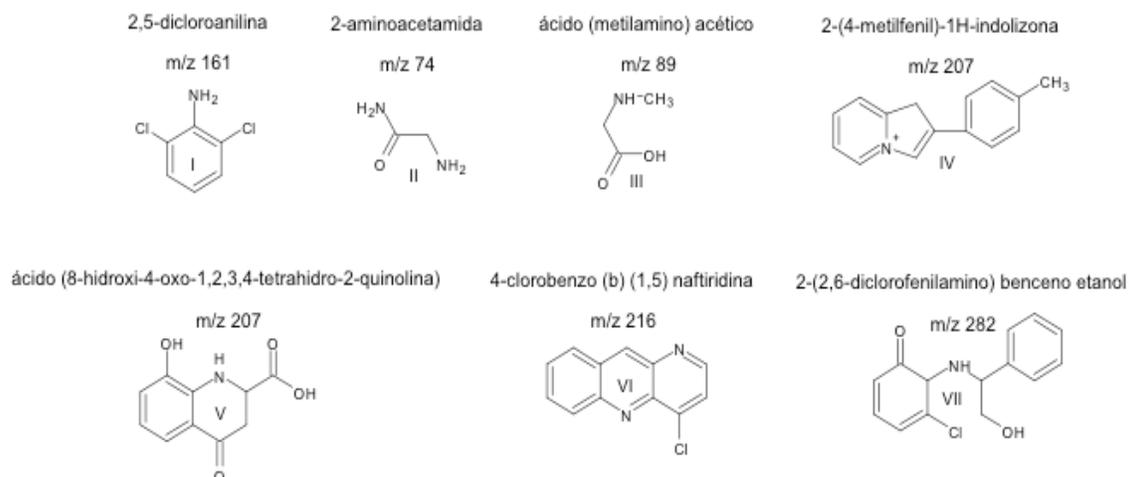


Figura 13. PD de la degradación del DCF por FH en un reactor con membrana (Sarasis *et al.*, 2014).

Salaeh *et al.*, 2016, degradaron el DCF utilizando catalizadores de zeolita a base de TiO_2 e identificaron de los PD (Figura 14).

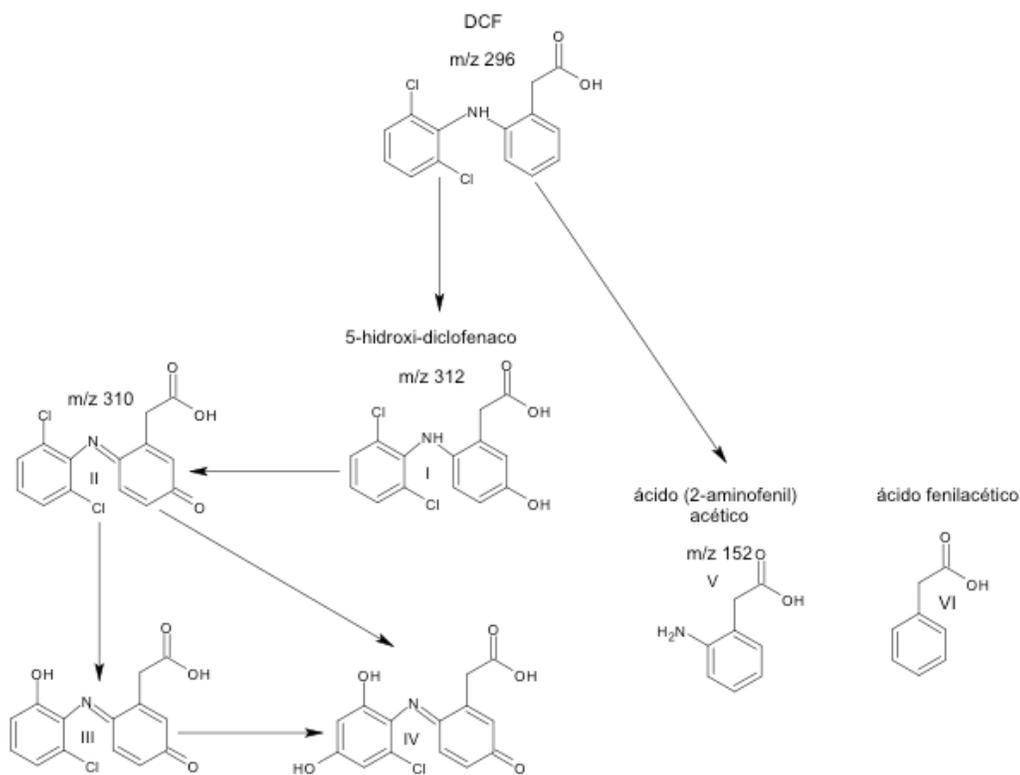


Figura 14. PD de la degradación del DCF por FH en un reactor con membrana (Salaeh *et al.*, 2016).

Dos rutas fueron propuestas a partir de seis PD identificados. La oxidación de la molécula del DCF genera el PD I (m/z 312), que posteriormente sigue

Capítulo 3 Antecedentes

oxidándose para generar los PD II, III y IV. El rompimiento del anillo aromático de la molécula del DCF, genera el PD V (m/z 152), que posteriormente puede perder el grupo amino.

La Tabla 10 resume los PD identificados por al menos dos de los autores referidos: El PD 1 (m/z 312), fue reportado por Calzada *et al.*, 2006, Madhavan *et al.*, 2010 y Michael *et al.*, 2014; el PD 2 (m/z 312) lo reportaron Calzada *et al.*, 2006 Michael *et al.*, 2014 y Salaeh *et al.*, 2016; para el PD 3 coinciden Calzada *et al.*, 2006 y Michael *et al.*, 2014; mientras que el PD 4 (m/z 252) lo reportan Madhavan *et al.*, 2010 y Martínez, et al. 2011.

Tabla 10. Productos de la degradación del DCF por FH.

# PD	Calzada et al., 2006	Madhavan et al., 2010	Martínez et al., 2011	Michael et al., 2014	Sarasidis et al., 2014	Salaeh et al., 2016
1						
2						
3						
4						
5						

Con base en la revisión anterior, se deduce que el primer proceso de la degradación fotocatalítica del DCF es la oxidación de la molécula, por medio del ataque de los radicales HO*, generando dos productos hidroxilados (m/z 312, 4-hidroxi diclofenaco y 5-hidroxi diclofenaco); el PD1 se origina del ataque del radical sobre el anillo bencénico diclorado de la molécula del DCF (Calzada *et al.*, 2006, Madhavan *et al.*, 2010 y Michael *et al.*, 2014), mientras que el PD2 el cual tiene la relación (m/z 312), se obtiene del ataque que ocurre en el anillo con el grupo carboxílico (Salaeh *et al.*, 2016). El PD3 bihidroxilado (m/z 328, 4,5-hidroxi

Capítulo 3 Antecedentes

diclofenaco), sugiere que el radical HO* continúa oxidando los primeros 2 PD. La formación del PD4 (m/z 252, 2,6-dicloro-N-(2-metilfenil)anilina) sugiere que la oxidación directa con los h⁺ fotogenerados puede ser un proceso plausible de ocurrir.

Sólo cuatro autores identifican y proponen PD con relaciones m/z < 200, es decir PD con un solo anillo aromático ó incluso ácidos carboxílicos; Calzada *et al.*, 2006, Michael *et al.*, 2014, Sarasidis *et al.*, 2014 y Salaeh *et al.*, 2016, proponen una ruta de degradación basada en el rompimiento del enlace C-N de la molécula del DCF.

Capitulo 4 Desarrollo Experimental

4.1 Material

La Tabla 11 muestra los reactivos que fueron utilizados en la experimentación para el estudio de la degradación del DCF por FH. Para el proceso de SPE, se utilizaron cartuchos Oasis (HLB) con 1 g de fase estacionaria.

Tabla 11. Reactivos para el estudio de la degradación del DCF por FH.

Reactivo	Fórmula Química	Fabricante
DCF sódico	$C_{14}H_{10}Cl_2NO_2Na$	Sigma Aldrich, >99%
Dióxido de titanio	TiO ₂ , Degussa P-25	Sigma Aldrich
Metanol	CH ₃ OH	Sigma Aldrich, >99.9%
Agua Ultrapura	H ₂ O	Easy Pure
Hidróxido de Amonio	NH ₄ OH	Sigma Aldrich, >95%
Ácido Fórmico	HCOOH	Sigma Aldrich, >95%

4.2 Procedimientos experimentales

El desarrollo experimental realizado en este trabajo, se resume en la Figura 15.



Figura 15. Desarrollo experimental para el estudio de la degradación del DCF por FH

4.2.1 Determinación de las condiciones analíticas del DCF en LC

Para la determinación del DCF por LC, se utilizó un cromatógrafo de líquidos Perkin Elmer, con bomba cuaternaria, desgasificador a vacío, inyector manual con bucle de 20 μ L y detector UV-Vis ($\lambda=276$ nm). La columna utilizada fue Perkin Elmer C₁₈, de 5 μ m x 250 mm x 4.6 mm. La fase móvil consistió en mezclas

Capítulo 4 Metodología Experimental

metanol/agua en medio ácido; se evaluaron diferentes condiciones de elución tanto isocráticas como con gradiente, flujos y tiempos totales de la corrida cromatográfica, hasta encontrar las mejores condiciones para la elución de los PD y el DCF. Al final el método fue no isocrático (con gradiente). La determinación del DCF se logró bajo las siguientes condiciones (Tabla 12):

Tabla 12. Condiciones de análisis para la determinación del DCF por LC.

Gradiente	A% Metanol	B% Agua	Parámetros del método analítico
Inicio	30	70	Fase móvil ácida (0.2% V/V de ácido fórmico en metanol/agua), flujo 1 mL min ⁻¹ , λ=276 nm, tiempo de análisis 25 min,
Final	100	0	

Una vez obtenidas las condiciones analíticas para la determinación del DCF por LC, se realizó la curva de calibración a concentraciones de 1, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 y 120 mg L⁻¹, a partir de una solución estándar de 200 mg L⁻¹ de DCF (Anexo A1). La ecuación de la curva de calibración se estimó tomando como señal analítica el área bajo la curva del pico cromatográfico, con corrección de línea base.

Un analizador TOC-V_{CSH/CSN} SHIMADZU se utilizó para el monitoreo de la mineralización del DCF mediante la determinación del COT presente en la soluciones de DCF. El método se basa en una oxidación catalítica en un horno con malla de platino a una temperatura de 680 °C y un flujo de gas acarreador de 130 mL min⁻¹. El resultado de la combustión es H₂O y carbono; el H₂O se vaporiza y se elimina mediante condensación, el carbono total (orgánico e inorgánico) se oxida a CO₂ y se mide en un detector de infrarrojos no dispersivo obteniendo el carbono total. Posteriormente se obtiene el carbono inorgánico por medio de una acidificación de la muestra y se analiza otra vez por el detector de infrarrojos. Finalmente la diferencia del carbono total e inorgánico dan como resultado el COT.

4.2.2 Reacción Fotocatalítica del DCF

La degradación del DCF se realizó bajo las siguientes condiciones: se depositó una solución de 250 mL con una concentración de 100 mg L⁻¹ de DCF en un reactor por lotes (Figura 16), posteriormente se agregó TiO₂ y se agitó por 30

Capítulo 4 Metodología Experimental

minutos sin luz (adsorción), al cabo de la cual se encendió la lámpara UV (Hg, 3.2 mW cm⁻²), para dar inicio al proceso de degradación. La reacción se monitoreó tomando 0.5 mL de muestra a diferentes intervalos de tiempo, utilizando filtros de 0.45 μm (National Scientific). El monitoreo de la reacción se llevó a cabo con las condiciones del método implementado en la sección 4.2.1.

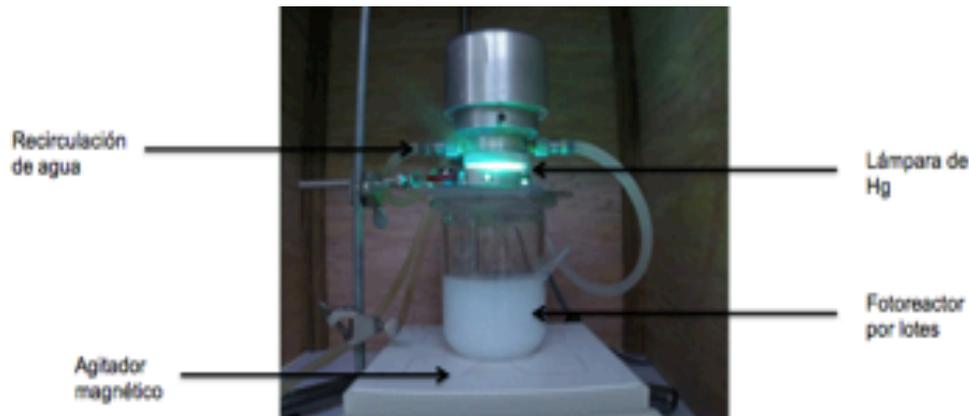


Figura 16. Sistema para la degradación fotocatalítica del DCF.

Con el fin de determinar la masa adecuada de TiO₂ para la degradación del DCF en el sistema fotocatalítico, se realizó el proceso utilizando 0.5, 1.0 y 1.5 g L⁻¹ de TiO₂ a una concentración inicial de 50 mg L⁻¹ de DCF. Las constantes de velocidad de reacción (pseudo-primer orden) para la degradación del DCF en función de la masa de fotocatalizador pueden ser obtenidas a partir del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para reacciones heterogéneas, el cual explica la cinética del proceso fotocatalítico (Chong *et al.*, 2010, Hashim *et al.*, 2014). La ecuación de Langmuir-Hinshelwood está dada por:

$$r = -\frac{dC_i}{dt} = \frac{k_r K C_i}{1 + K C_i} \dots \dots \dots \text{ecuación 13}$$

donde k_r = constante de velocidad de reacción,

K = constante de adsorción,

C_i = concentración del contaminante.

Para concentraciones bajas, el término $K C_i \ll 1$, por lo que la ecuación 13 toma la forma de una ecuación de primer orden, que posteriormente se reorganiza para obtener la ecuación de pseudo-primer orden, siendo k' su constante:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k'C_i \dots \dots \dots \text{ecuación 14}$$

4.2.3 Condiciones analíticas para la SPE del DCF y sus PD

El proceso de SPE (Figura 17) se llevó a cabo en un colector acoplado a una bomba de vacío facilitando así el manejo de volúmenes grandes. Para la puesta a punto del método de extracción, se evaluaron las condiciones de acondicionamiento, adsorción, lavado y elución, tomando como referencia las condiciones de trabajo propuestas por el fabricante y modificándolas en algunos casos de acuerdo a la naturaleza del compuesto de interés.

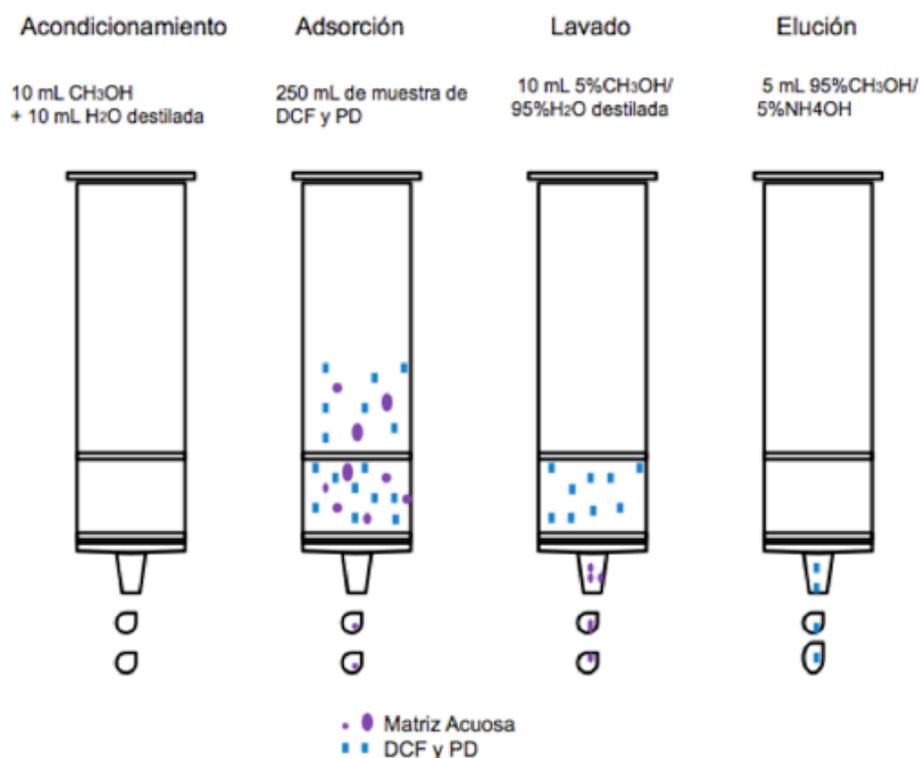


Figura 17. Proceso de SPE del DCF.

El proceso de SPE se inició haciendo pasar 10 mL de metanol y agua para la activación del sorbente, posteriormente se hicieron pasar los 250 mL de la solución con DCF para su adsorción; el lavado se realizó con 10 mL de una solución de metanol al 5% V/V para eliminar los compuestos no adsorbidos. Finalmente, se eluyó el DCF con 5 mL de una solución de hidróxido de amonio al

5% V/V en metanol (Figura 17). Los porcentajes de recuperación del DCF con este proceso oscilaron entre el 80 y 90%.

4.2.4 Determinación de las condiciones analíticas por GC del DCF para la identificación de los PD fotocatalítica

Una vez concentrados, el DCF y sus PD, se identificaron por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS Agilent Technologies 6890N). Se utilizó una columna capilar HP-5MS Agilent Technologies, de 30 m de largo x 0.25 μm de ID x 0.25 μm de espesor de película y un volumen de inyección de 2 μL . Las condiciones del análisis fueron: gas acarreador He a flujo total de 100 mL min^{-1} y 1 mL min^{-1} en columna, el programa de temperatura en el horno (Figura 18) se inició a 80 $^{\circ}\text{C}$ sostenida durante 2 min, incrementando hasta 250 $^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de 12 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ con la temperatura final constante durante 2 min. Las temperaturas de inyección y del detector fueron de 220 y 250 $^{\circ}\text{C}$. La identificación de los PD fue hecha mediante la biblioteca de espectros de masas NIST05.

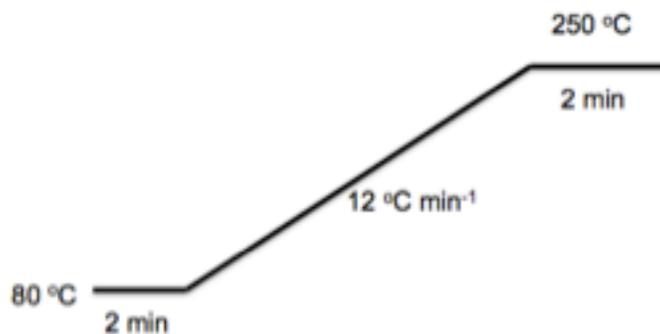


Figura 18. Programa de temperatura en el horno del GC/MS.

Capítulo 5 Análisis de Resultados

5.1 Determinación del DCF por LC

El DCF y sus PD se determinaron mediante LC. El método analítico desarrollado permitió que el tiempo de retención para el DCF fuera de 23 min (Figura 19), logrando con esto un margen de tiempo considerable para que los analitos que se generasen como parte de la degradación fotocatalítica tuviesen las condiciones para eluirse sin comprometer la resolución.

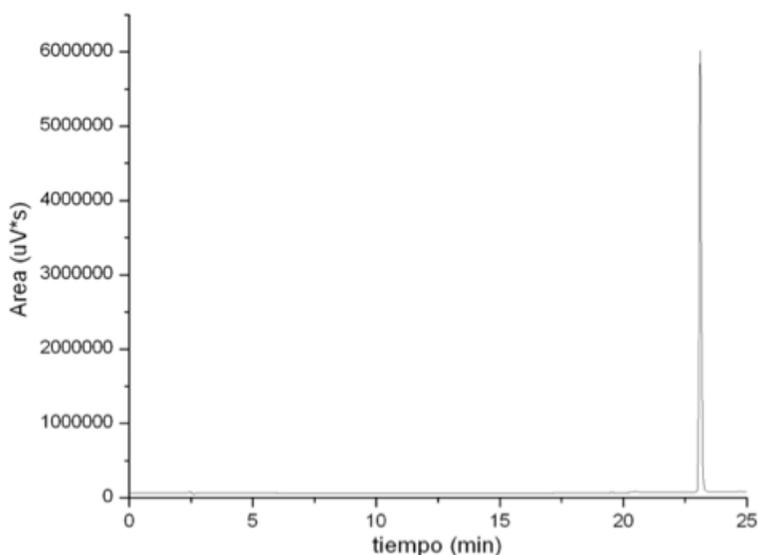


Figura 19. Determinación del DCF por LC con tiempo de retención de 23 min.

5.2 Degradación fotocatalítica del DCF

5.2.1 Determinación de la masa adecuada de fotocatalizador

En la Figura 20, se puede apreciar que entre 0.5 y 1.0 g L⁻¹ de TiO₂, existe un cambio en la pendiente de la curva generada por las constantes de velocidad a diferentes masas de TiO₂, por lo que a cantidades mayores del fotocatalizador, la variación del valor de la constante será despreciable. Para el resto del presente trabajo se optó por utilizar 1.0 g L⁻¹ de TiO₂, dado que posterior a esta masa, el valor de la constante continua disminuyendo lo que concuerda con lo reportado en la FH por la mayoría de los autores que han evaluado este parámetro (Martínez *et al.*, 2011)

Capítulo 5 Análisis de Resultados

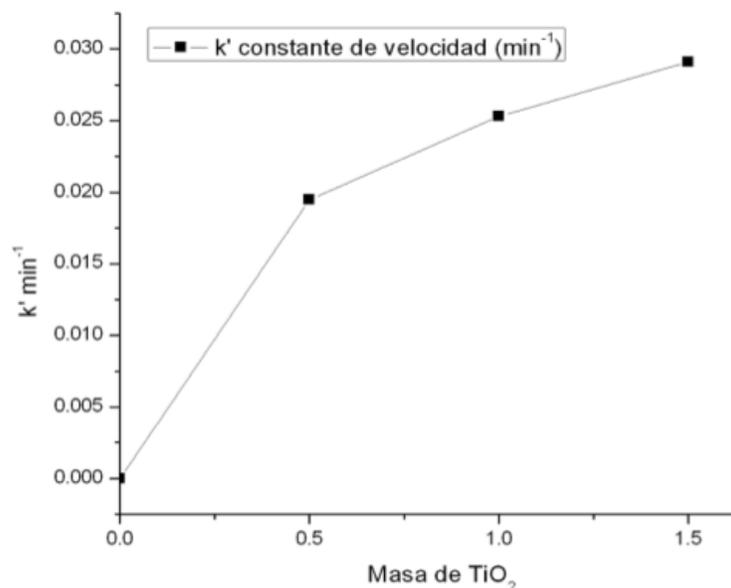


Figura 20. Variación de la constante de velocidad de reacción en función de la determinación de la masa adecuada de TiO₂ en la reacción fotocatalítica del DCF.

5.2.2 Efecto de la concentración del DCF

La Figura 21 muestra el monitoreo de la degradación fotocatalítica por LC de las tres concentraciones iniciales de DCF utilizadas: 100, 50 y 25 mg L⁻¹ y se puede observar que a medida que la concentración inicial del contaminante aumenta, también se incrementa el tiempo en el que la reacción alcanza la degradación total del contaminante (aprox. 99%).

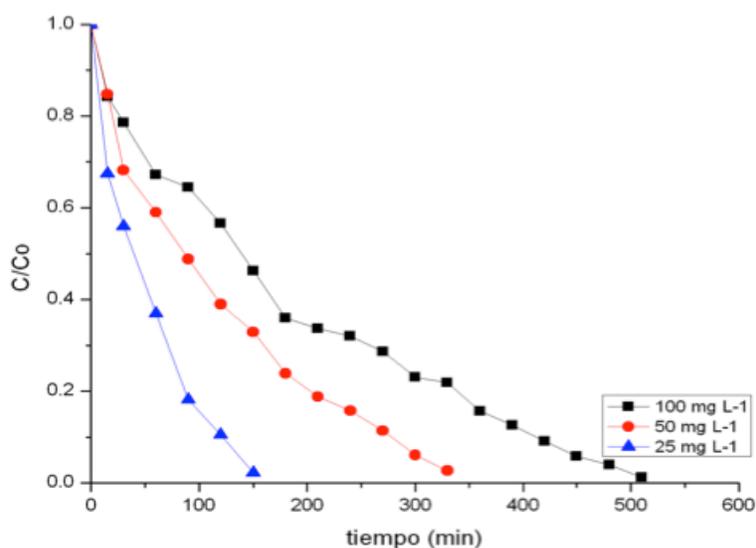


Figura 21. Degradación del DCF por FH: V=250 mL, TiO₂=1 g L⁻¹, [DCF]=100, 50 y 25 mg L⁻¹, pH=6.7, I=3.2 mW cm⁻².

Valores de las constantes de velocidad de la degradación fotocatalítica para las tres concentraciones iniciales de DCF (Tabla 13).

Tabla 13. Constantes de velocidad del DCF a diferentes concentraciones iniciales.

Concentración DCF (mg L^{-1})	k (min^{-1})	tiempo de reacción (min)
100	0.0044	510
50	0.0079	360
25	0.0186	150

La disminución de la velocidad de reacción puede ser atribuida a una saturación de la superficie de fotocatalizador, tanto del DFC como de sus PD, lo que produce una competencia por las especies fotogeneradas.

5.2.3 Mineralización del DCF

El estudio de la mineralización del DCF es necesario con el fin de conocer el grado de oxidación total de la molécula, es decir, la generación del producto final de la degradación, el CO_2 . La Figura 22 muestra la mineralización del COT para la degradación a tres diferentes concentraciones iniciales del DCF (100, 50 y 25 mg L^{-1} de DCF ó 56, 28 y 14 mg L^{-1} de COT).

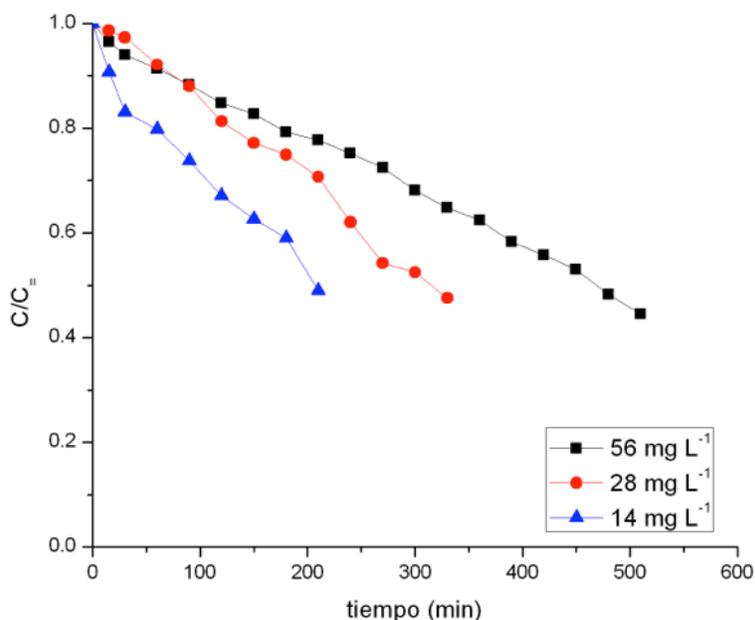


Figura 22. Variación del COT en la degradación fotocatalítica del DCF. $V=250 \text{ mL}$, $\text{TiO}_2=1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{COT}]=56, 28 \text{ y } 14 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=6.7$, $I=3.2 \text{ mW cm}^{-2}$.

Capítulo 5 Análisis de Resultados

La Tabla 14 muestra los porcentajes de la mineralización del DCF durante su degradación por FH a concentraciones iniciales de 56, 28 y 14 mg L⁻¹ de COT.

Tabla 14. Porcentajes de la mineralización del DCF al final de su degradación fotocatalítica a diferentes concentraciones iniciales de DCF.

DCF (mg L ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)	Mineralización (%)	Tiempo de degradación total DCF (min)
100	56	55	510
50	28	52	360
25	14	37	150

La Figura 23 muestra la comparación de la degradación fotocatalítica (LC) y la mineralización (COT) del DCF durante la degradación de las tres concentraciones iniciales de DCF. La diferencia entre las curvas de degradación y mineralización del DCF, puede ser explicada cuando se considera que la curva de degradación del DCF es asociada sólo a la propia molécula, mientras la mineralización se refiere a todo el carbono orgánico presente en el sistema (DCF y productos de degradación).

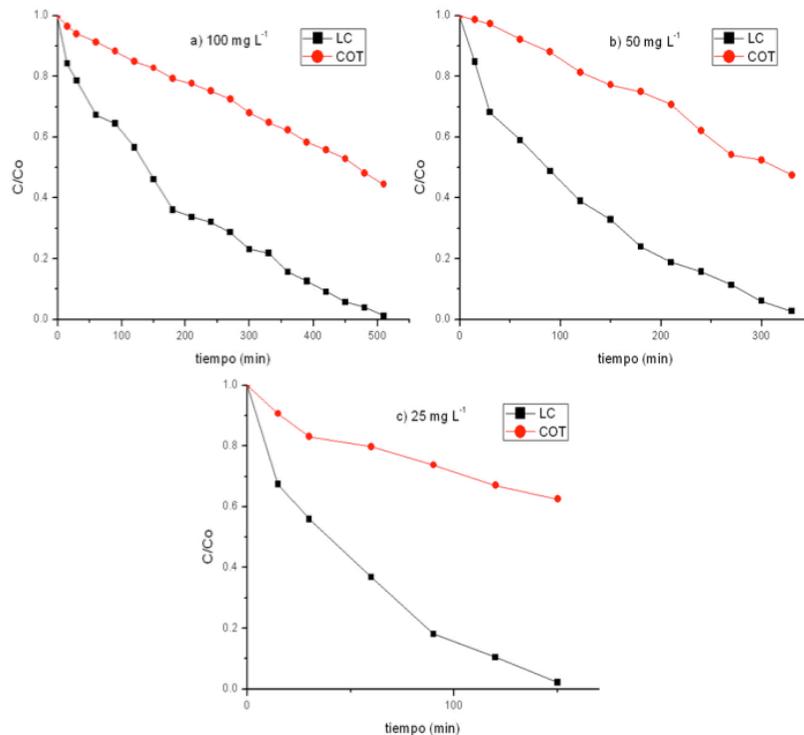


Figura 23. Comparación de la degradación fotocatalítica (LC) y la mineralización (COT) del DCF durante la degradación fotocatalítica de las tres concentraciones iniciales de DCF: V=250 mL, TiO₂=1 g L⁻¹, [DCF]=100, 50 y 25 mg L⁻¹, pH=6.7, I=3.2 mW cm⁻². a) 100 , b) 50 y c) 25 mg L⁻¹.

Generalmente, la degradación de un contaminante se lleva a cabo a través de una serie de etapas previas a la oxidación total. A medida que la estructura molecular de un contaminante a degradar sea más compleja, la diferencia entre las velocidades de desaparición de la estructura inicial y su oxidación total será mayor, ya que el número de etapas incrementará. En el caso del DCF, por ejemplo, se espera que estas etapas consistan en una fragmentación inicial de la molécula, el rompimiento de los anillos aromáticos, la degradación de los diferentes ácidos carboxílicos hasta llegar a CO_2 y H_2O . Por lo tanto, a lo largo de su degradación, el DCF, coexiste con diferentes PD.

5.3 Productos de la degradación (PD) fotocatalítica del DCF

5.3.1 Seguimiento de la degradación por LC

El seguimiento de la degradación fotocatalítica del DCF y sus PD se realizó con el mismo método analítico, mediante la comparación de los cromatogramas de la determinación del DCF por LC. La Figura 24 muestra los tres cromatogramas de la degradación del DCF al inicio de la reacción (0 min) para las tres concentraciones iniciales del DCF estudiadas. El incremento de la señal del DCF por LC, es proporcional al aumento en la concentración inicial del DCF.

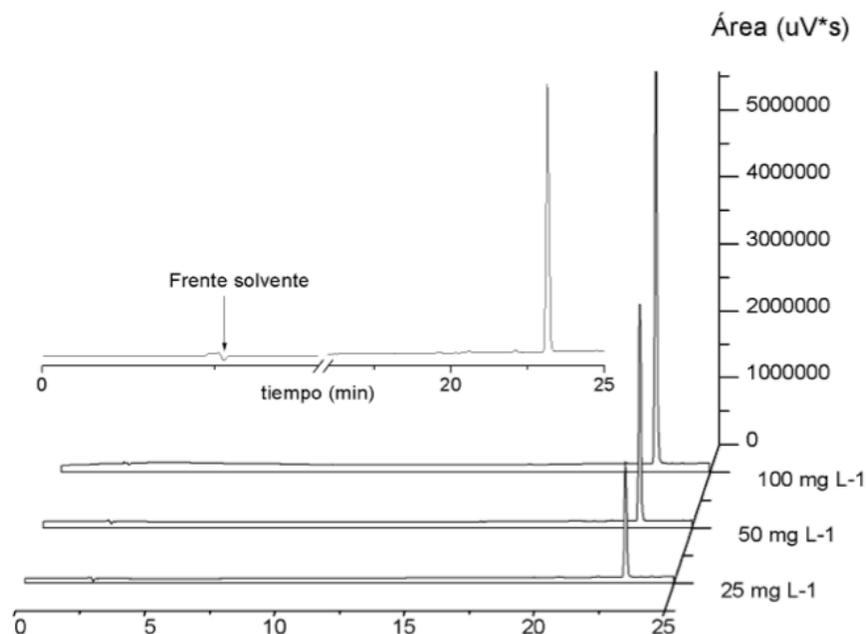


Figura 24. Determinación del DCF en las tres soluciones utilizadas durante la degradación fotocatalítica del DCF a 0 min de reacción: $V=250$ mL, $\text{TiO}_2=1$ g L⁻¹, $[\text{DCF}]=100, 50$ y 25 mg L⁻¹, $\text{pH}=6.7$, $I=3.2$ mW cm⁻².

Capítulo 5 Análisis de Resultados

Una vez iniciada la reacción ($I=3.2 \text{ mW cm}^{-2}$), se monitoreó la degradación del DCF hasta la desaparición de la señal cromatográfica. En la Figura 25 se presentan los cromatogramas de muestras tomadas a 120 min de transcurrido el proceso de degradación en tres experimentos a diferentes concentraciones iniciales del DCF. Se observan seis señales adicionales a la de los cromatogramas de las soluciones iniciales, cuyos tiempos de retención (t_R) fueron menores al del DCF ($< 23 \text{ min}$). Lo anterior está relacionado con compuestos de menor polaridad que la del DCF, por lo que se puede inferir que son PD de la molécula del DCF. Como es de esperarse, las señales de los PD generados aumentan conforme aumenta la concentración inicial del DCF, lo que representa un parámetro importante para la identificación de los PD del DCF, por GC/MS.

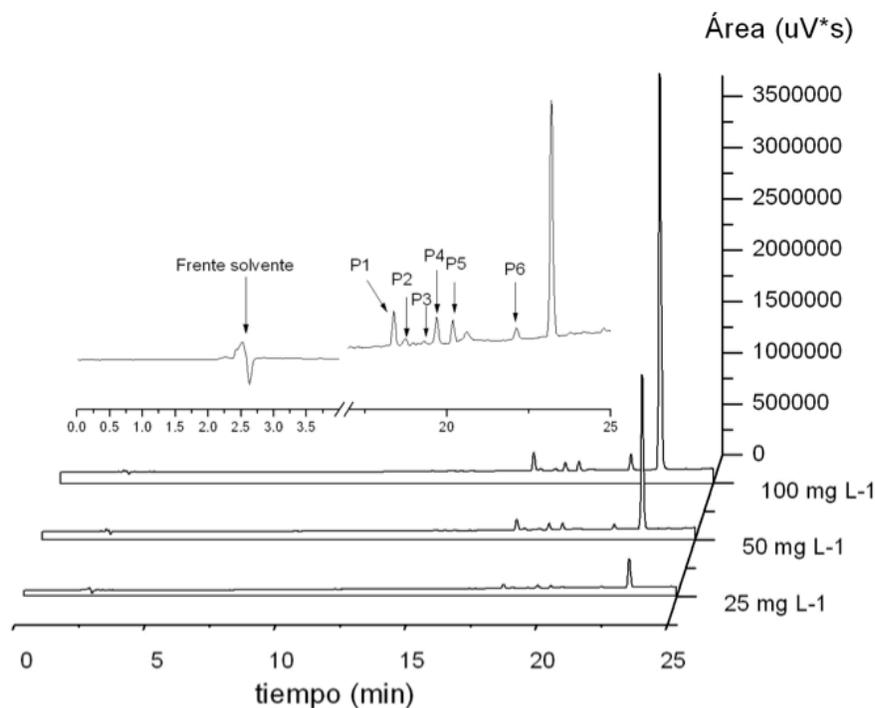


Figura 25. Determinación del DCF en las tres soluciones utilizadas en la degradación fotocatalítica del DCF a 120 min de reacción: $V=250 \text{ mL}$, $\text{TiO}_2=1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{DCF}]=100, 50 \text{ y } 25 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=6.7$, $I=3.2 \text{ mW cm}^{-2}$.

La Figura 26 muestra los cromatogramas de las soluciones de DCF degradadas fotocatalíticamente a 510 min de reacción. Se observan las mismas seis señales con menor intensidad, sugiriendo una concentración menor; lo anterior confirma la presencia de compuestos orgánicos y coincide con el tiempo

en que la molécula del DCF presenta un 99% en su degradación, por lo que aún existe carbono orgánico presente. Se puede esperar que las señales que se generan diferentes a la del DCF, sean los primeros PD, por ejemplo, moléculas que contengan anillos aromáticos en su estructura, ya que son detectables a la longitud de onda de trabajo ($\lambda=276$ nm).

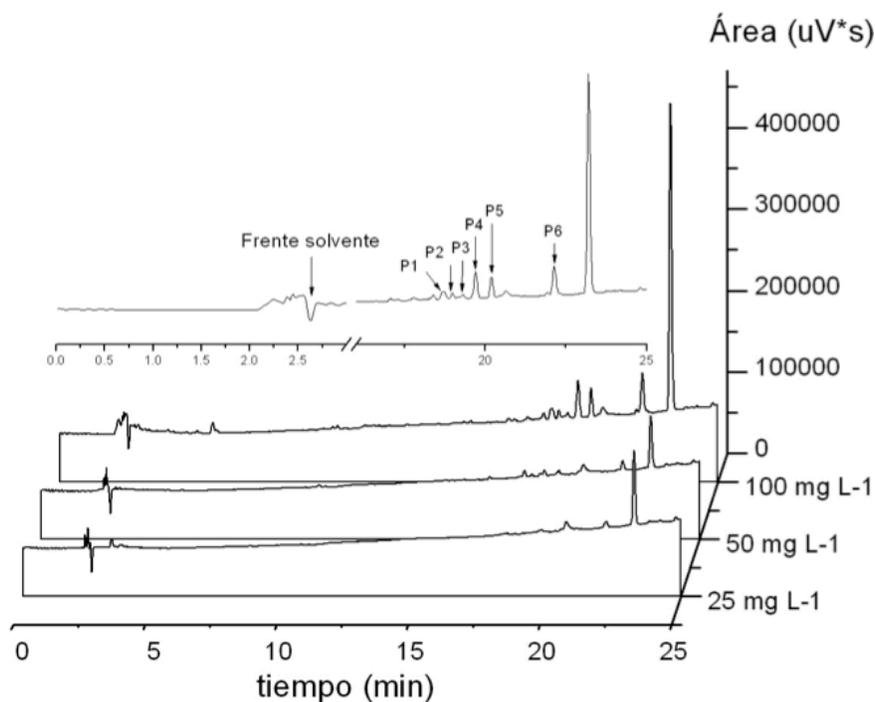


Figura 26. Determinación del DCF en las tres soluciones utilizadas en la degradación fotocatalítica del DCF al final de la reacción: $V=250$ mL, $TiO_2=1$ g L⁻¹, [DCF]=100, 50 y 25 mg L⁻¹, pH=6.7, $I=3.2$ mW cm⁻².

5.4 Obtención de muestras para la identificación de los PD por GC/MS mediante el proceso de SPE

5.4.1 Evolución de las señales cromatográficas asociadas a PD durante la degradación fotocatalítica del DCF

Para la identificación de los PD generados durante la reacción fotocatalítica del DCF, se utilizó una concentración inicial de 100 mg L⁻¹ (Figura 27). El porcentaje de la degradación fue del 99%, con un tiempo de reacción de 510 min, resultados que fueron reproducibles en todos los experimentos realizados.

Capítulo 5 Análisis de Resultados

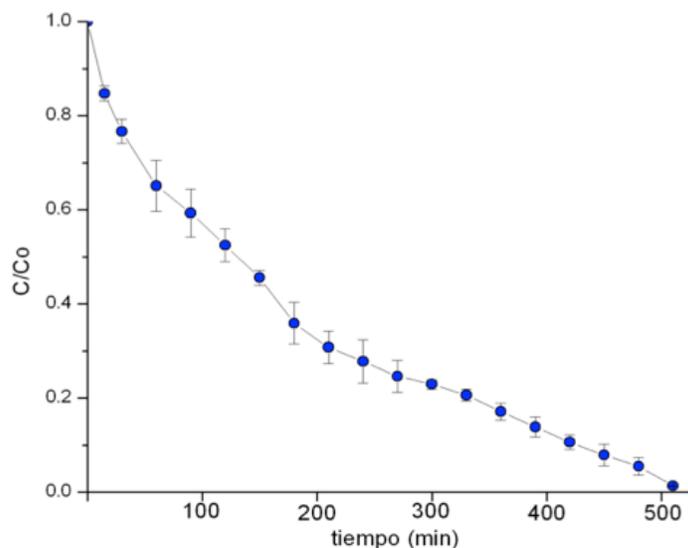


Figura 27. Degradación fotocatalítica del DCF: $V=250$ mL, $TiO_2=1$ g L^{-1} , $[DCF]=100$ mg L^{-1} , $pH=6.7$, $I=3.2$ mW cm^{-2} , $n=3$.

La Figura 28 muestra la evolución de las seis señales cromatográficas a lo largo de la degradación fotocatalítica del DCF (100 mg L^{-1}).

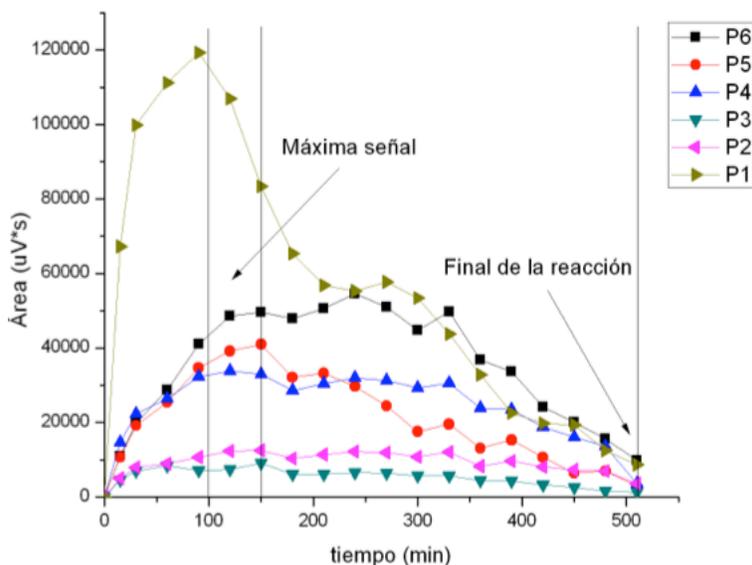


Figura 28. Monitoreo de las señales asociadas a PD durante la degradación fotocatalítica del DCF. $V=250$ mL, $TiO_2=1$ g L^{-1} , $[DCF]=100$ mg L^{-1} , $pH=6.7$, $I=3.2$ mW cm^{-2}

En la Figura 29, se muestra con mayor detalle la evolución de cada una de las señales identificadas (P1-P6), así como su reproducibilidad (R1-R3 son réplicas de la reacción de degradación).

Capítulo 5 Análisis de Resultados

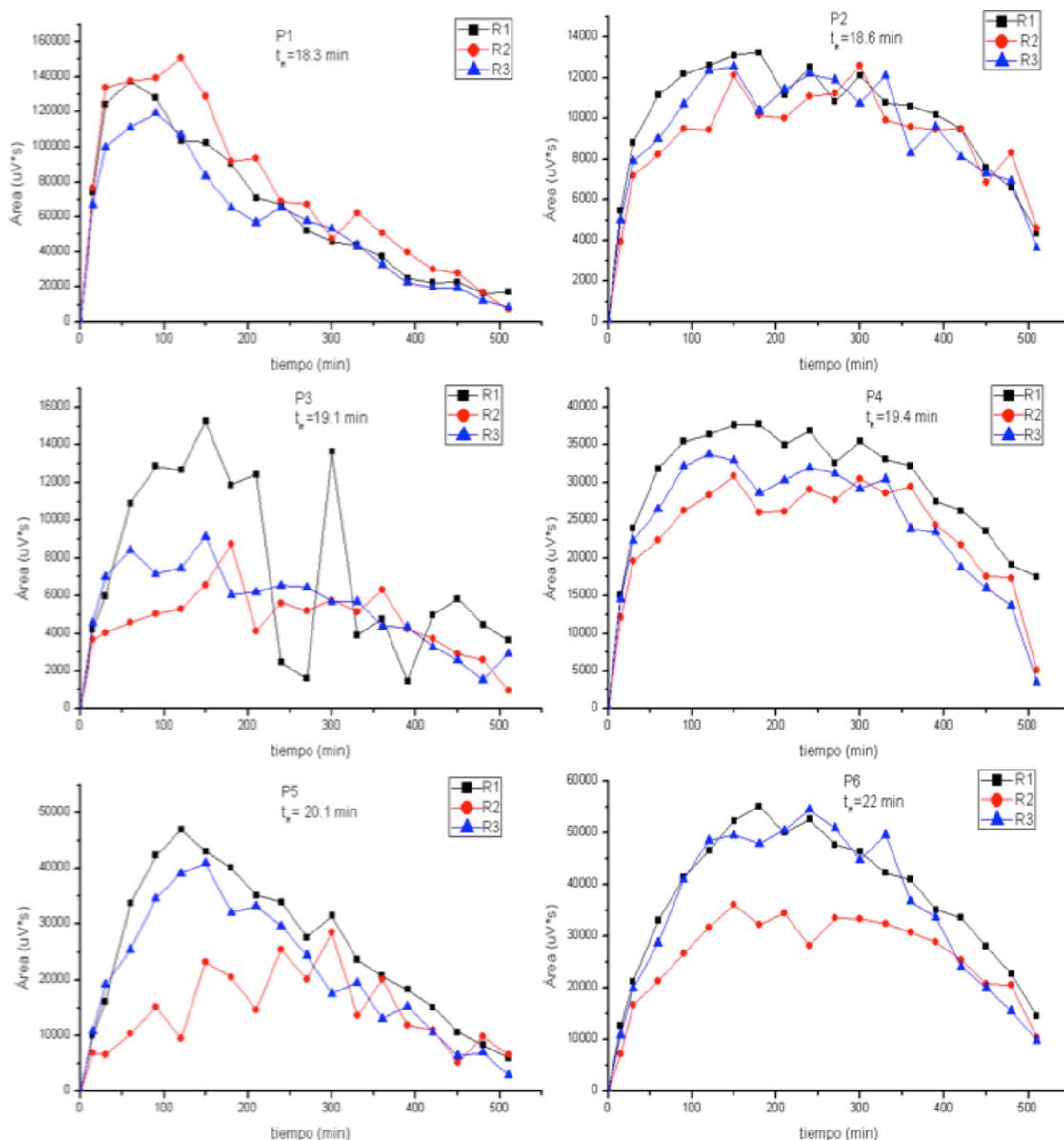


Figura 29. Perfiles de la generación de las señales asociadas a PD de la degradación fotocatalítica del DCF: $V=250$ mL, $TiO_2=1$ g L^{-1} , $[DCF]=100$ mg L^{-1} , $pH=6.7$, $I=3.2$ mW cm^{-2} , $n=3$. t_R de las señales: P1=18.3 min, P2=18.6 min, P3=19.1 min, P4=19.4 min, P5=20.1 min y P6=22 min.

En primer lugar, se confirma que las señales, P1, P2, y P4, alcanzan su máxima generación entre los 100 y 150 min de reacción, además, son las señales cuya evolución a lo largo de la reacción es reproducible. Los P3, P5 y P6, se generan y desaparecen durante la degradación del DCF; sin embargo, no existe reproducibilidad entre los distintos experimentos en el mismo lapso de tiempo

(100-150 min), por lo que para efectos de la identificación de los productos de degradación, se tomará el valor intermedio de 120 min con el fin de determinar en mayor medida su concentración.

5.4.2 Preconcentración de los PD del DCF por SPE

De los resultados de la sección anterior se eligieron dos tiempos, 120 y 510 min, a los que se detuvo la reacción fotocatalítica para realizar la preconcentración para la posterior identificación de los posibles productos de degradación fotocatalítica del DCF. El procedimiento descrito en la sección 4.2.3 se realizó para la preconcentración de los PD.

El seguimiento del proceso de SPE se llevó a cabo por LC, comparando los cromatogramas obtenidos de la muestra sin preconcentración (solución previa) con los obtenidos en la fase de elución, con el objetivo de verificar que realmente los PD monitoreados durante la degradación sean concentrados en la fase de elución del proceso de SPE (Figura 30).

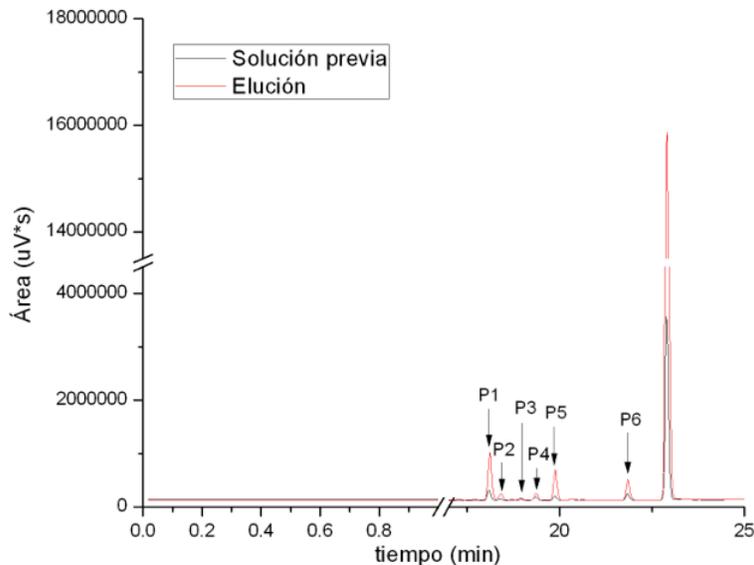


Figura 30. Comparación de la muestra sin preconcentración (solución previa) y fase de elución a los 120 min de reacción durante el proceso de SPE.

A 120 min de la reacción (Figura 30), las señales P1, P2, P4, P5 y P6 en la fase orgánica presentan mayor señal que en la solución previa a la preconcentración. La señal de P3 presenta baja señal en la fase de elución, por lo

Capítulo 5 Análisis de Resultados

que se puede inferir que es un producto muy polar, que no fue retenido en el cartucho, sino permaneció en la solución original de la degradación fotocatalítica.

Los cromatogramas de las preconcentración por SPE de las soluciones sometidas a 510 min de reacción del proceso de SPE se muestran en la Figura 31. En general las señales asociadas a los PD a 510 min, presentan una menor intensidad comparada con las mostradas a los 120 min.

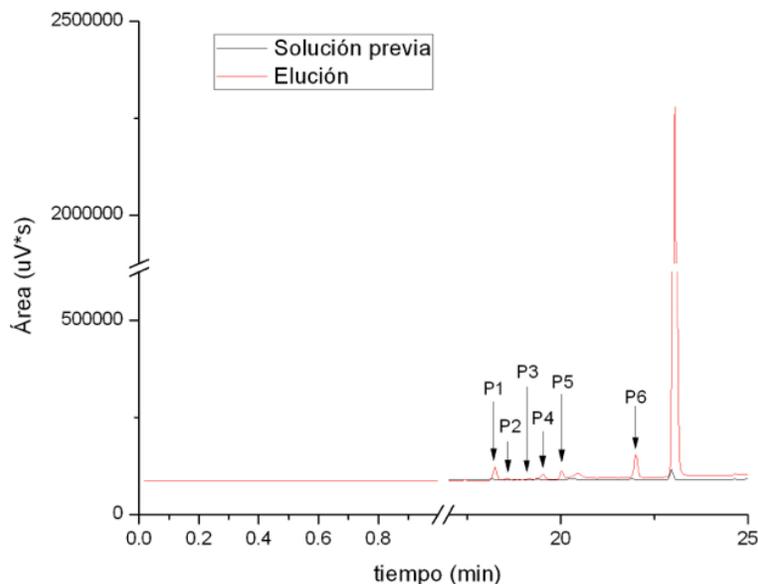


Figura 31. Comparación de la muestra sin preconcentración (solución previa) y fase de elución a los 510 min de reacción durante el proceso de SPE.

Capítulo 6 Análisis de los PD del DCF

6.1 Identificación de los PD del DCF por GC/MS

Para la identificación de los productos de la degradación fotocatalítica del DCF, primeramente se realizó la determinación del DCF por medio de GC. El tiempo de retención fue de 11.8 min. El método utilizado fue ligeramente modificado al realizar la identificación por GC/MS, disminuyendo la velocidad de calentamiento de 20 a 12 °C min⁻¹ y la temperatura del detector de 240 a 250 °C. El método utilizado se describió en la sección 4.2.4. A continuación se presentan los análisis realizados para la determinación de posibles PD. Es necesario resaltar que los experimentos de degradación se realizaron por triplicado y se obtuvieron muestras a 120 y 510 min de la reacción, buscando así la reproducibilidad en las señales generadas de los posibles productos de degradación generados.

6.1.1 Identificación de los PD a 120 min de reacción

Una vez obtenidos los cromatogramas por GC/MS, las muestras fueron analizadas con detección por espectrometría de masas. El espectro de masas de cada compuesto generado fue comparado con la información de la biblioteca de espectros de masas NIST05. El resultado es una lista de posibles compuestos, con una calidad de la identificación en su relación masa/carga (m/z), la cual ayuda en la identificación de los PD. El análisis a los 120 min muestra la generación de siete compuestos (Figura 32).

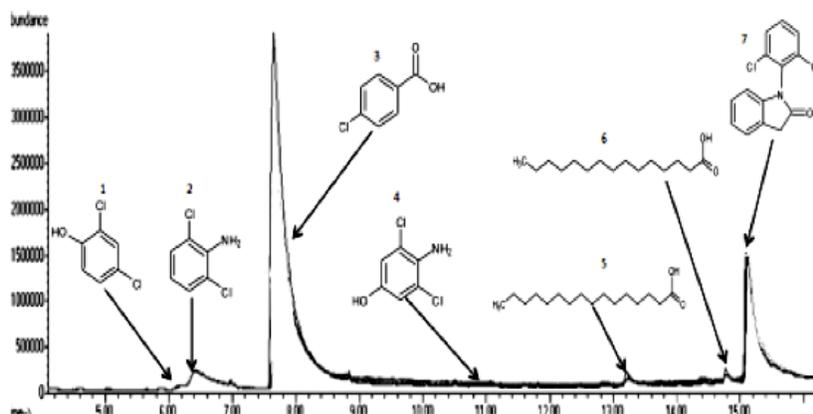
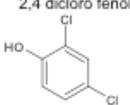
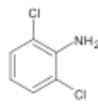
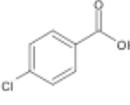
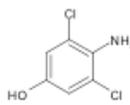
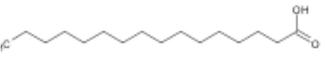
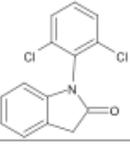


Figura 32. Análisis de la fase de elución del proceso de SPE a los 120 min de la degradación fotocatalítica del DCF por medio de GC/MS.

Capítulo 6 Análisis de los PD del DCF

La Tabla 15 muestra la relación m/z propuesta, asociada a cada una de los siete compuestos de la muestra analizada a los 120 min de la reacción. El orden de listado es con respecto a su t_R durante el análisis por GC/MS.

Tabla 15. Compuestos propuestos en la degradación fotocatalítica del DCF a 120 min de reacción.

compuesto	Nombre del compuesto Estructura Química	Fórmula Química m/z	Tiempo de retención (min)	# CAS	Porcentaje de similitud de espectros
1	2,4 dicloro fenol 	C ₆ H ₄ Cl ₂ O m/z 162	6.1	120-83-2	83
2	2,6 dicloroanilina 	C ₆ H ₅ Cl ₂ N m/z 161	6.4	608-31-1	93
3	Ácido 4-clorobenzoico 	C ₇ H ₅ ClO ₂ m/z 156	7.6	74-11-3	97
4	4-amino-3,5 diclorofenol 	C ₇ H ₆ Cl ₂ NO m/z 178	10.9	26271-75-0	15
5	Ácido n-Hexadecanoico 	C ₁₆ H ₃₂ O ₂ m/z 256	13.1	57-10-3	91
6	Ácido Pentadecanoico 	C ₁₅ H ₃₀ O ₂ m/z 242	14.7	1002-84-2	72
7	1-(2,6 diclorofenil)-2-indolinona 	C ₁₄ H ₉ Cl ₂ NO m/z 277	15.1	153362-40-0	98

m/z=relación masa/carga, #CAS=identificador numérico único permanente para compuestos químicos

En general, todos los compuestos muestran una calidad de la identificación de espectros de masas que oscilan entre 70 y 98%, sólo el compuesto (4-amino-3,5-diclorofenol) presenta un 15%, esto puede deberse a que la señal generada durante el análisis de GC/MS es pequeña comparada con la de otros PD y por ende su concentración es baja. Sin embargo, debido a ser un compuesto con un

anillo aromático hidroxilado, podría considerarse como un PD durante la degradación fotocatalítica del DCF.

6.1.2 Determinación de los PD a 510 min de reacción

La identificación de los PD a 510 min de la degradación fotocatalítica del DCF, se muestra a partir de seis compuestos, mismos que fueron identificados a los 120 min de reacción (Figura 33).

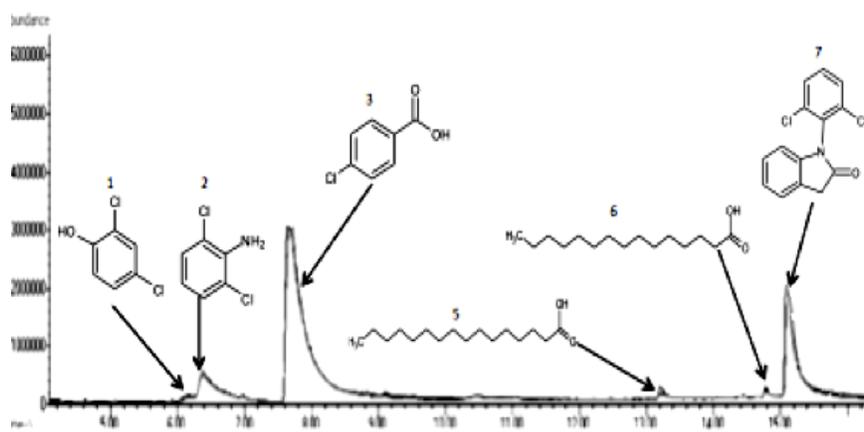


Figura 33. Análisis de la fase de elución del proceso de SPE a 510 min de la degradación fotocatalítica del DCF por medio de GC/MS.

Igual que a los 120 min de reacción, todos los compuestos muestran una calidad de la identificación de espectros de masas que oscilan entre 70 y 98%. Los compuestos 2, 3 y 7 mantienen su misma calidad en la identificación de espectros de masas (93, 97 y 98% respectivamente) en ambos tiempos de la identificación. Los compuestos 1, 5 y 6 cambiaron su calidad de la identificación de espectros, no más del 5%. El compuesto 4 ya no fue identificado.

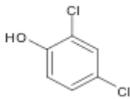
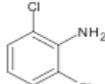
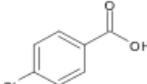
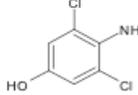
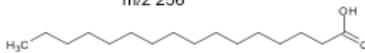
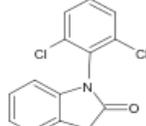
6.1.3 Comparación en la identificación de los PD a 120 y 510 min

Una vez obtenidos los compuestos identificados, se hace una comparación de sus características asociadas en su identificación a los 120 y 510 min de la degradación fotocatalítica del DCF (Tabla 16). Para poder elegir los PD que servirán como base para la propuesta de rutas y mecanismos de la degradación fotocatalítica del DCF, tomaremos en cuenta sus estructuras químicas, calidad en

Capítulo 6 Análisis de los PD del DCF

la identificación de espectros y los diferentes mecanismos por los cuales la FH efectúa la degradación de la materia orgánica.

Tabla 16. Comparación de los porcentajes de la relación masa/carga (m/z) de los compuestos en la identificación de los PD del DCF a 120 y 510 min de reacción.

Nombre del compuesto	120 minutos	510 minutos
1 2,4 diclorofenol m/z 162 	83%	81%
2 2,6 dicloroanilina m/z 161 	93%	93%
3 Ácido 4-cloro benzoico m/z 156 	97%	97%
4 4-amino-3,5 diclorofenol m/z 178 	15%	No identificado
5 Ácido n-Hexadecanoico m/z 256 	91%	86%
6 Ácido pentadecanoico m/z 172 	72%	70%
7 1-(2,6 diclorofenil)-2-indolinona m/z 277 	98%	98%

Los compuestos 1, 2, y 3 tienen como característica una estructura con un anillo aromático, sustituido por diferentes grupos funcionales (aminas, hidróxidos, halógenos) lo que sugiere un proceso de fragmentación e hidroxilación de la molécula del DCF. Tomando en cuenta que su calidad de la identificación de

espectros son del 80, 93 y 97% en ambos tiempos de identificación, fueron considerados como PD en la degradación fotocatalítica del DCF. El compuesto 4 (4-amino-3,5-diclorofenol) no fue elegible como PD en la degradación fotocatalítica del DCF, por una baja señal a los 120 min y una nula identificación a los 510 min de reacción. Los compuestos 5 y 6 (ácidos carboxílicos n-hexadecanoico y pentanoico), presentan discrepancias entre su calidad de la identificación de espectros de masas. Aunque su calidad de la identificación es mayor al 70%, se trata de moléculas con grandes cadenas lineales de carbono, por lo que su generación a partir de la molécula del DCF es poco probable, por lo que no fueron elegibles como posibles PD de la degradación fotocatalítica del DCF. El compuesto 7 (1-(2,6-diclorofenil)-2-indolinona) fue considerado como otro PD del DCF, su estructura muy similar a la de la molécula del DCF (m/z 277), sólo sufrió la pérdida de una molécula de agua, por lo que su generación podría ser consecuencia de un proceso durante o antes de la degradación fotocatalítica.

Por lo tanto, los compuestos seleccionados para llevar a cabo el análisis de la ruta y mecanismo de la degradación fotocatalítica del DCF fueron los siguientes:

- 1) PD 2,4-diclorofenol
- 2) PD 2,6-dicloroanilina
- 3) PD ácido 4-clorobenzoico
- 4) PD 1-(2,6-diclorofenil)-2-indolinona

6.2 Análisis de los PD durante la degradación fotocatalítica del DCF

Para el análisis de la generación de los PD identificados en nuestro estudio, será necesario tomar en cuenta procesos de degradación del DCF diferentes a los realizados por FH, debido a la poca información respecto a las rutas y mecanismos propuestos por FH. El análisis de la degradación fotocatalítica del DCF y sus PD durante nuestro estudio, se hizo con base en los PD propuestos como precursores de la degradación fotocatalítica del DCF.

6.2.1 2,6-dicloroanilina

La identificación de la 2,6-dicloroanilina, permitió proponer una ruta de degradación en nuestro estudio. Su generación se da a partir del rompimiento del enlace C-N del grupo amino de la molécula del DCF, siendo el grupo amino el que acepta el protón (Morrison & Boyd 1976) generado a través de la reacción de oxidación entre el h^+ fotogenerado de la superficie del TiO_2 y el H_2O (Figura 34).

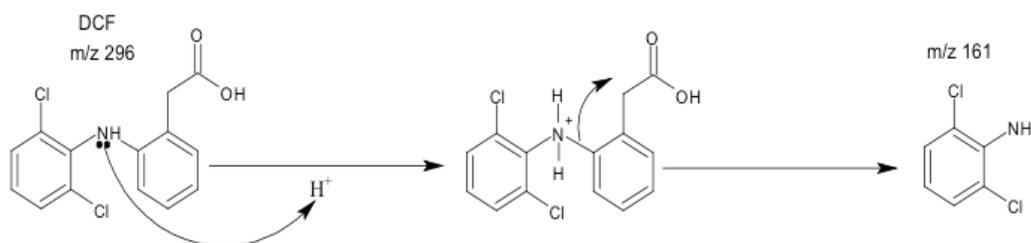


Figura 34. Rompimiento del enlace C-N del DCF para generar el 2,6 dicloroanilina.

En lo que respecta al proceso de FH, la 2,6-dicloroanilina fue identificada por Sarasidis *et al.*, 2014, en el estudio de un fotoreactor con membranas, sin explicar el mecanismo de degradación, sólo hacen énfasis en el rompimiento del enlace C-N de la molécula del DCF. Salaeh *et al.*, 2016, la propusieron como un PD precursor en la ruta de degradación del DCF en el proceso fotocatalítico, pero no llevaron a cabo su identificación. En lo que respecta a procesos de degradación diferentes a la FH, estudios reportan (Tabla 17) la identificación del PD 2,6-dicloroanilina.

Tabla 17. Identificación de la 2,6-dicloroanilina por otros procesos de degradación.

Proceso de degradación, referencia y mecanismo de generación	
<p>2,6 dicloroanilina</p> <p>m/z 161</p>	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Ozonación y UV/H_2O_2 (Vogna <i>et al.</i>, 2004)---Photo-Fenton (Pérez-Estrada <i>et al.</i>, 2005)-----Anillo diclorado de la molécula del DCF no es activado por el ataque del radical HO^{\bullet}. ❖ Fotólisis (Bartels & Tümpling 2007)---Sonólisis (Hartmann <i>et al.</i>, 2008)---Oxidación Catalítica con H_2O_2 (Hofmann <i>et al.</i>, 2007)---Electro-oxidación (Zhao <i>et al.</i>, 2009)---Ozonación (Coelho <i>et al.</i>, 2009) y Oxidación Fenton (Bae <i>et al.</i>, 2013)-----Su generación es consecuencia del rompimiento del enlace C-N de la molécula del DCF, no le atribuyen alguna reacción a su generación. ❖ Foto electrocatalítica (Cheng <i>et al.</i>, 2015)---Generación por medio de la oxidación del hueco (h^+) fotogenerado en la superficie del TiO_2.

Ninguno de los estudios (Tabla 17), proponen el mecanismo de generación del PD 2,6-dicloroanilina, sólo hacen énfasis en el rompimiento del enlace C-N de la molécula del DCF de manera global. La identificación de la 2,4-dicloroanilina por otros procesos de degradación del DCF, confirma que se trata de un PD precursor en la degradación del DCF por FH.

6.2.2 1-(2,6-diclorofenil)-2-indolinona

El 1-(2,6-diclorofenil)-2-indolinona, es considerado otro precursor de una segunda ruta en la degradación fotocatalítica del DCF. Su generación es por medio de una ciclación intramolecular, desarrollada por un ataque nucleofílico por parte del grupo amino hacia el grupo carboxilo en la molécula del DCF (Figura 35).

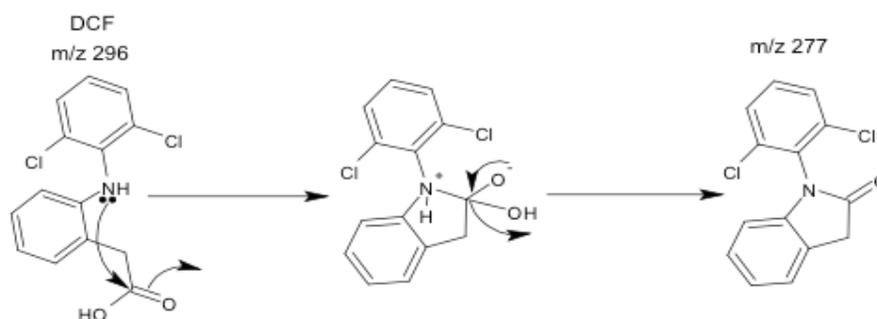
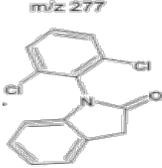


Figura 35. Ciclación intramolecular del DCF para generar el 1-(2,6-diclorofenil)-2-indolinona (Palomo *et al.*, 1999, Roy *et al.*, 2001).

En lo que respecta al 1-(2,6-diclorofenil)-2-indolinona por FH, Sarasidis *et al.*, 2014 lo identificaron, catalogándolo como un artefacto del estándar de DCF, no hicieron una propuesta de un mecanismo para su generación. Salaeh *et al.*, 2016, lo consideraron como un precursor de la degradación fotocatalítica del DCF. Sin embargo, no lo identificaron durante el proceso de degradación. En lo que respecta a procesos de degradación diferentes a la FH, estudios reportan (Tabla 18) la identificaron del 1-(2,6-diclorofenil)-2-indolinona.

La principal característica asociada a su generación, es una condición ácida de la solución del DCF (Palomo *et al.*, 1999, Hartmann *et al.*, 2008 y Bae *et al.*, 2013). Ninguno de los estudios realizaron un mecanismo de su generación, sólo lo proponen de manera global.

Tabla 18. Identificación del 1-(2,6-diclorofenil)-2-indolinona por otros procesos de degradación.

	Proceso de degradación, referencia y mecanismo de generación
<p>1-(2,6 diclorofenil)-2-indolinona</p> 	<ul style="list-style-type: none"> ✧ Estudio de PD de una dosificación acuosa en su administración (Galmier <i>et al.</i>, 2005)-----Impureza del estándar del DCF. ✧ Estudio derivados del DCF (Palomo <i>et al.</i>, 1999)---Sonólisis (Hartmann <i>et al.</i>, 2008)----Oxidación Fenton (Bae <i>et al.</i>, 2013)-----Su generación se debe a una condición ácida de la solución del DCF. ✧ Fotólisis (Bartels & Tümpling 2007)-----Electro-oxidación (Zhao <i>et al.</i>, 2009) y Ozonación (Coelho <i>et al.</i>, 2009)-----Lo identificaron, pero no hacen énfasis a un mecanismo de reacción en su generación.

La identificación del PD 1-(2,6-diclorofenil)-2-indolinona puede generar una ruta en la degradación del DCF, debido a que su molécula es parecida a la del DCF (m/z 277), por lo que puede generar compuestos similares a los de la degradación del DCF, por ejemplo un compuesto hidroxilado en el anillo diclorado de la molécula.

6.2.3 2,4-diclorofenol

El 2,4-diclorofenol, puede ser generado a través de la 2,5-dicloroanilina identificada en nuestro estudio. La hidroxilación de la molécula del PD 2,5 dicloroanilina, genera el PD hidroxilado, con una consecuente pérdida del grupo amino (Figura 36).

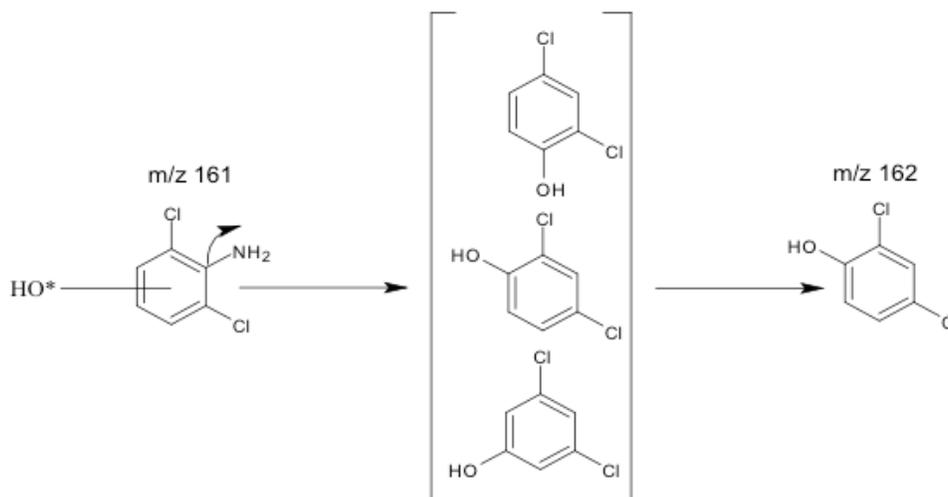
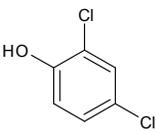


Figura 36. Generación del 2,4-diclorofenol.

La generación del 2,4-diclorofenol, puede ser llevada a cabo por uno de sus tres isómeros estructurales, debido a la naturaleza desactivante de los halógenos (Cl), la cuál es más intensa en las posiciones *orto* y *para* respecto a la posición del halógeno en el anillo aromático, por lo que se les considera directores orto y para (Morrison and Boyd 1976).

Por medio del proceso de FH, ninguna referencia se encontró, donde identificaran el 2,4-diclorofenol o alguno de sus isómeros estructurales, sólo propuestas como la que Calzada *et al.*, 2006 reportan. En lo que respecta a procesos de degradación diferentes a la FH, estudios reportan (Tabla 19) la identificación de un isómero estructural.

Tabla 19. Identificación del 2,4-diclorofenol por otros procesos de degradación.

2,4 diclorofenol	Proceso de degradación, referencia y mecanismo de generación
	<p>* Fotólisis (Bartels & Tümpling 2007)----- Sonólisis (Hartmann <i>et al.</i>, 2008)--- Oxidación Catalítica con H₂O₂ (Hofmann <i>et al.</i>, 2007)--- Oxidación Fenton (Bae <i>et al.</i>, 2013)-----Generación del isómero estructural, por medio de la hidroxilación en el mismo carbono donde se encuentra enlazado el grupo amino.</p>

En otros procesos de degradación, no identificaron el 2,4-diclorofenol, sino uno de sus isómeros, el 2,6-diclorofenol. Lo anterior supone que el radical HO^{*}, genera una hidroxilación posteriormente a la pérdida del grupo amino en el mismo carbono donde se encontraba enlazado. La generación del 2,4-diclorofenol, confirma que uno de los procesos de degradación posteriores a la fragmentación de la molécula del DCF durante su degradación fotocatalítica, es la hidroxilación.

6.2.4 PD ácido 4-clorobenzoico

En lo que respecta al ácido 4-clorobenzoico (Figura 37), éste es un compuesto que no ha sido aún reportado como posible PD del DCF utilizando FH o algún otro PAO. Zhao *et al.*, 2009, sólo identificaron el ácido benzoico en la degradación electroquímica del DCF sin proponer una ruta posible para su obtención. Sin embargo, éste compuesto fue arrojado en la identificación por GC/MS con un 97% en su calidad de la identificación de espectro de masas referente al de la biblioteca electrónica del equipo, además que es recurrentemente reportado durante la

degradación de compuestos orgánicos que involucran anillos aromáticos dentro de su estructura molecular.

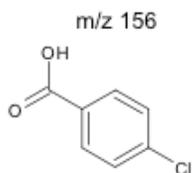


Figura 37. Ácido 4-clorobenzoico

6.3 Mecanismo global de la degradación fotocatalítica del DCF

Para explicar el mecanismo de la degradación del DCF por FH, se propusieron 2 rutas de la degradación fotocatalítica con base en los PD identificados (Figura 38).

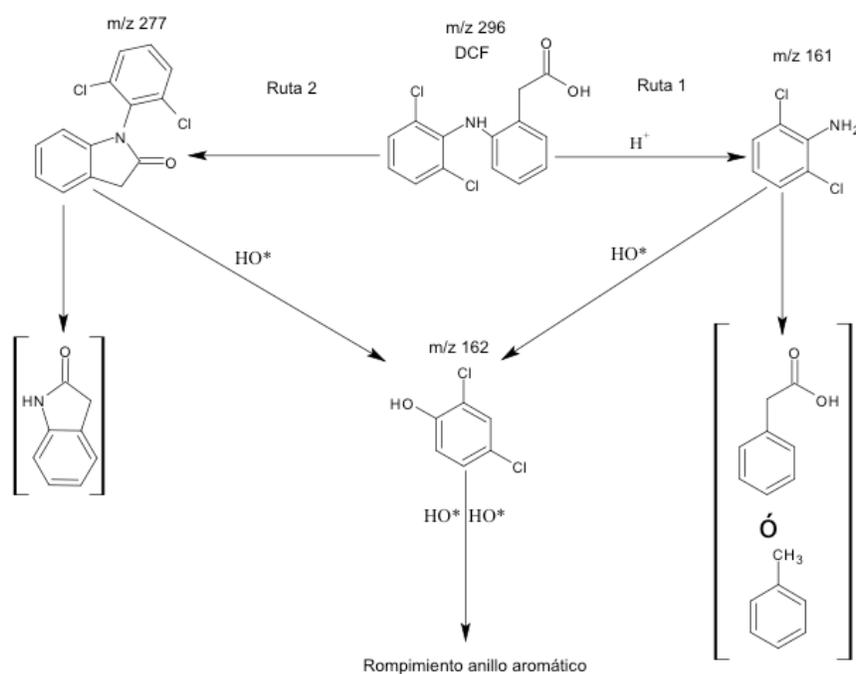


Figura 38. Mecanismo de la degradación fotocatalítica del DCF con base en los PD identificados. (Los PD en corchetes no fueron identificados en el presente estudio).

La ruta 1, comprende el rompimiento del enlace C-N de la molécula del DCF, para generar el PD 2,6-dicloroanilina. Aunque no son identificados en este trabajo de investigación, pueden ser generados también los PD Tolueno y el ácido

Capítulo 6 Análisis de los PD del DCF

fenil acético, ambos como consecuencia del rompimiento del enlace C-N, antes o después de la descarboxilación de la molécula del DCF (Figura 38).

La ruta 2, comprende una ciclación intramolecular del DCF, formando el PD 1-(2,6-diclorofenil)-2-indolinona, que posteriormente puede sufrir el proceso de hidroxilación para formar el PD 2,4-diclorofenol.

Capítulo 7 Conclusiones

El estudio de la degradación fotocatalítica del DCF en medio acuoso, su cinética e identificación de los PD, genera diferentes conclusiones.

- La degradación fotocatalítica del DCF se realizó al 99%. Las cinéticas de la degradación fueron de pseudo-primer orden. La concentración inicial de DCF, manteniendo constante la masa de TiO_2 , afecta de manera directa el tiempo de la reacción fotocatalítica. La degradación del DCF a una concentración de 100 mg L^{-1} , favoreció el estudio de los productos de degradación, el monitoreo de las diferentes señales asociadas a los PD del DCF se realizó por medio de LC. Es importante mencionar que una concentración de 100 mg L^{-1} no refleja una situación semejante a las determinadas en la realidad ($\mu\text{g L}^{-1}$ y ng L^{-1}). Sin embargo, para nuestro estudio, favorece la identificación de los PD por medio de GC/MS.
- La mineralización al final de la degradación del DCF fue del 50%, confirmando la presencia de carbono orgánico al final de la degradación del DCF, siendo asociado directamente a los diferentes productos de la degradación fotocatalítica del DCF. Por lo tanto, para realizar la mineralización completa del DCF, los tiempos de reacción serán mayores respecto a los de la degradación de la molécula del DCF.
- El proceso de SPE, a los 120 y 510 minutos de la reacción, demostró ser eficiente en la preconcentración de los diferentes PD generados durante la degradación del DCF. De los seis compuestos generados durante la reacción, cinco fueron preconcentradas en ambos tiempos de la reacción para su posterior análisis por GC/MS.
- La identificación por medio de GC/MS de los PD del DCF a los 120 y 510 min de reacción, mostró seis compuestos, los cuales permanecieron durante los dos tiempos a los que se llevó a cabo la identificación. Los PD 2,4-diclorofenol, 2,5-dicloroanilina, ácido 4-clorobenzoico y 1-(2,6-diclorofenil)-2-indolinona se tomaron como PD de la degradación fotocatalítica del DCF.

Capítulo 7 Conclusiones

- A partir de los PD identificados por medio de GC/MS, dos rutas de degradación son propuestas. La primera comprende el rompimiento del enlace C-N de la molécula del DCF, generando la 2,6-dicloroanilina, que posteriormente sufre el proceso de hidroxilación generando el 2,4-diclorofenol. La segunda es a partir de una ciclación intramolecular del DCF, que posteriormente puede experimentar el rompimiento del enlace C-N.
- El PD ácido 4-clorobenzoico, es un compuesto que no ha sido aún reportado como posible PD del DCF utilizando FH o algún otro PAO. Sin embargo, su identificación por GC/MS con un 97% en su calidad de la identificación de espectro de masas referente al de la biblioteca electrónica del equipo, es una referencia importante para poder proponerlo como un PD del DCF por FH.

Referencias

Referencias

Achilleos A., Hapeshi E., Xekoukoulotakis N., Mantzavinos D., Fatta D., (2010), "Factors affecting diclofenaco decomposition in water by UV-A/TiO₂ photocatalysis", *Chemical Engineering Journal* 161, p. 53-59.

Aguinaco A., Beltrán F.J., García-Araya J.F., Oropesa A., (2012), "Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical diclofenaco from water: Influence of variables", *Chemical Engineering Journal* 189-190, p. 275-282.

Akpan U.G., Hamed B.H., (2009) "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review", *Journal of Hazardous Materials* 170, p. 520-529.

Álvarez D., Maruya K., Dodder N., Lao W., Furlonf E., Smalling K., (2014), "Occurrence of contaminants of emerging concern along the California coast (2009-10) using passive sampling decives", *Marine Pollution Bulletin* 81, p. 347-354.

Andreu V., García E., Pascual J.A., Vázquez P., Picó Y., (2015), "Presence of pharmaceuticals and heavy metals in t waters of a Mediterranean coastal wetland: Potential interactions and the influence of the environment", *Science of the Total Environmental* xx, p. xxx-xxx.

Bae, S., Kim, D., Lee, W., (2013), "Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation", *Applied Catalysis B: Environmental* 134, p. 93-102.

Barceló D., López de Alba M., (2007), "Contaminación y Calidad Química del Agua: el problema de los contaminantes emergentes", *Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales*, p.1-13

Bartels, P., Tümpling, W., (2007), "Solar radiation influence on the decomposition process of diclofenac in surface waters" *Science of the Total Environment*, 37, p. 143-155.

Benítez F.J., Acero J.L., Real F.J., Roldan G., Rodríguez E., (2013) "Photolysis of model emerging contaminants in ultra-pure water: Kinetics, by-products formation and degradation pathways", *Water Research* 47, p. 870-880.

Benítez F.J., Acero J.L., Real F.J., Roldan G., Rodríguez E., (2015) "Ozonation of benzotriazole and methylindole: Kinetic modeling, identification of intermediates and reaction mechanisms", *Journal of Hazardous Materials* 282, p. 224-232.

Birch G., Drage D., Thompson K., Eaglesham G., Mueller J., (2015) "Emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, a food additive and pesticides) in waters of Sydney estuary, Australia", *Marine Pollution Bulletin*.

Bletsou A.A., Jeon J., Hollender J., Archontaki E., Thomaidis N.S., (2015), "Targeted and non-targeted liquid chromatography-mass spectrometric workflows for identification of transformation products of emerging pollutants in the aquatic environment", *Trends in Analytical Chemistry* 66, p. 32-44.

Bolong N., Ismail A., Salim M., Matsuura T., (2009), "A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal", *Desalination* 239, p.229-246.

Bort R., Macé K., Boobis A., Lechón M.J., Pfeifer A., Castell J., (1999), "Hepatic metabolism of diclofenac: role of human CYP in the minor oxidative pathways", 1999, *Biochemical Pharmacology* Vol. 58, p. 787-796.

Bostrom M.L., Berglund O., (2015), "Influence of pH-dependent aquatic toxicity of ionizable pharmaceuticals on risk assessments over environment pH ranges", *Water Research* 72, p. 154-161.

Butkovskiy A., Hernández L., Rijnaarts H., Zeeman G., (2015), "Fate of pharmaceuticals in full-scale source separated sanitation system", *Water Research* 85, p. 384-392.

Referencias

Cabeza Y., Candela L., Ronen D., Teijon G., (2012) "Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain)", *Journal of Hazardous Materials* 239-240, p. 32-39.

Calzada P., Sakkas V.A, Medana C., Baiocchi C., Dimou A., Pelizzeti E., Albanis T., (2006), "Photocatalytic degradation study of diclofenaco over aqueous TiO₂ suspensions", *Applied catalysis B: Environmental* 67, p. 197-205.

Celano R., Piccinelli A.L., Campone L., Rastrelli L., (2014), "Ultra-preconcentration and determination of selected pharmaceutical and personal care products in different water matrices by solid-phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction prior to ultra high pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry analysis", *Journal of Chromatography A*, 1355, p. 26-35.

Cheng, X., Wang P., Liu H., (2015), "Visible-light-driven photoelectrocatalytic degradation of diclofenac by N, S-TiO₂/TiO₂ NTs photoelectrode: performance and mechanism study", *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3, p. 1713-1719.

Coelho, A. D., Sans, C., Agüera, A., Gómez, M. J., Esplugas, S., Dezotti, M., (2009), "Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: Intermediates, biodegradability and toxicity assessment", *Science of the Total Environment* 407, p. 3572-3578.

Chang E., Liu T.Y., Huang C.P., Liang C.H. Chiang P.C., (2012) "Degradation of mefenamic acid from aqueous solutions by the ozonation and O₃/UV", *Separation and Purification Technology* 98, p. 123-129.

Chong M.N., Jin B., Chow C., Saint C., (2010) "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review", *Water Research* 44, p. 2997-3027.

Czech B., Rubinowska K., (2013), "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of diclofenaco, metoprolol, estrone and chloramphenicol as endocrine disruptors in water", *Adsorption* 19, p. 619-630.

Das L., Barodia S.K., Sengupta S., (2014), "Aqueous degradation kinetics of pharmaceuticals drug diclofenaco by photocatalysis using nanostructured titania-zirconia composite catalyst", *International Journal of environmental Science & Technology* 12, p. 317-326.

De Souza L.V., Meireles A.M., Lange L.C., (2015) "Degradation of antibiotics norfloxacin by Fenton, UV, UV/H₂O₂", *Journal of Environmental Management* 154, p. 8-12.

Deblonde T., Cossu C., Hartemann., (2011), "Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature", *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, p. 442-448.

Dong H., Zeng G., Tang L., Fan C., Zhang C., He X., He Y., (2015) "An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures", *Water Research* 79, p. 128-146.

Escher B.I., Baumgartner R., Koller M., Treyer K., Lienert J., McArdell C., (2011a), "Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater", *Water Research* 45, p. 75-92.

Escher B.I., Fenner K., (2011b), "Recent advances in environmental risk assessment of transformation products", *Environmental Science & Technology* 45, p. 3835-3847.

Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A., (2000) "Titanium dioxide photocatalysis", *Journal of Photochemistry C: Photochemistry Reviews* 1, p. 1-21.

Gaffney V.J., Almeida C., Rodríguez A., Ferreira E., Benoliel M., Cardoso V., (2015), "Occurrence of pharmaceuticals in a water supply system and related human health risk assessment", *Water Research* 72, p. 199-208.

Referencias

-
- Galmier M. J., Bouchon B., Madelmont J. C., Mercier F., Pilotaz F., Lartigue C., (2005), "Identification of degradation products of diclofenac by electrospray ion trap mass spectrometry", *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis* 38, p. 790-796.
- Gavrilescu M., Demnerová K., Aamand J., Agathos S., Fava F., (2015), "Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation", *New Biotechnology* V. 32, p. 147-156.
- Gaya U.I., Abdullah A.H., (2008) "Heterogenous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9, p.1-12.
- Geissen V., Mol H., Klumpp E., Umlauf G., (2015), "Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management", *International Soil and Water Conservation Research* 3, p. 57-65.
- Gibson R., Álvarez J.C., Estrada K., Chávez A., Jiménez B., (2010) "Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley, México", *Chemosphere* 81, p. 1437-1445.
- Gracia E., Sancho J.V., Hernández F., (2010) "Simultaneous determination of acidic, neutral and basic pharmaceuticals in urban wastewater by ultra high-pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry", *Journal of Chromatography A*, 1217, p. 622-632.
- Hashim N., Natarajan P., Ray Ajay K., (2014), "Intrinsic kinetic study for photocatalytic degradation of diclofenaco under UV and visible light", *Industrial & engineering Chemistry Research* 53, p. 18637-18646.
- Hartmann, J., Bartels, P., Mau, U., Witter, M., Tümpling, W. V., Hofmann, J., Nietzschmann, E., (2008), "Degradation of the drug diclofenac in water by sonolysis in presence of catalysts", *Chemosphere* 70, p. 453-461.
- He Y., Sutton Nora B., Rijnaarts Huub H.H., Langenhoff Alette A.M., (2015), "Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO₂ photocatalysis under simulated solar irradiation", *Applied Catalysis B: Environmental* 182, p.132-141.
- Herrmann J. (1999) "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants", *Catalysis Today* 53, p. 115-129.
- Herrmann J., (2010) "Fundamentals and misconceptions in photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216, p. 85-93.
- Hofmann, J., Freier, U., Wecks, M., Hohmann, S., (2007), "Degradation of diclofenac in water by heterogeneous catalytic oxidation with H₂O₂", *Applied Catalysis B: Environmental* 70, p. 447-451.
- Irawaty W., Soetaredjo F., Ayucitra A., (2014), "Understanding the relationship between organic structure and mineralization rate of TiO₂ mediated photocatalysis", *Procedia Chemistry* 9, p. 131-138
- Jiang J., Lee C., Fang M., (2014) "Emerging organic contaminants in coastal waters: Anthropogenic impact, enviromental release and ecological risk", *Marine Pollution Bulletin* 85, p. 391-399.
- Jiang J.Q., Zhou Z., Sharma V.K., (2013) "Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micropollutants in wastewater: A review from global views", *Microchemical Journal* 110, p. 292-300.
- Jiménez B., Cañedo T., Durán J., (2013), "The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in México Citys waters sources", *Science of the Total Environmental* 454-455, p. 109-118.
-

Referencias

-
- Jones-Lepp T., Sánchez C., Álvarez D., Wilson D., Taniguchi R., (2012), "Point sources of emerging contaminants along the Colorado River Basin: Source water for the arid southwestern United States", *Science of the Total Environmental* 430, p. 237-245.
- Katsigiannis A., Noutsopoulos C., Mantziaras J., Gioldasi M., (2015) "Removal of emerging pollutants through Granular Activated Carbón", *Chemical Engineering Journal* 280, p. 49-57.
- Kim S.H., Tian Q., Fang J., Sung S., (2015) "Removal of 17- β estradiol in water by sonolysis", *International Biodeterioration and Biodegradation*, p. 1-4.
- Kostich M.S., Batt A.L., Lazorchak J.M., (2014) "Concentrations of prioritized pharmaceuticals in effluents from 50 large wastewater treatment plants in the US and implications for risk estimation", *Environmental Pollution* 184, p. 354-359.
- Kovalova L., Siegrist H., Gunten U., Eugster J., Hagenbuch M., Wittmer A., Moser R., McArdell C., (2013) "Elimination of micropollutants during post-treatment of hospital wastewater with powdered activated carbón, ozone and UV", *Environmental Science Technology* 47, p. 7899-7908.
- Kumar S., Samuel K., Subramanian R., Braun M., Stearns R., Evans D., Baillie T., (2002) "Extrapolation of diclofenac clearance from in vitro microsomal metabolism data: role of acyl glucuronidation and sequential oxidative metabolism of the acyl glucuronide", *The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics* Vol. 303, p. 969-978.
- Kummerer K., (2009), "The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use-present knowledge and future challenges", *Journal of Environmental Management* 90, p. 2354-2366.
- Kummerer K., (2011), "Emerging Contaminants", *Leuphana University, Lüneburg, Germany*, p. 69-87.
- Lapworth D.J., (2012), "Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence", *Environmental Pollution* 163, p. 287-303.
- Lapworth D.J., Baran N., Stuart M.E., Manamsa K., Talbot J., (2015) "Persistent and emerging micro-organic contaminants in Chalk groundwater of England and France", *Environmental Pollution* 203, p. 214-225.
- Lee H., Lee E., Yoon S., Chang H., Kim K., Know J., (2012) "Enzymatic and microbial transformation assays for the evaluation of the environmental fate of diclofenac and its metabolites", *Chemosphere* 87, p.969-974.
- Lee, S. Y., & Park, S. J. (2013). "TiO₂ photocatalyst for water treatment applications", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, p.1761-1769.
- Li W.C., (2014), "Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environmental and soil", *Environmental Pollution* 187, p. 193-201.
- Linden K., Mohseni M., (2014) "Advanced Oxidation Processes: Applications in Drinking Water Treatment", *Comprehensive Water Quality and Purification, Volumen 2*, p. 149-169.
- Liu J.J., Wang X.C., Fan B., (2011) "Characteristics of PAHs adsorption on inorganic particles and activated sludge in domestic wastewater treatment", *Bioresource Technology* 102, p. 5305-5311.
- Loos R., Carvalho R., António D., Comero S., Locoro G., Tavazzi S., Paracchini B., Ghiani M., Lettieri T., Blaha L., Jarosova B., Voorspoels S., Servaes K., Haglund P., Fick J., Lindberg R., Schwesing D., Gawlik B., (2013) "EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents", *Water Research* 47, p. 6475-6487.
- Loos R., Locoro G., Comero S., Contini S., Schwesing D., Werres F., (2010), "Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water", *Water Research*
-

Referencias

44, p. 4115-4126.

López B., Ollivier P., Togola A., Baran N., Ghestem J., (2015) "Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants", *Science of the Total Environment* 518-519, p. 562-573.

Luo Y., Guo W., Ngo H., Nghiem L., Hai F., Zhang J., Liang S., Wang X., (2014) "A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment", *Science of the Total Environment* 473-474, p. 619-641.

Madhavan J., Kumar P.S.S., Anandan S., Zhou M., Grieser F., Ashokkumar M., (2010), "Ultrasound assisted photocatalytic degradation of diclofenac in an aqueous environment", *Chemosphere* 80, p. 747-752.

Mailler R., Gasperi J., Coquet Y., Deshayes S., Zedek S., Cren-Olivé N., Eudes V., Bressy A., Caupos E., Moilleron R., Chebbo G., Rocher V., (2015) "Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents", *Water Research* 72, p. 315-330.

Martínez C., Canle M., Fernández M., (2011), "Aqueous degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis using nanostructured materials", *Applied Catalysis B: Environmental* 107, p. 110-118.

Martínez F., Muñoz M.J., Aguado J., Melero J.A., Arsuaga J., Sotto A., Molina R., Segura Y., Pariente M.I., Revilla A., Cerro L., Carenas G., (2013) "Coupling membrane separation and photocatalytic oxidation processes for the degradation of pharmaceutical pollutants", *Water Research* 47, p. 5647-5658.

Matamoros V., Salvadó V., (2013) "Evaluation of a coagulation/flocculation-lamellar clarifier and filtration-UV-chlorination reactor for removing emerging contaminants at full-scale wastewater treatment plants in Spain", *Journal of Environmental Management* 117, p. 96-102.

Meffe R., Bustamante I., (2014) "Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy", *Science of the Total Environment* 481, p. 280-295.

Méndez F., Esplugas S., Giménez J., (2008), "Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation", *Water Research* 42, p. 585-594.

Mendoza A., Aceña J., Pérez S., López M., Barceló D., Gil A., Valcárcel Y., (2015), "Pharmaceuticals and iodinated contrast media in a hospital wastewater: A case study to analyse their presence and characterise their environmental risk and hazard", *Environmental Research* 140, p. 225-241.

Metcalfe C., Beddows P., Bouchot G., Metcalfe T., Lavieren H., Li H., (2011), "Contaminants in the coastal karst aquifer system along the Caribbean coast of the Yucatan Peninsula, México", *Environmental Pollution* 159, p. 991-997.

Miao H.F., Zhu X.W., Xu D.Y., Lu M.F., Huang Z.X., Ren H.Y., Ruan W.Q., (2015) "Transformation of aminopyrine during ozonation: Characteristics and pathways", *Chemical Engineering Journal* 279, p. 156-165.

Michael I., Achilleos A., Lambropoulou D., (2014), "Proposed transformation pathway evolution profile of diclofenac and ibuprofen transformation products during (sono) photocatalysis", *Applied Catalysis B: Environmental* 147, p. 1015-1027.

Michael I., Frontistis Z., Fatta-Kassinos D., (2013) "Removal of pharmaceuticals from environmentally relevant matrices by advanced oxidation processes (AOPs)", *Comprehensive Analytical Chemistry Vol. 62*, p. 345-402.

Referencias

-
- Miranda-García N., Maldonado Ignacio M., Coronado J.M., Malato S., (2010), "Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO₂ in a pilot plant", *Catalysis Today* 151, p.107-113.
- Miranda-García N., Suárez S., Sánchez B., Coronado J.M., Malato S., Maldonado M.I., (2011), "Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant", *Applied Catalysis B: Environmental* 103, p. 294-301.
- Molina J.R., López B., García J.F., Molina A., (2014), "Monitoring of selected priority and emerging contaminants in the Guadalquivir River and other related surface waters in the province of Jaén, South East Spain", *Science of the Total Environment* 479-480, p. 247-257
- Moreira Uno F.F., Orge Carla A., Ribeiro Ana R., Faria Joaquim L., Nunes Olga C., Pereira M.R., Silva Adrián M.T., (2015), "Fast mineralization and detoxification of amoxicillin and diclofenac by photocatalytic ozonation and application to an urban wastewater", *Water Research* 87, p. 87-96.
- Mozia S., (2010) "Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review", *Separation and Purification Technology* 73, p. 71-91.
- Murgolo S., Petronella F., Ciannarella R., Comparelli R., Agostiano A., Curri M.J., Mascolo G., (2014) "UV and solar-based photocatalytic degradation of organic pollutants by nano-sized TiO₂ grown on carbón nanotubes", *Catalysis Today Vol. 240*, p. 114-124.
- Naisbitt D., Sanderson L., Meng X., Stachulski Clarke S., Park B., (2007), "Investigation of the immunogenicity of diclofenac and diclofenac metabolites", *Toxicology Letters* 168, p. 45-50.
- Ollis D. F., Pelizzetti E., Serpone, N., (1991), "Photocatalyzed destruction of water contaminants", *Environmental Science & Technology*, 25, p. 1522-1529.
- Oyama T., Otsu T., Hidano y., Tsukamoto T., Serpone N., Hidaka H., (2014), "Remediation of aquatic environments contaminated with hydrophilic and lipophilic pharmaceuticals by TiO₂-photoassisted ozonation", *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, p. 84-89.
- Pal A., He Y., Jekel M., Reinhard M., Yew K., (2014) "Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle", *Environmental International* 71, p. 46-62.
- Palomo M. E., Ballesteros M. P., Frutos P., (1999), "Analysis of diclofenac sodium and derivatives", *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis* 21, p. 83-94.
- Pareek V., Chong S., Tade M., Adesina A.A., (2008) "Light intensity distribution in heterogenous photocatalytic reactors", *Asia-Pacific Journal of Chemical engineering* 3, p. 171-201.
- Peláez M., Nolan N.T., Pillai S.C., Seery M.K., Falaras P., Kontos A.G., Dunlop P., Hamilton J., Byrne J.A., (2012) "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications", *Applied Catalysis B: Environmental* 125, p. 331-349.
- Petrie B., Barden R., Horden B., (2014), "A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring", *Water Research*, p.1-25.
- Petrović M., González S., Barceló D., (2003), "Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water", *Trends in Analytical Chemistry Vol. 22 No. 10*, p. 685-696.
- Pérez-Estrada L. A., Malato S., Gernjak W., Agüera, A., Thurman E. M., Ferrer I., Fernández-Alba A. R., (2005), "Photo-Fenton degradation of diclofenac: identification of main intermediates and degradation pathway", *Environmental science & technology*, 39, p. 8300-8306.
- Pillai K.C., Know T.O., Moon I.S., (2009) "Degradation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process by ozonation catalyzed with Fe²⁺, H₂O₂ and UV light: Direct versus indirect
-

Referencias

ozonation reactions”, *Applied Catalysis B: Environmental* 91, p. 319-328.

Poyatos J.M., Munio M.M., Almecija M.C., Torres J.C., Hontoria E., Osorio F., (2010) “Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Arte”, *Water Air Soil Pollut* 205, p. 187-204.

Rizzo L., Meric S., Kassinos D., Guida M., Russo M., Belgiorno V., (2009a), “Degradation of diclofenaco by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set toxicity bioassays”, *Water Research* 43, p. 979-988.

Rizzo L., Meric S., Guida M., Kassinos D., Belgiorno V., (2009b), “Heterogeneous Photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals”, *Water Research* 43, p. 4070-4078.

Rodil R., Quintana J.B., Concha E., López P., Muniategui S., Rodríguez D., (2012) “Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain)”, *Chemosphere* 86, p. 1040-1049.

Rodríguez L.P., Spasiano D., Oller I., Calderero I., Aguera A., Malato S., (2013) “Solar photo-Fenton optimization for the treatment of WWTP effluents containing ECs”, *Catalysis Today* 209, p. 188-194.

Roy J., Islam M., Khan A. H., Das S. C., Akhteruzzaman M., Deb A. K., Alam A. H., (2001), “Diclofenac sodium injection sterilized by autoclave and the occurrence of cyclic reaction producing a small amount of impurity”, *Journal of pharmaceutical sciences* 90, p. 541-544.

Salgado R., Noronha J.P., Oehmen A., Carvalho G., Reis M.A.M., (2010) “Analysis of 65 pharmaceuticals and personal care products in 5 wastewater treatment plants in Portugal using a simplified analytical methodology”, *Water Science & Technology-WST* 62, p. 2862-2871.

Salaeh, S., Perisic, D. J., Biosic, M., Kusic, H., Babic, S., Stangar, U. L., ..Bozic, A. L., (2016), “Diclofenac removal by simulated solar assisted photocatalysis using TiO₂-based zeolite catalyst; mechanisms, pathways and environmental aspects”, *Chemical Engineering Journal* 304, p. 289-302.

Sarasidis V. C., Plakas K. V., Patsios S. I., & Karabelas, A. J., (2014). “Investigation of diclofenac degradation in a continuous photo-catalytic membrane reactor. Influence of operating Parameters”, *Chemical Engineering Journal*, 239, p. 299-311.

Sari S., Ozdemir G., Gomec C., Zengin G., Topuz E., Aydin E., Mantas E., Tas D., (2014), “Seasonal variation of diclofenac concentration and its relation with wastewater characteristics at two municipal wastewater treatment plants in Turkey”, *Journal of Hazardous Materials* 272, p. 155-164

Schaider L.A., Rudel R.A., Ackerman J.M., Dunagan S.C., Brody J.G., (2014) “Pharmaceuticals, perfluorosurfactants, and other organic wastewater compounds in public drinking water wells in a shallow sand and gravel aquifer”, *Science of the Total Environment* 468-469, p. 384-393.

Sievers M. (2011), “Advanced Oxidation Processes”, p. 377-404.

Sorensen J., Lapworth D., Nkhkhuwa D., Stuart M., Goody D., Bell R., Chirwa M., Kabika J., Liemisa M., Chibesa M., Pedley S., (2015) “Emerging contaminants in urban groundwater sources in África”, *Water Research* 72, p. 51-63.

Sousa M.A., Goncalves C., Vilar Vitor J.P., Boaventura Rui A.R., Alpendurada M.F., (2012), “Suspended TiO₂-assisted Photocatalytic degradation of emerging contaminants in a municipal WWTP affluent using a solar pilot plant with CPCs”, *Chemical Engineering Journal* 198-199, p. 301-309.

Suarez S., Lema J.M., Omil F., (2009) “Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation-

Referencias

-
- flocculation and flotation”, *Bioresource Technology* 100, p. 2138-2146.
- Tadkaew N., Hai F.I., McDonald J., Khan S., Nghiem L.D., (2011) “Removal of trace organics by MBR treatment: The role of molecular properties”, *Water Research* 45, p. 2439-2451.
- Taylor D., Senac T., (2014) “Human pharmaceuticals products in the environment-The “problem” in perspective”, *Chemosphere* 115, p. 95-99.
- Tijani J.O., Fatoba O.O., Madzivire G., Petrik L.F., (2014) “A review of combined Advanced Oxidation Technologies for the Removal of Organic Pollutants from Water”, *Water Air Pollut* 225, p. 225-255.
- Todd P.A., Sorkin E.M., (1988), “Diclofenac Sodium: A reappraisal of its pharmacodynamics and Pharmacokinetic properties, and therapeutic efficacy”, *Drugs* 35, p. 244-285.
- Utrilla J.R., Sánchez P., Ferro M.A., Prados G., Ocampo R., (2013) “Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review”, *Chemosphere* 93, p. 1268-1287.
- Vergeynst L., Wispelaere P., Van H., Demeestere K., (2015), “Multi-residue analysis of pharmaceuticals in wastewater by liquid chromatography-magnetic sector mass spectrometry: Method quality assessment and application in a Belgian case study”, *Chemosphere* 119, p. S2-S8.
- Verlicchi P., Galletti A., Petrovic M., Barceló D., (2010) “Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options”, *Journal of Hydrology* 389, p. 416-428.
- Verma A., Dash R., Bhunia P., (2012) “A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters”, *Journal of Environmental Management* 93, p. 154-168.
- Vieno N., Sillanpaa M., (2014), “Fate of diclofenaco in municipal wastewater treatment plant: A review”, *Environmental International* 69, p. 28-39.
- Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., Andreozzi, R., Ischia, M., (2004), “Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone”, *Water Research* 38, p. 414-422.
- Wijekoon K.C., Nghiem L.D., Hai F.I., Kang J., Price W.E., (2012) “Predicting the fate of emerging trace organic contaminants of concern during MBR treatment based on their molecular properties”, *Procedia Engineering* 44, p. 980-982.
- Wintgens T., Melin T., Schafer A., Khan S., Muston M., Bixio D., Thoeye C., (2005) “The role of membrane processes in municipal wastewater reclamation and reuse”, *Desalination* 178, p. 1-11.
- Wols B.A., Hofman C.H.M., Harmsen D.J.H., Beerendonk E.F., (2013) “Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H₂O₂”, *Water Research* 47, p. 5876-5888.
- World Health Organization (2012) “Pharmaceuticals in drinking water”, Technical report, p. 1-52
- Zhao, X., Hou, Y., Liu, H., Qiang, Z., Qu, J., (2009), “Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond: kinetics and mechanism”, *Electrochimica Acta*, 54, p. 4172-4179.
- Zhang H., Zhang P., Ji Y., Du Z., (2015), “Photocatalytic degradation of four non-steroidal anti-inflammatory drugs in water under visible light by P25-TiO₂/tetraethyl orthosilicate film and determination via ultra performance liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry”, *Chemical Engineering Journal* 262, p. 1108-1115.
- Zhang Y., Geiben S.U., Gal C., (2008), “Carbamazepine and diclofenaco: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies”, *Chemosphere* 73, p. 1151-1161.
- Zhenhuan Y., Yang X., Lu G., Liu J., Xie Z., Wu D., (2014) “Potential environmental implications of emerging organic contaminants in Taihu Lake, China: Comparison of two ecotoxicological”,
-

Referencias

Science of the Total Environment 470-471, p. 171-179.

Ziylan A., Ince N.H., (2011) "The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes", *Journal of Hazardous Materials* 187, p. 24-36.

Anexos

Anexo 1 Curva de calibración

A partir de una solución estándar de 200 mg L⁻¹ de DCF (ecuación 1), se realizó la curva de calibración a concentraciones de 1, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 y 120 mgL⁻¹ (ecuación 2). Posteriormente a cada solución se le determinó el DCF presente (Tabla A1), su señal fue registrada para la construcción de la gráfica (Figura A1).

$$\text{ppm} = \frac{mg}{L} = \frac{(10 \text{ mg})}{(0.05 \text{ L})} = 200 \text{ ppm} \dots \dots \dots \text{ecuación 1}$$

$$C_1V_1 = C_2V_2 ; V_2 = \frac{C_1V_1}{C_2} \dots \dots \dots \text{ecuación 2}$$

Tabla A1. Condiciones análisis columna C₁₈ 250 mm.

[DCF] mg L ⁻¹	Área (μV*s)
1	49283.48
5	136859.66
10	243915.45
20	46657.39
40	1008569.51
60	1597777.68
80	2086716.51
100	2569376.8
120	303 189 19

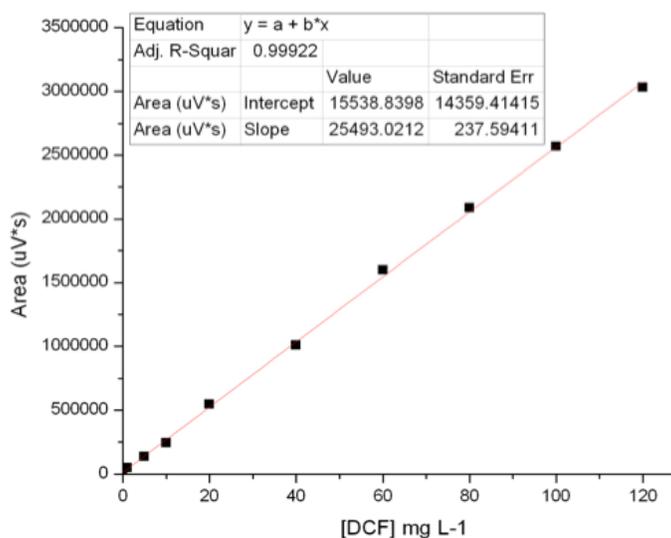


Figura A1. Curva de calibración del DCF.

Anexo 2 Masa adecuada de TiO₂

Se realizaron 3 reacciones fotocatalíticas del DCF a 50 mg L⁻¹ a diferentes concentraciones de TiO₂ (0.5, 1.0 y 1.5 g L⁻¹). La Figura A2 muestra el perfil de la degradación de las 3 reacciones, confirmando que el incremento en la masa de TiO₂ se ve reflejado en un aumento en la cinética de degradación. La masa óptima se planteó en 1 g L⁻¹, debido a que un aumento en la masa del TiO₂ tendrá como consecuencia una disminución en la eficiencia fotónica del área superficial iluminada.

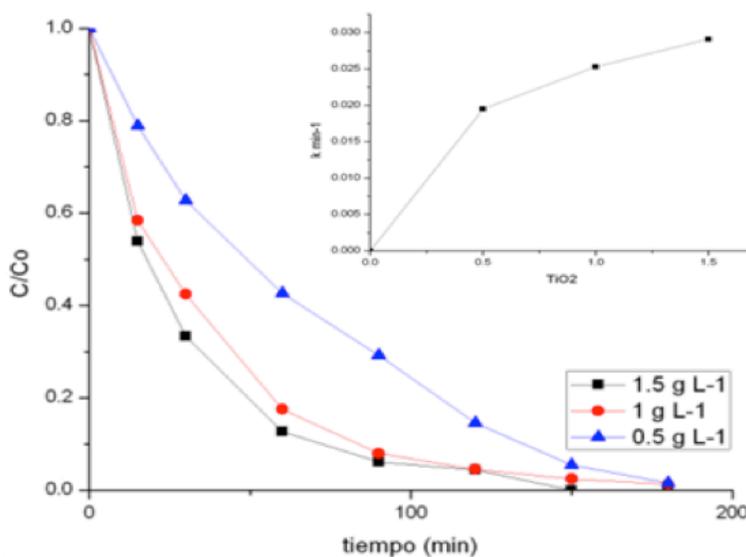


Figura A2. Pendientes de la degradación fotocatalítica del DCF para la obtención de la masa adecuada de la reacción (V=250 mL, TiO₂=0.5, 1 y 1.5 g L⁻¹, [DCF]= 50 mg L⁻¹)

Anexo 3 Velocidades de reacción

Para la reacción de pseudo-primer orden, la ecuación de velocidad está dada por:

$$r = -\frac{dC}{dt} = KC$$

dónde

K = constante cinética (min⁻¹)

[DCF] = concentración mg L⁻¹ del DCF

Resolviendo la ecuación e integrando:

$$\int \frac{d[DCF]}{[DCF]} = - \int k dt$$

Aplicando las condiciones del valor inicial:

Anexos

$$t = 0 \quad ; \quad [DCF] = [DCF]_0$$

$$t = t \quad ; \quad [DCF] = [DCF]$$

$$\int_{[DCF]_0}^{[DCF]} \frac{d[DCF]}{[DCF]} = -k \int_0^t dt \quad ; \quad \ln\left(\frac{[DCF]}{[DCF]_0}\right) = -kt$$

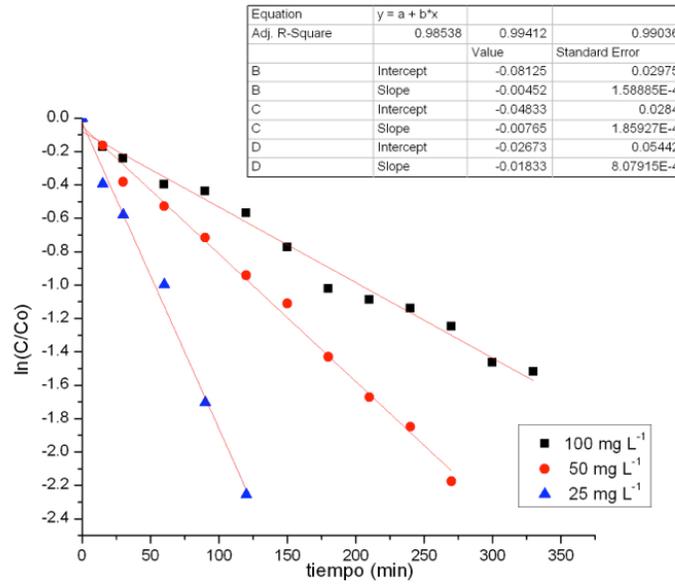
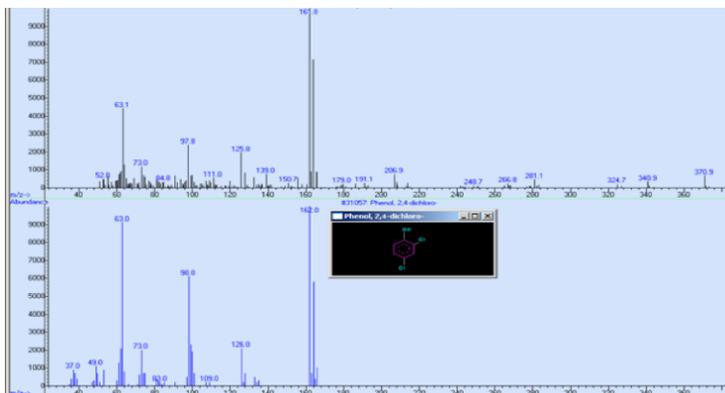


Figura A3. Velocidades de reacción a diferentes concentraciones iniciales de DCF.

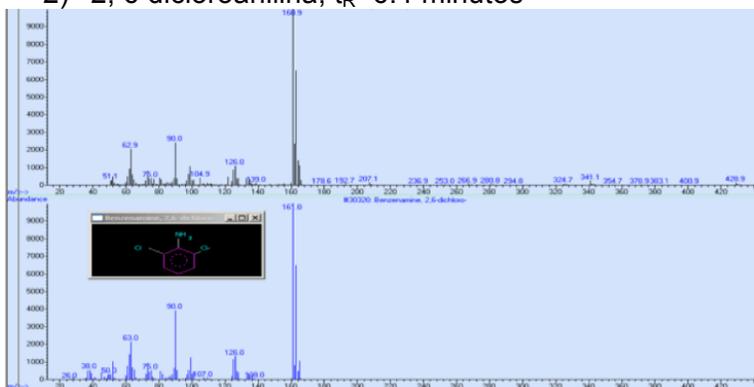
Anexo 4 Espectros de masas de los PD por GC/MS

Los espectros de masas obtenidos a partir de la detección por espectrometría de masas. Cada uno de ellos está junto al su espectro de masas del compuesto con el cual fue comparado por medio de la librería de espectros de masas NIST05 durante su identificación. Todos los PD se enlistan a continuación:

- 1) 2, 4 diclorofenol, $t_R=6.1$ minutos

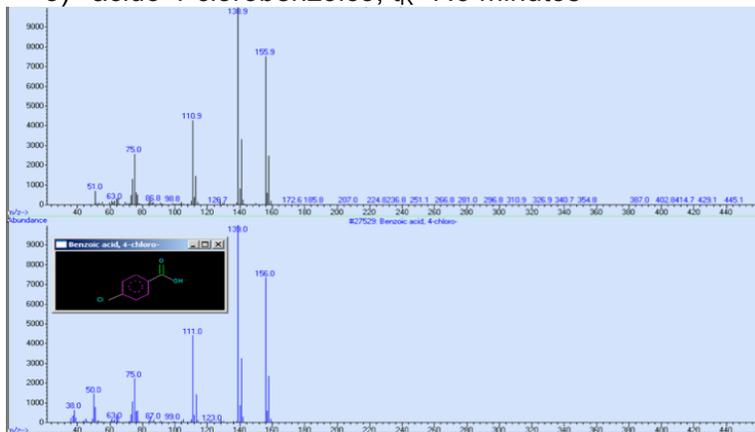


- 2) 2, 6 dicloroanilina, $t_R=6.4$ minutos

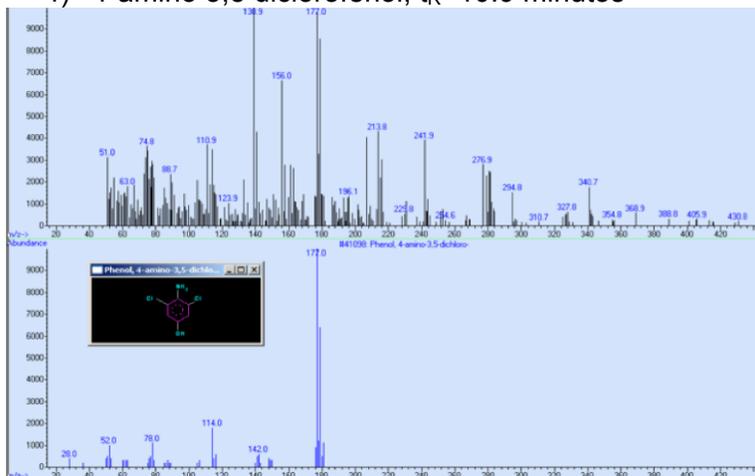


Anexos

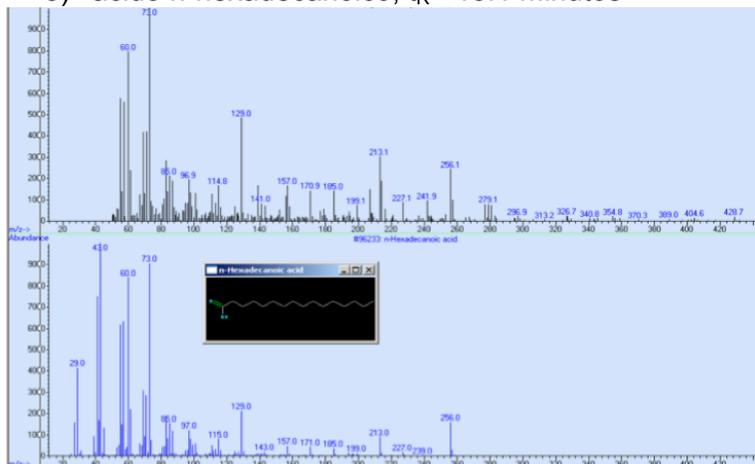
3) ácido 4-clorobenzoico, $t_R=7.6$ minutos



4) 4-amino 3,5 diclorofenol, $t_R=10.9$ minutos

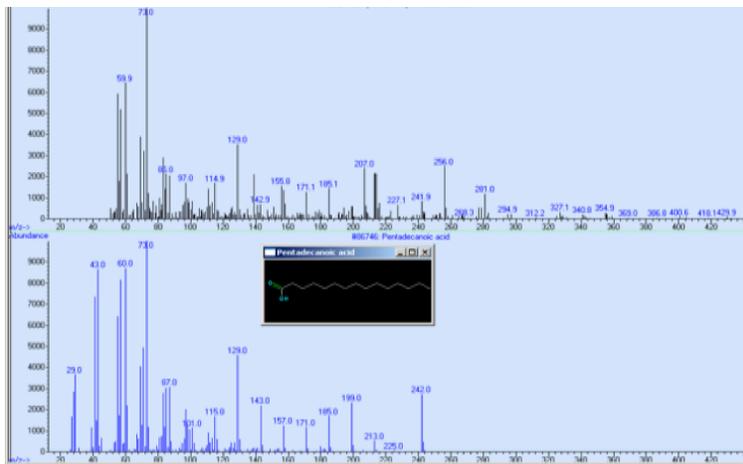


5) ácido n-hexadecanoico, $t_R=13.1$ minutos



6) ácido pentadecanoico, $t_R=14.7$ minutos

Anexos



7) PD 1-(2,6 diclorofenil)-2-indolinona $t_R=15.1$ minutos

