



Universidad del Mar

Campus Puerto Ángel

Síntesis de un Biopolímero Impreso Molecularmente soportado en microesferas de carbón (mc-BPIM) para la adsorción de Amoxicilina y Ampicilina desde soluciones acuosas y su degradación electroquímica.

TESIS

Que para obtener el Grado de
Maestra en Ciencias Ambientales

Presenta

Kathia Vanessa Rojas Cerda

Director

Dr. Edson Edinho Robles Gómez

Co-Director

M. en C. María del Rocío Gutiérrez Ortiz

Puerto Ángel, Oaxaca, 2023

“Inteligencia es la habilidad de adaptarse a los cambios”

(Stephen Hawking, Físico teórico británico)

Agradecimientos para el desarrollo del proyecto

Agradezco a la Universidad del Mar (UMAR) campus Puerto Ángel y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por todo su apoyo institucional y por la beca de posgrado nacional para manutención No.1101934.

Agradezco al pueblo de México, y en especial al estado de Oaxaca, por su enorme generosidad, ofreciéndome un apoyo económico e institucional completamente desinteresado para mi formación como persona y en mi área profesional.

Agradezco la dirección del Dr. Edson Robles y la Maestra Rocío Gutiérrez, quienes me brindaron la posibilidad de trabajar en un proyecto de investigación desarrollado por ellos, lo que me permitió aprender y crecer en el área teórica y experimental.

Agradezco a mi comité tutorial conformado por la Dra. María del Rosario Enríquez quien junto con mis directores del proyecto fomentó en mí el pensamiento crítico y sin importar las eventualidades siempre me apoyaron

Agradezco el permiso y apoyo de las autoridades del Centro para la Investigación en Recursos Acuáticos de Nicaragua (CIRA/UNAN-Managua) para realizar los estudios de Maestría en Ciencias Ambientales y a las autoridades de la Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua (UNAN-Managua) por la excelente formación académica y brindarme la oportunidad de continuar mis estudios de posgrado.

Agradecimientos Personales

Doy gracias primeramente a Dios por permitirme la vida, darme salud, fuerzas y principalmente mucha sabiduría para lograr finalizar esta investigación.

Agradezco las palabras de ánimo, compañía y guía de mis padres: Martha Beatriz Cerda y Francisco Wilfredo Rojas.

Agradezco a Marcos Santos por todo su cariño, compañía y apoyo en esta etapa de mi vida académica.

Agradezco a la MSc. Selvia Flores Sánchez, MSc. Luis Moreno Delgado, MSc. Valeria Delgado Quezada y MSc. Maximina Altamirano Espinoza por siempre proporcionarme sus apoyos y creer en mis capacidades científicas.

Agradezco las enseñanzas y amistad de los docentes de la universidad del Mar, en especial a los doctores: Susana García, Ana Torres, Nieves Trujillo y Carlos Estrada.

Agradezco a Marcos Sánchez por su apoyo y acompañamiento incondicional en cada una de mis metas.

Agradezco sinceramente la colaboración tanto de técnicos de laboratorios como compañeras de maestría para hacer posible la realización de la etapa experimental, tal es el caso de los ingenieros: Itzel Bravo, Hani García, Jesica Pérez, Oliva Sánchez, Juan Reyes, Laura Vásquez, Frida Alicia Robles y Jorge.

Dedicatoria Personal:

Le dedico esta investigación a Jehová Dios por darme fortaleza, animo, aguante y sabiduría para nunca darme por vencida y a Milton José Rojas Cerda quien me enseñó a luchar siempre por mis sueños y plantearme metas, un día inició este camino, pero por razones ajenas no logró culminar, esta tesis es el logro de ambos.

Abreviaturas

BPIM: Biopolímero Impreso Molecularmente

BPNI: Biopolímero No Impreso Molecularmente

CE: Contaminantes Emergentes

DLS: siglas en inglés de Dynamic Light Scattering (Dispersión Dinámica de la Luz)

DQO: Demanda Química de Oxígeno

HPLC: Cromatografía Líquida de Alta Resolución

IR: Infrarrojo

K_{ow} : coeficiente de partición octanol-agua

M: Concentración molar en miligramos de soluto por litros de solución (moles/L)

mc: microesferas de carbón

mc-BPIM-AMP: Biopolímero Impreso Molecularmente con Ampicilina soportado en microesferas de carbón

mc-BPIM-AMX: Biopolímero Impreso Molecularmente con Amoxicilina soportado en microesferas de carbón

min: minutos

mL: mililitros

MM: Masa Molar

mM: milimolar

nm: nanómetros

PIM: Polímero Impreso Molecularmente

PTAs: Plantas de Tratamiento

μ L: microlitros

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. MARCO TEÓRICO	6
2.1. Contaminantes emergentes	6
2.1.1. Amoxicilina	8
2.1.2. Ampicilina	8
2.2. Técnica aplicada para tratar agua contaminada con Amoxicilina y Ampicilina.	9
2.2.1. La adsorción como técnica para tratar agua contaminada con AMX y AMP ..	9
2.2.2. Isotermas de adsorción	10
2.2.2.1. Isoterma de Freundlich	10
2.2.2.2. Isoterma de Langmuir	11
2.2.2.3. Isoterma de Temkin	12
2.2.3. Cinética de adsorción.....	12
2.3. Procesos de Oxidación Avanzadas (POAs).....	15
2.3.1. Seguimiento de la degradación electroquímica	16
2.4. Impresión molecular	17
2.4.1. Impresión covalente.....	19
2.4.2. Impresión no covalente.....	20
2.4.3. Hidrogel o sol-gel	20
2.4.3.1. Polímeros	20
2.4.3.2. Monómeros funcionales aplicados en la síntesis de PIM	20
2.4.3.3. Biopolímeros.....	21
2.4.3.3.1. Colágeno.....	21
2.4.3.3.2. Quitosano.....	21
2.4.3.3.2.1. Propiedades fisicoquímicas del quitosano.....	21
2.5. Técnicas para la caracterización del BPIM y seguimiento de la concentración del compuesto adsorbido	22
2.5.1. Espectroscopía infrarroja (IR)	22

2.5.2.	Dispersión Dinámica de la luz de partículas en agua	22
2.5.3.	Espectrofotometría.....	23
3.	ANTECEDENTES	25
4.	JUSTIFICACIÓN	27
5.	PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN.....	29
6.	HIPÓTESIS	30
7.	OBJETIVO DE INVESTIGACIÓN.....	31
7.1.	Objetivo general.....	31
7.2.	Objetivos específicos	31
7.3.	Objetivos metodológicos.....	32
8.	DISEÑO METODOLÓGICO.....	33
8.1.	Tipo de estudio	33
8.2.	Enfoque de la investigación.....	33
8.3.	Materiales y métodos	33
8.3.1.	Síntesis del Biopolímero Impreso Molecularmente con Amoxicilina y Ampicilina soportados en microesferas de carbón (mc-BPIM-AMX y mc-BPIM-AMP), caracterización química y física.	35
8.3.1.1.	Síntesis de las microesferas de carbón (mc)	35
8.3.1.2.	Síntesis del Biopolímero No Impreso Soportado en microesferas de carbón (mc-BPNI)	37
8.3.1.3.	Síntesis del Biopolímero Impreso Molecularmente con Amoxicilina y Ampicilina soportados en microesferas de carbón (mc-BPIM-AMX y mc-BPIM-AMP)	41
8.3.1.4.	Caracterización de las microesferas de carbón (mc) y de la biopelícula soportada en éstas (mc-BPNI) usando espectroscopía infrarroja (IR)	44
8.3.1.4.1.	Caracterización de las microesferas de carbón (mc) y de la biopelícula soportada (mc-BPNI) mediante Dispersión Dinámica de la Luz	44

8.3.2.	Descripción de la metodología para la determinación de las Isotermas de adsorción del mc-BPIM-AMX y mc-BPIM-AMP.....	44
8.3.2.1.	Descripción de la metodología para la determinación de la cinética de adsorción competitiva de Amoxicilina y Ampicilina en el mc-BPIM-AMX:AMP..	46
8.3.2.2.	Descripción de la metodología para la determinación de la cinética de adsorción de Amoxicilina y Ampicilina en el Biopolímero Impreso Molecularmente (mc-BPIM-AMX y mc-BPIM-AMP).....	46
8.3.2.3.	Determinación de los parámetros de cinética de adsorción.....	47
8.3.3.	Degradación electroquímica del Biopolímero Impreso Molecularmente soportados en microesferas de carbón con la Amoxicilina y Ampicilina adsorbidas...	48
8.3.4.	Cuantificación de las concentraciones de Amoxicilina y Ampicilina en agua...	50
8.3.4.1.	Determinación de las concentraciones de Amoxicilina y Ampicilina mediante espectrofotometría.....	50
8.3.4.2.	Determinación de las concentraciones de Amoxicilina-Ampicilina mediante cromatografía líquida (HPLC).....	50
8.3.4.2.1.	Preparación de soluciones de Amoxicilina y Ampicilina.....	50
8.3.4.2.1.1.	Preparación de solución madre de Amoxicilina y Ampicilina de 1 000 mg/L.....	50
8.3.4.2.1.1.1.	Preparación de soluciones estándar para la curva de calibración de Amoxicilina obtenida en el espectrofotómetro UV-VIS.....	51
8.3.4.2.1.1.2.	Preparación de soluciones estándar para la curva de calibración de Ampicilina obtenida en el espectrofotómetro UV-VIS.....	51
8.3.4.2.1.1.3.	Preparación de la curva de calibración de Amoxicilina:Ampicilina.....	51
9.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	52
9.1.	Caracterización química y física de las microesferas de carbón (mc)	52
9.1.1.	Determinación de grupos funcionales en las microesferas de carbón por Espectroscopía Infrarroja (IR).....	52

9.1.2.	Determinación del tamaño de las microesferas de carbón (mc) obtenidas por la reacción hidrotermal de glucosa.....	55
9.2.	Caracterización química y física de las microesferas de carbón (mc) y de la biopelícula de quitosano	56
9.2.1.	Determinación de los grupos funcionales de la biopelícula de quitosano soportada en las microesferas de carbón (mc)	56
9.2.2.	El efecto de soportar la Biopelícula en el tamaño de las mc	58
9.3.	Isotermas de adsorción del mc-BPIM-AMX y mc-BPIM-AMP.....	59
9.4.	Adsorción competitiva de AMX y AMP en el mc-BPIM	62
9.5.	Cinética de adsorción de Amoxicilina (AMX) y Ampicilina (AMP) en el Biopolímero Impreso Molecularmente soportado en microesferas de carbón (mc-BPIM).....	64
9.6.	Degradación electroquímica del mc-BPIM-AMX y mc-BPIM-AMP	66
10.	CONCLUSION GENERAL	68
10.1.	Conclusiones Metodológicas.....	68
11.	PERSPECTIVAS.....	69
12.	BIBLIOGRAFÍA	70

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Materiales y reactivos de laboratorio.....	34
Tabla 2. Diseño del experimento de electroquímica	49
Tabla 3. Parámetros experimentales correspondientes a cada isoterma de adsorción.....	60
Tabla 4. Parámetros de los modelos cinéticos.	64
Tabla 5. Resultados de los porcentajes de degradación electroquímica del mc-BPIM-AMX, AMP	66
Anexo 2.1. Tabla 6. Resultados de las concentraciones en equilibrio (Q_e) de los experimentos de cinética de adsorción de Amoxicilina (AMX) y Ampicilina (AMP) en el Biopolímero Impreso Molecularmente soportado en microesferas de carbón (mc-BPIM).....	100
Anexo 2.2. Tabla 7. Resultados de los cálculos de los modelos cinéticos de adsorción de Amoxicilina (AMX) y Ampicilina (AMP) en el Biopolímero Impreso Molecularmente soportado en microesferas de carbón (mc-BPIM).....	101
Anexo 2.3. Tabla 8. Resultados de los experimentos de cinética de adsorción competitiva de Amoxicilina (AMX) y Ampicilina (AMP) en el Biopolímero Impreso Molecularmente con ambos antibióticos soportado en microesferas de carbón (mc-BPIM-AMX:AMP)	102
Anexo 2.4. Tabla 9. Datos experimentales de la degradación electroquímica del mc-BPIM con la AMX adsorbida.....	104
Anexo 2.5. Tabla 10. Resultados de las concentraciones finales de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) de la degradación electroquímica del mc-BPIM con la AMX adsorbida	105
Anexo 2.6. Tabla 11. Datos experimentales de la degradación electroquímica del mc-BPIM con la AMP adsorbida	106
Anexo 2.7. Tabla 12. Resultados de las concentraciones finales de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) de la degradación electroquímica del mc-BPIM con la AMP adsorbida	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de los antibióticos betalactámicos (Arnau et al., 2002).	7
Figura 2. Estructura química de la amoxicilina.....	8
Figura 3. Estructura química de la ampicilina.....	9
Figura 4. Elementos básicos de adsorción (Worch, 2012).	9
Figura 5. Estructura química del quitosano.....	21
Figura 6. Pasos de la metodología realizada para la síntesis de las “mc”.	36
Figura 7. Esquema de la síntesis de “mc” a partir de la reacción hidrotermal de una solución de $C_6H_{12}O_6$ 0.4 M.	37
Figura 8. Pasos de la metodología realizada para la síntesis del mc-BPNI.....	38
Figura 9. Reacción de condensación del quitosano y los grupos funcionales de las “mc”. ..	39
Figura 10. Esquema de los pasos aplicados en la síntesis del mc-BPNI.....	40
Figura 11. Pasos de la metodología realizada para la síntesis del mc-BPIM-AMX y mc-BPIM-AMP.	41
Figura 12. Esquema de los pasos llevados a cabo para la síntesis del Biopolímero Impreso Molecularmente: mc-BPIM-AMX, mc-BPIM-AMP y mc-BPIM-AMX:AMX.	43
Figura 13. Fases experimentales para determinar las concentraciones de los antibióticos adsorbidos en el mc-BPIM-AMX-mc y el mc-BPIM-AMP.	45
Figura 14. Esquema del procedimiento experimental para obtener la isoterma de adsorción y determinar la capacidad de adsorción del mc-BPIM-AMX y el mc-BPIM-AMP.	46
Figura 15. Experimentos para determinar la cinética de adsorción de Amoxicilina y Ampicilina en el Biopolímero Impreso Molecularmente (mc-BPIM-AMX y mc-BPIM-AMP).	47
Figura 16. Diseño de los experimentos de degradación electroquímica del mc-BPIM con la AMX y AMP adsorbidas.	48
Figura 17. Espectro IR de las microesferas de carbón generadas a partir de la reacción hidrotermal de la glucosa, analizado en un espectrofotómetro modelo TF-IR, Bruker T-28 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Donde las bandas en 3 320 cm^{-1} corresponde al estiramiento de los grupos hidroxilos (-OH), la banda en 2 982 cm^{-1} corresponde al estiramiento C-H y las bandas en 1 710 y en 1 640 cm^{-1} corresponden al estiramiento de los enlaces con carbonos sp^2 para carbonilo y dobles enlaces.....	53

Figura 18. Reacción hidrotermal de la glucosa (Taku et al., 2007). Las microesferas de carbón son consideradas como un excelente soporte para un polímero; ya que, poseen una elevada estabilidad ácido-base, estabilidad térmica y sitios de enlace en la superficie modificada (Liua et al., 2013).	54
Figura 19. Gráfico de distribución del radio hidrodinámico de las microesferas de carbón, obtenido mediante el análisis de dispersión dinámica de la luz, en el equipo Malvern modelo Zetasizer gama nano; solvente: agua a 25°C. En el cual se describe el intervalo de la distribución del tamaño de las microesferas de carbón 250.12 nm – 475.32 nm y la distribución media de 350.05 nm.	56
Figura 20. Espectro Infrarrojo (IR) de la biopelícula de quitosano soportada en las microesferas de carbón, analizado en un espectrofotómetro modelo IR-TF, Bruker T-28 4 000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} . Donde las bandas en 1 600 cm^{-1} y 1 402 cm^{-1} corresponden al estiramiento del grupo amino (-NH ₂) del quitosano.....	57
Figura 21. Gráfico de distribución del radio hidrodinámico de las microesferas de carbón con la biopelícula de quitosano, mediante el análisis de dispersión dinámica de la luz, en el equipo Malvern modelo Zetasizer gama nano; solvente: agua a 25°C. En el cual se describe el intervalo de la distribución del tamaño de la biopelícula de quitosano soportada en las “mc” 250.57nm – 475.22nm y la distribución media de 350.27 nm.	58
Figura 22. Gráfico de las isothermas de adsorción experimental, donde: las líneas naranja y amarilla corresponden a las isothermas de adsorción de AMX y AMP del Biopolímero No Impreso soportado en microesferas de carbón (mc-BPNI), la línea azul corresponde a la isoterma de adsorción de AMX en el Biopolímero Impreso Molecularmente con AMX soportado en microesferas de carbón (mc-BPIM-AMX) y la línea negra corresponde al isoterma de adsorción de AMP en el Biopolímero Impreso Molecularmente con AMP soportado en microesferas de carbón (mc-BPIM-AMP). Las cuales corresponden a las concentraciones en equilibrio de los antibióticos estudiados.	60
Figura 23. Gráfico de las isothermas de adsorción experimental e isoterma de adsorción de Lagmuir. Dónde: la curva verde y azul corresponden a la isoterma teórica de Lagmuir, la curva de rombos y puntos corresponden a las isothermas de adsorción experimentales de AMX y AMP en el mc-BPIM.....	62

Figura 24. Cinética competitiva de adsorción de Amoxicilina (AMX) y Ampicilina (AMP) en el Biopolímero Impreso Molecularmente soportado en microesferas de carbón (mc-BPIM). Dónde: la curva azul corresponde a la cinética competitiva de AMX con relación a la concentración de AMP (1:0), la curva naranja corresponde a la cinética competitiva de AMX con relación a la concentración de AMP (1:0.5), la curva gris corresponde a la cinética competitiva de AMX con relación a la concentración de AMP (1:1), la curva amarilla corresponde a la cinética competitiva de AMX con relación a la concentración de AMP (1:1.5), en las cuales se logra observar el desplazamiento de la AMX.	63
Figura 25. Gráfico del modelo cinético de Seudo Segundo Orden. Dónde: la línea naranja corresponde a la gráfica del modelo cinético de Seudo Segundo Orden de los resultados de adsorción de Ampicilina (AMP) en el Biopolímero Impreso Molecularmente con AMP soportado en microesferas de carbón (mc-BPIM-AMP) y la línea azul corresponde a la gráfica del modelo cinético de Seudo Segundo Orden de los resultados de adsorción de Amoxicilina (AMX) en el Biopolímero Impreso Molecularmente con AMX soportado en microesferas de carbón (mc-BPIM-AMX).....	65
Figura 26. Gráfico de los porcentajes de degradación electroquímica del Biopolímero Impreso Molecularmente soportado en las microesferas de carbón con los antibióticos adsorbidos (mc-BPIM-AMX y mc-BPIM-AMP). Dónde: la línea roja corresponde a los experimentos de degradación electroquímica del mc-BPIM-AMX y la línea verde corresponde a los experimentos de degradación electroquímica del mc-BPIM-AMP.....	67
Figura 27. Espectro de absorbancia de Amoxicilina en el espectrofotómetro UV-VIS, Lambda 365 – PerkinElmer.....	87
Figura 28. Curva de las absorbancias de Amoxicilina en el espectrofotómetro UV-VIS, Lambda 365 – PerkinElmer.....	88
Figura 29. Curva de calibración de Amoxicilina en agua, de 0.00 mg/L a 50.00 mg/L en el espectrofotómetro UV-VIS, Lambda 365 – PerkinElmer	89
Figura 30. Espectro de absorbancia de Ampicilina en el espectrofotómetro UV-VIS, Lambda 365 – PerkinElmer	92
Figura 31. Curva de las absorbancias de Ampicilina en el espectrofotómetro UV-VIS, Lambda 365 – PerkinElmer.....	92

Figura 32. Curva de calibración de Ampicilina en agua, de 0.00 mg/L a 100.00 mg/L en el espectrofotómetro UV-VIS, Lambda 365 – PerkinElmer	94
Figura 33. Curva de calibración de Amoxicilina analizada a 220 nm, columna C18 de 150 mm, fase móvil: solución 70:30 de Na ₂ HPO ₄ (0.05 M) y CH ₃ OH, con pH de 7.48 unidades de pH, HPLC, Network Cromatography PerkinElmer	97
Figura 34. Curva de calibración de Ampicilina analizada a 220 nm, columna C18 de 150 mm, fase móvil: solución 70:30 de Na ₂ HPO ₄ (0.05 M) y CH ₃ OH, con pH de 7.48 unidades de pH, HPLC, Network Cromatography PerkinElmer	98
Figura 35. Cronogramas de Amoxicilina y Ampicilina analizadas a 220 nm, columna C18 de 150 mm, fase móvil: solución 70:30 de Na ₂ HPO ₄ (0.05 M) y CH ₃ OH, con pH de 7.48 unidades de pH, HPLC, Network Cromatography PerkinElmer.....	98

RESUMEN

La detección constante de compuestos químicos, nunca antes observados en fuentes de agua ha generado una gran preocupación en las instituciones de salud pública, investigadores y sociedad, debido al desconocimiento de sus efectos en la salud pública y estabilidad de los ecosistemas. Los conjuntos de estos compuestos han recibido el nombre de Contaminantes Emergentes (CE), y se han convertido en una de las principales razones para el desarrollo e inclusión de nuevos y más eficientes procesos de potabilización de agua en Plantas de Tratamiento (PTAs). El incremento en la concentración y diversidad química de los CE dificulta la remoción o degradación de estos en la PTAs. Entre los CE se encuentran la Amoxicilina (AMX) y Ampicilina (AMP), los cuales son CE comunes, pues se tratan de antibióticos altamente prescritos y usados para diferentes tratamientos médicos, que terminan siendo vertidos en el drenaje, ya sea directamente o por consumo, sumado al mal manejo ambiental de la AMX y la AMP, lo cual conlleva a tener mayores concentraciones de estos compuestos en diferentes cuerpos de agua, lo que puede afectar la salud pública y la estabilidad de los ecosistemas. Esta investigación presenta una metodología para el correcto manejo ambiental de la AMX y AMP en soluciones acuosas sintéticas, a nivel de laboratorio. Tal metodología se basa en la concatenación de dos procesos: el primero es la remoción específica de AMX y AMP a través de un Biopolímero de quitosano Impreso Molecularmente soportado sobre microesferas de carbón (mc-BPIM), posteriormente los BPIM son separados de las soluciones por centrifugación obteniendo una fase sólida mc-BPIM-AMX o mc-BPIM-AMP y una fase líquida libre de estos CE y el segundo es la degradación del mc-BPIM-AMX o mc-BPIM-AMP por Procesos de Oxidación Electroquímica Avanzada (POEA) mediante electrodos de Diamante Dopados con Boro (DDB). Los resultados obtenidos demostraron que los materiales sintetizados tienen una buena capacidad de remoción específica de AMX y AMP en soluciones acuosas. El porcentaje de degradación de los mc-BPIM-AMX o mc-BPIM-AMP en un POEA alcanzó valores superiores al 98%. Estos resultados muestran que la metodología planteada puede ser considerada apta para ser experimentadas en soluciones acuosas ambientales y contaminadas con AMX y AMP.

Palabras claves: Contaminantes Emergentes (CE), degradación, antibióticos, adsorción específica, quitosano, Impresión Molecular (IM)

1. INTRODUCCIÓN

Durante la segunda guerra mundial el uso de los antibióticos betalactámicos representó una importante contribución para el control de infecciones, dada su alta efectividad, bajo costo de producción y pocos efectos secundarios en la salud humana (Silva et al., 2019). En la actualidad, el consumo de esta clase de antibióticos se ha incrementado exponencialmente debido a la explosión demográfica y su uso como tratamiento inicial para distintas enfermedades. Es importante destacar que dentro del grupo de los antibióticos betalactámicos los más utilizados son la Amoxicilina (AMX) y la Ampicilina (AMP).

Desafortunadamente, el uso desmedido de la AMX y AMP ha causado que este tipo de compuestos sean cada vez más detectados en efluentes de agua residual y potable (Auguste & Ouattara, 2021). Se ha planteado que este tipo de antibióticos llegan a los efluentes por dos motivos principales, el primero, por un metabolismo incompleto de las personas que lo consumen, y el segundo por el vertimiento directo de estos fármacos en los drenajes de hospitales y hogares cuando estos se caducan (CDC, 2013; CDC, 2014; WHO, 2015; WHO, 2014). Algunos estudios han mostrado que la exposición continua de AMX y AMP en los ecosistemas presentan un incremento de bacterias con resistencia a antibióticos betalactámicos, inhibición del crecimiento y reproducción de algunos organismos acuáticos y terrestres como los crustáceos, algas, lombrices de tierra, peces y ostras (Paulus et al., 2019).

Diversas instituciones gubernamentales han planteado diferentes estrategias con el fin de disminuir la cantidad de AMX o AMP que llega a los cuerpos de agua, de las cuales destacan dos iniciativas: la primera se encausa en el manejo y tratamiento adecuado y controlado de estos medicamentos desde las unidades generadoras (*e.g* farmacéuticas, hospitales y hogares) (Wang et al., 2019; Oliveira et al., 2020). Desafortunadamente, la falta de infraestructura, la economía, y una deficiente divulgación y concientización en educación ambiental no ha permitido que esta estrategia funcione correctamente (Ayankajo et al., 2018). La segunda estrategia consiste en el desarrollo de tratamientos para la remoción y degradación de AMX y AMP de aguas desde unidades generadoras. entre los que se encuentran: Procesos de Foto-fenton (Fe^{+2} , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (Elmolla & Chaudhuri, 2011), sonoquímica (375 kHz, Fe^{+2} , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (Montoya et al., 2020), hidrólisis - degradación biológica (Abbassi et al., 2016) y degradación electroquímica (Guo et al., 2004; Frontistis et al., 2016; Frontistis et al., 2018).

Los procesos electroquímicos y sonoquímicos reportan porcentajes de degradación muy eficientes (*e.g* superiores al 90%). Sin embargo, el procedimiento para escalar esta tecnología a grandes volúmenes es complejo; ya que, aumenta el costo de operación y no garantiza que los porcentajes de eficiencia se mantengan. Por el contrario, procesos de biodegradación en reactores artificiales o naturales (manglares) son procesos de bajo costo, en los cuales se pueden tratar grandes volúmenes de agua. Sin embargo, la biodegradación suele tener baja eficiencia y condiciones de control muy específicas y de difícil mantenimiento (Santos et al., 2010). Es por esto que la búsqueda de nuevos procesos para la remoción y degradación de CEs continúa siendo un área de alto desarrollo y en continuo avance tecnológico.

En las últimas décadas ha tomado relevancia la aplicación de procesos de adsorción de contaminantes en el tratamiento de agua residual, en donde un material sólido que se agrega al agua es capaz de adsorber una gran cantidad de contaminantes (Rasel et al., 2017). Para el caso concreto de la remoción de AMX y AMP se han propuesto diferentes adsorbentes biodegradables e inoocuos al ambiente con características químicas y estructurales múltiples (*e.g* resinas naturales, carbón activado, arcillas). El problema que tienen los materiales antes mencionados es que adsorben todo tipo de moléculas disueltas en el agua, por lo que fácilmente alcanzan la saturación y dejan de adsorber (se inactivan). Para subsanar este problema se han sintetizado nuevos bio-materiales que son capaces de remover específicamente a un contaminante, lo que incrementa la vida útil del material. Dentro de los materiales que cumplen con las especificaciones anteriores se encuentran los biopolímeros con adsorción específica obtenida por impresión molecular (BPIM), los cuales se consideran adsorbentes que poseen en la superficie sitios de reconocimiento molecular a un contaminante en particular, lo que le permite ser específico (Espinosa et al., 2007). Entre las ventajas que implican los BPIM están que son materiales con una alta relación área superficial/volumen y especificidad selectiva a la molécula o moléculas impresas durante el proceso de Impresión Molecular (IM) (Okutucu, 2020).

El proceso de síntesis de un BPIM requiere de un monómero de origen natural, y molécula molde, el primero con el fin de obtener un polímero que no genere compuestos tóxicos al degradarse y la molécula molde quien deja su huella molecular en el polímero, generando el sitio activo (*e.g* AMX o AMP), por último, es necesario en algunos casos un soporte rígido inerte. El soporte es necesario; ya que, los biopolímeros en general poseen una

baja resistencia mecánica lo cual afecta a los sitios de adsorción, específicamente cualquier fuerza por flujo de masa puede deformar los sitios específicos y por ende afectar el reconocimiento molecular entre el biopolímero y la molécula de interés (Dmitrienko et al., 2016). De forma general la síntesis de un BPIM inicia con la polimerización “*in situ*” del biomonomero junto con la AMX y/o AMP y el soporte, de tal manera que el biopolímero es sintetizado alrededor del soporte formando una biopelícula con moléculas de AMX y AMP, las cuales quedan encapsuladas en esta biopelícula. Posteriormente, las moléculas de AMX y AMP son retiradas de la biopelícula por afinidad con un solvente, dejando una huella molecular (Impresión Molecular) en el biopolímero, de esta forma se obtiene un Biopolímero Impreso Molecularmente y soportado.

Los biomonomeros más usados son el quitosano (Q) y la ciclo dextrina, el Q es de origen natural con estructura y características similares a la de la celulosa, además se considera biodegradable, biocompatible y su degradación no genera compuestos tóxicos (Guo et al., 2004; Monier et al., 2010; Zhang et al., 2015). Por otro lado, entre los soportes ampliamente utilizados se encuentran las microesferas de carbón (mc) sintetizadas mediante la reacción hidrotermal de la glucosa con un intervalo de temperatura de 170-350°C (Sevilla & Fuertes, 2009; Wang & Hu, 2014). La síntesis de un BPIM usando como soporte microesferas de carbón dan lugar al sistema mc-BPIM, en general estos sistemas han sido usados en el área de química analítica ambiental (Sreenivasan, 2005; Fuwei et al., 2010; Wu et al., 2016; Jamieson et al., 2019). Específicamente en el área de pretratamiento para cuantificación, donde se busca que el mc-BPIM concentre un analito de interés para posteriormente ser cuantificado por técnicas analíticas instrumentales; ya que, si se intentara cuantificar el analito sin este pretratamiento sería imposible por su baja concentración. Ahora, si observamos el problema desde una perspectiva ambiental, que el mc-BPIM pueda remover un analito específico es una ventaja y más aún si es un contaminante en baja concentración (*e.g* (CE)). Sin embargo, desde un punto crítico ambiental el $CE_{(ac)}$ pasó de una fase acuosa a una fase sólida (mc-BPIM- $CE_{(s)}$) por lo que el contaminante permanece en el ambiente y el problema ambiental continua. Bajo este marco conceptual el trabajo plantea concatenar las ventajas del mc-BPIM en términos de remoción, junto a un proceso de degradación eficiente como es el electroquímico. De esta forma una vez adsorbido el contaminante en el mc-BPIM se dará paso a la formación de mc-BPIM-CE, el cual se lleva a una celda electroquímica y se

espera se degrade por la acción de radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) producidos apartir de la oxidación del agua mediante electrodos de Diamante Dopados con Boro (DDB) (Divyapriya & Nidheesh, 2021; Gomez et al., 2018). De esta forma se desarrolla una metodología que concatena adsorción y degradación con el objetivo de remover y degradar un CE de soluciones acuosas sintéticas.

De manera general, en este trabajo se sintetizó un mc-BPIM, con quitosano soportado en microesferas de carbón impreso molecularmente para la adsorción específica de AMX y/o AMP en soluciones acuosas sintéticas, una vez adsorbido el contaminante, el sólido con AMX y/o AMP (mc-BPIM-AMX o AMP) fue degradado en un PEOA con electrodos de Diamante Dopados con Boro (DDB). La investigación se dividió en tres fases: en la primera se realizó la caracterización química y física del mc-BPIM, con técnicas de espectroscopía Infrarroja (IR) y Distribución Dinámica de la Luz (DDL), en la segunda fase se determinó la eficiencia del mc-BPIM en la adsorción de AMX y AMP desde soluciones acuosas, para esto se realizaron experimentos de cinética de adsorción, isoterma de adsorción y adsorción competitiva utilizando un espectrofotómetro UV-VIS y cromatografía líquida de alta precisión de fase reversa (HPLC-FR) y la tercera fase consto del establecimiento de parámetros como corriente, pH y cantidad del mc-BPIM-CE en donde se alcanzaron las mayores eficiencias de degradación del mc-BPIM-AMX y mc-BPIM-AMP por método electroquímico.

Los resultados obtenidos muestran que el mc-BPIM con selectividad a Amoxicilina y el mc-BPIM con selectividad a Ampicilina tienen la capacidad de adsorción de AMX y AMP de 35.71 mg/g y 55.85 mg/g respectivamente, concentraciones muy altas para las detectadas de AMX y AMP en cuerpos de agua residual: 0.0008 mg/L y 0.0155 a 0.08 mg/L, respectivamente (Githinji et al., 2011; Castro et al., 2016). Lo cual indica que para alcanzar la saturación de estos materiales se necesita que un gramo de mc-BPIM sea sumergido en un volumen cercano con esas concentraciones de antibióticos. Por otra parte, la degradación del mc-BPIM-AMX o mc-BPIM-AMP-mc por PEOA, con electrodos de DDB, muestran que este proceso electroquímico alcanza porcentajes de degradación cercanos al 98% para los sistemas mc-BPIM-AMX y/o AMP, las condiciones de la celda para la obtención de estos porcentajes de degradación son 0.75 Amperes (A), 75 milimolar (mM) y pH 9. Por último, los resultados demuestran que la metodología desarrollada en esta investigación puede ser

considerada como una excelente alternativa en el manejo ambiental de la AMX y AMP en soluciones acuosas ambientales.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Contaminantes emergentes

En México más del 50 % de los efluentes (flujos de salida del agua residual, con o sin un previo tratamiento) de las aguas residuales son depositados en cuerpos receptores de agua sin ningún tratamiento previo, lo cual representa un riesgo inminente de contaminación de las aguas y, por ende, un riesgo de salud para los humanos y la biota acuática (Robledo et al., 2017). En las últimas décadas, gracias al avance de diferentes técnicas analíticas, se ha logrado detectar trazas de residuos farmacéuticos que antes no se consideraban un problema de contaminación y que, ahora, se consideran como contaminantes emergentes (CE).

Los contaminantes emergentes (CE) se definen como compuestos de diversos orígenes y naturaleza química, los cuales se detectan en muy bajas concentraciones (unidades de nanogramos y microgramos) en el medio ambiente y se desconocen los efectos adversos tanto para la ecológico y la salud humana (Gil et al., 2012). Diversos investigadores se han centrado en la detección de la presencia de estos CE en efluentes de aguas residuales, concentrando la atención en los antibióticos vertidos en cuerpos de agua, entre los cuales se encuentra la AMX y la AMP (Camacho et al., 2017). Estos antibióticos pertenecen a la familia de los betalactámicos.

Existen cinco familias de antibióticos: glicopéptidos, aminoglucósidos, macrólidos, quinolonas y betalactámicos. De las cuales la familia de los antibióticos betalactámicos es definida químicamente por la presencia de un anillo betalactámico, el cual determina el mecanismo de acción del antibiótico como inhibidor de la síntesis de la pared bacteriana. Sin embargo, para que éste sea activo se requiere que esté enlazado con otros grupos funcionales y los enlaces con cadenas lineales, características propias de la estructura básica de dos anillos, modificando las propiedades del compuesto final, dando origen a la clasificación de los antibióticos betalactámicos, las cuales a su vez sufren modificaciones en su estructura química generando así cambios en las características del antibiótico, como el aspecto, la afinidad por determinados receptores o resistencias (Suárez & Gudiol, 2009), la clasificación se muestra en la Figura 1 (Arnau et al., 2002).

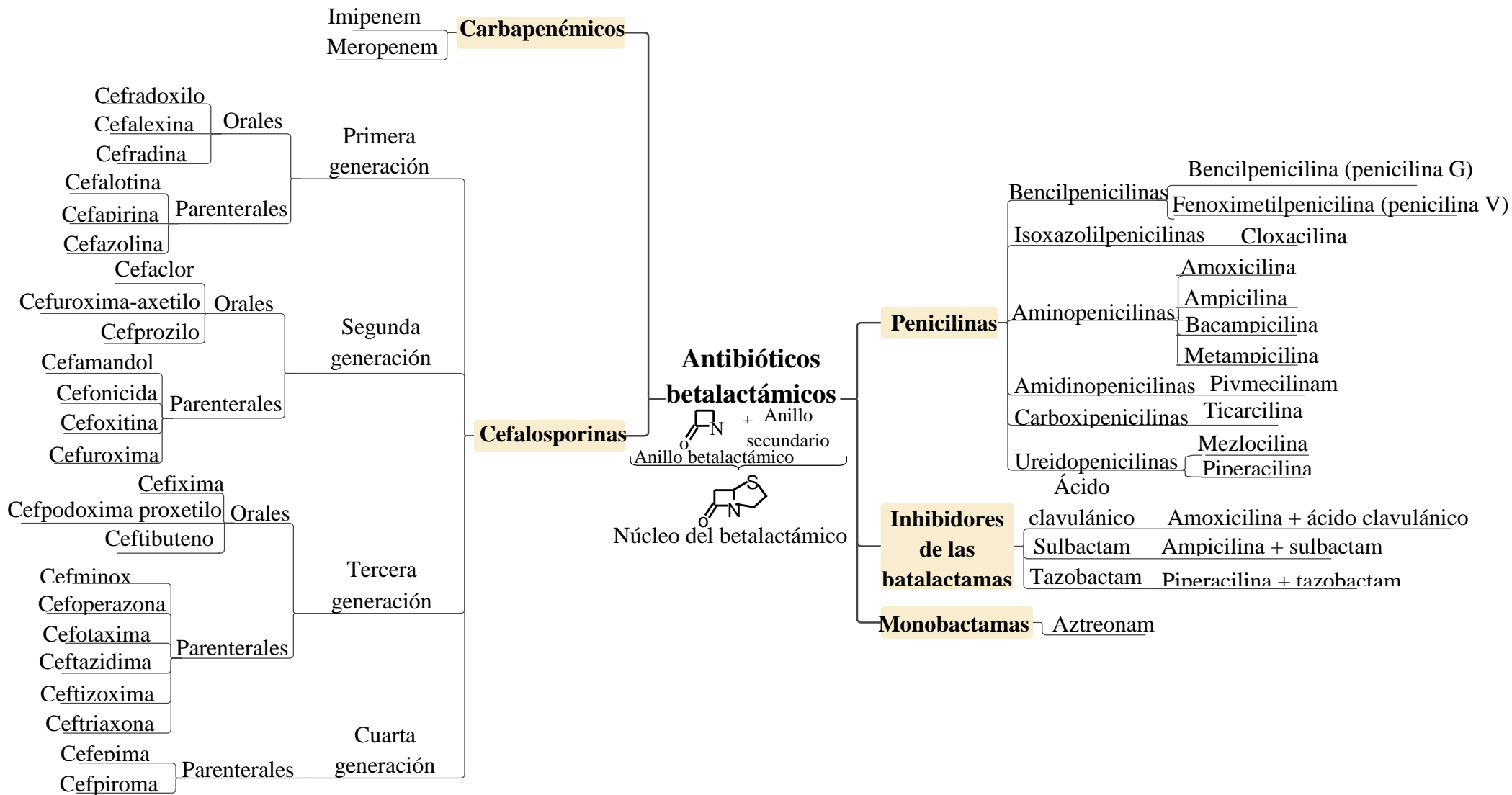


Figura 1. Clasificación de los antibióticos betalactámicos (Arnaú et al., 2002).

Tal como se muestra en la **Figura 1**, entre la familia de los betalactámicos se encuentran las penicilinas, de la cual se derivan la Amoxicilina (AMX) y la Ampicilina (AMP). Estos dos antibióticos son ampliamente implementados por sus actividades antimicrobiana (Petri, 2017). Dado el alto uso de estos antibióticos se ha registrado con mayor frecuencia la presencia de AMX y AMP en diversos efluentes de agua, lo cual muestra la ineficiencia de los sistemas de tratamientos para la remoción de estos compuestos en las plantas de tratamiento de aguas residuales (Camacho et al., 2017; Soledad, 2017).

2.1.1. Amoxicilina

El ácido 6-(p-hidroxi- α -aminofenilacetamido) penicilánico ($C_{16}H_{19}N_3O_5S$) o Amoxicilina (AMX) es un antibiótico semisintético derivado de la penicilina (**Figura 2**). Tiene una masa molar de 365.41 g/mol, y valores de pK_a^1 de 2.8 y 7.2, por lo que, es más estable en soluciones con un pH ácido entre 3.5-6.0 (Sánchez et al., 2011). Presentando solubilidad en agua de 3 430 mg/L (Baghapour et al., 2014) y coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}) de 0.87 (Carmona, 2019).

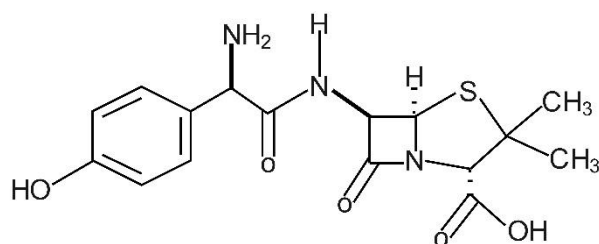


Figura 2. Estructura química de la amoxicilina.

2.1.2. Ampicilina

El ácido 6-(D[-]- α -aminofenilacetamido) penicilánico ($C_{16}H_{18}N_3NaO_4S$) o Ampicilina (AMP, **Figura 3**) es un antibiótico de color cristalino transparente, con una masa molar de 371.39 g/mol y valores de pK_a : 2.5 y 7.3 (Patterson, 2018). Tiene una solubilidad en agua de 50 000 mg/L (Sigma-Aldrich, 2014). En disolución acuosa es estable a pH de 5.0 (Benito, 2006) y con valor de coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}) de 1.0 (Sánchez C., 2013).

¹ Donde pK_a es la constante de disociación de solutos ácidos.

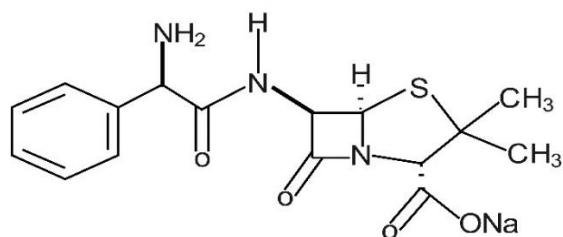


Figura 3. Estructura química de la ampicilina.

2.2. Técnica aplicada para tratar agua contaminada con Amoxicilina y Ampicilina.

2.2.1. La adsorción como técnica para tratar agua contaminada con AMX y AMP

La adsorción es un fenómeno superficial, el cual es definido como el incremento en concentración de un compuesto en particular en la superficie o interfase entre dos fases (sólido-gas, sólido-líquido) (Faust & Aly, 1986). La adsorción superficial se puede ilustrar como la tendencia de las moléculas en fase fluida a adherirse a la superficie sólida, siendo un fenómeno en el cual intervienen la superficie del adsorbente y las moléculas a adsorberse (adsorbato). En la adsorción se utilizan sólidos con porosidad, dichos poros crean una gran área superficial; además, tanto la superficie exterior y la estructura porosa del adsorbente constituyen un papel crucial en la adsorción del adsorbato (Ghaedi, 2021).

Al cambiar las propiedades de la fase líquida (tales como la concentración, temperatura o pH) pueden provocar que la especie adsorbida en la superficie del material adsorbente (fase sólida) se transfiera nuevamente a la fase líquida; este proceso reversible es conocido como desorción (**Figura 4**) (Worch, 2012).

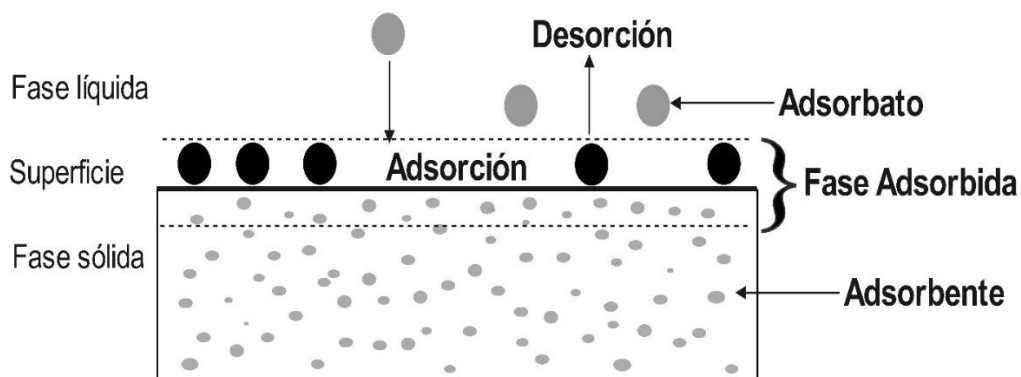


Figura 4. Elementos básicos de adsorción (Worch, 2012).

Ahora bien, un material adsorbente puede ser clasificado por el tamaño de sus poros (Ghaedi, 2021):

- *Sólidos macroporosos*: Son adsorbentes cuyo poro tiene un tamaño >50 nm.
- *Sólidos mesoporosos*: Son adsorbentes con poros de un tamaño de 2-50 nm.
- *Sólidos microporosos*: Son adsorbentes con poros de un tamaño <2 nm.

2.2.2. Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción es una curva que describe el fenómeno de adsorción al graficar datos experimentales o movimiento de una sustancia desde una fase acuosa a una fase sólida bajo una temperatura constante (Food & Hameed, 2010). Existen diferentes modelos matemáticos que permiten describir una función que se ajuste a la isoterma de adsorción, cada modelo considera parámetros fisicoquímicos diferentes, según el criterio de cada autor, por lo que algunos serán más adecuados para un adsorbente específico. La aplicación de diferentes modelos es el método más adecuado para elegir el que mejor pueda describir los datos experimentales. Entre los más usados suelen estar el modelo de Langmuir, de Freundlich, de Tempkin y de Dubinin-Raduskevich.

2.2.2.1. Isoterma de Freundlich

El isoterma de Freundlich nos permite describir matemáticamente la adsorción del soluto en fase acuosa en un adsorbente (fase sólida), cabe destacar que este modelo es una expresión empírica que se emplea para la adsorción en superficies heterogéneas. En este isoterma se asume que los sitios de adsorción más intensos se ocupan primero y la fuerza de unión disminuye al aumentar el grado de ocupación de los sitios de adsorción (Porta et al., 2019), la cual esta expresada como (Kalam et al., 2021):

$$q_e = bC_e^{1/n} \quad (1)$$

Donde: b es la capacidad de adsorción expresada en L/mg, C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio expresada en mg/L y n es la intensidad de adsorción o heterogeneidad superficial. La cual puede expresarse de forma lineal como:

$$\ln q_e = \ln b + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

La grafica de $\ln q_e$ con respecto a $\ln C_e$, genera una línea recta con una pendiente $\ln C_e$ e intercepto $\ln b$, describiendo así la adsorción en multicapas (Kalam et al., 2021).

2.2.2.2. Isoterma de Langmuir

Este modelo es aplicado para adsorbentes en los que se forma una monocapa, el cual se basa en el supuesto de que la máxima adsorción corresponde cuando la monocapa se satura de las moléculas adsorbidas, la energía de adsorción es constante y que las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí (Weber, 2010), por tanto, afirma que:

- Todos los sitios de adsorción son idénticos, la adsorción ocurre en una superficie homogénea y todos los sitios poseen igual afinidad por las moléculas a adsorberse.
- En cada sitio solo puede ser adsorbida una molécula.
- Todos los sitios son estérica y energéticamente independientes de la cantidad de las moléculas adsorbidas.

El isoterma de Lagmuir fue desarrollado originalmente para la descripción de la adsorción de gases en un adsorbente en fase sólida, el cual es expresado como:

$$q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Donde: Q_{\max} es la cantidad máxima adsorbida en mg/g y K_L es la constante de Langmuir en L/mg. La cual puede expresarse de forma lineal como:

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L Q_{\max} - K_L q_e \quad (4)$$

La grafica de $\frac{q_e}{C_e}$ con respecto a C_e para generar una línea recta con pendiente correspondiente a Q_{\max} e intercepto $K_L q_e$.

2.2.2.3. Isoterma de Temkin

El isoterma de adsorción de Temkin es aplicado para procesos de adsorción en multicapa, en el cual intervienen interacciones entre las moléculas a adsorberse y el adsorbente. Cabe mencionar que este modelo de isoterma no es aplicado para concentraciones muy bajas o muy grandes del adsorbato (Kalam et al., 2021), la cual es expresada como:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_m C_e) \quad (5)$$

Donde: R es la constante universal de los gases dada en J/(mol K), T es la temperatura en K, b es la constante de Temkin relacionada con el calor de sorción en J/mol y K_m es la constante del isoterma de Temkin dada en L/g. La cual puede expresarse de forma lineal como:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln C_e + \frac{RT}{b} \ln K_m \quad (6)$$

La grafica de q_e con respecto a $\ln C_e$ para generar una línea recta con pendiente correspondiente a $\frac{RT}{b}$ e intercepto $\frac{RT}{b} \ln K_m$.

2.2.3. Cinética de adsorción

Los experimentos de cinética de adsorción se realizan para la evaluación del potencial de un material específico para la adsorción de un compuesto determinado. Un material de

adsorción debe poseer diferentes propiedades, entre ellas se encuentra la alta capacidad de adsorción combinada con una rápida velocidad de remoción. Por otra parte, se han establecido diversos modelos cinéticos de adsorción: modelo de pseudo primer orden, modelo de pseudo segundo orden, modelo de Elovich, ecuación de primer orden de Bhattacharya y Venkobachar, el modelo de cinética de adsorción de Weber y Morris y la ecuación de Ritchie. Siendo de mayor aplicación los dos primeros modelos para la determinación de la cinética de adsorción de compuestos químicos sobre superficies porosas (Bonilla et al., 2017).

- **Velocidad de reacción**

De forma general podemos decir que todos los análisis cinéticos se realizan en condiciones de pseudo-primer orden, los cuales siguen una ley de velocidad semejante a:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt \quad (7)$$

La cual podemos integrar desde el $t = 0$, donde $[A] = [A]_0$, hasta el tiempo t , en el cual $[A] = [A]_t$:

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \quad (8)$$

Siendo la resolución de la integral:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad (9)$$

La cual se puede expresar en su forma exponencial como:

$\frac{[A]_t}{[A]_0} = e^{-kt}$ o $[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$; forma integrada de la ley de la velocidad, la cual expresa la concentración de A en función de la concentración inicial $[A]_0$, la constante de velocidad k y del tiempo t (Skoog et al., 2001).

- **Modelo de pseudo primer orden**

El modelo de pseudo primer orden considera que el paso limitante para que se dé la adsorción de un compuesto en un adsorbente es la transferencia del compuesto en solución hacia la superficie del adsorbente (Ho & McKay, 1998). La velocidad de pseudo primer orden es generalmente expresada por medio de la siguiente ecuación:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (10)$$

Dónde: q_t y q_e son las cantidades adsorbidas dentro del material adsorbente (mmol/g) en un tiempo t (min) en el equilibrio, k_1 es la constante de pseudo primer orden (min^{-1}).

Podemos expresar la ecuación anterior de forma lineal como:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (11)$$

El modelo de pseudo primer orden se representa mediante la ecuación de Lagergren, en el cual se determinan las constantes características de sorción

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_{ad}t}{2,303} \quad (12)$$

Donde: q_t son los miligramos del compuesto adsorbido en el tiempo t (min), q_e son los miligramos del compuesto adsorbido en el equilibrio y k_{ad} es la constante de pseudo primer orden (1/min) (Ghaedi, 2021).

- **Modelo de pseudo segundo orden**

El modelo de pseudo segundo orden muestra que el paso limitante es la quimisorción, donde intervienen interacciones fisicoquímicas entre el compuesto a adsorberse y el adsorbente (Robati, 2013). En 1998 Ho y McKay desarrollaron el modelo de pseudo segundo orden expresándolo mediante la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (13)$$

Donde: q_e y q_t corresponden a la cantidad del compuesto adsorbido (mmol/g) en el equilibrio y en el tiempo t , respectivamente; k_2 corresponde a la constante de velocidad de adsorción de pseudo segundo orden (g/mmol min) (Bonilla et al., 2017).

La constante de velocidad de pseudo segundo orden es determinada mediante la gráfica de los datos experimentales de t/q con respecto al tiempo t , por lo tanto k_2 y q_e son calculadas mediante el valor de la pendiente e intercepto.

- **Modelo de Elovich**

El modelo de Elovich fue desarrollado por Zeldowitsch y es aplicado para procesos de adsorción que siguen el modelo de adsorción de pseudo segundo orden y adsorción química en adsorbentes heterogéneos. El modelo de Elovich es de gran utilidad para la predicción de la masa y la superficie de difusión, energía de activación y desactivación del sistema. Por

otra parte, este modelo establece que la velocidad de adsorción del adsorbato disminuye exponencialmente mientras se incrementa la adsorción del adsorbato (Kajjumba et al., 2018).

$$\left(\frac{dq_t}{dt}\right) = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (14)$$

Donde: $q_t \approx 0$, $\frac{dq_t}{dt} \approx \alpha$ la cual es la velocidad de adsorción inicial (mg/g min) y β es la constante de desorción. La ecuación del modelo de Elovich se puede linealizar integrando los límites para $t(0, t)$ y $q_t(0, q_t)$:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \left[t + \frac{1}{\alpha\beta} \right] - \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) \quad (15)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln[\alpha\beta] - \frac{1}{\beta} \ln t \quad (16)$$

El gráfico de q_t con respecto al t nos ayuda a determinar la naturaleza de la adsorción en un adsorbente con superficie heterogénea, ya sea quimisorción o no. Además, una cantidad del adsorbato sigue el modelo cinético de Elovich (Kajjumba et al., 2018).

2.3. Procesos de Oxidación Avanzadas (POAs)

Es general, la remoción de cualquier contaminante presente en fuentes de agua naturales y aguas residuales resulta una prioridad que concierne a cualquier país del mundo. Debido a ello, se han desarrollado algunas técnicas que permiten el tratamiento de aguas contaminadas, siendo ampliamente aplicados los Procesos de Oxidación Avanzadas (POAs). Importante destacar que los POAs se desarrollan bajo condiciones de temperaturas muy cercanas a las del proceso de tratamiento del agua y se requiere de una fuente de producción de radicales $\cdot\text{OH}$. En los POAs los radicales $\cdot\text{OH}$ se generan mediante la combinación de dos especies químicas en presencia de luz UV: fenton: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{\text{II}}$ o $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{\text{III}}$, fenton $\text{H}_2\text{O}_2/\text{catalítico}$ (como TiO_2), ozonolis O_3 y peróxido $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ (Gligorovski et al., 2015).

Las reacciones fotoquímicas ocurren debido a la absorción de energía a una longitud de onda determinada por la molécula contaminante para la generación de radicales libres $\cdot\text{OH}$ los cuales atacan al compuesto. Por otra parte, en algunos experimentos es necesario el uso de un catalizador para la aceleración de este proceso (fotocatálisis) y la aplicación de una

fuente potencializadora de los radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) (fotooxidación), estos radicales libres reaccionan con la molécula orgánica degradándola (Doménech & Peral, 2006).

La degradación electroquímica es la modificación de la estructura química del contaminante por acción directa de electro reducción o electro oxidación (Martínez et al., 2018).

Diversos investigadores han estudiado el proceso de oxidación en celdas electroquímicas, específicamente el que ocurre en el ánodo de los electrodos de Diamante Dopado con Boro (DDB) a través de la degradación de una gran variedad de compuestos, entre ellos: colorantes, ácidos carboxilos, plaguicidas y fármacos (Cabeza et al., 2007). Concluyendo que “la generación y débil adsorción de radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) en el ánodo (DDB) dan como resultado una baja actividad electroquímica para la reacción de evolución de oxígeno, lo que conduce a poderosas condiciones de oxidación para la eliminación de compuestos orgánicos” (Gomez et al., 2018; Saez et al., 2020):



En esta investigación se aplicó la oxidación electroquímica para la degradación del Biopolímero Impreso Molecularmente con la Amoxicilina y Ampicilina adsorbidas (BPIM-AMX, AMP), mediante un ánodo de Diamante Dopado con Boro (DDB) se generaron las especies de oxígeno reactivo.

2.3.1. Seguimiento de la degradación electroquímica

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) se utiliza para la medición de toda la materia orgánica e inorgánica presente en disoluciones que pueden ser químicamente oxidada por sustancias químicas oxidantes, bajo condiciones ácidas. La DQO se mide como miligramos de oxígeno equivalentes a la fracción orgánica disuelta en la alícuota por litro de disolución (muestra de agua) (Ramírez & Durán , 2008).

La DQO cumple la siguiente reacción:



En diversas investigaciones se ha realizado el seguimiento de la cinética de degradación electroquímica con electrodo de DDB mediante el análisis de DQO (Zhu et al., 2007; Cabeza et al., 2007). Sin embargo, en el 2020 se determinó que existe una relación directamente proporcional entre los resultados del Carbono Orgánico Total (TOC) determinado por medio del analizador de carbono y las concentraciones de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) alcanzados mediante la degradación electroquímica aplicando electrodos de DDB como ánodo (Saez et al., 2020).

2.4. Impresión molecular

El objetivo de la impresión molecular es diseñar materiales entre ellos polímeros para el reconocimiento y adsorción de moléculas específicas en diferentes fases (Sobiech et al., 2019; Soledad, 2017).

La síntesis de un polímero impreso molecularmente conocido por sus siglas en inglés como Molecularly Imprinted Polymer (MIP) consiste en la obtención de un polímero con sitios de reconocimiento específico a las características fisicoquímicas de la molécula de interés como: tamaño, orientación espacial, distribución de densidad electrónica y momentos dipolares. Estos sitios obtienen esta especificidad debido a que la molécula de interés es solubilizada junto con el monómero, posterior a esto se inicia la reacción de polimerización lo que obliga al polímero a formarse en derredor a la molécula de interés, copiando las propiedades fisicoquímicas específicas de la molécula de interés (templante) (Beltran et al., 2010). Como resumen los siguientes elementos son necesarios para la síntesis de un PIM: monómero funcional, molécula (templante), agente entrecruzante y un disolvente o porogeno.

Por otra parte, para la síntesis de PIMs con alta afinidad para el reconocimiento de la o las moléculas aplicadas en la impresión, es crucial el estudio de las propiedades fisicoquímicas del monómero principal; ya que, éste determina la estabilidad del complejo formado en el transcurso y luego del proceso de polimerización, en consecuencia, determina la habilidad de interacción selectiva del PIM con la molécula impresa. Además, la selección de retención de la molécula dentro de las cavidades del PIM es definida por los enlaces de hidrógeno o interacción iónica, según el disolvente y el pH de la muestra que se trata (Beltran et al., 2010).

Los polímeros de impresión molecular son sintetizados con un templante (molécula de interés o contaminante), proporcionándole al polímero la forma, disposición, orientación y enlaces específicos, dando lugar a sitios que reconocen a nivel molecular a la molécula de interés (*e.g* reconocimiento molecular) (Meléndez & Díaz de León , 2020). Por lo que es necesario tener presente los siguientes elementos básicos para realizar una impresión molecular.

- **Plantilla**

La impresión molecular implica la polimerización del monómero principal del polímero alrededor del templante. Siendo necesario, el cumplimiento de tres características fundamentales: la molécula molde debe poseer grupos funcionales que no interfieran en la polimerización de los monómeros, debe ser estable químicamente durante la reacción de polimerización y debe estar constituida por uno o más grupos funcionales para formar un complejo con el monómero funcional (Chen et al., 2016).

- **Monómero funcional**

Unidad básica que conforma al polímero, el cual se selecciona en dependencia de las características químicas del templante, tales como los grupos funcionales de la molécula a imprimir. Entre uno de los monómeros más aplicados en la impresión molecular se encuentra el ácido metacrílico ($C_4H_6O_2$), debido a su propiedad de donar y aceptar hidrógeno. Además, el monómero se compone de dos unidades: la unidad de reconocimiento y la unidad polimerizable (Chen et al., 2016).

- **Agente entrecruzante**

La función del entrecruzante es la formación de la red polimérica, las características de la red polimérica ejercen influencia entre las propiedades hidrofóbicas y morfológicas del polímero impreso molecularmente, lo cual afecta al diámetro y volumen del poro al tiempo de estabilización de los sitios de unión selectivos formados y confiere estabilidad mecánica al material sinterizado.

Además, el agente entrecruzante determina la rigidez del polímero, cinética de difusión de la molécula hacia los sitios de unión, existiendo una reacción de las cantidades

de los componentes de la mezcla de prepolimerización de 1:4:20 correspondiendo a plantilla, monómero funcional y agente entrecruzante (Pérez, 2015).

- **Iniciador**

El iniciador da inicio al proceso de polimerización por radicales libres, empleándose peróxido de hidrógeno, peróxido de acetilo, peróxido del laurino, entre otros (Soledad, 2017). El iniciador tiene como objetivo activar los grupos funcionales de la estructura de la molécula molde.

- **Disolvente o porogeno**

El disolvente porogénico define la fuerza de las interacciones no covalentes (asociándose con la morfología del polímero). Siendo necesario que la plantilla, el iniciador, el monómero funcional del polímero y el entrecruzante se disuelvan en el disolvente. Además, el disolvente debe poseer baja polaridad, para la reducción de interferencias en el transcurso de la formación del complejo entre la plantilla y el polímero (proporcionándole alta selectividad al polímero hacia la plantilla) (Soledad, 2017).

Siendo los de mayor aplicación los de muy baja constante dieléctrica. Por tanto, con menores constantes dieléctricas mayores fuerzas atractivas entre los iones opuestos del soluto. La concentración de los iones en solución resulta despreciable con respecto a la de las moléculas (Baeza & García, 2009).

La impresión molecular es obtenida por las interacciones covalentes, no covalente o semicovalente entre la molécula (templante) y el monómero funcional (Sooraj et al., 2021).

2.4.1. Impresión covalente

La impresión molecular es aplicada para obtener una interacción específica entre la molécula y las cavidades formadas en la impresión, este método implica la formación de un enlace covalente reversible entre el monómero-templante. Seguido en presencia de un entrecruzante el complejo monómero-templante es polimerizado, después de la polimerización el templante es removido con un disolvente. Por otra parte, este tipo de polímeros dependen de la reversibilidad de los enlaces covalentes tales como enlaces ésteres de boronato, cetonas/acetales y enlaces de base de schiff (Sooraj et al., 2021).

Además, entre algunos de los compuestos aplicados con este método se encuentran: las aminas, alcoholes, cetonas, ácidos carboxilos y aldehídos. La impresión covalente es difícil y de bajo rendimiento; ya que, la cinética de desmolde es muy lenta.

2.4.2. Impresión no covalente

Las interacciones que predominan entre la plantilla y el monómero principal son no covalentes, las cuales incluyen enlaces de hidrógeno, interacciones dipolares, fuerzas de Van der Waals, entre otras. En este tipo de polimerización la proporción entre el monómero principal y la plantilla suele ser de 4:1, para la producción del número suficiente de sitios para la interacción. Importante mencionar que en la interacción no covalente los grupos funcionales del monómero funcional del polímero son más estables y definidos, pero se requiere la aplicación de pasos adicionales (Xiangyang, 2011).

En general son aplicados dos mecanismos para la síntesis de polímeros impresos molecularmente: polimerización por radicales libres y proceso sol-gel.

2.4.3. Hidrogel o sol-gel

La impresión molecular por hidrogeles consiste en el entrecruzamiento de los monómeros de un polímero en presencia de una plantilla o molécula molde, formándose sitios de reconocimiento específicos correspondientes a la plantilla en la superficie del polímero. Seguido, mediante un solvente se procede a desmoldar o retirar la plantilla, resultando un polímero impreso molecularmente, el cual posee un tamaño, forma y arreglo espaciales de los grupos funcionales (lo cual conforma un molde de identificación para la plantilla) (Byrne et al., 2002).

2.4.3.1. Polímeros

Los polímeros son moléculas de gran masa molecular, los cuales se constituyen por la unión de un gran número de monómeros (Gutiérrez & Chito, 2019). Según su origen se dividen en polímeros biológicos (biopolímeros) y no biológicos (sintéticos). Dentro de los biopolímeros se encuentran la quitina y el quitosano.

2.4.3.2. Monómeros funcionales aplicados en la síntesis de PIM

Existe variedad de monómeros funcionales sintéticos aplicados en la síntesis de polímeros, siendo los más utilizados en la síntesis de PIM el ácido metacrílico (MAA) y la

4- vinilpiridina (4-VIP). Debido a sus propiedades el MAA es aplicado para la interacción de compuestos básicos, mientras que la 4-VIP es aplicada con compuestos ácidos. Por otra parte, también se encuentran los biopolímeros, los cuales son polímeros de origen biológico.

2.4.3.3. Biopolímeros

2.4.3.3.1. Colágeno

El colágeno es la proteína más abundante en los mamíferos, proporcionando el soporte estructural y mecánico de varios tejidos; además, forma líneas moleculares que fortalecen los tendones con láminas amplias y resistentes que sostienen la piel y los órganos internos.

2.4.3.3.2. Quitosano

El quitosano es sintetizado a partir de la desacetilación de la quitina, la cual se extrae del exoesqueleto de las conchas de los crustáceos e insectos (Bowman & Leong, 2006).

El quitosano posee en su estructura una distribución de grupos aminos libres en cada residuo monomérico de su molécula (NH_3^+), los cuales se protonan en medio acuoso y pH ácido (comportándose como policación), proporcionándole la capacidad de enlazarse con aniones (**Figura 5**). Además, por la presencia de enlaces por puentes de hidrógeno, lo cual le proporciona una estructura rígida y por ende estabilidad térmica, se funde a $170\text{ }^\circ\text{C}$ y se degrada antes de fundirse (Rodríguez et al., 2009).

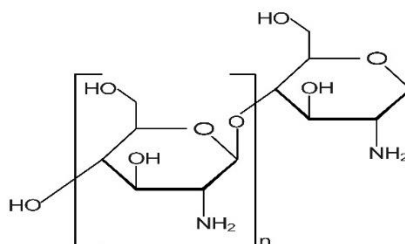


Figura 5. Estructura química del quitosano.

2.4.3.3.2.1. Propiedades fisicoquímicas del quitosano

Como propiedades químicas generales del quitosano se encuentran las siguientes: es un polímero lineal, posee en su estructura grupos aminos reactivos, grupos hidroxilos reactivos disponibles y actúa como quelante de iones de metales de transición y otros aniones

(Pradip et al., 2004). Además, el quitosano es insoluble en pH neutro a básico y posee un valor de pKa de 6.5 por la disociación de los grupos amina (Bowman & Leong, 2006).

Es importante destacar que las propiedades fisicoquímicas del quitosano son directamente proporcionales a la masa molar del mismo, grado de desacetilación, grado de cristalinidad, grado de ionización, es decir de los grupos aminos libres. Siendo el grupo amino el responsable de las diferencias en estructura y propiedades fisicoquímica, producto de sus enlaces intra e intermoleculares de sus hidrógenos, la masa molar del quitosano se encuentra entre 50-2 000 kDa (Prasanna et al., 2019).

2.5. Técnicas para la caracterización del BPIM y seguimiento de la concentración del compuesto adsorbido

2.5.1. Espectroscopía infrarroja (IR)

La espectroscopía infrarroja (IR) estudia los efectos de la interacción entre la materia y la energía en el intervalo del IR, este efecto es evaluado con la medición de las absorciones de varias frecuencias de IR situadas en el haz de luz.

La espectroscopía infrarroja se ha convertido en una técnica muy importante para la identificación y caracterización de grupos funcionales de compuestos y materiales químicos. Por ejemplo, en la identificación del ácido carboxilo se registran dos bandas características a $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ y $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$, correspondiendo a los estiramientos vibracionales de C=O y O-H del grupo carboxilo y la banda característica de los ácidos carboxílicos es en $1\ 710\ \text{cm}^{-1}$ (Theophanides, 2012).

2.5.2. Dispersión Dinámica de la luz de partículas en agua

La técnica de dispersión dinámica de la luz, conocida por sus siglas en inglés como DLS (Dynamic Light Scatterig), estudia los momentos de interacción de la luz con la materia, la luz como cualquier tipo de radiación electromagnética, interactúa con la materia principalmente de dos formas: los fotones desaparecen (absorción) y los fotones cambian de dirección (dispersión). Por otra parte, la dispersión se subdivide en elástica e inelástica: si la luz dispersada tiene exactamente la misma longitud de onda que la luz incidente significa que los fotones dispersados tienen exactamente la misma energía que los fotones incidentes

(elástica) y la dispersión inelástica se lleva a cabo cuando los fotones salen del proceso de dispersión con una energía diferente.

Sin embargo, existe una excepción de dispersión y es la dispersión de luz cuasi elástica, esta ocurre cuando la luz dispersada tiene casi la misma longitud de onda que la luz incidente, este término se aplica para describir la dispersión de la luz sobre partículas en movimiento, siendo el movimiento de las partículas el responsable de cambiar la longitud de onda de la luz dispersada por el efecto Doppler. La técnica denominada dispersión de luz dinámica se basa en este desplazamiento Doppler de la longitud de onda, denominándose también como dispersión de luz cuasi elástica o QELS, siendo una técnica útil para medir parámetros de las partículas como masa molar, tamaño y en cierta medida forma (Lars, 2019).

2.5.3. Espectrofotometría

La espectrofotometría es una técnica analítica utilizada para la cuantificación de moléculas orgánicas e inorgánicas en los intervalos de concentración de 10^{-4} a 10^{-5} M (las cuales deben absorber energía luminosa y almacenarla en forma de energía interna), la cual se basa en dos fenómenos: compuestos absorben energía a diferentes longitudes de onda y la propiedad de absorción de energía por un compuesto puede ser usada para la cuantificación de las concentraciones del compuesto en solución (Levine, 2003).

La radiación electromagnética es caracterizada por la longitud de onda λ y la frecuencia ν , constituyendo la ecuación de la velocidad de la luz $\lambda\nu = c$, siendo la velocidad constante con valor de 2.99792×10^8 m/s. Por otra parte, la energía de un fotón es proporcional a la frecuencia de radiación, la relación es establecida por la ecuación de Bohr: $E = h\nu = hc/\lambda$, donde E es la energía y h es la constante de Planck's (6.62618×10^{-34} Js), ν es la frecuencia de radiación en Hertz (Hz).

Lambert descubrió que la absorbancia es directamente proporcional a la longitud de la trayectoria de la luz incidente a través del material, lo cual se postuló como la ley de Lambert's: la proporción de la radiación absorbida por una sustancia es independiente de la intensidad de radiación incidente, representándose por la siguiente expresión matemática:

$$-\frac{dI}{I} = bdx \quad (17)$$

Donde b es una constante, integrándose la distancia recorrida de la luz (I):

$$\int \frac{dI}{I} = -b \int_0^l dx \quad (18)$$

$$\ln I = -bl + C \quad (19)$$

Donde C es la constante de integración y usando la condición que $I = I_0$ cuando la distancia es $l = 0$, donde es la intensidad de la radiación antes que atravesase la muestra:

$$C = \ln I_0 \quad (20)$$

Sustituyendo ecuación 19 en ecuación 18:

$$\ln I = -bl + \ln I_0 \quad (21)$$

$$\ln \frac{I_0}{I} = bl \quad (22)$$

$$I = I_0 e^{-bl} \quad (23)$$

$$\log I_0/I = \frac{bl}{2,303} = A \quad (24)$$

Donde A es la absorbancia, la cual es la densidad óptica y T es la transmitancia la relación entre la intensidad: $T = I/I_0$, la cual se puede sustituir en la ecuación 18:

$$\log 1/T = A \quad (25)$$

Luego Wilhelm Beer expandió la ley de Lambert y estudió la linealidad de la relación existente entre las concentraciones de una sustancia en solución y la absorbancia estudiada por Lambert:

$$\log 1/T = A = \text{constante} \times \text{concentración} \quad (26)$$

La combinación de la ecuación 19 y la ecuación 20 da origen a la ley de Lambert y Beer:

$$A = \log I_0/I = \epsilon cl \quad (27)$$

Donde A es la absorbancia, ϵ es la absorptividad molar de la molécula, c es la concentración de la molécula en solución (mol/L) y l es la distancia que recorre la luz para atravesar la solución. Esta ecuación indica una relación lineal entre la absorbancia y la concentración de la molécula presente en solución (Marczenko & Balcerzak, 2000; Levine, 2003).

3. ANTECEDENTES

La presencia de contaminantes emergentes como la Amoxicilina (AMX) y Ampicilina (AMP) en las fuentes hídricas, ha generado gran interés debido en parte a que no se tiene información sobre los efectos nocivos de estos para el ambiente y los seres humanos.

Recientes investigaciones se han centrado en desarrollar técnicas aplicables para reconcentrar y eliminar estos antibióticos de las fuentes hídricas, entre las cuales se encuentra la síntesis de Polímero Impreso Molecularmente (PIM). En el 2010 Fuwei y en el 2018 Ayankojo y colaboradores, sintetizaron polímeros impresos con Amoxicilina por el método sol-gel aplicando como monómero principal el ácido metacrílico (MAA), llegando a la conclusión de que la amoxicilina posee sitios específicos para interacción con el MAA y formación de cavidades activas para su reconocimiento molecular (Fuwei et al., 2010; Ayankojo et al., 2018). En el 2019 Jamieson y colaboradores sintetizaron tres polímeros impresos molecularmente, utilizando diferentes monómeros: Ácido Metacrílico (MAA), Acrilamina (AA) y 2-Vinilpiridina (2-VIP); obteniendo la mayor adsorción con el PIM con AA, demostrando que existe una mayor interacción entre la amoxicilina y la AA durante la prepolimerización no covalente por radicales libres utilizando como iniciador el azobisisobutironitrilo (AIBN) y luz ultravioleta a 365 nm (Jamieson et al., 2019).

En el 2005 Sreenivasan, sintetizó un polímero impresión molecular (PIM) con ampicilina utilizando como monómero principal el acrilato de acrilonitrilo butadieno (ABA) formando una superficie rígida. Según los resultados de esta investigación, los grupos funcionales de la ampicilina (template) pueden interactuar a través de puentes de hidrógeno y estabilización hidrofóbica entre el anillo aromático de la ampicilina con el ABA, lo cual crea los sitios afines entre la ampicilina y el monómero principal durante la prepolimerización. Además, se comprobó mediante un estudio realizado previamente por este autor que la formación de estas interacciones se dan en condiciones de pH neutro (Sreenivasan, 2005).

Otra técnica implementada para el tratamiento de agua con AMX y AMP es la oxidación electroquímica, la cual consiste en la aplicación de corriente eléctrica o una diferencia de potencial entre dos electrodos (Giraldo Aguirre et al., 2016). Investigadores tales como, Körbahti y Taşyürek en el 2014 estudiaron la oxidación electroquímica de la ampicilina

mediante un reactor electroquímico con electrodo de Diamante Dopado con Boro (DDB), obteniendo porcentajes de degradación de ampicilina del 97%, con una densidad de corriente de 13,4 mA/cm² y temperatura de reacción de 36 °C (Körbahti & Taşyürek, 2014). Además, Quand Mème y colaboradores en el 2015 realizaron un estudio el cual degradaron amoxicilina mediante electrodos de Diamante Dopados con Boro obteniendo un porcentaje de degradación del 92% con una densidad de corriente de 100 mA/cm² (Quand Mème et al., 2015).

4. JUSTIFICACIÓN

En las últimas décadas la aparición cada vez más constante de compuestos de uso antropogénico en las aguas naturales ha alertado a la sociedad en general. Según la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) estos compuestos son llamados contaminantes emergentes (CE) y se detectan a bajas concentraciones en aguas superficiales, las cuales son usadas para riego, consumo humano y mantenimiento del ecosistema mundial, lo cual podría representar un impacto negativo en la vida acuática, salud humana y el ecosistema global (EPA, 2022). Entre los CE se encuentran los compuestos activos de medicamentos de uso global como antiinflamatorios, analgésicos, antibióticos y otras drogas (Ouda et al., 2021). El uso desmedido y el crecimiento poblacional han causado la detección de los antibióticos en aguas residuales, efluentes de aguas de hospitales tratadas, ríos y en aguas tratadas por plantas de tratamiento para uso y consumo humano (Díaz de León et al., 2018). Entre los impactos negativos que pueden llegar a tener los antibióticos en agua, se encuentran: la resistencia de la población a los antibióticos, el desarrollo de nuevas cepas resistentes a antibióticos y el cambio de la población de microorganismos en los ecosistemas acuáticos.

La presencia de antibióticos en los cuerpos de agua tiene su origen en la descarga poco regulada de aguas residuales de la industria farmacéutica, hospitales y por aguas negras de origen doméstico (Díaz de León et al., 2018). A pesar que inicialmente las aguas residuales domésticas no deberían ser consideradas como fuente de contaminantes emergentes, el uso inadecuado de antibióticos con y sin prescripción médica ha generado que las aguas residuales domésticas se consideren como una fuente importante de estos compuestos. Los análisis químicos realizados a diferentes cuerpos de agua como ríos, pozos, entre otros, han detectado con mayor frecuencia antibióticos betalactámicos, entre los cuales se encuentra los derivados de la penicilina, como la amoxicilina y ampicilina (Suárez & Gudiol, 2009). Por lo que, diversas investigaciones se han enfocado en desarrollar técnicas para remover estos compuestos del agua como fotocátalisis, membranas y filtración, adsorción, nanomateriales, para el tratamiento de aguas residuales, entre otros procesos. Cada uno de estos procesos tiene sus ventajas y desventajas, entre las desventajas se encuentra el costo, el rendimiento y la dificultad de ser acoplados en una etapa de la potabilización de agua en una planta de tratamiento.

Dentro de las técnicas para la remoción de estos contaminantes se encuentran los Biopolímeros Impresos Molecularmente (BPIM), debido a que son materiales muy específicos, selectivos, amigables con el medio ambiente y relativamente económicos (Matsui et al., 1996). En teoría el uso de estos polímeros no interfiere en las etapas de potabilización del agua o remoción de contaminantes de fuentes naturales, lo anterior debido a que los BPIM pueden ser recuperado por filtración, sedimentación o atracción magnética. Sin embargo, los BPIM han sido poco usados como alternativa de remoción de contaminantes ambientales, en su lugar han sido utilizados como resinas de extracción sólida, para reconcentración e identificación de contaminantes por HPLC. Esto debido a que cuando un PIM adsorbe un contaminante del agua y es retirado de esta, el agua está libre del contaminante, pero éste solo ha cambiado de matriz, lo cual desde una perspectiva ambiental no soluciona el hecho que el contaminante sigue presente en el ambiente.

Por lo antes descrito, este trabajo busca contribuir en el desarrollo de alternativas de manejo ambiental de la Ampicilina y Amoxicilina en agua, para lo cual se propuso sintetizar un biopolímero de quitosano soportado en microesferas de carbón (mc) que estuviera impreso molecularmente con ambos antibióticos, con el fin de generar un material capaz de remover por adsorción específica a la Amoxicilina y Ampicilina del agua. Posterior a la remoción, se recuperó el biopolímero con los contaminantes adsorbidos y se sometieron a un tratamiento de degradación electroquímica, con el fin de eliminar a estos antibióticos del medio ambiente. Con lo que se espera aportar en el desarrollo de nuevas alternativas de manejo ambiental de contaminantes presentes en fuentes de agua que representen un riesgo potencial a la salud y estabilidad de los ecosistemas acuáticos.

5. PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN

La pregunta general de investigación es:

- ¿Es posible combinar los procesos de adsorción específica y degradación electroquímica usando biopolímeros impresos molecularmente con Amoxicilina y Ampicilina, soportados sobre microesferas de carbón (mc), para remover y degradar AMX y AMP desde soluciones acuosas sintéticas?

De esta pregunta general surgen preguntas de investigación específicas como:

- ¿Es posible sintetizar un BPIM selectivo específicamente a Amoxicilina y Ampicilina a pesar de su similitud química?
- ¿Cuál es el efecto de la diferencia estructural de la Amoxicilina y Ampicilina en la capacidad de adsorción en biopolímeros selectivos a cada uno de ellos y sintetizados bajo las mismas condiciones?
- ¿Será posible por métodos electroquímicos degradar Amoxicilina y Ampicilina adsorbida en un biopolímero soportado en “mc”?

6. HIPÓTESIS

La estructura química de la Amoxicilina y Ampicilina contiene grupos funcionales orgánicos capaces de generar una huella electrostática en macromoléculas y, a su vez, ser degradados por procesos de oxidación avanzada. Por lo tanto, se plantea factible desarrollar un método de manejo ambiental que combine la síntesis de un Biopolímero Impreso Molecularmente específico para AMX y AMP para la remoción de estos antibióticos en agua, seguido de su degradación mediante la generación de radicales hidroxilos en una celda electroquímica.

7. OBJETIVO DE INVESTIGACIÓN

7.1.Objetivo general

Concatenar los procesos de remoción y degradación de la Amoxicilina (AMX) y Ampicilina (AMP) en soluciones acuosas a nivel de laboratorio. Para la remoción, se propone la síntesis de un Biopolímero de quitosano Impreso Molecularmente soportado en microesferas de carbón. A continuación, se llevará a cabo la degradación del biopolímero con AMX o AMP utilizando una celda de oxidación avanzada con electrodos de Diamante Dopados con Boro en un reactor Batch.

7.2.Objetivos específicos

1. Diseñar una ruta de síntesis para la obtención de un biopolímero de quitosano, considerando que la síntesis del biopolímero se llevará a cabo en presencia de Amoxicilina (AMX) y/o Ampicilina (AMP) para obtener un Biopolímero Impreso Molecularmente (BPIM).
2. Evaluar la capacidad de los BPIM para adsorber AMX y/o AMP presente en soluciones acuosas usando isoterma de adsorción.
3. Evaluar el grado de selectividad específica del (BPIM) sobre los contaminantes emergentes AMX y/o AMP llevando a cabo ensayos de adsorción competitiva.
4. Degradar los BPIM con la AMX y/o AMP mediante degradación electroquímica, usando electrodos de Diamante Dopado con Boro en un reactor Batch

7.3.Objetivos metodológicos

1. Sintetizar microesferas de carbón mediante una reacción hidrotermal de glucosa.
2. Evaluar la morfología y química del mc-BPIM soportado sobre microesferas a través de espectroscopía infrarroja (IR) y Dispersión Dinámica de Luz (DDL).
3. Medir la capacidad máxima de adsorción del mc-BPIM impreso con AMX y/o AMP en comparación con la de un biopolímero de quitosano no impreso (BPNI).
4. Utilizar electrodos de diamante dopado con boro en un reactor Batch para degradar electroquímicamente los complejos mc-BPIM-AMX, mc-BPIM-AMP y mc-BPIM-AMX/AMP.

8. DISEÑO METODOLÓGICO

8.1. Tipo de estudio

El estudio realizado fue experimental (Hernández et al., 2014), el cual se desarrolló en los Laboratorios de Ingeniería Ambiental de la Universidad del Mar, Campus Puerto Ángel y el Laboratorio de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

8.2. Enfoque de la investigación

La investigación desarrollada fue de enfoque correlacional; ya que, buscó determinar la capacidad de los Biopolímeros Impresos Molecularmente soportados en microesferas de carbón (mc-BPIM) para la adsorción de Amoxicilina y Ampicilina en soluciones acuosas y su degradación electroquímica.

8.3. Materiales y métodos

Esta investigación se desarrolló en los Laboratorios de Ingeniería Ambiental de la Universidad del Mar (UMAR, Campus Puerto Ángel), utilizando materiales, reactivos y equipos de laboratorio descritos en la **Tabla 1**, los cuales se utilizaron para la realización de los experimentos descritos en esta investigación.

Tabla 1. Materiales y reactivos de laboratorio

MATERIALES, CRISTALERÍA, REACTIVOS Y EQUIPOS DE LABORATORIO

MATERIALES Y CRISTALERÍA

Autoclave con capacidad de 25 ml BAOSHISHAN.
 Pera de succión.
 Pinza para soporte universal.
 Pipeta Automática eppendorf Reseach de 10 µL -100 µL.
 Pipeta Automática Nichipet EX, K08524561 de 100 µL -1 000 µL.
 Sistema de filtración.

REACTIVOS

Amoxicilina (C₁₆H₁₉N₃O₅S), MM: 365.40 g/mol, número CAS: 26787-78-0, Sigma-Aldrich.
AMPICILINA(C₁₆H₁₈N₃NaO₄S), MM: 371.39 g/mol, número CAS: 69-52-3, Sigma-Aldrich.
ácido acético (CH₃COOH) al 99.8%, MM: 109.1 g/mol, número CAS: 7722-84-1 J.T.Baker®.
Ácido Ortofosfórico (H₃PO₄) ≥ 85%, MM: 98.00 g/mol, número CAS: 7664-38-2, Fluka Biochemika.
Ácido sulfúrico (H₂SO₄), MM: 98.00 g/mol, CAS: 7664-93-9, J.T.Baker®.
Etanol (C₂H₅OH), MM: 43.07 g/mol, CAS: 64-17-5, HPLC-Tecnic Quimical.
Fosfato de sodio bibásico (NaHPO₄) al 99.79%, MM: 141.96 g/mol, CAS: 7558-79-4, J.T.Baker®.
Glucosa (C₆H₁₂O₆), MM: 180.16 g/mol, CAS: 50-99-7, Sigma-Aldrich.
Hidróxido de sodio (NaOH), MM: 40.00 g/mol, CAS: 1310-73-2, Sigma-Aldrich.
Metanol (CH₃OH), MM: 32.04 g/mol, CAS: 67-56-1, HPLC – TEDIA (High Purity Solvents).
Quitosano, CAS: 9019-76-4, Sigma Aldrich.

Filtros de membrana de Nylon de 0.20 µm, Sartorius Stedim. Biotech.Soporte universal.
 Vaso de precipitado Pyrex.
 Pipetas volumétricas.
 Probetas.
 Matraces aforados.

EQUIPOS

Agitador Barnstead/Thermolyne CIMAREC, modelo SP131325.
 Balanza Analítica Sartorius Practum124-15, modelo 0029507661, capacidad de 200 g ± 0,00001.
 Bomba de vacío Thermally Protected, modelo 5KH36KNA510X
 Centrifuga Hettich ZENTRIFUGEN EBA21, modelo D-78532Tuttlingen.
 Espectrofotómetro UV-VIS, Lambda 365 – PerkinElmer.
 Estufa de conversion Yamato Scientific America Inc, modelo DX600.
 Estufa Felisa, modelo FE-292.
 Generador de Agua Ultrapura Barnstead International, EASYpureUV, modelo D7401.
 HPLC:
 • Bomba PerkinElmer, Series 200 LC Pump.
 • Columna Brownlee Analytical C18 5µm, 150 mm x 4,6 mm, PerkinElmer.
 • Detector UVvis PerkinElmer, modelo 785A/CORAD.
 • Interfase PerkinElmer, modelo NCI 901.
 pH-metro de laboratorio OAKTON.
 Sonificador BRANSONIC, modelo 5510R-DTH.

El método de investigación que se llevó a cabo fue hipotético deductivo, es decir, a través de un razonamiento inductivo se comprobó la hipótesis de investigación.

La metodología para el desarrollo de esta investigación se realizó en tres partes: primero la Síntesis del Biopolímero Impreso Molecularmente con Amoxicilina y Ampicilina soportados en microesferas de carbón (mc-BPIM-AMX y mc-BPIM-AMP); segundo la realización de los isotermas de adsorción; y tercero la degradación electroquímica del Biopolímero Impreso Molecularmente soportados en microesferas de carbón con la Amoxicilina y Ampicilina adsorbidas (mc-BPIM-AMX y mc-BPIM-AMP).

8.3.1. Síntesis del Biopolímero Impreso Molecularmente con Amoxicilina y Ampicilina soportados en microesferas de carbón (mc-BPIM-AMX y mc-BPIM-AMP), caracterización química y física.

8.3.1.1. Síntesis de las microesferas de carbón (mc)

Se sintetizaron las microesferas de carbón (mc) mediante la reacción de policondensación de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$) bajo condiciones críticas ($180^\circ C$ y 3 MPa). Se preparó una solución de 0.4 M de glucosa obtenida de Sigma-Aldrich (consultar cálculos en Anexo 1.1), pesando 1 800.0 mg de $C_6H_{12}O_6$ en una balanza analítica Sartorius Praxium 124-15, los cuales se disolvieron en 25 mL de agua ultrapura en un matraz volumétrico con capacidad de 25 mL, preparada la solución de glucosa se procedió adicionarla a un frasco de teflón y se colocó en un autoclave con capacidad de 25 mL BAOSHISHAN, el cual fue calentado a $180^\circ C$ durante 8 horas en una estufa de conversión Yamato Scientific America Inc (Karna et al., 2017).



Solución de glucosa al 0.4 M



Se agrega la solución de glucosa al frasco de teflón



frasco de teflón con solución de glucosa en autoclave



Autoclave de 25 mL Baoshishan



Calentamiento de autoclave a 180°C



Lavado de microsferas de carbón con H₂O y CH₃CH₂OH



Secado a 60°C



Microesferas de carbón

Figura 6. Pasos de la metodología realizada para la síntesis de las “mc”.

Transcurridas las 8 horas de calentamiento, se esperó a que alcanzará temperatura ambiente, en la **Figura 6** se muestran los pasos realizados en la síntesis de “mc”. Seguido se procedió al lavado de las “mc” con 100 mL de agua ultrapura y 50 mL de etanol (CH₃CH₂OH) grado HPLC en un sistema de filtración conectado a una bomba de vacío Thermally Protected. Esto con el objetivo de eliminar los residuos generados durante la reacción hidrotérmica de la glucosa, se procedió al secado a 60 °C durante 12 horas en la estufa de calentamiento, en la **Figura 7** se esquematizan los detalles del procedimiento.

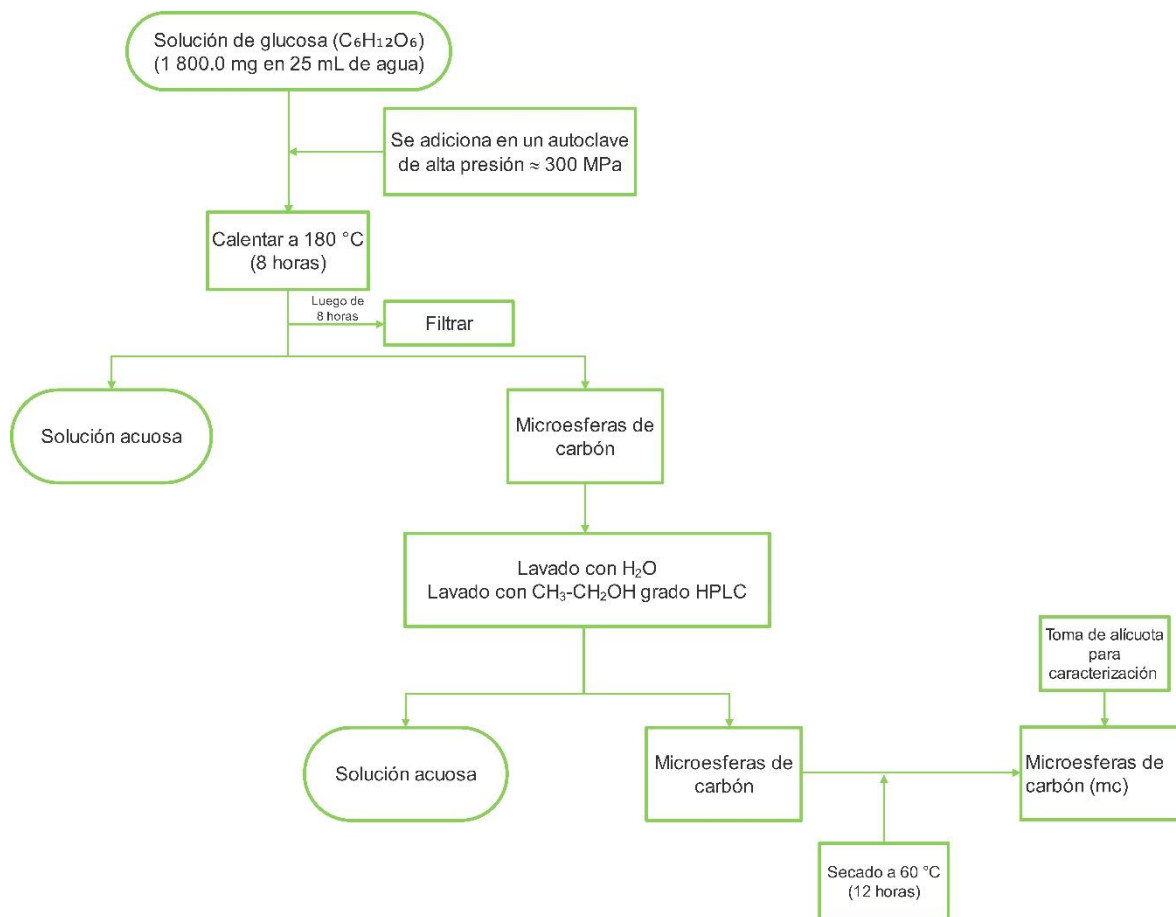


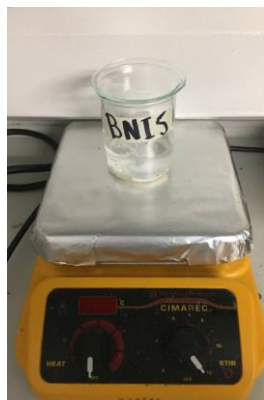
Figura 7. Esquema de la síntesis de “mc” a partir de la reacción hidrotermal de una solución de $C_6H_{12}O_6$ 0.4 M.

8.3.1.2. Síntesis del Biopolímero No Impreso Soportado en microesferas de carbón (mc-BPNI)

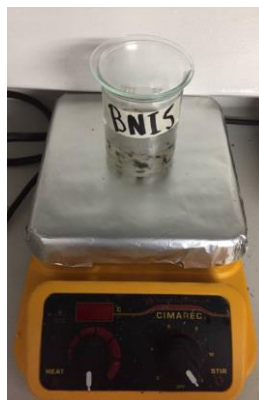
Para la síntesis del Biopolímero No Impreso soportado en microesferas de carbón (mc-BPNI), se pesó en un vaso de precipitado 780.0 mg de quitosano (Sigma-Aldrich) los cuales se disolvieron en 75 mL de ácido acético (CH_3COOH) diluido al 1% (el cual se sometió a agitación constante, **Figura 8**). Seguido se le adicionó 330.0 mg de “mc” sintetizadas a partir de la reacción hidrotermal de una solución 0.4 M de glucosa.



Pesado de 780.0 mg de Qitosano



Agitación del Qitosano en 75 mL de ácido acético al 1%, durante 2 horas



Adición de 330.0 mg de microesferas de carbón y agitación durante 17 horas



Adición de 75 mL de NaOH 1 M



Centrifugación a 6 000 rpm/15 min

Decantación de fase acuosa y medición de pH

Lavado con agua ultrapura, hasta tener pH cercano a 7



BPNI

Figura 8. Pasos de la metodología realizada para la síntesis del mc-BPNI.

Dispersas las “mc” se procedió adicionar 75 mL de solución de hidróxido de sodio 1 M, para que se llevará a cabo la reacción de condensación del quitosano y las “mc”, tal como se ilustra en la **Figura 9**.

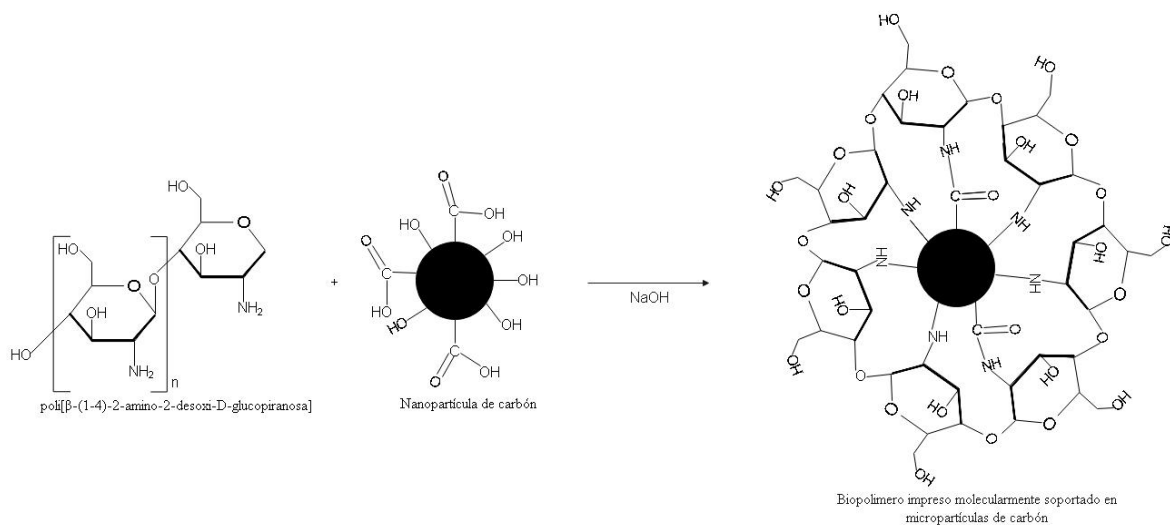


Figura 9. Reacción de condensación del quitosano y los grupos funcionales de las “mc”.

Finalizada la condensación, se procedió a centrifugar a 6 000 revoluciones por minutos (rpm) durante 15 minutos en una centrifuga Hettich ZENTRIFUGEN EBA21, luego se decantó la fase acuosa y con un pH-metro de laboratorio OAKTON se le midió el pH, seguido se procedió al lavado del BPNI: se le adicionó aproximadamente 30 mL de agua ultrapura, se agitó y centrifugó a 6 000 rpm/15 minutos, luego se decantó la fase acuosa y se midió el pH. Repitiendo este procedimiento hasta obtener un valor de pH de 7.02. Se procedió al secado a 40 °C durante 24 horas en la estufa de calentamiento, en la **Figura 10** se esquematizan los detalles del procedimiento.

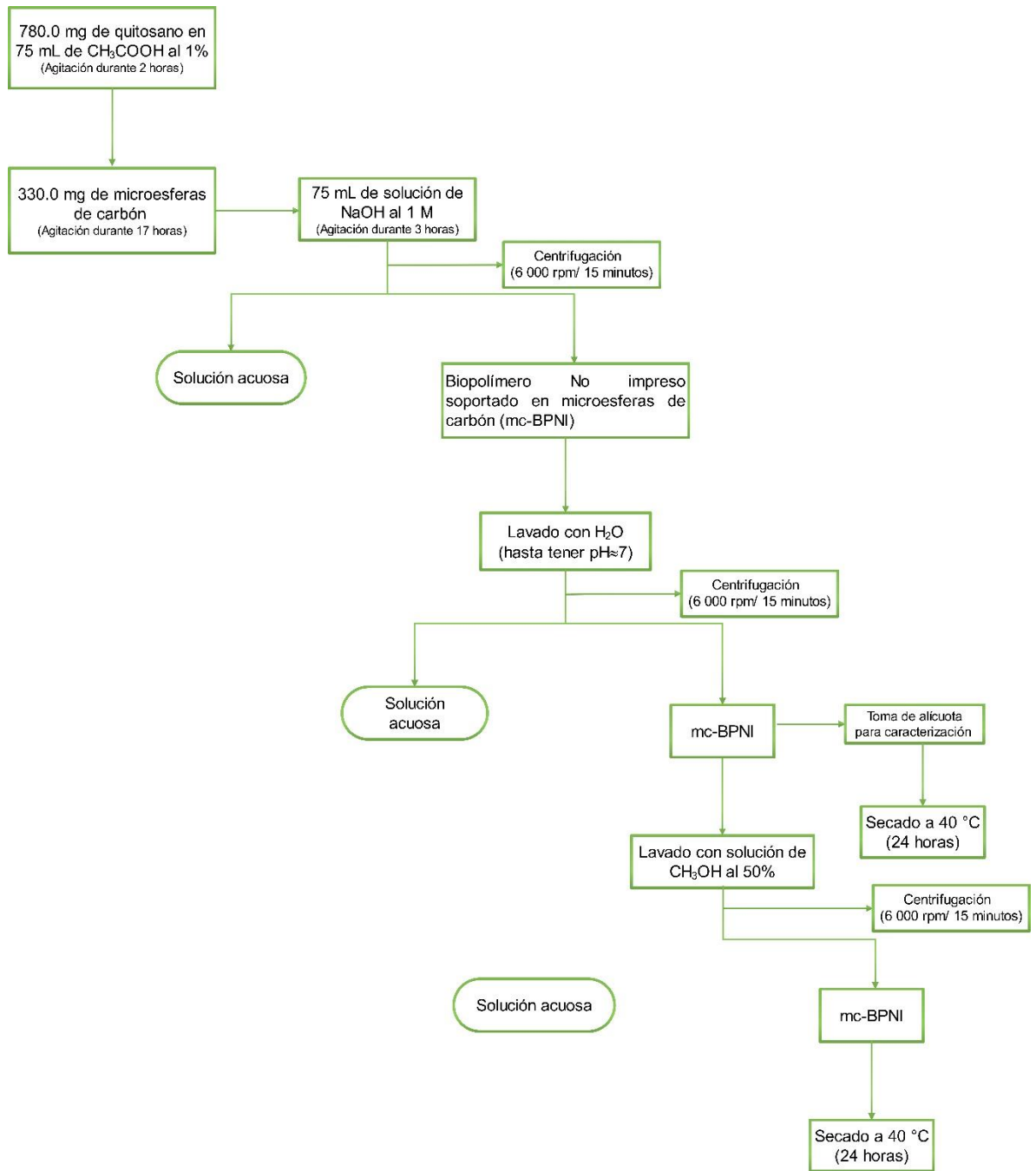
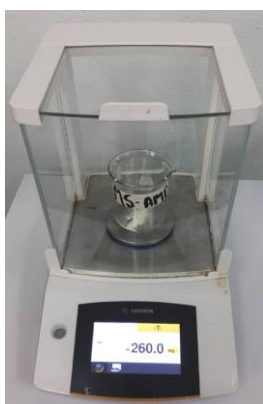


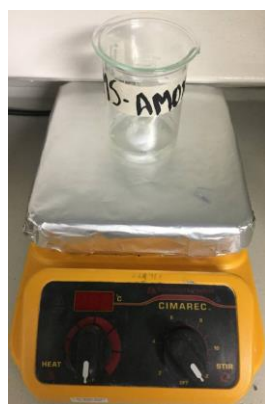
Figura 10. Esquema de los pasos aplicados en la síntesis del mc-BPNI.

8.3.1.3. Síntesis del Biopolímero Impreso Molecularmente con Amoxicilina y Ampicilina soportados en microesferas de carbón (mc-BPIM-AMX y mc-BPIM-AMP)

Para la síntesis del mc-BPIM-AMX y el mc-BPIM-AMP, se pesaron 260.0 mg de quitosano en un vaso de precipitado, seguido se le adicionó 25 mL de ácido acético (CH_3COOH) al 1%, colocándose en agitación. Disuelto el quitosano se procedió adicionar 3 mM de Amoxicilina “templado” (consultar Anexo 1.4), disuelta la Amoxicilina se procedió adicionar 110.0 mg de “mc”. Dispersas las “mc” se agregaron 25 mL de solución de hidróxido de sodio 1 M, todos los experimentos de impresión molecular se realizaron en ausencia de luz, tal como se muestra en la **Figura 11**.



Pesado de 260.0 mg de Quitosano



Agitación durante 2 horas del Quitosano en 25 mL de ácido acético al 1%



Adición de 26.4 mg de Amoxicilina y agitación durante 1 hora



Adición de 110.0 mg de microesferas de carbón y agitación durante 17 horas



Adicionar 25 mL de NaOH



Centrifugación a 6 000 rpm/15 min

Decantación de fase acuosa y medición de pH

Lavado con agua ultrapura, hasta tener pH cercano de 7

Figura 11. Pasos de la metodología realizada para la síntesis del mc-BPIM-AMX y mc-BPIM-AMP.

Finalizada la condensación, se procedió a centrifugar a 6 000 rpm/15 minutos, luego se decantó la fase acusa y se le midió el pH, seguido se procedió al lavado del mc-BPIM-AMX adicionando aproximadamente 30 mL de agua ultrapura, agitando y centrifugando a 6 000 rpm/15 minutos, se decantó la fase acuosa y se midió el pH. Repitiendo este procedimiento hasta obtener un valor de pH de 7.10 y se procedió al secado del mc-BPIM-AMX a 40°C durante 24 horas en la estufa. Realizando el mismo procedimiento para la síntesis del mc-BPIM-AMP (3 mM) y el mc-BPIM-AMX:AMP (3 mM:3 mM), importante mencionar que el procedimiento de síntesis de los mc-BPIM se llevó a cabo con agitación constante, temperatura de 25°C y en oscuridad, en la **Figura 12** se esquematizan los detalles del procedimiento.

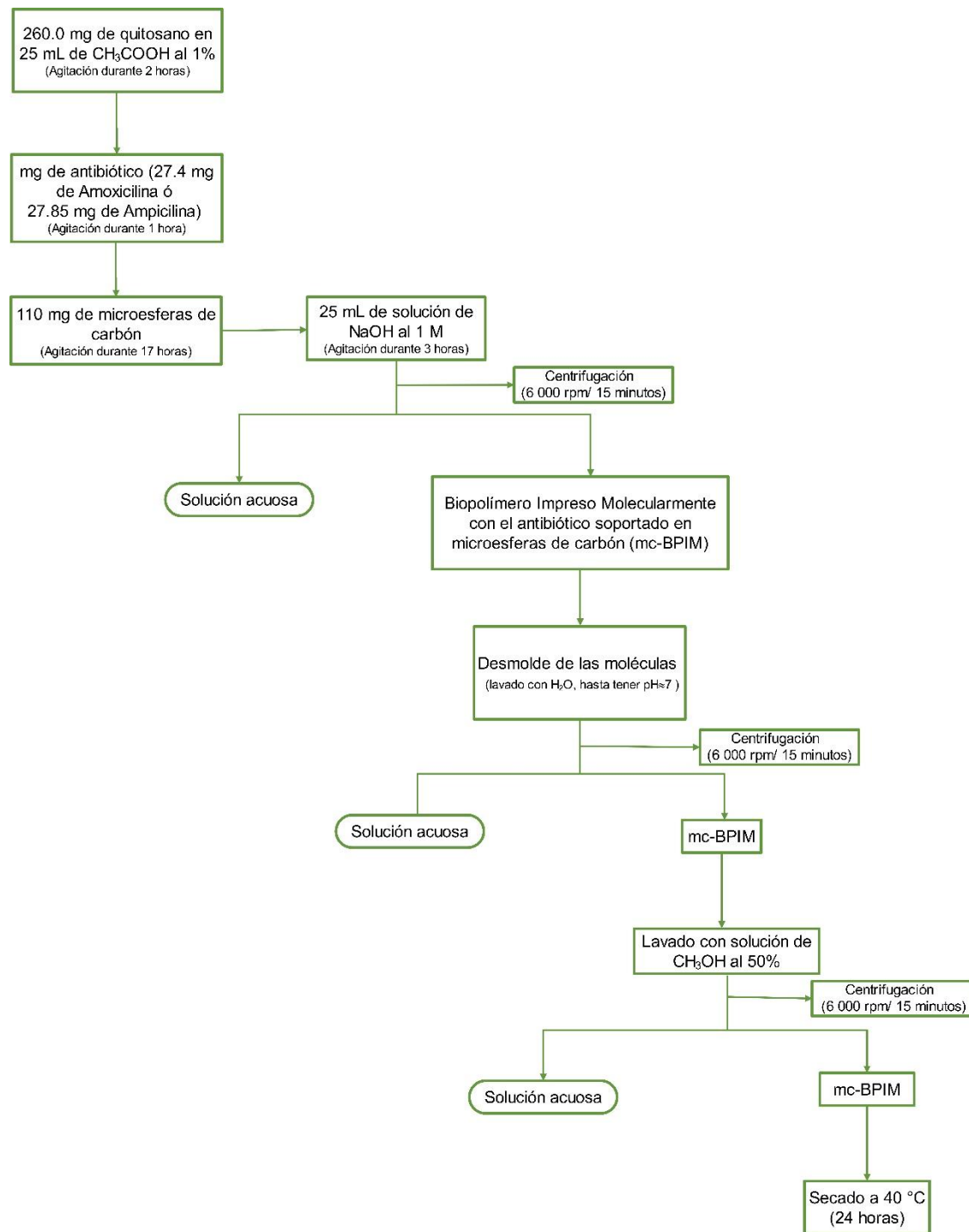


Figura 12. Esquema de los pasos llevados a cabo para la síntesis del Biopolímero Impreso Molecularmente: mc-BPIM-AMX, mc-BPIM-AMP y mc-BPIM-AMX:AMX.

8.3.1.4. Caracterización de las microesferas de carbón (mc) y de la biopelícula soportada en éstas (mc-BPNI) usando espectroscopía infrarroja (IR)

Los espectros infrarrojos de las “mc” sintetizadas a partir de la reacción hidrotermal de una solución de glucosa y del mc-BPNI se determinaron analizando las muestras mediante la técnica de espectroscopía infrarrojo (IR). Esta técnica consiste en la irradiación de luz Infrarroja (IR) en una amplia gama de longitudes de onda IR, la cual es dirigida a través de una interface a la muestra. La radiación infrarroja (IR) es absorbida por las moléculas presentes en las muestras, la cual es convertida en energía de vibración molecular. Dicha absorción es característica de los enlaces químicos presentes en la muestra analizada.

8.3.1.4.1. Caracterización de las microesferas de carbón (mc) y de la biopelícula soportada (mc-BPNI) mediante Dispersión Dinámica de la Luz

El perfil de distribución del tamaño en el intervalo de nanómetros (nm) de las “mc” sintetizadas a partir de la reacción hidrotermal de una solución de glucosa y del mc-BPNI se determinaron analizando las muestras mediante la técnica de Dispersión Dinámica de la Luz en agua (DDL), la DDL midió el movimiento Browniano² de las “mc” y del mc-BPNI suspendidas en agua y lo relacionó con el tamaño de las mismas (Surashree & Mahua , 2016).

La determinación de la distribución de los tamaños de las “mc” y del mc-BPNI se realizó midiendo los coeficientes de difusión del movimiento Browniano en un pequeño volumen de agua, analizando la escala del tiempo de las fluctuaciones en la intensidad de la luz dispersada por las “mc” y del mc-BPNI, siendo las concentraciones de las partículas de las “mc” y del mc-BPNI lo suficientemente altas para que el número de las partículas en el volumen disperso fuesen constantes (Wang et al., 2021).

8.3.2. Descripción de la metodología para la determinación de las Isotermas de adsorción del mc-BPIM-AMX y mc-BPIM-AMP

Los experimentos para determinar la capacidad de adsorción del mc-BPIM-AMX, se realizaron pesando 10.0 mg del mc-BPIM-AMX, seguido se adicionó 2 mL de solución estándar de Amoxicilina, luego se procedió a sonicar durante 15 segundos con un sonicador de punta BRANSON 150 para dispersar el mc-BPIM-AMX con la solución de Amoxicilina,

² Es el movimiento aleatorio entre sí a través de la difusión de las partículas que dispersan la luz.

luego se procedió a agitar durante 20 minutos en un agitador Barnstead/Therolyne CIMAREC y se centrifugó durante 10 minutos (**Figura 13**). Posteriormente se procedió a tomar una alícuota de la fase acuosa y se analizó a 230 nm en un espectrofotómetro UV-VIS, Lambda 365 – PerkinElmer, tal como se muestra en el esquema descrito en la **Figura 14** (se realizó este procedimiento para las soluciones de Amoxicilina con concentraciones de: 10, 20, 30, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 y 550 mg/L).

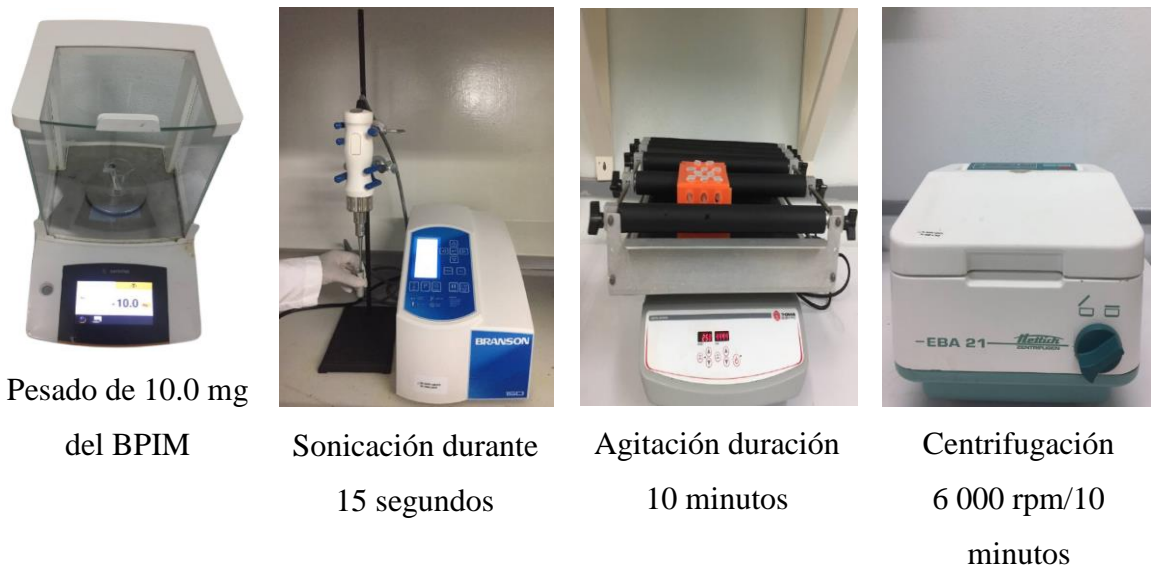


Figura 13. Fases experimentales para determinar las concentraciones de los antibióticos adsorbidos en el mc-BPIM-AMX-mc y el mc-BPIM-AMP.

Se realizó este mismo procedimiento con el mc-BPIM-AMP y las soluciones de Ampicilina con concentraciones de: 10, 20, 30, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 y 550 mg/L.

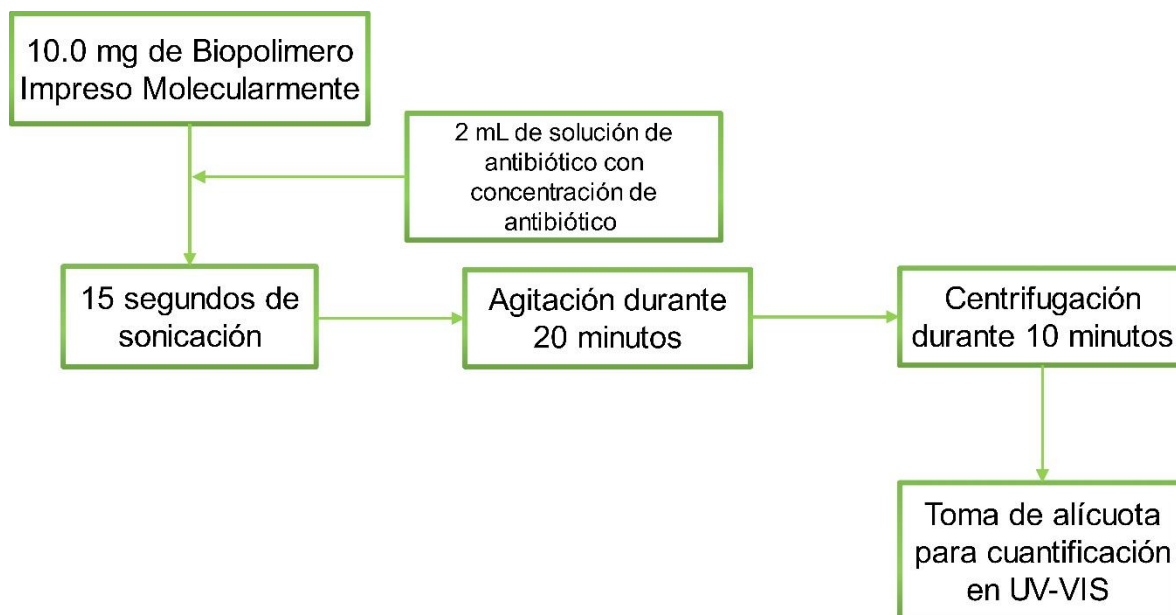


Figura 14. Esquema del procedimiento experimental para obtener la isoterma de adsorción y determinar la capacidad de adsorción del mc-BPIM-AMX y el mc-BPIM-AMP.

8.3.2.1. Descripción de la metodología para la determinación de la cinética de adsorción competitiva de Amoxicilina y Ampicilina en el mc-BPIM-AMX:AMP

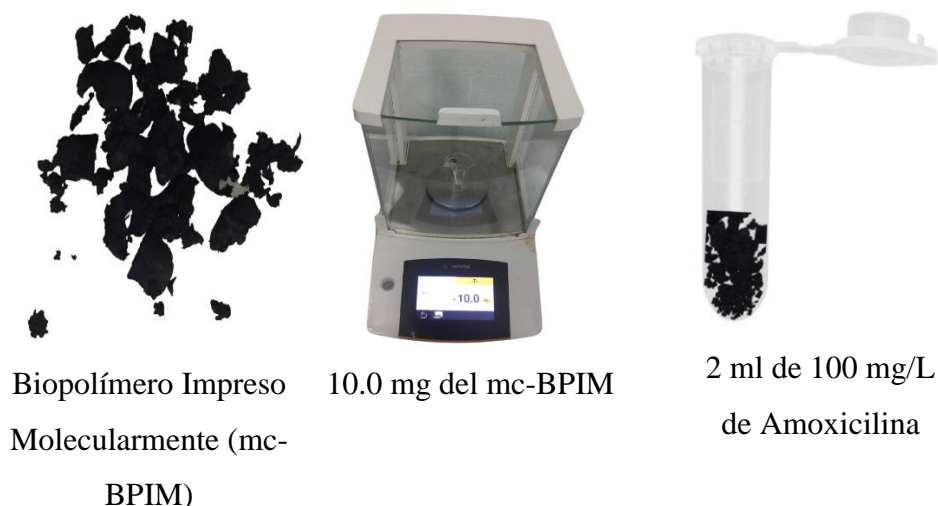
Para la determinación de la cinética de adsorción competitiva del mc-BPIM-AMX:AMP se realizaron experimentos manteniendo constantes los miligramos del mc-BPIM-AMX:AMP (mg) y variando la relación de la concentración de las soluciones de los antibióticos (mg/L). Los experimentos se realizaron con 10 mg del mc-BPIM-AMX:AMP y ocho concentraciones distintas de los antibióticos: 10.00; 20.00; 30.00; 50.00; 100.00; 150.00; 200.00 y 250.00 mg/L.

Se hicieron cuatro tratamientos, cada uno con la siguiente relación de concentración de las soluciones de AMX:AMP: 1:0; 1:0.5; 1:1; 1:1.5.

8.3.2.2. Descripción de la metodología para la determinación de la cinética de adsorción de Amoxicilina y Ampicilina en el Biopolímero Impreso Molecularmente (mc-BPIM-AMX y mc-BPIM-AMP)

Para la determinación de la cinética de adsorción del Biopolímero Impreso Molecularmente con Amoxicilina (mc-BPIM-AMX) se realizaron experimentos manteniendo constantes los miligramos del mc-BPIM-AMX (mg), los miligramos por litros de Ampicilina (mg/L) y variando los tiempos de contacto (**Figura 15**). Los ensayos se

hicieron pesando 10.0 mg del mc-BPIM-AMX en dieciséis viales distintos, seguido se adicionó en cada vial 2 mL de solución de Amoxicilina con concentración conocida de 100.0 mg/L, tomándose alícuotas cada determinado tiempo (1 min, 3 min, 5 min, hasta llegar a 29 min). Tomadas las alícuotas se procedió a determinar las concentraciones finales o concentración en equilibrio de la Ampicilina.



Biopolímero Impreso
Molecularmente (mc-
BPIM)

10.0 mg del mc-BPIM

2 ml de 100 mg/L
de Amoxicilina

Figura 15. Experimentos para determinar la cinética de adsorción de Amoxicilina y Ampicilina en el Biopolímero Impreso Molecularmente (mc-BPIM-AMX y mc-BPIM-AMP).

Se realizó el mismo procedimiento para la determinación de la cinética de adsorción del Biopolímero Impreso Molecularmente con Ampicilina (mc-BPIM-AMP) y con el Biopolímero No Impreso (mc-BPNI).

8.3.2.3. Determinación de los parámetros de cinética de adsorción

Determinadas las concentraciones en equilibrio, se procedió a realizar la gráfica con respecto al tiempo. Se determinaron las constantes de velocidad según los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y el modelo de Elovich. Los cuales se determinaron por medio de las siguientes ecuaciones:

- Ecuación del modelo de pseudo primer orden (Lagergren):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_{ad}t}{2,303} \quad (28)$$

Dónde: q_t corresponde a los miligramos de Ampicilina y Amoxicilina adsorbidas en el tiempo (min), q_e son los miligramos de Ampicilina y Amoxicilina adsorbidas en el equilibrio y k_{ad} es la constante de velocidad de pseudo primer orden (1/min).

- Ecuación del modelo de pseudo segundo orden

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (29)$$

Dónde: la constante de velocidad de pseudo segundo orden fue determinada mediante la gráfica de los datos experimentales de t/q con respecto al t , por lo tanto k_2 y q_e fueron calculadas mediante el valor de la pendiente e intercepto.

- Ecuación de Elovich

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln[\alpha\beta] - \frac{1}{\beta} \ln t \quad (30)$$

Dónde: α es la velocidad de adsorción inicial (mg/g.min) y β es la constante de desorción (Kajjumba et al., 2018).

8.3.3. Degradación electroquímica del Biopolímero Impreso Molecularmente soportados en microesferas de carbón con la Amoxicilina y Ampicilina adsorbidas

Los experimentos de la degradación electroquímica del Biopolímero Impreso Molecularmente soportado sobre microesferas de carbón con la Amoxicilina adsorbida, se realizó en un reactor batch, en el cual se utilizaron diferentes materiales, entre ellos: un vaso de precipitado Pyrex de 250 mL de capacidad, un plato de agitación magnético, una fuente de poder marca G^wINSTEK modelo GPR-1810HO, un pH-metro de laboratorio OAKTON, un termómetro, dos electrodos de Diamante Dopados con Boro (DDB) y una solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4) 0.15 M como electrolito (**Figura 16**).

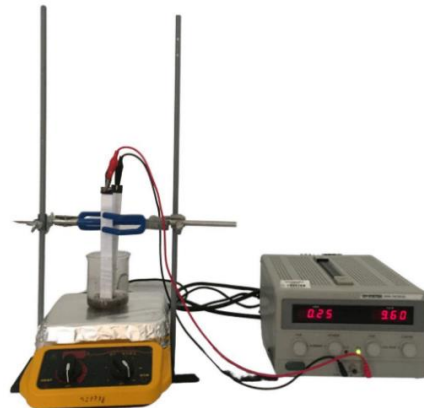


Figura 16. Diseño de los experimentos de degradación electroquímica del mc-BPIM con la AMX y AMP adsorbidas.

Primeramente, se procedió a la preparación de la solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4) 0.15 M, disolviendo 5 326.5 mg de Na_2SO_4 con agua ultrapura en un matraz volumétrico de 250 mL, seguido se procedió a disolver la cantidad del mc-BPIM-AMX adsorbida (35.71 mg de Amoxicilina/g del mc-BPIM) en 100 mL de solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4) 0.15 M.

Disuelto el mc-BPIM con la AMX adsorbida, se procedió a la realización del experimento de degradación electroquímica, en los cuales se variaron tres parámetros experimentales: corriente, pH inicial y concentración inicial del mc-BPIM con la AMX adsorbida (**Tabla 2**).

Tabla 2. Diseño del experimento de electroquímica

Tratamientos	1 factor (Amperes)	2 factor (Concentración mM)	3 factor (pH ₀)	Respuesta
1	0.25	125	5	DQO (mg/L)
2	0.75	75	9	
3	0.75	125	5	
4	0.25	125	9	
5	0.75	75	5	
6	0.25	75	5	
7	0.25	75	9	
8	0.75	125	9	

Establecidas las condiciones iniciales de cada uno de los experimentos se procedió a tomar las alícuotas de 0,5 mL desde el tiempo cero (t_0), es decir antes de conectar la fuente de poder, seguido se procedió a conectar la fuente de poder e iniciar la degradación, tomando alícuotas cada 10 minutos hasta llegar al tiempo de 30 minutos (t_{30}), a partir de este tiempo la toma de las alícuotas se realizó cada 30 minutos hasta llegar a los 240 minutos de tratamiento. Finalizado el experimento se procedió a realizar el análisis de Demanda Química de Oxígeno (DQO) de las alícuotas, siguiendo la Norma Mexica NMX-AA-030/2-SCFI-2011.

La metodología descrita se realizó primero con el mc-BPIM con la AMX adsorbida y seguido con el mc-BPIM con la AMP adsorbida (55.85 mg de Ampicilina/g del mc-BPIM).

8.3.4. Cuantificación de las concentraciones de Amoxicilina y Ampicilina en agua

8.3.4.1. Determinación de las concentraciones de Amoxicilina y Ampicilina mediante espectrofotometría

Las concentraciones de AMX y AMP en agua se cuantificaron mediante espectrofotometría, realizando inicialmente las curvas de calibración en los intervalos de concentración de 0.25 mg/L – 50.00 mg/L y 0.25 – 100.00 mg/L, respectivamente. Se utilizó un espectrofotómetro UV-VIS, Lambda 365 – PerkinElmer, celdas de cuarzo de 0.5 mL y se analizaron a 230 nm, las moléculas presentes en cada estándar absorben una parte de la radiación incidente a 230 nm, el valor de la radiación final (después que atraviesa la celda de cuarzo) pasa a un monocromador, el cual relaciona la radiación incidente y la radiación final, siendo la diferencia la radiación absorbida por las moléculas presentes en la muestra analizada, la cual es proporcional a la concentración de las moléculas en la solución (Marczenko & Balcerzak, 2000).

Cabe destacar que para determinar esta longitud se realizó un barrido de 200 nm a 400 nm en el espectrofotómetro UV-VIS con soluciones estándar de cada antibiótico, los espectros de absorbancia para AMX y AMP se muestran en la **Figura 27** y la **Figura 30**, respectivamente.

8.3.4.2. Determinación de las concentraciones de Amoxicilina-Ampicilina mediante cromatografía líquida (HPLC)

Las concentraciones de AMX y AMP se cuantificaron aplicando la técnica de cromatografía líquida (HPLC) a 220 nm, con una columna C18 de 150 mm, diámetro interno de 4.6 mm y tamaño de partícula de 5 µm. Se utilizó como fase móvil una solución 70:30 fosfato de sodio dibásico (Na_2HPO_4) 0.05 M y metanol (CH_3OH), con pH 7.48 (Lakew et al., 2022).

8.3.4.2.1. Preparación de soluciones de Amoxicilina y Ampicilina

8.3.4.2.1.1. Preparación de solución madre de Amoxicilina y Ampicilina de 1 000 mg/L

- **Amoxicilina**

Se pesaron 25 mg de Amoxicilina sólida con una pureza de $\leq 100\%$, se disolvieron con agua ultrapura y se trasvasaron a un matraz volumétrico de 25 mL agregando agua ultrapura hasta el aforo (Anexo 1.9).

- **Ampicilina**

Se pesaron 25 mg de Ampicilina sólida con una pureza de $\leq 100\%$, se disolvieron con agua ultrapura y se trasvasaron a un matraz volumétrico de 25 mL agregando agua ultrapura hasta el aforo (Anexo 1.10).

8.3.4.2.1.1.1. Preparación de soluciones estándar para la curva de calibración de Amoxicilina obtenida en el espectrofotómetro UV-VIS

A partir de la solución madre de Amoxicilina de 1 000 mg/L, se prepararon 10 mL de solución estándar con una concentración de 0.25, 0.50, 1.00, 2.5, 5.00, 10.00, 20.00, 30.00 y 50.00 mg/L empleado agua ultrapura como disolvente (Anexo 1.11), se procedió a la lectura de las soluciones a 230 nm en un espectrofotómetro UV-VIS, Lambda 365 – PerkinElmer.

8.3.4.2.1.1.2. Preparación de soluciones estándar para la curva de calibración de Ampicilina obtenida en el espectrofotómetro UV-VIS

A partir de la solución madre de Amoxicilina de 1 000 mg/L, se prepararon 10 mL de solución estándar con una concentración de 0.25, 0.50, 1.00, 2.5, 5.00, 10.00, 20.00, 30.00, 50.00 y 100.00 mg/L empleado agua ultrapura como disolvente (Anexo 1.12), se procedió a la lectura de las soluciones a 230 nm en un espectrofotómetro UV-VIS, Lambda 365 – PerkinElmer.

8.3.4.2.1.1.3. Preparación de la curva de calibración de Amoxicilina:Ampicilina

Inicialmente se preparó una solución intermedia de AMX:AMP con concentración de 100 mg/L, partiendo de las soluciones preparadas en el ítem **8.1.4.1** (1 000 mg/L, Anexo 1.13) y a partir de esta solución intermedia se prepararon los estándares de la curva de calibración que se inyectaron en el HPLC.

A partir de la solución madre de AMX:AMP de 100 mg/L, se prepararon 10 mL de solución estándar con una concentración de 0.10, 0.25, 0.50, 1.00, 1.5, 2.00, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00 mg/L empleado agua ultrapura como disolvente (Anexo 1.14) y se procedió a la lectura en el HPLC.

9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

9.1. Caracterización química y física de las microesferas de carbón (mc)

9.1.1. Determinación de grupos funcionales en las microesferas de carbón por Espectroscopía Infrarroja (IR)

La reacción hidrotermal de la glucosa produjo un cambio físico evidente en la solución inicial de glucosa, obteniendo una mezcla heterogénea que presentaba partículas de color negro. Las partículas de carbón fueron analizadas por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). El espectro obtenido se muestra en la **Figura 17**, en el cual se observa una banda en $3\ 320\ \text{cm}^{-1}$ que corresponde al estiramiento O-H de los grupos hidroxilos y otra banda en $2\ 982\ \text{cm}^{-1}$ que presenta un estiramiento C-H, características de grupos alcanos. También se observaron bandas en $1\ 710\ \text{cm}^{-1}$ y $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$ que corresponden al estiramiento del enlace C=O (sp^2) de grupos carbonilo. Por último, también se observó una banda en $1\ 248\ \text{cm}^{-1}$ propias del estiramiento entre enlaces C-O (sp^3), como los que existen en grupos alcoholes (Falco et al., 2011). Este resultado muestra que las partículas poseen una diversidad de grupos funcionales, que pueden incluir grupos alcohol, probablemente aldehídos, ácidos carboxílicos y cetonas; resultado similar a los reportados en otros estudios, donde se obtienen espectros FTIR similares, en los cuales fueron sintetizadas microesferas de carbón, empleando condiciones similares a las utilizadas en este trabajo para la obtención de microesferas de carbón (Chen et al., 2009; Sheng et al., 2009; Cai et al., 2016; Moradi et al., 2018; Smagulova et al., 2019).

A través de una revisión bibliográfica podemos explicar por qué las partículas obtenidas tienen grupos funcionales, iniciando con establecer que reacciones químicas se llevan a cabo cuando una solución de glucosa es sometida a presiones y temperaturas similares a las alcanzadas en este trabajo.

El mecanismo de formación de las partículas inicia con la desestabilización de los enlaces de la glucosa, dando lugar a un reordenamiento molecular. Específicamente la glucosa rompe su forma cíclica (piranosa) y se deshidrata por la pérdida de un hidroxilo (OH), lo cual genera intermediarios como 5 hidroximetilfurfural (5-HMF) o 5-furfural (**Figura 18**). Tanto el 5-HMF como el furfural se condensan por reacciones de condensación y deshidratación molecular debido a la formación de radicales (**Figura 18**), con lo que se

obtienen un conjunto de cadenas cetó-alifáticas entrecruzadas con compuestos de furano y con grupos funcionales carbonilo en la superficie, lo que justifica la banda (1710 cm^{-1} y 1640 cm^{-1}) en el espectro de la **Figura 17** (Sevilla & Fuertes, 2009).

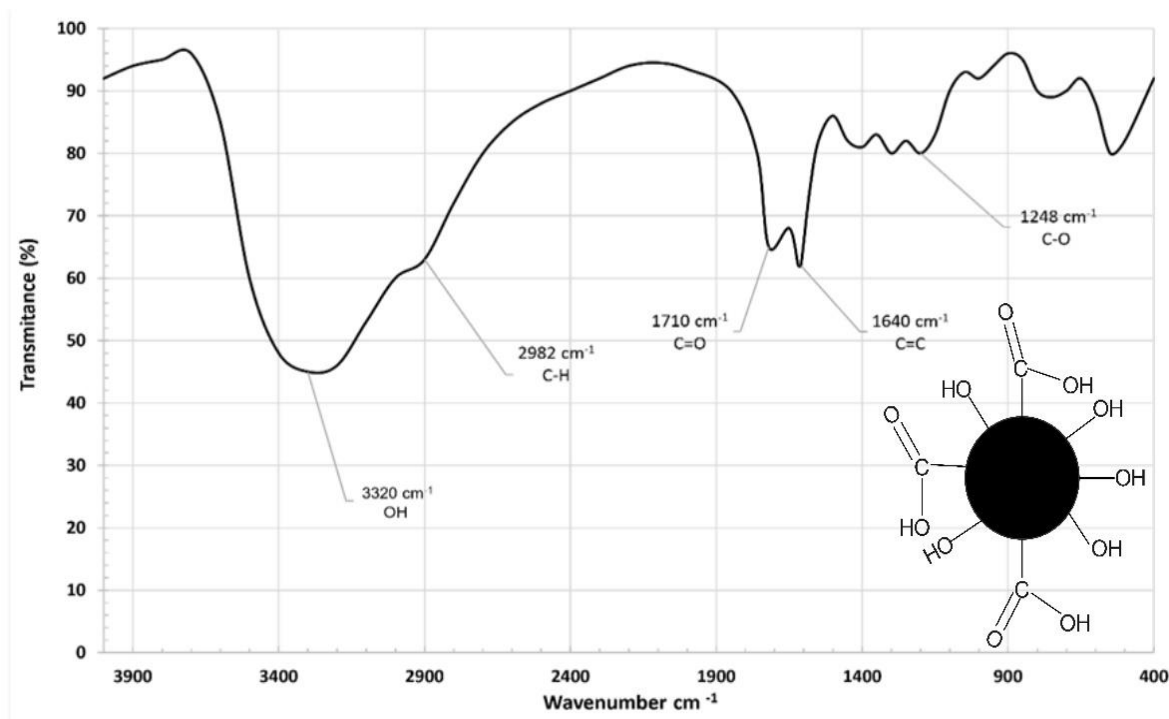


Figura 17. Espectro IR de las microesferas de carbono generadas a partir de la reacción hidrotérmica de la glucosa, analizado en un espectrofotómetro modelo TF-IR, Bruker T-28 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Donde las bandas en 3320 cm^{-1} corresponde al estiramiento de los grupos hidroxilos (-OH), la banda en 2982 cm^{-1} corresponde al estiramiento C-H y las bandas en 1710 y en 1640 cm^{-1} corresponden al estiramiento de los enlaces con carbonos sp^2 para carbonilo y dobles enlaces.

En la **Figura 17** se muestra el espectro en donde se observan los grupos funcionales que se encuentran en la superficie de las microesferas, esta presunción es debido a que, si dividimos la microesfera en un cuerpo y una superficie, el cuerpo se encuentra compuesto de la aglomeración de cadenas poliméricas constituidas por monómeros de 5-HMF o furfural, lo que no le permite tener vibraciones convencionales de los grupos funcionales que componen estas cadenas. Caso contrario, la superficie tiene cadenas de polímero rotas y los grupos funcionales de 5-HMF o furfural pueden tener estiramientos de enlace libre y ser detectados por el IR en números de onda convencionales, por lo que, se considera que los grupos funcionales asequibles se encuentran en la superficie.

Por otro lado, una visión crítica desde la química de materiales, estas partículas obtenidas no presentan una diferencia significativa con un soporte como el carbón activado, el cual, de manera general presenta los mismos grupos funcionales en la superficie, siendo más fácil obtener un carbón activado que realizar una reacción hidrotérmal de la glucosa. Sin embargo, la diferencia radica en el tamaño y forma que las partículas adquieren cuando provienen de una reacción hidrotérmal.

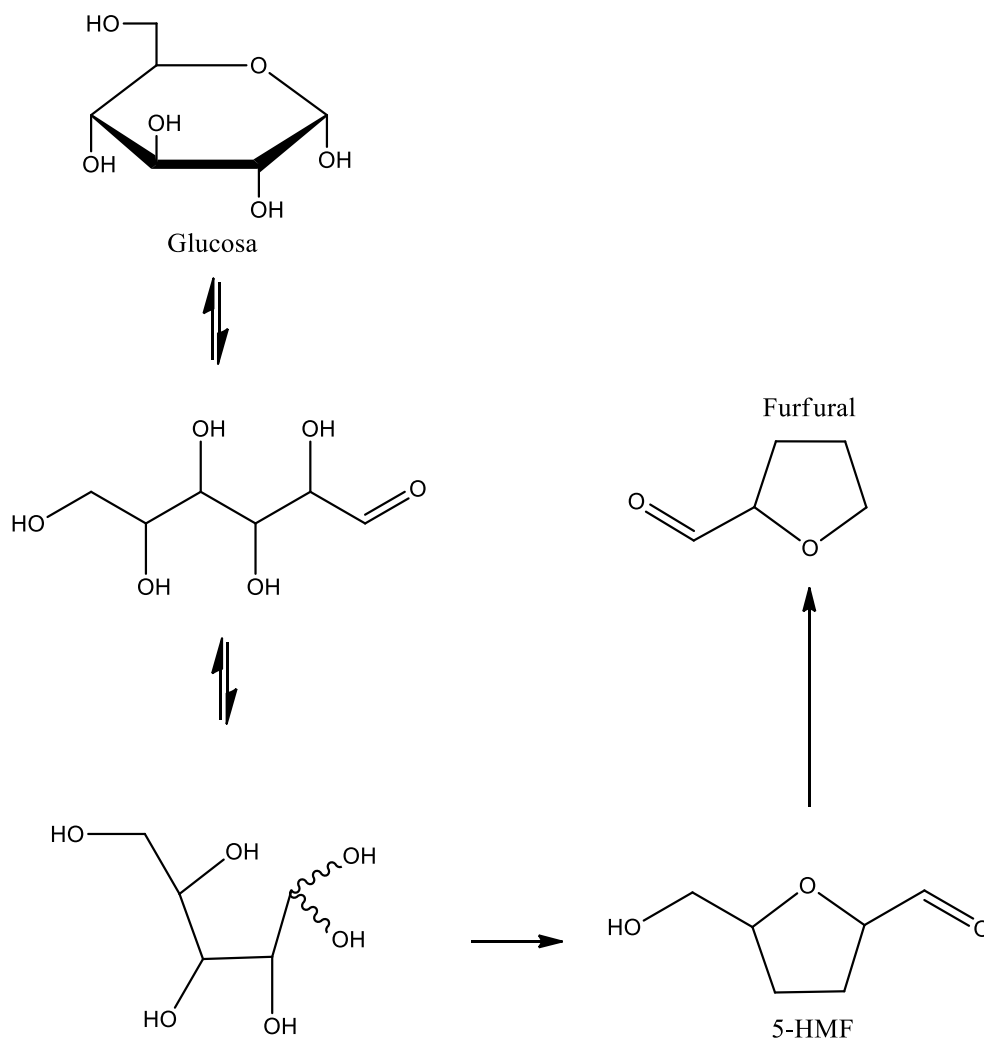


Figura 18. Reacción hidrotérmal de la glucosa (Taku *et al.*, 2007). Las microesferas de carbón son consideradas como un excelente soporte para un polímero; ya que, poseen una elevada estabilidad ácido-base, estabilidad térmica y sitios de enlace en la superficie modificada (Liua *et al.*, 2013).

9.1.2. Determinación del tamaño de las microesferas de carbón (mc) obtenidas por la reacción hidrotermal de glucosa

La técnica de Dispersión Dinámica de Luz (DDL) fue usada para determinar el perfil de la distribución de tamaños de las partículas obtenidas tras una reacción hidrotermal de glucosa (temperatura de 180 °C por 8 horas en un reactor Baoshishan). Para hacer este cálculo se comparó la forma de diseminación de luz de esferas teóricas, con diferentes tamaños conocidos en una solución de agua, con la diseminación de luz de las partículas obtenidas en este trabajo y disueltas en agua, encontrando patrones de correlacione superiores al 98% entre lo teórico y lo experimental, lo que sugiere que las partículas obtenidas tienen forma preferencialmente esférica. Además, el procedimiento anterior permitió establecer que las partículas tienen diferentes tamaños y suspendidas en agua establecen una mezcla polidispersa (**Figura 19**).

Asimismo, la deconvolución de los datos de dispersión de luz permite establecer la cantidad aproximada de partículas en un intervalo de tamaño específico, en donde se observa que las partículas se encuentran entre 200 hasta 500 nm, y con una mayor frecuencia en un tamaño de 350 nm (**Figura 19**). Esta forma de dispersión es similar a lo reportado por: Li et al., 2011; Qin et al., 2015; Karna et al., 2017, quienes aplicaron una metodología de reacción similar a la realizada en este trabajo, obtenido partículas entre 250 a 450 nm y nombran a estas partículas como microesferas de carbón (mc). Es importante aclarar, que los trabajos antes mencionados usan microscopía electrónica (SEM o TEM) junto con el DDL para describir la forma de las microesferas a nivel nano y micro. Si bien, en este trabajo no fue posible realizar un SEM podemos confirmar que, al haber trabajado la reacción hidrotermal de forma similar a los trabajos de Li et al., 2011; Qin et al., 2015; Karna et al., 2017, y obtener datos de DDL similares podemos sugerir que las partículas obtenidas son microesferas de 200 a 500 nm, por lo que serán nombradas en este trabajo como microesferas “mc”.

Por otro lado, la justificación teórica al porque se obtienen esferas a condiciones de altas presiones y altas temperaturas no es un tema que se haya explorado con empeño en los artículos mencionados anteriormente. Sin embargo, se plantea una visión teórica de la síntesis de esferas basadas en sistemas coloides gas-líquido, ejemplo de ellos es la niebla, en donde las gotas de líquido (agua) alcanzan la forma de esfera para disminuir la relación

superficie/volumen y de esa forma equilibrarse con un medio (gas) altamente energético en comparación a un líquido. De forma análoga, las condiciones experimentales de la reacción hidrotermal establecen la forma que las partículas alcanzan, debido a que, bajo las circunstancias de trabajo, el disolvente (agua) se encuentra en situaciones extremas y las microesferas crecen en un medio altamente energético por lo que éstas deben disminuir la energía del sistema y adoptar la forma esférica.

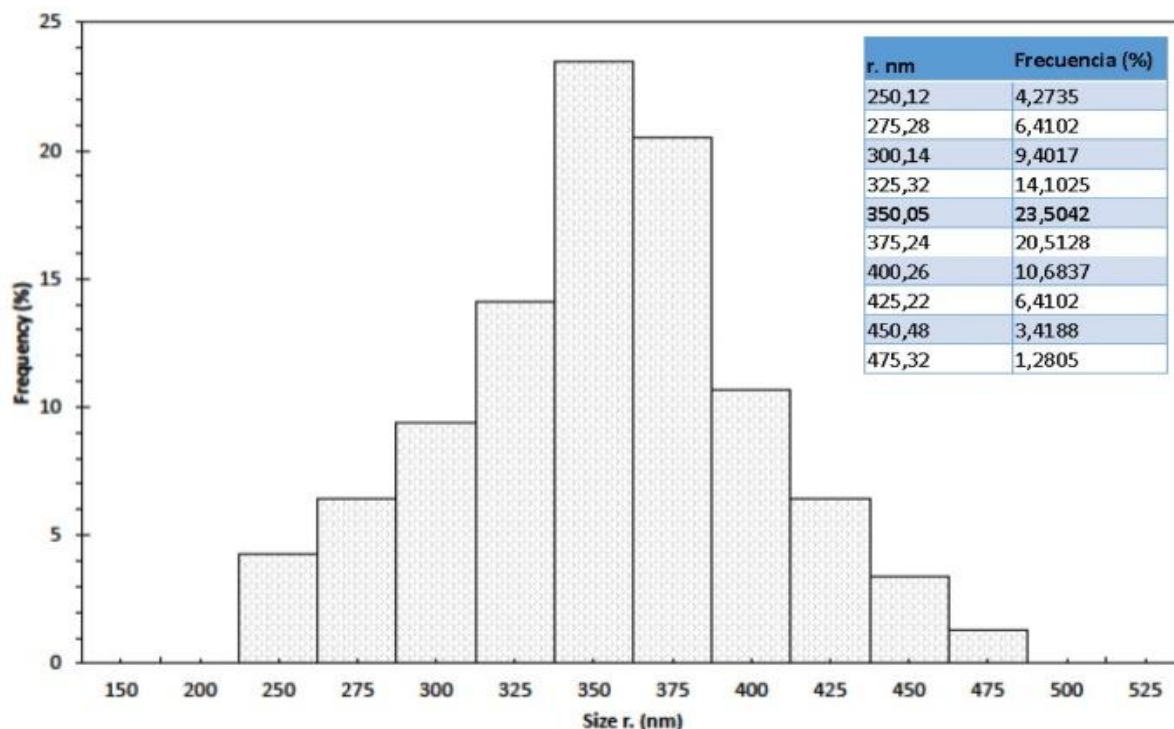


Figura 19. Gráfico de distribución del radio hidrodinámico de las microesferas de carbón, obtenido mediante el análisis de dispersión dinámica de la luz, en el equipo Malvern modelo Zetasizer gama nano; solvente: agua a 25°C. En el cual se describe el intervalo de la distribución del tamaño de las microesferas de carbón 250.12 nm – 475.32 nm y la distribución media de 350.05 nm.

9.2. Caracterización química y física de las microesferas de carbón (mc) y de la biopelícula de quitosano

9.2.1. Determinación de los grupos funcionales de la biopelícula de quitosano soportada en las microesferas de carbón (mc)

Caracterizada la superficie de las microesferas de carbón (mc) sintetizadas a partir de la reacción hidrotermal de la glucosa, se procedió a la caracterización de la superficie de la biopelícula de quitosano soportada en las “mc”. La biopelícula de quitosano fue soportada

en las “mc” mediante la técnica sol-gel, esta biopelícula fue analizada por FTIR. El espectro obtenido se muestra en la **Figura 20**, en el cual, se observan la aparición de nuevas bandas en $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ y $1\ 402\ \text{cm}^{-1}$ en comparación a las de las mc (**Figura 17**), estas bandas corresponden a vibración de enlace del grupo amino ($-\text{NH}_2$) del quitosano, la banda de $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$, $2\ 800\ \text{cm}^{-1}$ y $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ son asignadas a estiramientos simétricos de O-H, C-H y C-O-C y corresponden a los carbohidratos que componen al quitosano. Diversos investigadores reportan espectros IR similares al obtenido en esta investigación cuando se soporta una biopelícula de quitosano (Hong et al., 2012; Silva et al., 2012; Rahmani et al., 2017; Moradi et al., 2018; Mabrouk et al., 2020). La variación entre los espectros de IR de la mc (**Figura 17**) y la mc más la biopelícula mc-BPNI (**Figura 20**) es un indicio importante para suponer que la biopelícula se encuentra envolviendo o en la superficie de la mc. La explicación a esto es que la biopelícula está evitando que las vibraciones de los grupos -OH sean registradas en el IR y solo puedan las vibraciones del $-\text{NH}_2$ ser observadas (Moradi et al., 2018).

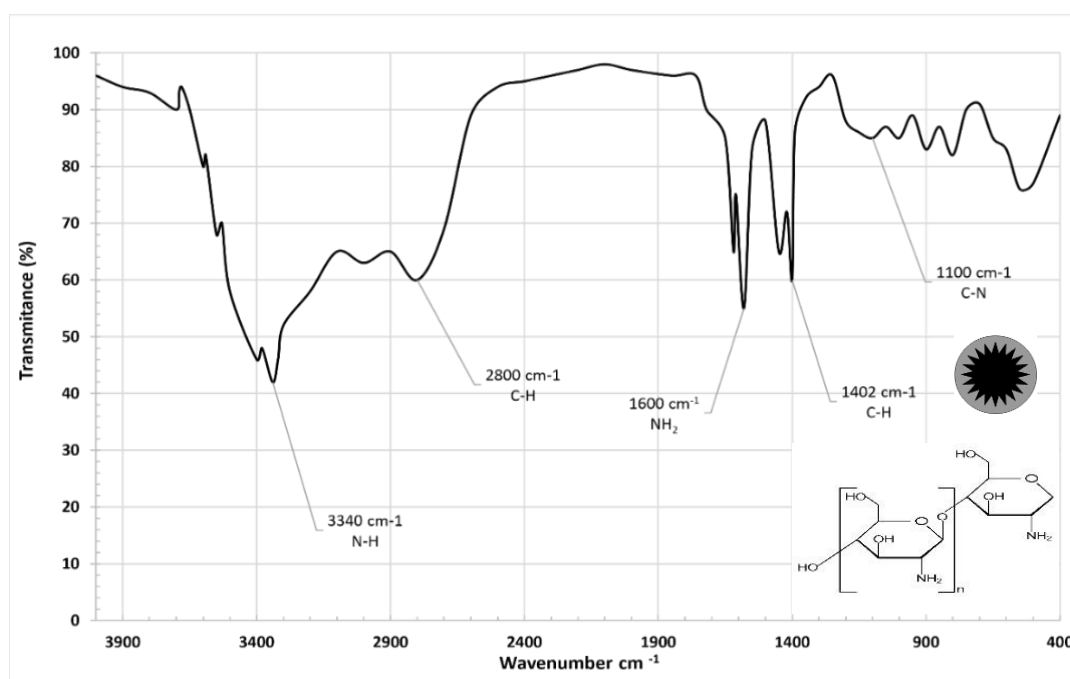


Figura 20. Espectro Infrarrojo (IR) de la biopelícula de quitosano soportada en las microesferas de carbón, analizado en un espectrofotómetro modelo IR-TF, Bruker T-28 $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ y $400\ \text{cm}^{-1}$. Donde las bandas en $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ y $1\ 402\ \text{cm}^{-1}$ corresponden al estiramiento del grupo amino ($-\text{NH}_2$) del quitosano.

9.2.2. El efecto de soportar la Biopelícula en el tamaño de las mc

Una vez sintetizado el mc-BPNI además del análisis IR se realizó un análisis de DDL para ser comparado con el resultado de DDL de las microesferas sin biopelícula. Los resultados se muestran en la **Figura 21**, en donde se aprecian dos resultados importantes, el primero existe un aumento sistemático del radio en los intervalos de tamaño, lo cual nos sugiere que hay una biopelícula de quitosano sobre las microesferas de carbón, como segundo resultado se observa que la distribución de tamaño se mantiene, es decir se conserva la polidispersión. Este resultado implícitamente nos da información de que el tratamiento realizado para la formación de la biopelícula de quitosano no afectó la polidispersión de las mc. A su vez, los resultados encontrados están en concordancia con las investigaciones realizadas por: (Yang et al., 2014; Qin et al., 2015), quienes al igual que en esta investigación sintetizaron “mc” para ser implementadas como soporte de un Polímero Impreso Molecularmente (PIM).

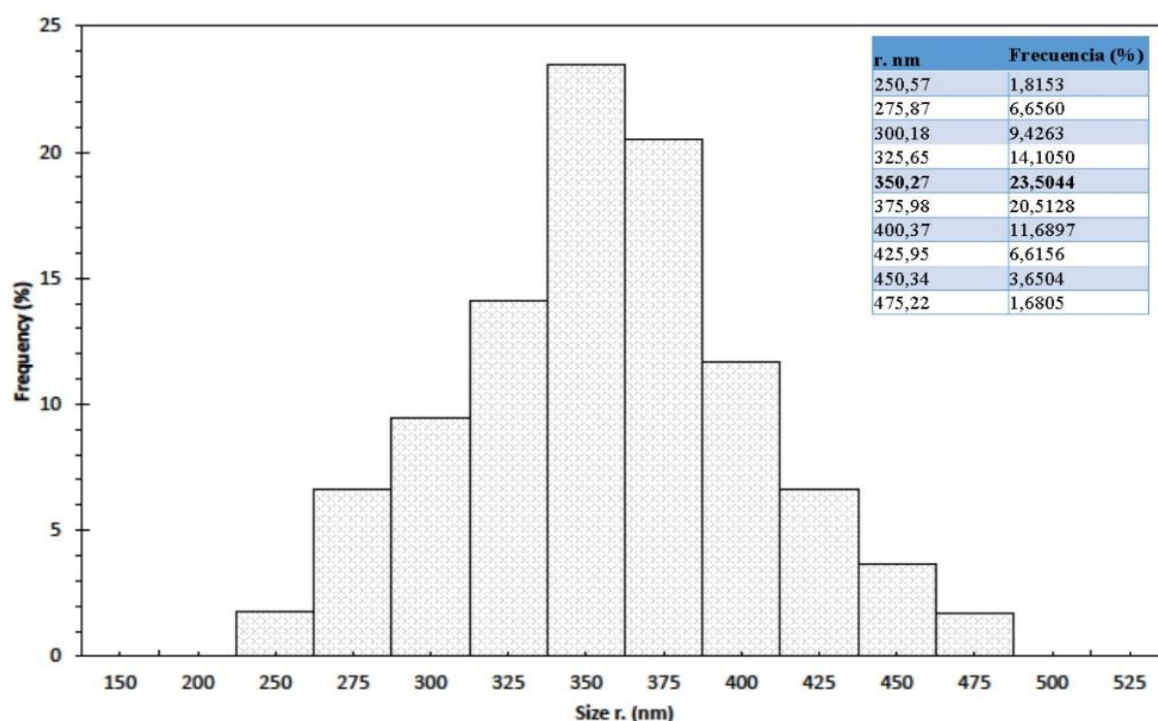


Figura 21. Gráfico de distribución del radio hidrodinámico de las microesferas de carbón con la biopelícula de quitosano, mediante el análisis de dispersión dinámica de la luz, en el equipo Malvern modelo Zetasizer gama nano; solvente: agua a 25°C. En el cual se describe el intervalo de la distribución del tamaño de la biopelícula de quitosano soportada en las “mc” 250.57nm – 475.22nm y la distribución media de 350.27 nm.

9.3. Isotermas de adsorción del mc-BPIM-AMX y mc-BPIM-AMP

En las isotermas experimentales la capacidad de adsorción de los mc-BPIM es mayor a los mc-BPNI (**Figura 22**), lo cual indica que la impresión molecular tanto de AMX y AMP mejoró la capacidad de adsorción de los mc-BPNI. Un análisis detallando entre la capacidad de adsorción del mc-BPIM-AMX y el mc-BPIM-AMP muestra que este último es capaz de adsorber una mayor cantidad de AMP, siendo un resultado llamativo; ya que, ambas impresiones tanto para AMP y AMX se realizaron en las mismas condiciones experimentales. Lo cual induce a pensar que la razón en la diferencia de adsorción entre estos dos sólidos se encuentra a nivel molecular, específicamente en las interacciones desarrolladas entre el templado (AMX y AMP) y biopolímero (quitosano).

De acuerdo a lo anterior y para tener una idea más clara de lo que está ocurriendo a nivel molecular se aplicaron diferentes modelos de adsorción en fase líquida, claramente no es un estudio de sortometría (adsorción de $N_{2(g)}$) pero los modelos de adsorción en fase líquida involucran parámetros cinéticos que ayudan a esclarecer el ambiente dinámico en el que los mc-BPIM-AMX y mc-BPIM-AMP se desenvuelven, y además permiten establecer sí la metodología de impresión generó sitios específicos en la biopelícula para AMX y AMP.

Los modelos de: Langmuir, Freundlich, Tempkin, y Dubinin-Raduskevich, fueron utilizados, es importante recalcar que estos modelos tienen una base conceptual la cual da origen a sus ecuaciones (ver marco teórico). En la **Tabla 3** se muestran los valores para cada parámetro del modelo y los valores de ajuste, como lo es el coeficiente de correlación lineal (R^2) y la distancia media cuadrática mínima, el cual fue el parámetro utilizado para establecer la desviación entre la isoterma teórica y el isoterma experimental (RMSE). El resultado de este análisis (**Tabla 3**) muestra que los datos experimentales se ajustan muy bien al modelo de adsorción de Lagmuir. Este hallazgo permite sugerir que el proceso de impresión fue exitoso y la biopelícula posee sitios específicos de reconocimiento molecular tanto para AMX como para AMP; además, con cuidado extremo a los principios teóricos del modelo de Langmuir podemos sugerir que las moléculas adsorbidas en los sitios específicos no presentan interacciones entre sí y existe un reconocimiento molecular efectivo por los sólidos del mc-BPIM por AMX por sus diferentes adsorbatos. Por último, es importante aclarar que resultados obtenidos en diversos estudios en los cuales se Imprimió Molecularmente al

biopolímero de quitosano con diferentes moléculas obtuvieron que el modelo que presentó el mejor ajuste fue el de Langmuir, lo cual fortalece la idea que la impresión molecular fue exitosa (Monier & El-Mekabaty, 2013; Yang et al., 2013; Mohamed et al., 2019; Alabbad et al., 2021; Nezhadali et al., 2021).

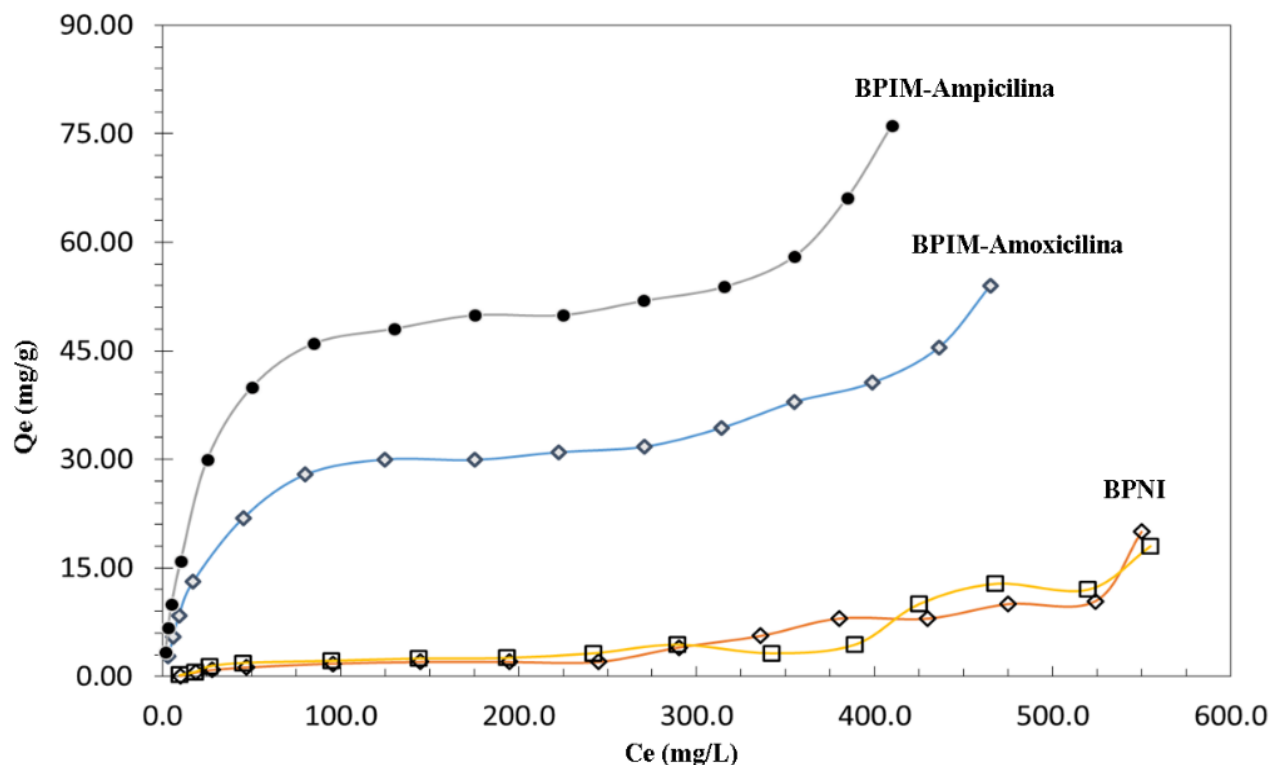


Figura 22. Gráfico de las isotermas de adsorción experimental, donde: las líneas naranja y amarilla corresponden a las isotermas de adsorción de AMX y AMP del Biopolímero No Impreso soportado en microesferas de carbón (mc-BPNI), la línea azul corresponde a la isoterma de adsorción de AMX en el Biopolímero Impreso Molecularmente con AMX soportado en microesferas de carbón (mc-BPIM-AMX) y la línea negra corresponde al isoterma de adsorción de AMP en el Biopolímero Impreso Molecularmente con AMP soportado en microesferas de carbón (mc-BPIM-AMP). Las cuales corresponden a las concentraciones en equilibrio de los antibióticos estudiados.

Tabla 3. Parámetros experimentales correspondientes a cada isoterma de adsorción

Isoterma	Parámetros	Ampicilina	Amoxicilina
Langmuir	K_L (L/mg)	0.044	0.033
	Q_{max} (mg/g)	55.85	35.71
	R^2	0.99	0.99
	RMSE	0.97	3.35
	Área (m ² /g)	132.70	92.30
Freundlich	K_F	4.37	2.45
	n	2.11	2.06
	R^2	0.93	0.92
	RMSE	1.00	0.85

Tempkin	B	8.90	5.01
	Kt	32.15	24.2
	R ²	0.94	0.87
	RMSE	4.20	3.8
Dubinin-Raduskevich	β (mol ² J ²)	0.0005	0.004
	Q _s	41.26	28.21
	R ²	0.70	0.70
	RMSE	12.13	15.65
Área aproximada:			
Área superficial aproximada: 138 Å² Ampicilina			
Área superficial aproximada: 158 Å² Amoxicilina			

Una vez determinada la isoterma de adsorción con la que se obtuvo el mejor ajuste de los resultados experimentales, se procedió a graficar los resultados experimentales y los resultados de la isoterma teórica (**Figura 23**), en la cual observamos que existe una región en donde el modelo de Langmuir se ajusta muy bien, y los valores de cantidad máxima adsorbida de AMP es de 55.85 mg por gramo de mc-BPIM-AMP sintetizado y para AMX fue de 35.71 mg por gramo de mc-BPIM-AMX.

Por otro lado, existe una región en donde el modelo no se ajusta, presentándose una desviación (**Figura 23**), esta región podemos explicarla si asumimos que todos los sitios específicos con la AMX o AMP se han ocupado, por lo cual empiezan a predominar interacciones AMX—AMX o AMP—AMP y no mc-BPIM—AMX o AMP lo que genera un incremento sustancial en la cantidad de AMX o AMP adsorbidas, como se muestra en la **Figura 23**. Inicialmente esta característica podría considerarse deseable cuando se quiere remover un contaminante del agua, sin embargo, cuando empiezan a predominar las interacciones adsorbato-adsorbato el fenómeno de desorción predomina, característica que no es deseable para un adsorbente. Existen diferencias en términos de la K_L entre los dos adsorbatos (Tabla 3), para Ampicilina es de 0.044 L/mg y Amoxicilina es de 0.033 L/mg, teóricamente esto significa que la Ampicilina tiene una mayor afinidad por el mc-BPIM-AMP que la Amoxicilina hacia el mc-BPIM-AMX, aun sabiendo que los dos adsorbentes fueron sintetizados en las mismas condiciones y sus estructuras químicas son muy similares **Figura 2 y Figura 3**.

De las isothermas tipo Freundlich, Tempkin, Dubinin-Raduskevich, solo la isoterma de Freundlich correlaciona bien con los datos experimentales de las dos isothermas, esto es debido a que Freundlich es un modelo empírico que ha sido usado como modelo para sólidos

heterogéneos con diferentes afinidades por lo que su ajuste es natural y no es una referencia que describa a los mc-BPIM-AMX o mc-BPIM-AMP.

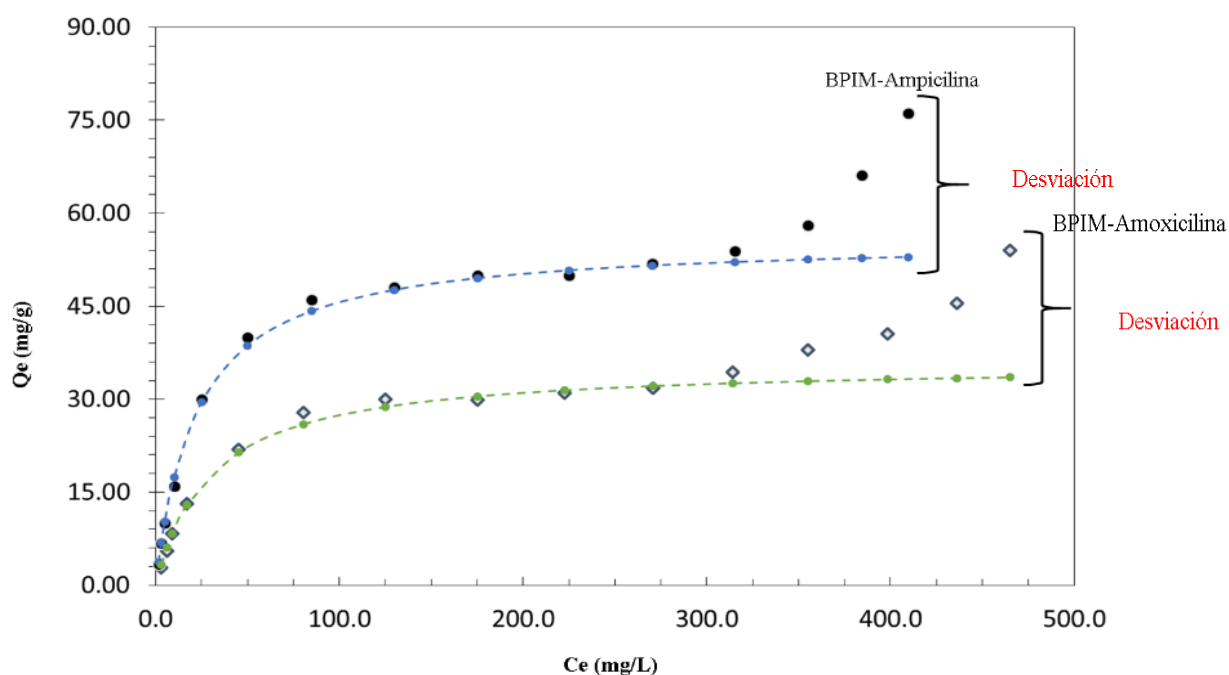


Figura 23. Gráfico de las isothermas de adsorción experimental e isoterma de adsorción de Lagmuir. Dónde: la curva verde y azul corresponden a la isoterma teórica de Lagmuir, la curva de rombos y puntos corresponden a las isothermas de adsorción experimentales de AMX y AMP en el mc-BPIM.

9.4. Adsorción competitiva de AMX y AMP en el mc-BPIM

Como se observa en la **Figura 24**, a medida que se incrementa la concentración de AMP la cantidad adsorbida de AMX disminuye, esto significa que la AMP compite por los sitios específicos de reconocimiento molecular del BPIM. De esta forma podemos afirmar que la impresión molecular no fue completamente eficiente; ya que, su selectividad es baja. En conclusión, podemos afirmar que mc-BPIM-AMX es un sólido que puede adsorber los dos antibióticos y que mc-BPIM-AMP es selectivo a AMP, este resultado se encuentra en concordancia con los resultados de la investigación realizada por Juang y colaboradores, quienes determinaron mayor adsorción de AMP que AMX (Juang et al., 2023).

No existe una hipótesis explícita que explique el comportamiento antes mencionado, sin embargo, dado nuestros resultados es posible generar una hipótesis, la cual tiene como base el análisis estructural de la AMX y AMP. Ambas moléculas son muy parecidas estructuralmente, pero difieren en el anillo aromático de la AMX, el cual tiene un grupo

alcohol en sustitución de un hidrógeno. De esta forma podemos considerar que el grupo alcohol adicional en la AMX genera puentes de hidrógeno con moléculas de agua lo que afecta directamente la formación del sitio específico, es decir que estas moléculas de agua también quedaron impresas. Una vez que al material se le removió la AMX, el sitio activo de AMX es más grande y deformado por estas moléculas de agua. Caso contrario ocurre con la AMP que no tiene ese grupo alcohol en el anillo aromático y las moléculas de aguas no generan interacciones de puente de hidrógeno, por tanto, al momento de la impresión el sitio específico no se vio afectado por estas moléculas de agua. Ahora, en el momento en que los dos antibióticos están en solución para que la AMX sea adsorbida necesita la presencia de agua en el sitio activo organizadas de manera similar a cuando la biopelícula quedó impresa con la AMX, en cambio la AMP no presenta esa necesidad y fácilmente puede acomodarse en ese sitio activo.

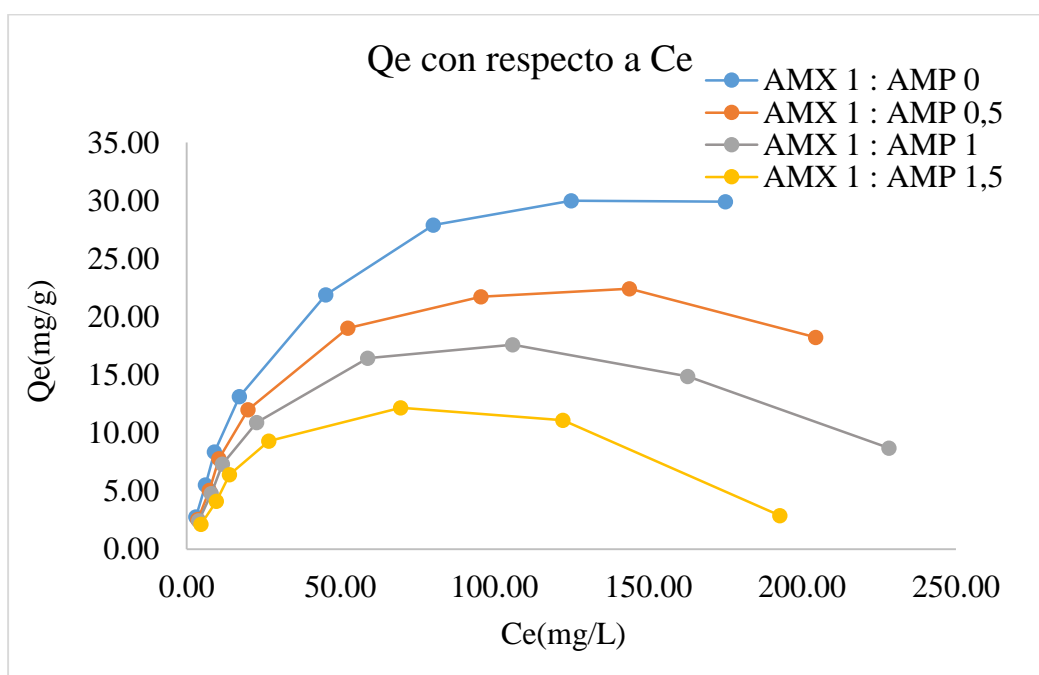


Figura 24. Cinética competitiva de adsorción de Amoxicilina (AMX) y Ampicilina (AMP) en el Biopolímero Impreso Molecularmente soportado en microesferas de carbón (mc-BPIM). Dónde: la curva azul corresponde a la cinética competitiva de AMX con relación a la concentración de AMP (1:0), la curva naranja corresponde a la cinética competitiva de AMX con relación a la concentración de AMP (1:0.5), la curva gris corresponde a la cinética competitiva de AMX con relación a la concentración de AMP (1:1), la curva amarilla corresponde a la cinética competitiva de AMX con relación a la concentración de AMP (1:1.5), en las cuales se logra observar el desplazamiento de la AMX.

9.5. Cinética de adsorción de Amoxicilina (AMX) y Ampicilina (AMP) en el Biopolímero Impreso Molecularmente soportado en microesferas de carbón (mc-BPIM)

El análisis cinético de adsorción busca establecer el tiempo en el cual se logra el equilibrio de adsorción de la AMX y AMP en el mc-BPIM, para esto existen diferentes modelos teóricos. Se procedió a la obtención de los parámetros de cada modelo cinético, los cuales se muestran en la **Tabla 4**, en la cual se describen los resultados de los parámetros de los modelos cinéticos, obtenidos experimentalmente, entre ellos la concentración en equilibrio (Q_e), las constantes de velocidad del modelo de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, el valor de correlación lineal (R^2).

Tabla 4. Parámetros de los modelos cinéticos.

Amoxicilina					
Seudo Primer Orden		Seudo Segundo Orden		Elovich	
Q_e, cal	1.16	Q_e, Cal	21.22	a	4.55
k₁	0.06	K₂	0.05	b	3.2
R²	0.73	H	22.50	R²	0.97
		R²	0.99		
Ampicilina					
Seudo Primer Orden		Seudo Segundo Orden		Elovich	
Q_e, cal	1.2	Q_e, Cal	32.61	a	10.50
k₁	0.037	K₂	0.031	b	6.10
R²	0.749	H	32.96	R²	0.934
		R²	0.99		

La cinética de adsorción describe la velocidad con la que se adsorbe la AMX y AMP en el mc-BPIM y determina el t en el cual se logra el equilibrio. Los resultados de las constantes de cada modelo científico se detallan en la **Tabla 4**, en la cual se describen tanto los resultados experimentales de AMX y AMP. Si centramos la atención en los valores de R^2 se observa que el mejor ajuste de los resultados experimentales se registra para el modelo de pseudo segundo orden (**Figura 25**). Por otra parte, los resultados se ajustan en segundo lugar al modelo de Elovich. Además, se logra observar que la constante de velocidad del modelo de pseudo segundo orden para Amoxicilina ($K_2=0.05$) es aproximadamente el doble en comparación a la K_2 de Ampicilina (0.031), lo cual hace referencia a que la adsorción de Amoxicilina es más rápida.

Lo antes descrito concuerda con la investigación realizada en el 2020 por Ahamad y colaboradores, quienes estudiaron la cinética y termodinámica de nanopartículas magnéticas a base de quitosano para la adsorción de tetraciclinas, quienes concluyeron que sus resultados se ajustan al modelo de pseudo segundo orden y al modelo de Elovich (Ahamad et al., 2020). Importante mencionar que el modelo de Elovich se ajusta para materiales homogéneos. Por lo cual, podemos asumir que el mc-BPIM con ambos antibióticos posee un tamaño específico del poro, lo cual es el objetivo del proceso de la impresión molecular (la generación de cavidades específico correspondientes al antibiótico utilizado durante la impresión molecular).

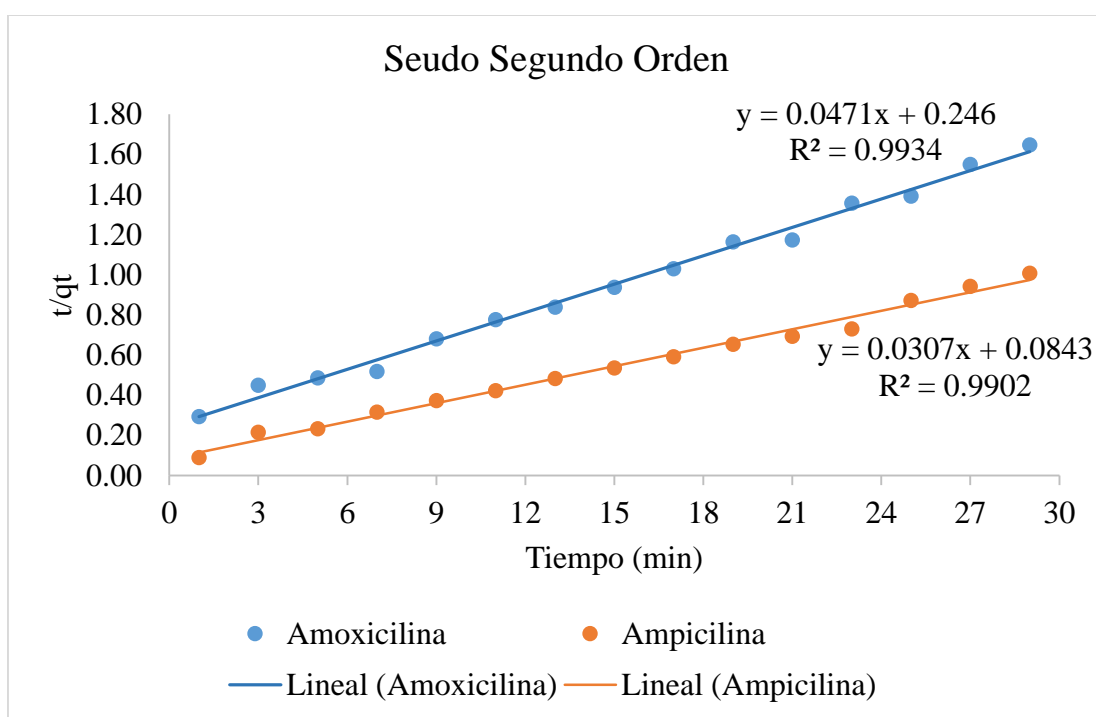


Figura 25. Gráfico del modelo cinético de Seudo Segundo Orden. Dónde: la línea naranja corresponde a la gráfica del modelo cinético de Seudo Segundo Orden de los resultados de adsorción de Ampicilina (AMP) en el Biopolímero Impreso Molecularmente con AMP soportado en microesferas de carbón (mc-BPIM-AMP) y la línea azul corresponde a la gráfica del modelo cinético de Seudo Segundo Orden de los resultados de adsorción de Amoxicilina (AMX) en el Biopolímero Impreso Molecularmente con AMX soportado en microesferas de carbón (mc-BPIM-AMX).

Algunos investigadores han atribuido que los sólidos impresos molecularmente cumplen una cinética de pseudo segundo orden debido a que el paso limitante es el llenado de las cavidades del adsorbente mediante la adsorción específica de AMX y AMP en el mc-BPIM (Hui et al., 2004; Bouhamed et al., 2012). Lo antes descrito infiere en que la adsorción de

AMX y AMP en el mc-BPIM es específica. Por otra parte, este resultado se encuentra en coherencia con los resultados obtenidos por Nezhadali y colaboradores en el 2021, quienes sintetizaron nanopartículas magnéticas de quitosano para la adsorción de carbamazepina presente en agua residual, obteniendo un mejor ajuste de los resultados de adsorción de carbamazepina con el modelo de pseudo segundo orden con un $R^2=0.9991$ (Nezhadali et al., 2021).

9.6. Degradación electroquímica del mc-BPIM-AMX y mc-BPIM-AMP

En la **Tabla 5** se describen los resultados de los porcentajes de la degradación electroquímica del Biopolímero Impreso Molecularmente con la Amoxicilina y Ampicilina adsorbida, obteniendo el mayor porcentaje de degradación del 98% en las condiciones experimentales del ensayo 2, tal como se muestra en la **Figura 26**. Según el estudio realizado por Giraldo Aguirre et al., 2016 en el cual estudiaron los efectos de la corriente, concentración de los antibióticos β -lactámicos (Oxacilina, Cloxacilina y Dicloxacilina) y concentración de electrolito, concluyeron que la concentración de los antibióticos no influye en la degradación de los mismos, efecto contrario que ocurre con la corriente; ya que, con el aumento de la corriente se genera una mayor degradación de estos antibióticos.

Tabla 5. Resultados de los porcentajes de degradación electroquímica del mc-BPIM-AMX, AMP

Experimentos	Condiciones Experimentales			Degradación (%)	
	Corriente (Amperes)	Concentración (mM)	pH ₀	AMX	AMP
1	0.25	125	5	33.82	16.29
2	0.75	75	9	98.66	98.46
3	0.75	125	5	87.70	87.70
4	0.25	125	9	50.94	96.46
5	0.75	75	5	77.76	83.70
6	0.25	75	5	36.71	54.63
7	0.25	75	9	64.82	59.52
8	0.75	125	9	64.24	52.06
Tiempo de tratamiento= 240 min					

Tal como se describe en la **Figura 26**, en esta investigación se logró degradar más del 98% del mc-BPIM-AMX, AMP adsorbidas, aplicando un tratamiento de oxidación avanzada, bajo las siguientes condiciones experimentales: 0.75 A, 75 mM y pH 9. De igual manera en el 2021 Auguste y Ouattara realizaron una investigación en la cual determinaron

los porcentajes de degradación electroquímica de la amoxicilina, obteniendo el 73.8% de degradación experimentando con ácido perclórico (HClO_4) 0.1 M como electrolito, 100 mA/cm². Como resultado los investigadores concluyeron que la velocidad de oxidación de la Amoxicilina es directamente proporcional al incremento de corriente y $\text{pH} > 8$, de forma similar en esta investigación bajo las condiciones en las cuales se obtuvo el mayor porcentaje de degradación fueron: 0.75 A y $\text{pH} 9$, lo cual se encuentra en concordancia con el estudio mencionado (Auguste & Ouattara, 2021).

Por otra parte, Mitchell y colaboradores llegaron a la conclusión que la AMP se hidroliza rápidamente a $\text{pH} 9$ (Mitchell et al., 2013). Además, Ferreira y colaboradores obtuvieron el 90% de eficiencia de conversión para la oxidación electroquímica de AMX a $\text{pH} 10$ (Ferreira et al., 2019). Lo antes descrito sustenta los resultados de degradación obtenidos en esta investigación y podemos decir que la corriente en combinación con el pH inicial tiene una estrecha relación para una mejor degradación de estos dos antibióticos.

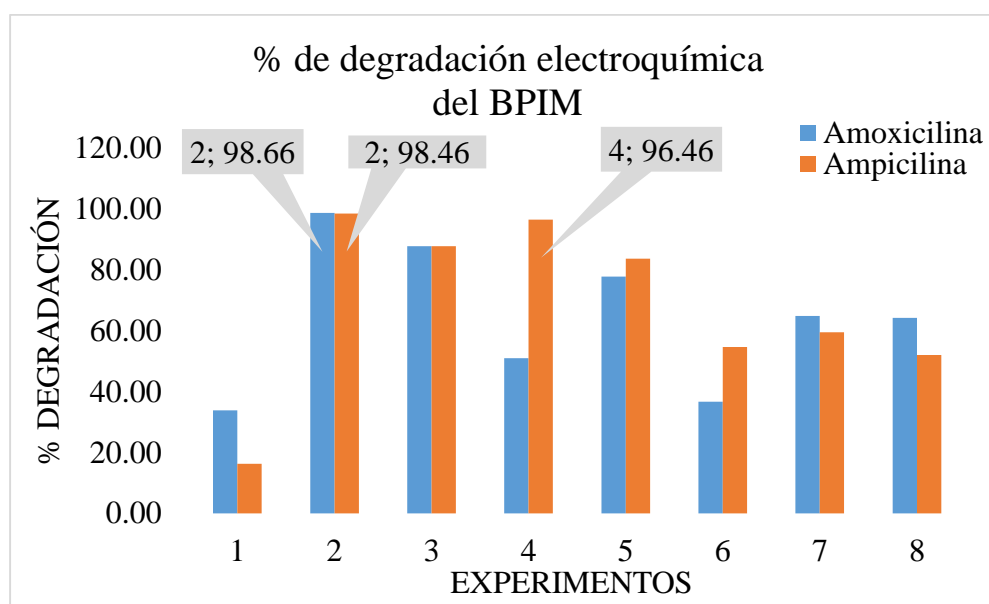


Figura 26. Gráfico de los porcentajes de degradación electroquímica del Biopolímero Impreso Molecularmente soportado en las microesferas de carbón con los antibióticos adsorbidos (mc-BPIM-AMX y mc-BPIM-AMP). Dónde: la línea roja corresponde a los experimentos de degradación electroquímica del mc-BPIM-AMX y la línea verde corresponde a los experimentos de degradación electroquímica del mc-BPIM-AMP

Como punto final, es de gran relevancia resaltar que esta investigación cumplió con dos principios de la Química Verde, la cual incluyó el empleo de materias primas provenientes de recursos renovables como lo es la glucosa y el quitosano, y la degradación de la AMX y AMP adsorbidas en el mc-BPIM.

10. CONCLUSION GENERAL

Se demostró que la concatenación de los procesos de adsorción y degradación electroquímica con Biopolímeros Impresos Molecularmente es una alternativa plausible para la remoción y degradación de antibióticos betalactámicos como la AMX y AMP, lo cual abre un importante camino al desarrollo de nuevas investigaciones para optimizar y llevar esta metodología a nuevas escalas con el apoyo de la Ingeniería Ambiental.

10.1. Conclusiones Metodológicas

1. Los datos de adsorción experimental y cinética de adsorción del mc-BPIM-AMX y el mc-BPIM-AMP se ajustaron a la isoterma de adsorción teórica de Langmuir y pseudo segundo orden respectivamente, lo que demuestra que la impresión molecular fue realizada con éxito.
2. Se demostró que el proceso de degradación electroquímica es capaz de degradar al soporte, biopelícula y antibiótico adsorbido con un porcentaje de degradación de 98%.
3. Los parámetros generales para obtener degradaciones superiores al 98% en los sistemas mc-BPIM-AMX y mc-BPIM-AMP, son el uso de electrodos DDB, corrientes de 0.75 Amperes, concentraciones de mc-BPIM-AMX y mc-BPIM-AMP de 75 mM y un pH inicial de 9. Los cuales son parámetros de fácil control experimental.
4. Los mc-BPIM no son completamente selectivos a AMX o AMP esto es debido a que su estructura molecular es muy similar. En este trabajo asumimos que esto es debido al número de moléculas que hidratan a la AMP en el momento de ser impresa en el Biopolímero.

11. PERSPECTIVAS

Dado que el modelo de seudo segundo orden se confunde con el modelo de seudo primer orden en bajas concentraciones, es recomendable realizar experimentos incrementando la concentración de los antibióticos.

Se requieren realizar ensayos de adsorción a diferentes valores iniciales de pH.

Realizar estudios de toxicidad ambiental a los residuos de degradación electroquímica.

12. BIBLIOGRAFÍA

- Abbassi, B. E., Saleem, M. A., Zytner, R. G., Gharabaghi, B., & Rudra, R. (2016). Antibiotics in wastewater: Their degradation and effect on wastewater treatment efficiency. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 95-99. https://www.researchgate.net/profile/Bassim-Abbassi-2/publication/308764362_Antibiotics_in_wastewater_Their_degradation_and_effect_on_wastewater_treatment_efficiency/links/5e333276458515072d70f5a4/Antibiotics-in-wastewater-Their-degradation-and-effect-on-
- Ahamad, T., Naushad, M., Thamraa, A.-S., Noorah, A.-h., & Alshehri, S. (2020). Preparation of chitosan based magnetic nanocomposite for tetracycline dsorption: Kinetic and thermodynamic studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 258-267. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.025>
- Alabbad, E. A., Bashir, S., & Liu, J. L. (2021). Efficient removal of direct yellow dye using chitosan crosslinked isovanillin derivative biopolymer utilizing triboelectric energy produced from homogeneous catalysis. *Catalysis Today*, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.017>
- Arnau, J., Castells, X., Rigau, D., & Vallano, A. (2002). Antibióticos betalactámicos (I). *Medicine*, 3356 - 3368.
- Auguste, A. F., & Ouattara, L. (2021). Electrochemical Degradation of Amoxicillin on a Ti/Ta2O5/Pt-RuO2-IrO2 Electrode. *Open Access Library Journal*, 1-13. <https://doi.org/10.4236/oalib.1106558>
- Ayankojo, A. G., Reut, J., Öpik, A., Furchner, A., & Syritski, V. (2018). Hybrid Molecularly Imprinted Polymer for Amoxicillin Detection. *Biosensors and Bioelectronic*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.07.042>
- Baeza, A., & García, A. (2009). *Disolventes no acuosos Reacciones ácido – base*. Facultad de Química, UNAM. https://amyd.quimica.unam.mx/pluginfile.php/4618/mod_resource/content/0/DOCUMENTODEAPOYO-DISOLVENTES_NO_ACUOSOS_6138.pdf
- Baghapour, M., Reza Shirdarreh, M., & Faramarzian, M. (2014). Degradation of Amoxicillin by Bacterial Consortium in a Submerged Biological Aerated Filter: Volumetric Removal Modeling. *J Health Sci Surveillance Sys*, 2(1), 15-25. https://jhsss.sums.ac.ir/article_42745_b5fefdbc836d9c8a0ce18af0c415d74b.pdf
- Beltran, A., Borrull, F., Cormack, P., & Marce, R. (2010). Molecularly-imprinted polymers: useful sorbents for selective extractions. *Trends in Analytical Chemistry*, 29(11), 1363-1375. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.07.020>

- Benito, M. (2006). Desarrollo y validación de métodos reconocimiento molecular para la determinación de antibióticos β -lactámicos en muestras de interés agroalimentario y medioambiental. Madrid: UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID. <https://eprints.ucm.es/id/eprint/7422/1/T29424.pdf>
- Bonilla, A., Mendoza, D., & Reynel, H. (2017). Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. México: Spri. <https://books.google.com.mx/books?id=oeAqDwAAQBAJ&pg=PA116&dq=pseudo-second+order+model+for+adsorption+processes&hl=en&sa=X&ved=2ahUKEwi97ML4g8f6AhXGLEQIHcTxCtQQ6AF6BAgEEAI#v=onepage&q=pseudo-second%20order%20model%20for%20adsorption%20processes&f=true>
- Bouhamed, F., Elouear, Z., & Bouzid, J. (2012). Adsorptive removal of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 741-749. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.02.011>
- Bowman, K., & Leong, K. W. (2006). Chitosan nanoparticles for oral drug and gene delivery. *International Journal of Nanomedicine*, 117-128. <https://doi.org/10.2147/nano.2006.1.2.117>
- Byrne, M. E., Park, K., & Peppas, N. A. (2002). Molecular imprinting within hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews*(54), 149-161.
- Cabeza, A., Urtiaga, A. M., & Ortiz, I. (2007). Electrochemical Treatment of Landfill Leachates Using a Boron-Doped Diamond Anode. *Ind. Eng. Chem. Res*, 1439-1446. <https://doi.org/10.1021/ie061373x>
- Cai, H., Lin, X., Tian, L., & Luo, X. (2016). One-step hydrothermal synthesis of carbonaceous spheres from glucose with aluminium chloride catalyst and its adsorption characteristic for U(VI). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1-35. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02540>
- Camacho, D., Caviedes, D., & Delgado, D. (2017). Tratamientos para la remoción de antibacteriales y agentes antimicrobiales presentes en aguas residuales. *Revista Logos, Ciencia & Tecnología*, 43-62. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.22335/rict.v9i1.370>
- Carmona, P. (2019). *Estudio de la presencia, ocurrencia y destino final, de un compuesto farmacéutico (amoxicilina) en una planta de tratamiento de agua residual institucional educativa*. Bucaramanga: Universidad Pontificia Bolivariana. https://repository.upb.edu.co/bitstream/handle/20.500.11912/6410/digital_38728.pdf?sequence=1
- Castro, L., Baños, M., López, M., & Torres, B. (2016). Ecofarmacovigilancia en México: perspectivas para su implementación. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 16-40.

- CDC. (2013). *Antibiotic Resistance Threats in the United States*. U.S: Centers for Disease Control and Prevention. <https://www.cdc.gov/drugresistance/pdf/ar-threats-2013-508.pdf>
- CDC. (2014). *Core Elements of Hospital Antibiotic Stewardship Programs*. Atlanta: Centers for Disease Control and Prevention. <https://www.cdc.gov/antibiotic-use/healthcare/pdfs/core-elements.pdf>
- Chen, C., Sun, X., Jiang, X., Niu, D., Yu, A., Liu, Z., & Li, J. G. (2009). A Two-Step Hydrothermal Synthesis Approach to Monodispersed Colloidal Carbon Spheres. 971-976. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9343-5>
- Chen, L., Wang, X., Lu, W., Wu, X., & Li, J. (2016). Molecular imprinting: perspectives and applications. *The Royal Society of Chemistry*. <https://doi.org/DOI:10.1039/c6cs00061d>
- Díaz de León, L., Rodríguez, M., Ocampo, R., Gutiérrez, J., Díaz, F., Batres, L., & Flores, R. (2018). Synthesis and Evaluation of a Molecularly Imprinted Polymer for the Determination of Metronidazole in Water Samples. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 395-401. <https://doi.org/10.1007/s00128-017-2249-5>
- Divyapriya, G., & Nidheesh, P. V. (2021). Electrochemically generated sulfate radicals by boron doped diamond and its environmental applications. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100921>
- Dmitrienko, E. V., Pyshnaya, I. A., Martyanov, O. N., & Pyshnyi, D. V. (2016). Molecularly imprinted polymers for biomedical and biotechnological applications. *Russ. Chem*, 513-536. <https://doi.org/10.1070/RCR4542>
- Doménech, X., & Peral, J. (2006). *Química Ambiental de sistemas terrestres*. Barceloa, España: REVERTÉ, S.A. https://books.google.com.mx/books?id=S4bjFOEXRzMC&printsec=frontcover&dq=Qu%C3%ADmica+Ambiental+de+sistemas+terrestres&hl=en&sa=X&redir_esc=y#v=onepage&q=Qu%C3%ADmica%20Ambiental%20de%20sistemas%20terrestres&f=false
- Elmolla, E. S., & Chaudhuri, M. (2011). Combined photo-Fenton–SBR process for antibiotic wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 1418-1426. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.057>
- EPA. (2022, Marzo 10). *Contaminants of Emerging Concern including Pharmaceuticals and Personal Care Products*. U.S. Environmental Protection Agency: <https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>
- Espinosa, B., Argüelles, W., Hernández, J., Félix, L., Acosta, N., & Goycoolea, F. (2007). Molecularly Imprinted Chitosan-Genipin Hydrogels with Recognition Capacity toward o-Xylene. *Biomacromolecules*, 3355-3364.

- Falco, C., Baccile, N., & Titirici, M. M. (2011). Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. *Green Chemistry*, 3273–3281. <https://doi.org/10.1039/c1gc15742f>
- Faust, S. D., & Aly, O. M. (1986). *Adsorption Processes for water treatment*. United States of America: Butterworths. <https://books.google.com.mx/books?id=LwUcBQAAQBAJ&printsec=frontcover&dq=adsorption++process&hl=en&sa=X&ved=2ahUKEwjwxv2G-6j4AhUIJUQIHZChDqYQ6AF6BAgCEAI#v=onepage&q=adsorption%20%20process&f=true>
- Ferreira, M., Biernacka, I. K., Fonseca, A. M., Neves, I. C., Soares, O. S., Pereira, M. F., Parpot, P. (2019). Electrochemical oxidation of amoxicillin on carbon nanotubes and carbon nanotube supported metal modified electrodes. *Catalysis Today*, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.039>
- Food, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 2-10. <https://doi.org/doi:10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Frontistis, Z., Antonopoulou, M., Venieri, D., Konstantinou, I., & Mantzavinos, D. (2016). Boron-doped diamond oxidation of amoxicillin pharmaceutical formulation: Statistical evaluation of operating parameters, reaction pathways and antibacterial activity. *Journal of Environmental Management*, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.035>
- Frontistis, Z., Mantzavinos, D., & Meriç, S. (2018). Degradation of antibiotic ampicillin on boron-doped diamond anode using the combined electrochemical oxidation - Sodium persulfate process. *Journal of Environmental Management*, 878-887. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.06.099>
- Fuwei, W., Jinghua, Y., Ping, D., & Shenguang, G. (2010). Molecular Imprinting-Chemiluminescence Sensor for the Determination of Amoxicillin. *Analytical Letters*, 1033-1045. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/00032710903491104>
- Ghaedi, M. (2021). *Adsorption: Fundamental Processes and Applications*. Academic Press. https://books.google.com.mx/books?id=5bvbdwAAQBAJ&printsec=frontcover&dq=adsorption++process&hl=en&sa=X&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
- Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 52-73.
- Giraldo Aguirre, A. L., Erazo Erazo, E. D., Flórez Acosta, O. A., Serna Galvis, E. A., & Torres Palma, R. A. (2016). Tratamiento electroquímico de aguas que contienen antibióticos β -lactámicos. *Revista Ciencia en Desarrollo*, 7(1), 21-29. <http://www.scielo.org.co/pdf/cide/v7n1/v7n1a04.pdf>
- Githinji, L., Musey, M., & Ankumah, R. (2011). Evaluation of the Fate of Ciprofloxacin and Amoxicillin in Domestic Wastewater. *Water Air Soil Pollut*, 191-201. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0697-1>

- Gligorovski, S., Strekowski, R., Barbati, S., & Vione, D. (2015). Environmental Implications of Hydroxyl Radicals ($\bullet\text{OH}$). *Chem. Rev*, 13051-13092. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/cr500310b>
- Gomez, B., Diban, N., & Urtiaga, A. (2018). Comparison of microcrystalline and ultrananocrystalline boron doped diamond anodes: Influence on perfluorooctanoic acid electrolysis. *ELSEVIER*, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.044>
- Guo, T. Y., Xia, Y. Q., Hao, G. J., Song, M. D., & Zhang, B. H. (2004). Adsorptive separation of hemoglobin by molecularly imprinted chitosan beads. *Biomaterials*, 5905-5912. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.01.032>
- Gutiérrez, T., & Chito, D. (2019). *Polímeros*. Colombia: Universidad del Cauca. https://books.google.com.mx/books?id=XoewDwAAQBAJ&printsec=frontcover&dq=polimeros&hl=en&sa=X&redir_esc=y#v=onepage&q&f=true
- Hernández, R., Fernández, C., y Baptista, M. (2014). *Metodología de la Investigación* (Sexta ed.). México: McGRAW-HILL/ INTERAMERICANA EDITORES, S.A. Retrieved 25 de 10 de 2020, from <http://observatorio.epacartagena.gov.co/wp-content/uploads/2017/08/metodologia-de-la-investigacion-sexta-edicion.compressed.pdf>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 332-340. <https://doi.org/10.1205/095758298529696>
- Hong, J. C., Zhao, H. Z., Li, J. L., & Shou, Z. Y. (2012). Surface-imprinted chitosan-coated magnetic nanoparticles modified multi-walled carbon nanotubes biosensor for detection of bovine serum albumin. *Elsevier*. <https://doi.org/doi:10.1016/j.snb.2012.01.010>
- Hui, Y., Di, Z., Ding, J., Wu, D., Luan, Z., & Zhu, Y. (2004). Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb^{2+} on carbon nanotubes. *Water Research*, 605-609. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.11.004>
- Hunt, J. P., & Taube, H. (1952). The Photochemical Decomposition of Hydrogen Peroxide. Quantum Yields, Tracer and Fractionation Effects. *J. Am. Chem. Soc*, 74(23), 5999 - 6002. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ja01143a052>
- Jamieson, O., Soares, T. C., A. de Faria, B., Hudson, A., Mecozzi, F., Rowley Neale, S. J., .Crapnell, R. D. (2019). Screen Printed Electrode Based Detection Systems for the Antibiotic Amoxicillin in Aqueous Samples Utilising Molecularly Imprinted Polymers as Synthetic Receptors. *Chemosensors*, 1-14. <https://doi.org/10.3390/chemosensors8010005>
- Juang, J., Khaerudini, D., Soetaredjo, F., Waworuntu, G., Ismadji, S., Putranto, A., & Sunarso, J. (2023). Experimental and modelling study of adsorption isotherms of amoxicillin, ampicillin and doripenem on bentonite-chitosan composite. *South African Journal of Chemical Engineering*, 38-45. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.09.013>

- Kajjumba, G. W., Emik, S., Öngen, A., Özcan, H. K., & Aydın, S. (2018). Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application. *Advanced Sorption Process Applications*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.80495>
- Kalam, S., Abu, S., Shahzad, M., & Patil, S. (2021). Surfactant Adsorption Isotherms: A Review. *ACS Omega*, 32342–32348. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04661>
- Karna, P., Ghimire, M., Mishra, S., & Karna, S. (2017). *Synthesis and Characterization of Carbon Nanospheres*. <https://doi.org/10.4236/oalib.1103619>
- Körbahti, B. K., & Taşyürek, S. (2014). Electrochemical oxidation of ampicillin antibiotic at boron-doped diamond electrodes and process optimization using response surface methodology. *Environ Sci Pollut Res*. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3101-7>
- Lakew, A., Assefa, T., Woldeyohannes, M., Megersa, N., & Chandravanshi, B. S. (2022). Development and validation of liquid chromatography method for simultaneous determination of multiclass seven antibiotic residues in chicken tissues. *BMC Chemistry*, 1-15. <https://doi.org/https://doi.org/10.1186/s13065-022-00797-y>
- Lars, Ø. (2019). *Light Scattering Demystified Theory and Practice*. University of Copenhagen. https://www.nbi.dk/~ogendal/personal/lho/lightscattering_theory_and_practice.pdf
- Legrini, O., Oliveros, E., & Braun, A. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev*, 93(2). <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/cr00018a003>
- Levine, B. (2003). *Principles of Forensic Toxicology*. United States of america. [https://books.google.com.mx/books?id=k7BInEQ-
iqgC&pg=PA79&dq=principle+of+spectrophotometry+UV+vis&hl=es&sa=X&ved=2ah
UKEWjOle2D4_P3AhU1j2oFHeg6DSwQ6AF6BAgFEAI#v=onepage&q=principle%20o
f%20spectrophotometry%20UV%20vis&f=true](https://books.google.com.mx/books?id=k7BInEQ-
iqgC&pg=PA79&dq=principle+of+spectrophotometry+UV+vis&hl=es&sa=X&ved=2ah
UKEWjOle2D4_P3AhU1j2oFHeg6DSwQ6AF6BAgFEAI#v=onepage&q=principle%20o
f%20spectrophotometry%20UV%20vis&f=true)
- Li, M., Li, W., & Liu, S. (2011). Hydrothermal synthesis, characterization, and KOH activation of carbon spheres from glucose. *Carbohydrate Research*, 999-1004. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2011.03.020>
- Liua, W., Zhao, H., Yang, Y., Liu, X., & Xu, B. (2013). Reactive carbon microspheres prepared by surface-grafting 4-(chloromethyl)phenyltrimethoxysilane for preparing molecularly imprinted polymer. *Elsevier*, 146–154. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.016>
- Mabrouk, M., Hammad, S. F., Abdella, A. A., & Mansour, F. R. (2020). Chitosan-based molecular imprinted polymer for extraction and spectrophotometric determination of ketorolac in human plasma. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118668>
- Marczenko, Z., & Balcerzak, M. (2000). *Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis*. Elsevier. <https://books.google.com.mx/books?id=0NE1KjVISyAC&pg=PA26&dq=principle+of+s>

pectrophotometry+UV+vis&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwjOle2D4_P3AhU1j2oFHeg6D
SwQ6AF6BAGJEA#v=onepage&q=principle%20of%20spectrophotometry%20UV%20vis&f=true

- Martínez, C., Rodrigo, M., & Scialdone, O. (2018). *Electrochemical Water Treatment*. United States: ELSEVIER.
https://books.google.com.mx/books?id=huldDwAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=true
- Matsui, J., Nicholls, I. A., Karube, I., & Mosbach, K. (1996). Carbon-Carbon Bond Formation Using Substrate Selective Catalytic Polymers Prepared by Molecular Imprinting: An Artificial Class II Aldolase. *J. Org. Chem*, 5414-5417. <https://doi.org/10.1021/jo9516805>
- Meléndez , J., & Díaz de León , L. (2020). Polímeros de impresión molecular. *Universidad Potosinos*, 16-21.
- Mitchell, S. M., Ullman, J. L., Teel, A. L., & Watts, R. J. (2013). pH and temperature effects on the hydrolysis of three β -lactam antibiotics: Ampicillin, cefalotin and cefoxitin. *Science of the Total Environment*, 547-555. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.027>
- Mohamed, F. A., Khashaba, P. Y., El-Wakil, M. M., & Shahin, R. Y. (2019). Fabrication of water compatible and biodegradable super-paramagnetic molecularly imprinted nanoparticles for selective separation of memantine from human serum prior to its quantification: An efficient and green pathway. *International Journal of Biological Macromolecules*, 140-148. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.099>
- Monier, M., & El-Mekabaty, A. (2013). Preparation of molecularly imprinted resin based on chitosan for chiral recognition of S-mandelic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 207-213. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.01.020>
- Monier, M., Ayad, D. M., Wei, Y., & Sarhan, A. A. (2010). Preparation of cross-linked chitosan/glyoxal molecularly imprinted resin for efficient chiral resolution of aspartic acid isomers. *Biochemical Engineering Journal*, 140-146. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2010.06.007>
- Montoya , D., Avila , Y., Serna , E., & Torres , R. (2020). Data on treatment of nafcillin and ampicillin antibiotics in water by sonochemistry. *Data in brief*, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.105361>
- Moradi, S., Sadrjavadi, K., Frahdian, N., Hossainzadeh, L., & Shahlaei, M. (2018). Easy Synthesis, Characterization and Cell Cytotoxicity of Green Nano Carbon Dots Using Hydrothermal Carbonization of Gum Tragacanth and Chitosan Bio-Polymers for Bioimaging. *Journal of Molecular Liquids*. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.054>
- Nezhadali, A., Easapour, K. S., & Divsar, F. (2021). Synthesis of polypyrrole – chitosan magnetic nanocomposite for the removal of carbamazepine from wastewater: Adsorption isotherm and kinetic study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105648>

- Okutucu, B. (2020). Wastewater Treatment Using Imprinted Polymeric Adsorbents. *IntechOpen*, 1-12. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.92386>
- Oliveira , I., Rego , C., Semedo , G., Gomes , D., Figueiras , A., Roque , F., & Herdeiro , M. T. (2020). Systematic Review on the Impact of Guidelines Adherence on Antibiotic Prescription in Respiratory Infections. <https://doi.org/10.3390/antibiotics9090546>
- Ouda, M., Kadadou , D., Swaidan, B., Al-Othman , A., Al-Asheh , S., Banat , F., & W Hasan, S. (2021). Emerging contaminants in the water bodies of the Middle East and North Africa (MENA): A critical review. *Science of The Total Environment*, 754, 1-20. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142177>
- Patterson, K. A. (2018). Stability of Ampicillin Sodium. South Australia: Flinders University. <https://flex.flinders.edu.au/file/6eb5e45b-351c-4e0e-978f-af49881f6421/1/ThesisPatterson2018OA.pdf>
- Paulus, G. K., Hornstra, L. M., Alygizakis, N., Slobodnik, J., Thomaidis, N., & Medema, G. (2019). The impact of on-site hospital wastewater treatment on the downstream communal wastewater system in terms of antibiotics and antibiotic resistance genes. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 635-644. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2019.01.004>
- Pérez, C. (2015). Síntesis y caracterización de polímeros de impresión molecular para aplicaciones analíticas. Universidade da Coruña.
- Petri, W. A. (2017). Penicilinas, cefalosporinas y otros antibióticos lactámicos β . McGraw Hill. <https://accessmedicina.mhmedical.com/content.aspx?bookid=1882§ionid=138616729>
- Pradip, D., Joydeep, D., & Tripathi, V. (2004). Chitin and Chitosan: Chemistry, properties and applications. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 20-31.
- Prasanna, B., Selvakumara, D., Kadirvelub, K., & Kumara, N. (2019). chitosan as an environment friendly biomaterial – a review on recent modifications and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*.
- Qin, L., Jia, X., Yang, Y., & Liu, X. (2015). Porous Carbon Microspheres: An Excellent Support To Prepare Surface Molecularly Imprinted Polymers for Selective Removal of Dibenzothiophene in Fuel Oil. *I&ECresearch Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1710-1719. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02837>
- Quand Môme, G. C., Thiéry Auguste, A. F., Marie Hélène, L. E., Ibrahima, S., & Lassine, O. (2015). Electrochemical oxidation of amoxicillin in its pharmaceutical formulation at boron doped diamond (BDD) electrode . *J. Electrochem. Sci. Eng*, 5(2), 129-143. <https://doi.org/10.5599/jese.186>

- Rahmani, O., Bouzid, B., & Guibadj, A. (2017). Extraction and characterization of chitin and chitosan: applications of chitosan nanoparticles in the adsorption of copper in an aqueous environment. *e-Polymers*. <https://doi.org/10.1515/epoly-2016-0318>
- Ramírez, L. I., & Durán, M. (2008). Demanda química de oxígeno. México, D.F. México: UNAM, Facultad de Química, PIQAYQA. <https://studylib.es/doc/7885540/demanda-qu%C3%ADmica-de-ox%C3%ADgeno-de-muestras-acuosas--a>
- Rasel, D., Vecitis, C. D., Agnes, S., Bin, C., Ahmad, F. I., Xianbo, L., Seeram, R. (2017). Recent advances in nanomaterials for water protection and monitoring. *Chem Soc Rev*, 6946-7020. <https://doi.org/10.1039/c6cs00921b>
- Robati, D. (2013). Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube. *Journal of Nanostructure in Chemistry*. <https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-55>
- Robledo, V., Velázquez, M., Montañez, J., Pimentel, J., Vallejo, A., López, M., & Venegas, J. (2017). Hidroquímica y contaminantes emergentes en aguas residuales urbano industriales de Morelia, Michoacán, México. *Rev. Int. Contam. Ambiente*, 221-235. <https://doi.org/10.20937/RICA.2017.33.02.04>
- Rodríguez, A., Ramírez, M., Rivero, D., Bosquez, E., Barrera, L., & Bautista, S. (2009). Propiedades químico-estructurales y actividad biológica de la quitosana en microorganismos fitopatógenos. *Revista Chapingo Serie Horticultura*, 307-317. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=60912186012>
- Saez, C., Moratalla, A., Gonzaga, I., Eguiluz, K., Salazar, G., Cañizares, P., & Rodrigo, M. (2020). Influence of the doping level of boron-doped diamond anodes on the removal of penicillin G from urine matrixes. *Science of the Total Environment*, 1-31. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139536>
- Sánchez, C. (2013). Desarrollo y validación de un método analítico por UPLC para la determinación de ampicilina en una matriz biológica obtenida en ensayos de permeabilidad in vitro. Santiago de Cali: UNIVERSIDAD ICESI. https://repository.icesi.edu.co/biblioteca_digital/bitstream/10906/76984/1/sanchez_desarrollo_validacion_2013.pdf
- Sánchez, M., Avilés, M., González, L., & Ramírez, N. (2011). Proyecto “Identificación de compuestos orgánicos emergentes: desarrollo e implementación de metodologías para análisis por cromatografía de líquidos o gases”. México: IMTA, SEMARNAT. <http://repositorio.imta.mx/bitstream/handle/20.500.12013/1411/TC-1102.1.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Santos, H., Carmo, F., Paes, J., Rosado, A., & Peixoto, R. (2010). Bioremediation of Mangroves Impacted by Petroleum. *Water Air Soil Pollut*. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0536-4>

- Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2009). Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides. *Chemistry a European Journal*, 4195-4203. <https://doi.org/10.1002/chem.200802097>
- Sheng, K., Zhang, S., Liu, J., E, S., Jin, C., Xu, Z., & Zhang, X. (2009). Hydrothermal carbonization of cellulose and xylan into hydrochars and application on glucose isomerization. *Journal of Cleaner Productio*, 1-29. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117831>
- Sigma-Aldrich. (2014). Material Safety Data Sheet of Ampicillin sodium salt. Sigma-Aldrich Corporation. <https://doi.org/https://www.nwmissouri.edu/naturalsciences/sds/a/Ampicillin%20sodium%20salt.pdf>
- Silva, F., Sáez, C., Lanza, M., Cañizares, P., & Rodrigo , M. (2019). The Role of Mediated Oxidation on the Electro-irradiated Treatment of Amoxicillin and Ampicillin Polluted Wastewater. *catalysts*, 1-13. <https://doi.org/10.3390/catal9010009>
- Silva, S., Braga, C., Fook, M., Reposo, C., Carvalho, L., & Canedo, E. (2012). Application of Infrared Spectroscopy to Analysis of Chitosan/Clay Nanocomposites. In T. Theophile, *nfrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology* (p. 510). InTech.
- Skoog, D., West, D., & James, F. (2001). Fundamentos de Química Analítica (4a ed.). Barcelona: REVERTÉ. <https://books.google.com.mx/books?id=CU7yWvK1kGQC&pg=PA643&dq=reaccion+de+pseudo+primer+orden&hl=en&sa=X&ved=2ahUKEwjV2IWY9cb6AhX6MUQIHclIDL MQ6AF6BAgJEAI#v=onepage&q=reaccion%20de%20pseudo%20primer%20orden&f=true>
- Smagulova, S., Egorova, M., & Tomskaya, A. (2019). Investigation of the properties of carbon quantum dots synthesized by the hydrothermal method. *Materials Science and Engineering*, 1-9. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/693/1/012031>
- Sobiech, M., Bujak, P., Luliński, P., & Pron, A. (2019). Semiconductor nanocrystal–polymer hybrid nanomaterials and their application in molecular imprinting. *The Royal Society of Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/c9nr02585e>
- Soledad, B. (2017). Empleo de Polímeros de Impronta Molecular como pre-concentradores de muestras en el análisis químico de trazas. *Revista Tekhné*, 003-022.
- Sooraj, M. P., Archana, S. N., Beena, M., & Sabu, T. (2021). *Molecularly Imprinted Polymer Composites: synthesis, characterisation and applications*. Kerala: ELSEVIER. https://books.google.com.mx/books?id=2F4BEAAQBAJ&printsec=frontcover&dq=molecularly+imprinted+polymer+composites&hl=es&sa=X&redir_esc=y#v=onepage&q=molecularly%20imprinted%20polymer%20composites&f=true
- Sreenivasan, K. (2005). Surface-Imprinted Polyurethane Having Affinity Sites for Ampicillin. *Macromolecular Bioscience*, 187-191. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400127>

- Suárez, C., & Gudiol, F. (2009). Antibióticos betalactámicos. *Enfermedades Infecciosas y Microbiología Clínica*, 116 - 129. <https://doi.org/10.1016/j.eimc.2008.12.001>
- Surashree , S. G., & Mahua , G. (2016). Advanced nanocarriers for nutraceuticals based on structured lipid and nonlipid components. *Nanotechnology in the Agri-Food Industry*, 4, 271-304. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-804305-9.00008-7>
- Taku , M. A., Yukiko, S., Masaru , W., Kiyohiko , T., Toshiyuki , N., Hideo , H., & Kunio , A. (2007). Dehydration of d-glucose in high temperature water at pressures up to 80 MPa. *ScienceDirect*, 381–388. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.07.027>
- Theophanides, T. (2012). Infrared Spectroscopy Materials Science, *Engineering and Technology*. InTech. <https://books.google.com.mx/books?hl=en&lr=&id=iMWPdWAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA233&dq=ir+spectroscopy&ots=qNwFex1Nxf&sig=rcARgBPpSiv0bzLWR5yU93IRuLY#v=onepage&q&f=false>
- Vytas, S., Urbas, A., Sander, L., Elliott, J., Conny, J., & Petersen, E. (2010). Efficient Electrochemical Degradation of Multiwall Carbon Nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 1-28. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.065>
- Wang, J., Zhuan, R., & Chu, L. (2019). The occurrence, distribution and degradation of antibiotics by ionizing radiation: An overview. *Science of The Total Environment*, 1385-1397. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.415>
- Wang, M., Shen, J., Thomas, J. C., Mu, T., Liu, W., Wang, Y., Liu, K. (2021). Particle Size Measurement Using Dynamic Light Scattering at Ultra-Low Concentration Accounting for Particle Number Fluctuations. *Materials*, 14, 1-19. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/ma14195683>
- Wang, Y., & Hu, A. (2014). Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *The Royal Society of Chemistry* , 6921–6939. <https://doi.org/10.1039/c4tc00988f>
- Weber, W. (2010). Control de la calidad del agua en Procesos fisicoquímicos. Reverté. https://books.google.com.mx/books?id=S9MfEAAAQBAJ&pg=PA218&dq=modelos+de+Langmuir&hl=en&sa=X&ved=2ahUKEwiq0urRsdf9AhU2J0QIHem_DgoQ6AF6BAGJEAI#v=onepage&q=modelos%20de%20Langmuir&f=true
- WHO. (2014). *Antimicrobial Resistance: Global Report on Surveillance*. World Health Organization. <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/112642/?sequence=1>
- WHO. (2015). Global Action Plan on Antimicrobial Resistance. Geneva, Switzerland: World Health Organization. http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/193736/9789241509763/_eng.pdf;jsessionid=2F8616A7307BE9E43CA8FA36B33C2EDC?sequence=1
- Worch, E. (2012). Adsorption Technology in Water Treatment. Germany: De Gruyter. <https://books.google.com.mx/books?id=xUBhp6r6zwwC&printsec=frontcover&dq=adsor>

ption+technology+in+water+treatment&hl=en&sa=X&ved=2ahUKEwjrvfwvs74AhXCnWoFHcEWDsUQ6AF6BAgEEAI#v=onepage&q=adsorption%20technology%20in%20water%20treatment&f=false

- Wu, N., Luo, Z., Ge, Y., Guo, P., Du, K., Tang, W., Fu, Q. (2016). polymer as the solid-phase extraction adsorbent for the selective determination of ampicillin sodium in milk and blood samples. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 1-31. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpha.2016.01.004>
- Xiangyang, W. (2011). Molecular imprinting for anion recognition in aqueous media. *Springer*. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0683-3>
- Yang, S., Wang, Y., Xu, M., He, M., Zhang, M., Ran, D., & Jia, X. (2013). Synthesis of modified chitosan-based molecularly imprinted polymers for adsorptive protein separation. *Analytical Methods*, 5471–5477. <https://doi.org/10.1039/c3ay41000e>
- Yang, Y.-z., Liu, X.-g., & Xu, B.-s. (2014). Recent advances in molecular imprinting technology for the deep desulfurization of fuel oils. *NEW CARBON MATERIALS*, 1-14. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(14\)60121-9](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(14)60121-9)
- Zhang, C., Wang, Y., Guo, J., Liua, Y., & Zhou, Y. (2015). Chitosan nanoparticle carrier based on surface molecularly imprinted polymers for the recognition and separation of proteins. *The Royal Society of Chemistry*, 106197–106205 . <https://doi.org/10.1039/c5ra14088a>
- Zhu, X., Shi, S., Wei, J., Lv, F., Zhao, H., Kong, J., Ni, J. (2007). Electrochemical Oxidation Characteristics of p-Substituted Phenols Using a Boron-Doped Diamond Electrode. *Environ. Sci. Technol.*, 6541-6546. <https://doi.org/10.1021/es070955i>

ANEXOS

Anexo 1: Cálculos

Anexo 1.1. Cálculo para la preparación de solución de glucosa 0.4 M ($C_6H_{12}O_6$)

Glucosa: $C_6H_{12}O_6$; MM: 180.16 g/mol

$$M = \frac{\text{moles}_{\text{soluto}}}{V_{(L)} \text{ de solución}}$$

$$\text{moles}_{C_6H_{12}O_6} = 0.40 \text{ mol/L} \times 0.025 \text{ L}$$

$$\text{moles}_{C_6H_{12}O_6} = 0.10 \text{ moles}$$

$$1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6 \quad \text{—————} \quad 180.16 \text{ g de } C_6H_{12}O_6$$

$$0.01 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6 \quad \text{—————} \quad X$$

$$X = \frac{(0.01 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6)(180.16 \text{ g de } C_6H_{12}O_6)}{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6}$$

$$X = 1.80 \text{ g de } C_6H_{12}O_6$$

Anexo 1.2. Cálculo para la preparación de solución de ácido acético 1% (CH_3COOH)

CH_3COOH al 99.80%

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$
$$V_1 = \frac{1\% \cdot 100 \text{ mL}}{99.80\%} = 1.00 \text{ mL}$$
$$V_1 = 1.00 \text{ mL}$$

Anexo 1.3. Cálculo para la preparación de solución de hidróxido de sodio 1M ($NaOH$)

MM: 40 g/mol

$$M = \frac{\text{moles}_{\text{soluto}}}{V_{(L)} \text{ de solución}}$$

$$\text{moles}_{NaOH} = M \times V(L)$$

$$\text{moles}_{NaOH} = 1M \times 0.1L$$

$$\text{moles}_{NaOH} = 0.10 \text{ moles de NaOH}$$

$$1 \text{ mol de NaOH} \quad \text{—————} \quad 40 \text{ g de NaOH}$$

$$0.10 \text{ mol de NaOH} \quad \text{—————} \quad X$$

$$X = \frac{(0.10 \text{ mol de NaOH})(40 \text{ g de NaOH})}{1 \text{ mol de NaOH}} = 4.00 \text{ g de NaOH}$$

Anexo 1.4. Cálculo para la preparación de la concentración de Amoxicilina (C₁₆H₁₉N₃O₅S) 3 mM

MM: 365.40 g/mol

1M=1 000 mM

$$M = \frac{\text{moles}_{\text{soluto}}}{V_{(L)} \text{ de solución}}$$

$$\text{moles}_{\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}} = M \times V(L)$$

$$\text{moles}_{\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}} = (0.003 \text{ mol/L}) (0.025 \text{ L})$$

$$\text{moles}_{\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}} = 0.075 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$1 \text{ mol de C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S} \quad \text{—————} \quad 365.40 \text{ g de C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$$

$$0.075 \times 10^{-3} \text{ mol de C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S} \quad \text{—————} \quad X$$

$$X = \frac{(0.075 \times 10^{-3} \text{ de C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S})(365.40 \text{ g de C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S})}{1 \text{ mol de C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}}$$

$$X = 0.0274 \text{ g de C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S} = 27.40 \text{ mg de C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$$

Anexo 1.5. Cálculo de para la preparación de la concentración de Ampicilina(C₁₆H₁₈N₃NaO₄S) 3 mM

MM: 371.39 g/mol

1M=1 000 mM

$$M = \frac{\text{moles}_{\text{soluto}}}{V_{(L)} \text{ de solución}}$$

$$\text{moles}_{\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{NaO}_4\text{S}} = M \times V(L)$$

$$\text{moles}_{\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{NaO}_4\text{S}} = (0.003 \text{ mol/L}) (0.025 \text{ L})$$

$$\text{moles}_{\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{NaO}_4\text{S}} = 0.075 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$1 \text{ mol de C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{NaO}_4\text{S} \quad \text{—————} \quad 371.39 \text{ g de C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{NaO}_4\text{S}$$

$$0.075 \times 10^{-3} \text{ mol de C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{NaO}_4\text{S} \quad \text{—————} \quad X$$

$$X = \frac{(0.075 \times 10^{-3} \text{ de C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{NaO}_4\text{S})(371.39 \text{ g de C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{NaO}_4\text{S})}{1 \text{ mol de C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{NaO}_4\text{S}}$$

$$X = 0.02785 \text{ g de C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{NaO}_4\text{S} = 27.85 \text{ mg de C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{NaO}_4\text{S}$$

Anexo 1.8. Cálculo para la preparación de solución de ácido sulfúrico 0.5 M (H₂SO₄)

MM: 98 g/L

$$M = \frac{\text{moles}_{\text{solute}}}{V_{(L)} \text{ de solución}}$$
$$\text{moles}_{H_2SO_4} = M \times V(L)$$
$$\text{moles}_{H_2SO_4} = 0.5M \times 0.1L$$
$$\text{moles}_{NaOH} = 0.50 \text{ moles de } H_2SO_4$$
$$1 \text{ mol de } H_2SO_4 \text{ ————— } 98 \text{ g de } H_2SO_4$$

$$0.50 \text{ mol de } H_2SO_4 \text{ ————— } X$$

$$X = \frac{(0.50 \text{ mol de } H_2SO_4)(98 \text{ g de } H_2SO_4)}{1 \text{ mol de } H_2SO_4}$$
$$X = 4.9 \text{ g de } H_2SO_4 \cong 5 \text{ mL de } H_2SO_4$$

Anexo 1.9. Cálculo de los mg de Amoxicilina pesados en la preparación de la solución de Amoxicilina con concentración de 1 000 mg/L

$$\frac{mg}{L} = \frac{mg_{Amoxicilina}}{V_{L(Solución)}} \therefore mg_{Amoxicilina} = mg/L \cdot V_{L(Solución)}$$

Sustituyendo los términos:

$$mg_{Amoxicilina} = 1\,000 \text{ mg/L} \cdot 0.025 \text{ L} = 25.00 \text{ mg}$$

Anexo 1.10. Cálculo de los mg de Ampicilina pesados en la preparación de la solución de Ampicilina con concentración de 1 000 mg/L

$$\frac{mg}{L} = \frac{mg_{Ampicilina \text{ sódica}}}{V_{L(Solución)}} \therefore mg_{Ampicilina \text{ sódica}} = mg/L \cdot V_{L(Solución)}$$

Sustituyendo los términos:

$$mg_{Ampicilina \text{ sódica}} = 1\,000 \text{ mg/L} \cdot 0.025 \text{ L} = 25.00 \text{ mg}$$

Anexo 1.11. Cálculo para la preparación de las soluciones estándares de la curva de calibración de Amoxicilina a partir de la solución de 100 mg/L para la cuantificación en el espectrofotómetro UV-VIS

Los cálculos de los volúmenes pipeteados para la preparación de las soluciones se realizaron con la ecuación 31:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \text{ (1) Ecuación de la dilución} \quad (31)$$

Donde:

C_1 = Concentración inicial

C_2 = Concentración final de la solución

V_1 = Volumen inicial

V_2 = Volumen final de la solución

- **0.25 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{0.25 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{1\,000 \text{ mg/L}} = 0.0000025 \text{ L}$$

$$V_1 = 2.50 \mu\text{L de la solución de } 1\,000 \text{ mg/L}$$

- **0.50 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{0.50 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{1\,000 \text{ mg/L}} = 0.000005 \text{ L}$$

$$V_1 = 5.00 \mu\text{L de la solución de } 1\,000 \text{ mg/L}$$

- **1.00 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{1.00 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ mL}}{1\,000 \text{ mg/L}} = 0.00001 \text{ mL}$$

$$V_1 = 10.00 \mu\text{L de la solución de } 1\,000 \text{ mg/L}$$

- **2.50 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{2.50 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ mL}}{1\,000 \text{ mg/L}} = 0.000025 \text{ mL}$$

$V_1 = 25.00 \mu\text{L}$ de la solución de $1\,000 \text{ mg/L}$

- **5.00 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{5.00 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{1\,000 \text{ mg/L}} = 0.00005 \text{ L}$$

$V_1 = 50.00 \mu\text{L}$ de la solución de $1\,000 \text{ mg/L}$

- **10.00 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{10.00 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{1\,000 \text{ mg/L}} = 0.0001 \text{ L}$$

$V_1 = 100.00 \mu\text{L}$ de la solución de $1\,000 \text{ mg/L}$

- **20.00 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{20.00 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{1\,000 \text{ mg/L}} = 0.0002 \text{ L}$$

$V_1 = 200.00 \mu\text{L}$ de la solución de $1\,000 \text{ mg/L}$

- **30.00 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{30.00 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{1\,000 \text{ mg/L}} = 0.0003 \text{ L}$$

$V_1 = 300.00 \mu\text{L}$ de la solución de $1\,000 \text{ mg/L}$

- 50.00 mg/L

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{50.00 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{1\ 000 \text{ mg/L}} = 0.0005 \text{ L}$$

$V_1 = 500.00 \mu\text{L}$ de la solución de 1 000 mg/L

- Resultados de los espectros de absorbancia de Amoxicilina analizadas en un espectrofotómetro UVvis a 200-400 nm y una longitud fija de 230 nm

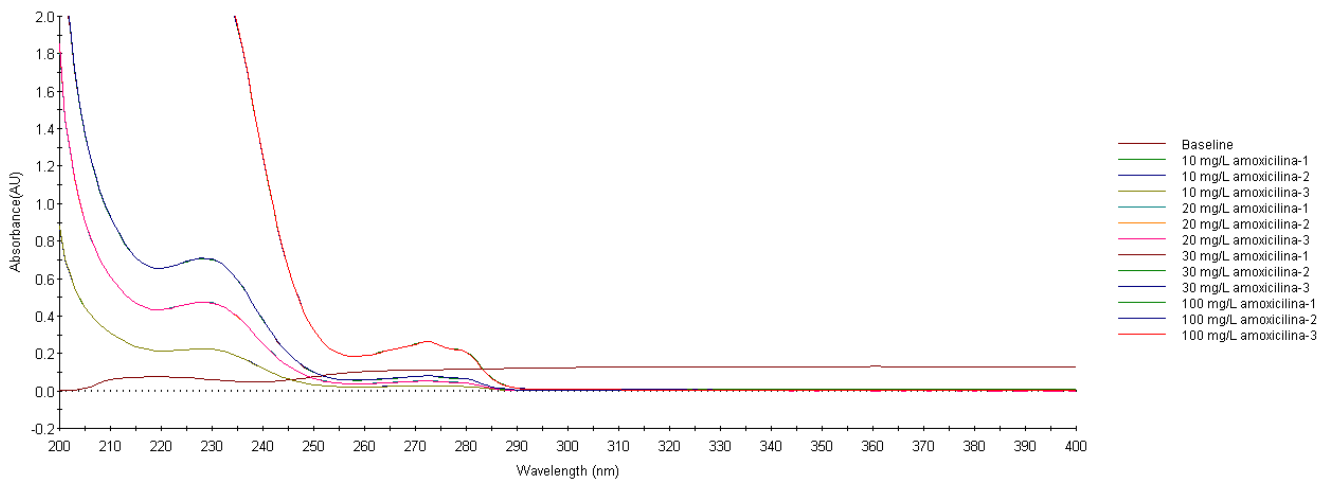


Figura 27. Espectro de absorbancia de Amoxicilina en el espectrofotómetro UV-VIS, Lambda 365 – PerkinElmer

Concentración (mg/L)	Absorbancia
10	0.2217
20	0.4700
30	0.7017
100	2.2999

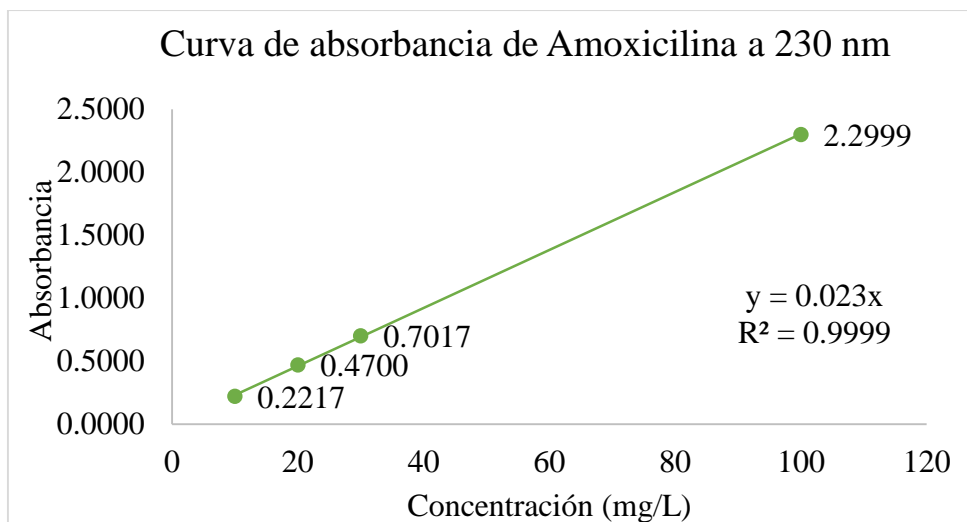


Figura 28. Curva de las absorbancias de Amoxicilina en el espectrofotómetro UV-VIS, Lambda 365 – PerkinElmer

- **Resultado de curva de calibración de Amoxicilina en agua**

Concentración (mg/L)	Absorbancia
0	0.0000
0	0.0000
0	0.0000
0	0.0000
0.25	0.0147
0.25	0.0131
0.25	0.0130
0.25	0.0136
0.5	0.0198
0.5	0.0188
0.5	0.0180
0.5	0.0189
1	0.0344
1	0.0341
1	0.0345
1	0.0343
2.5	0.0750
2.5	0.0735
2.5	0.0728
2.5	0.0737
5	0.1305
5	0.1293
5	0.1283
5	0.1294
10	0.2453
10	0.2444

10	0.2441
10	0.2446
20	0.4818
20	0.4824
20	0.4812
20	0.4818
30	0.7187
30	0.7183
30	0.7178
30	0.7081
50	1.1934
50	1.1936
50	1.1937
50	1.1936

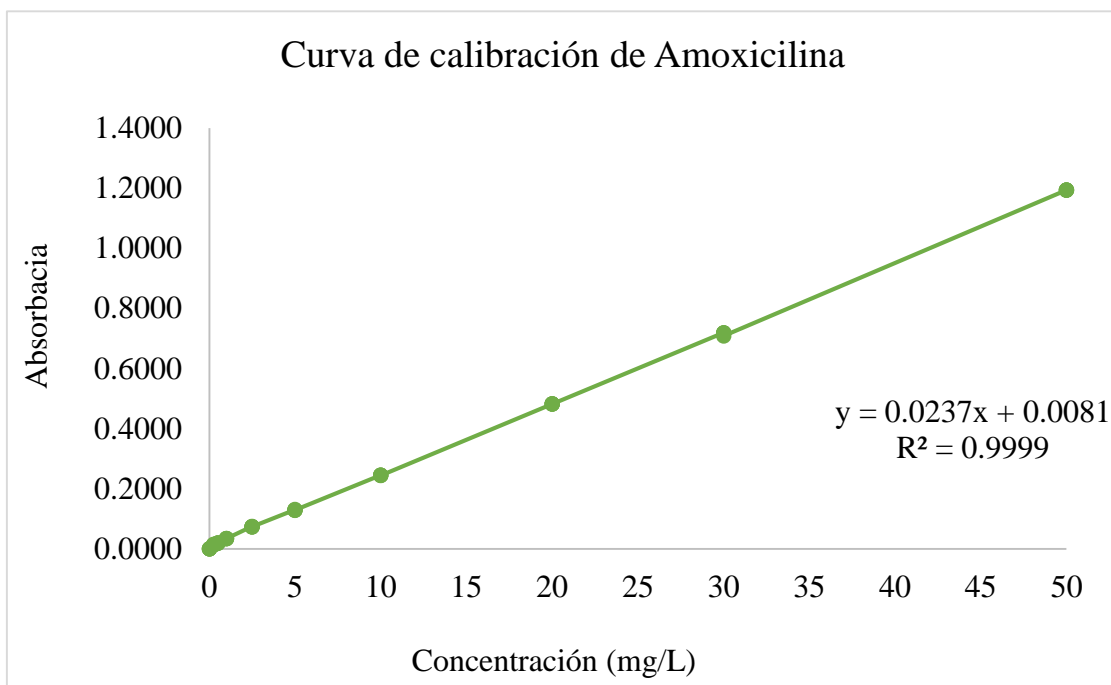


Figura 29. Curva de calibración de Amoxicilina en agua, de 0.00 mg/L a 50.00 mg/L en el espectrofotómetro UV-VIS, Lambda 365 – PerkinElmer

Anexo 1.12. Cálculo para la preparación de las soluciones estándares de la curva de calibración de Ampicilina a partir de la solución de 1 000 mg/L para la cuantificación en el espectrofotómetro UV-VIS

- **0.25 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{0.25 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{1\,000 \text{ mg/L}} = 0.0000025 \text{ L}$$

$V_1 = 2.50 \mu\text{L}$ de la solución de $1\,000 \text{ mg/L}$

- **0.50 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{0.50 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{1\,000 \text{ mg/L}} = 0.000005 \text{ L}$$

$V_1 = 5.00 \mu\text{L}$ de la solución de $1\,000 \text{ mg/L}$

- **1.00 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{1.00 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{1\,000 \text{ mg/L}} = 0.00001 \text{ L}$$

$V_1 = 10.00 \mu\text{L}$ de la solución de $1\,000 \text{ mg/L}$

- **2.50 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{2.50 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{1\,000 \text{ mg/L}} = 0.000025 \text{ L}$$

$V_1 = 25.00 \mu\text{L}$ de la solución de $1\,000 \text{ mg/L}$

- **5.00 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{5.00 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{1\,000 \text{ mg/L}} = 0.00005 \text{ L}$$

$V_1 = 50.00 \mu\text{L}$ de la solución de $1\,000 \text{ mg/L}$

- **10.00 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{10.00 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{1\ 000 \text{ mg/L}} = 0.0001 \text{ L}$$

$V_1 = 100.00 \mu\text{L}$ de la solución de $1\ 000 \text{ mg/L}$

- **20.00 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{20.00 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{1\ 000 \text{ mg/L}} = 0.0002 \text{ L}$$

$V_1 = 200.00 \mu\text{L}$ de la solución de $1\ 000 \text{ mg/L}$

- **30.00 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{30.00 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{1\ 000 \text{ mg/L}} = 0.0003 \text{ L}$$

$V_1 = 300.00 \mu\text{L}$ de la solución de $1\ 000 \text{ mg/L}$

- **50.00 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{50.00 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{1\ 000 \text{ mg/L}} = 0.0005 \text{ L}$$

$V_1 = 500.00 \mu\text{L}$ de la solución de $1\ 000 \text{ mg/L}$

- **100.00 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{100.00 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{1\ 000 \text{ mg/L}} = 0.001 \text{ L}$$

$V_1 = 1\ 000.00 \mu\text{L}$ de la solución de $1\ 000 \text{ mg/L}$

- **Resultados de los espectros de absorbancia de Ampicilina analizada en un espectrofotómetro UVvis a 200-400 nm y una longitud fija de 230 nm**

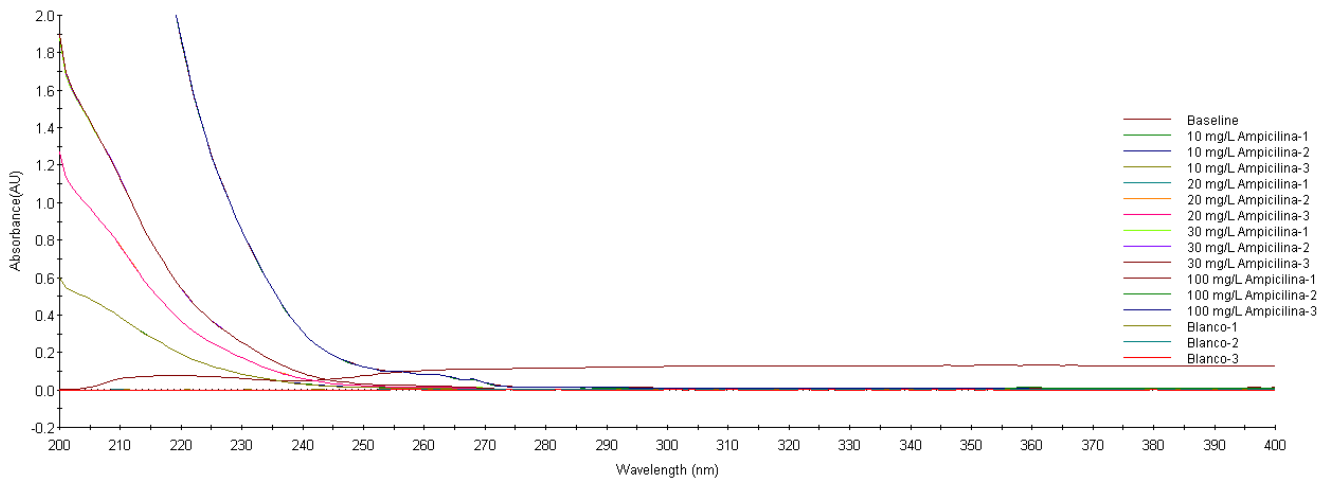


Figura 30. Espectro de absorbancia de Ampicilina en el espectrofotómetro UV-VIS, Lambda 365 – PerkinElmer

Concentración (mg/L)	Absorbancia
10	0.0847
20	0.1718
30	0.2541
100	0.8531

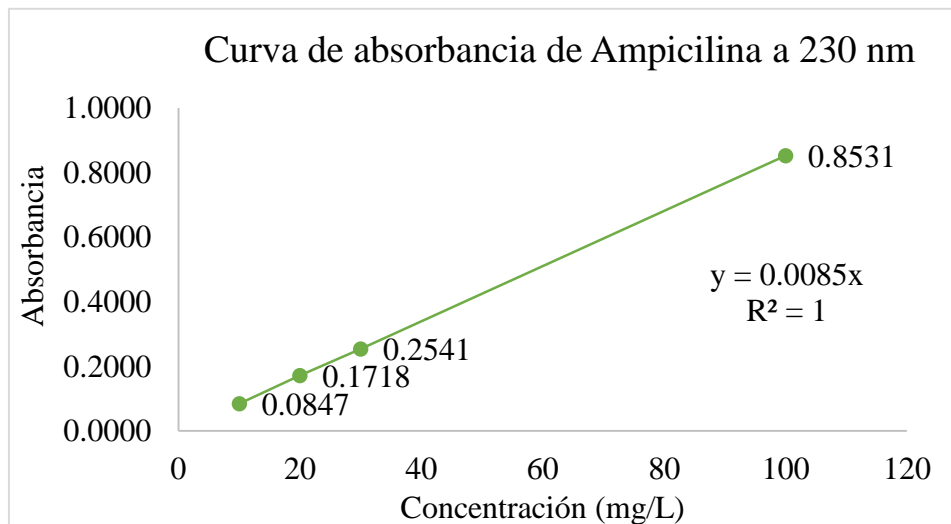


Figura 31. Curva de las absorbancias de Ampicilina en el espectrofotómetro UV-VIS, Lambda 365 – PerkinElmer

• **Resultados de la curva de calibración de Ampicilina en agua**

[]final	Absorbancia
0	0.0001
0	0.0003
0	0.0004

0	0.0003
0.25	0.0043
0.25	0.0039
0.25	0.0035
0.25	0.0039
0.5	0.0089
0.5	0.0075
0.5	0.0075
0.5	0.0080
1	0.0134
1	0.0122
1	0.0116
1	0.0124
2.5	0.0375
2.5	0.0371
2.5	0.0369
2.5	0.0372
5	0.0514
5	0.0519
5	0.0517
5	0.0517
10	0.0906
10	0.0907
10	0.0908
10	0.0907
20	0.1763
20	0.1755
20	0.1770
20	0.1763
30	0.2784
30	0.2771
30	0.2775
30	0.2777
50	0.4600
50	0.4581
50	0.4588
50	0.4590
100	0.9130
100	0.9156
100	0.9140
100	0.9153

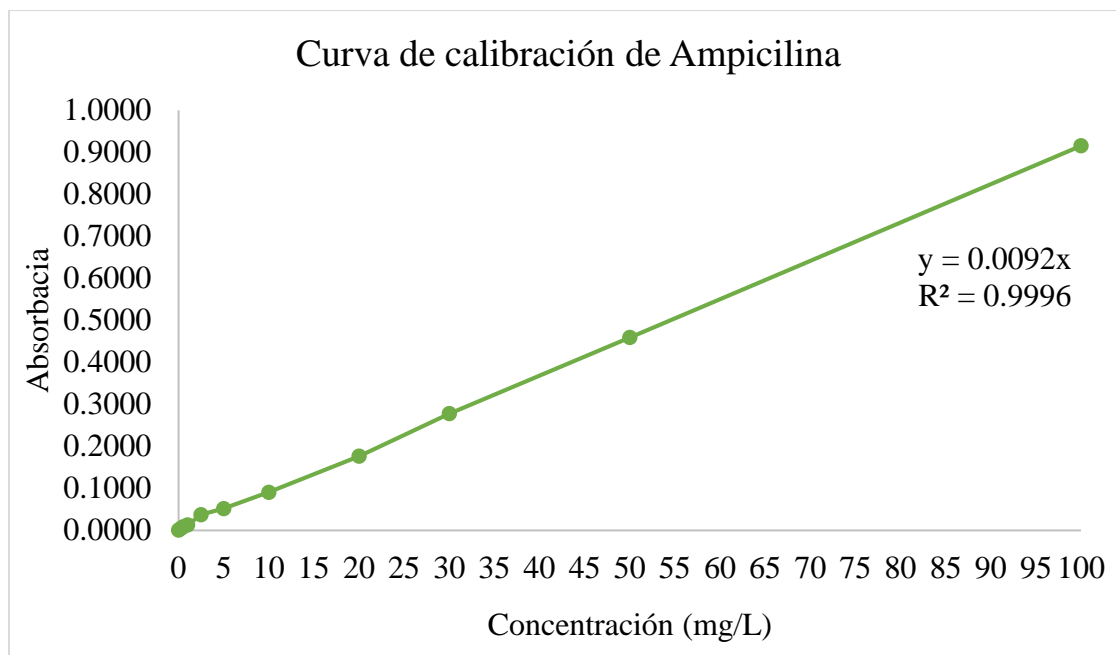


Figura 32. Curva de calibración de Ampicilina en agua, de 0.00 mg/L a 100.00 mg/L en el espectrofotómetro UV-VIS, Lambda 365 – PerkinElmer

Anexo 1.13. Cálculos para la preparación de la solución intermedia de Amoxicilina y Ampicilina con concentración de 100 mg/L

- Volumen de amoxicilina:

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{100 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ mL}}{1\,000 \text{ mg/L}} = 0.001 \text{ L}$$

$$V_1 = 1\,000 \mu\text{L de la solución de } 1\,000 \text{ mg/L}$$

- Volumen de Ampicilina:

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{100 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ mL}}{1\,000 \text{ mg/L}} = 0.001 \text{ L}$$

$$V_1 = 1\,000 \mu\text{L de la solución de } 1\,000 \text{ mg/L}$$

Anexo 1.14. Cálculo para la preparación de las soluciones estándares de la curva de calibración para su cuantificación en el HPLC

- **0.10 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{0.10 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{100 \text{ mg/L}} = 0.00001 \text{ L}$$

$V_1 = 10.00 \mu\text{L}$ de la solución de 100 mg/L

- **0.25 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{0.25 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{100 \text{ mg/L}} = 0.000025 \text{ L}$$

$V_1 = 25.00 \mu\text{L}$ de la solución de 100 mg/L

- **0.50 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{0.50 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{100 \text{ mg/L}} = 0.00005 \text{ mL}$$

$V_1 = 50.00 \mu\text{L}$ de la solución de 100 mg/L

- **1.00 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{1.00 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{100 \text{ mg/L}} = 0.0001 \text{ L}$$

$V_1 = 100.00 \mu\text{L}$ de la solución de 100 mg/L

- **1.50 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{1.50 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{100 \text{ mg/L}} = 0.00015 \text{ L}$$

$V_1 = 150.00 \mu\text{L}$ de la solución de 100 mg/L

- **2.00 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{2.00 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{100 \text{ mg/L}} = 0.0002 \text{ L}$$

$V_1 = 200.00 \mu\text{L}$ de la solución de 100 mg/L

- **2.50 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{2.50 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{100 \text{ mg/L}} = 0.00025 \text{ L}$$

$V_1 = 250.00 \mu\text{L}$ de la solución de 100 mg/L

- **3.00 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{3.00 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{100 \text{ mg/L}} = 0.0003 \text{ L}$$

$V_1 = 300.00 \mu\text{L}$ de la solución de 100 mg/L

- **3.50 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{3.50 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{100 \text{ mg/L}} = 0.00035 \text{ L}$$

$V_1 = 350.00 \mu\text{L}$ de la solución de 100 mg/L

- **4.00 mg/L**

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{4.00 \text{ mg/L} \cdot 0.01 \text{ L}}{100 \text{ mg/L}} = 0.00040 \text{ L}$$

$V_1 = 400.00 \mu\text{L}$ de la solución de 100 mg/L

- **Resultados de la curva de calibración de Amoxicilina y Ampicilina en el HPLC**

Concentración (mg/L)	Área (μV.s)
0.10	1725.69
0.25	5017.06
0.50	5696.52
1.00	18209.67
1.50	26762.31
2.00	35796.19
2.50	44787.99
3.00	49496.97
3.50	63127.24
4.00	72380.34

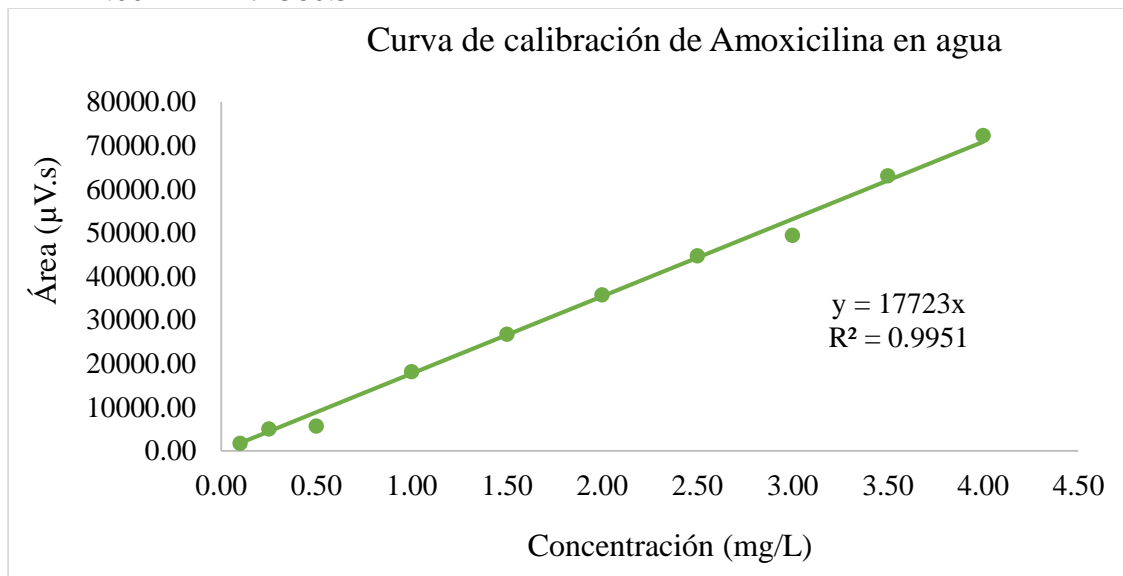


Figura 33. Curva de calibración de Amoxicilina analizada a 220 nm, columna C18 de 150 mm, fase móvil: solución 70:30 de Na₂HPO₄ (0.05 M) y CH₃OH, con pH de 7.48 unidades de pH, HPLC, Network Chromatography PerkinElmer

- **Ampicilina**

Concentración (mg/L)	Área (μV.s)
0.10	1459.79
0.25	4102.71
0.50	5696.52
1.00	15320.21
1.50	23287.41
2.00	30504.28
2.50	37757.45
3.00	43851.70
3.50	52142.64
4.00	61181.85

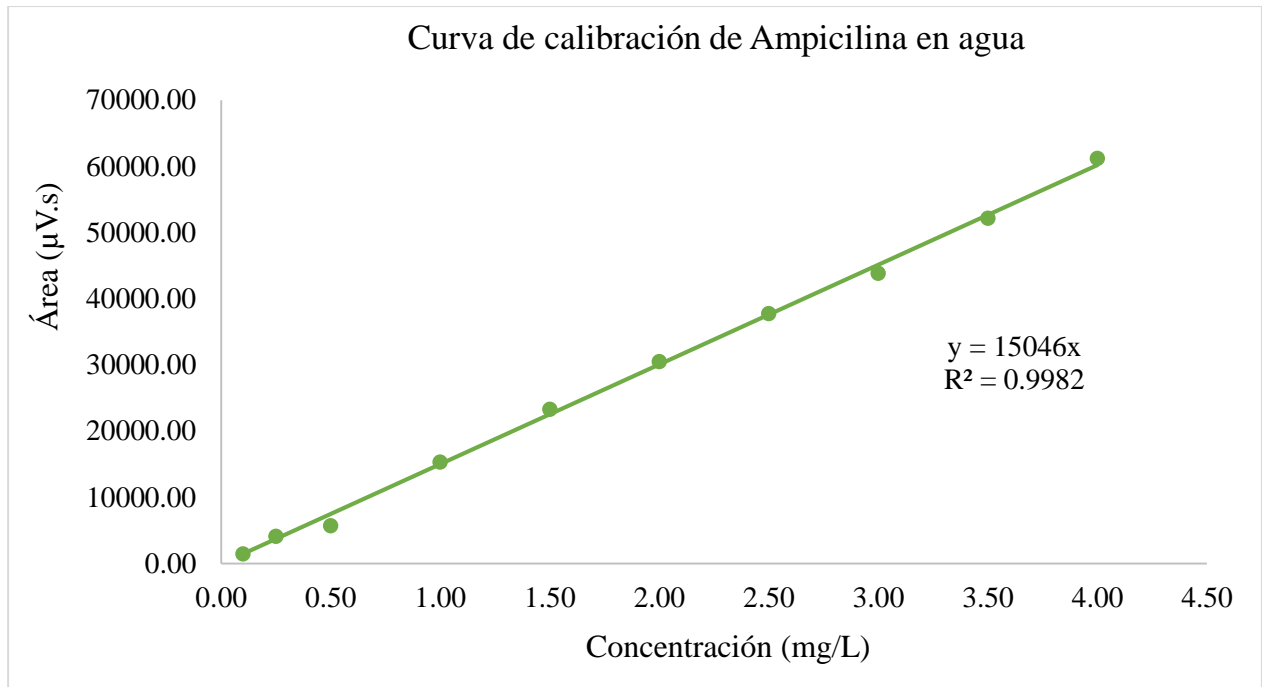


Figura 34. Curva de calibración de Ampicilina analizada a 220 nm, columna C18 de 150 mm, fase móvil: solución 70:30 de Na_2HPO_4 (0.05 M) y CH_3OH , con pH de 7.48 unidades de pH, HPLC, Network Cromatography PerkinElmer

- **Cronogramas de las curvas de calibración de Amoxicilina y Ampicilina**

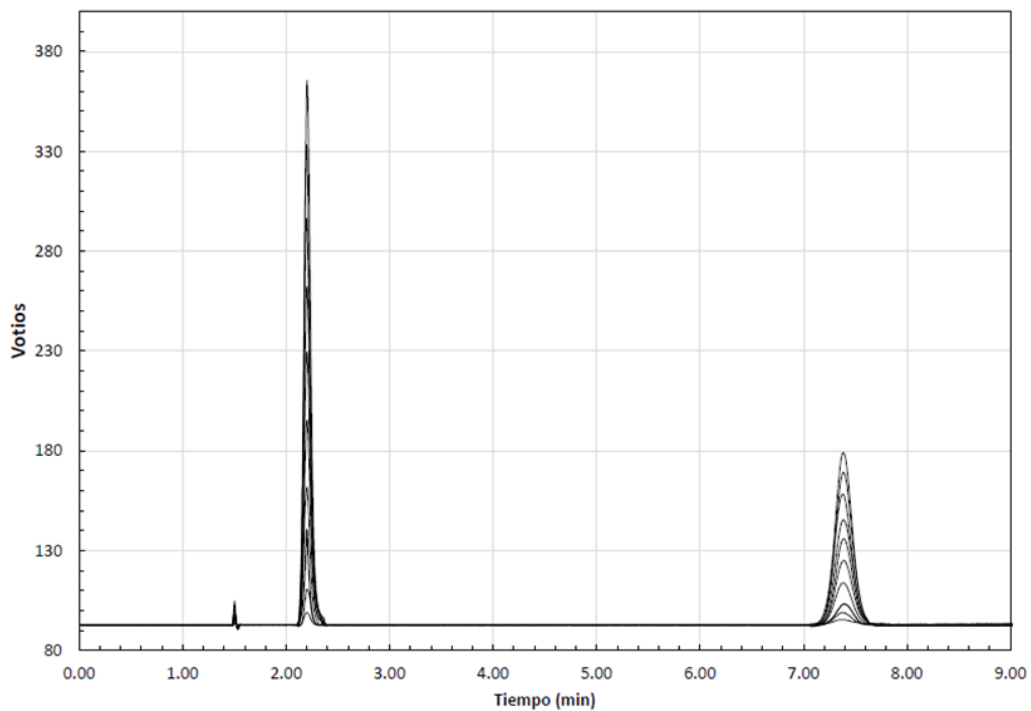


Figura 35. Cronogramas de Amoxicilina y Ampicilina analizadas a 220 nm, columna C18 de 150 mm, fase móvil: solución 70:30 de Na_2HPO_4 (0.05 M) y CH_3OH , con pH de 7.48 unidades de pH, HPLC, Network Cromatography PerkinElmer

Anexo 1.15. Cálculo para la preparación de solución de fosfato de sodio dibásico al 0.05% (Na₂HPO₄)

Fosfato de sodio dibásico: Na₂HPO₄; 99.79%; MM: 141.96 g/mol

M: 0.05 mol/L

$$M = \frac{\text{moles}_{\text{solutos}}}{V_{(L)} \text{ de solución}}$$

$$\text{moles}_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 0.05 \text{ mol/L} \times 1 \text{ L}$$

$$\text{moles}_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 0.05 \text{ moles}$$

$$1 \text{ mol de Na}_2\text{HPO}_4 \quad \text{—————} \quad 141.96 \text{ g de Na}_2\text{HPO}_4$$

$$0.05 \text{ mol de Na}_2\text{HPO}_4 \quad \text{—————} \quad X$$

$$X = \frac{(0.05 \text{ mol de Na}_2\text{HPO}_4)(141.96 \text{ g de Na}_2\text{HPO}_4)}{1 \text{ mol de Na}_2\text{HPO}_4} = 7.098 \text{ g de Na}_2\text{HPO}_4$$

Cálculo de pureza:

$$100\% \quad \text{—————} \quad 99.79\%$$

$$X \quad \text{—————} \quad 7.098 \text{ g}$$

$$X = \frac{(100\%)(7.098)}{99.79\%} = 7.11 \text{ g de Na}_2\text{HPO}_4$$

Anexo 2. Tablas

Anexo 2.1. Tabla 6. Resultados de las concentraciones en equilibrio (Q_e) de los experimentos de cinética de adsorción de Amoxicilina (AMX) y Ampicilina (AMP) en el Biopolímero Impreso Molecularmente soportado en microesferas de carbón (mc-BPIM)

mc-BPIM				mc-BPNI	
AMX		AMP		Tiempo (min)	Q_e (mg/L)
Tiempo (min)	Q_e (mg/L)	Tiempo (min)	Q_e (mg/L)		
1	11.2	1	3.40	1	0.06
3	13.87	3	6.68	3	0.16
5	21.39	5	10.26	5	0.25
7	22.15	7	13.50	7	0.33
9	24.15	9	13.23	9	0.41
11	26.00	11	14.16	11	0.47
13	26.86	13	15.50	13	0.53
15	27.96	15	16.00	15	0.59
17	28.74	17	16.50	17	0.64
19	29.04	19	16.33	19	0.69
21	30.28	21	17.89	21	0.73
23	31.48	23	16.95	23	0.77
25	28.64	25	17.96	25	0.81
27	28.64	27	17.42	27	0.84
29	28.78	29	17.61	29	0.87
31	29.10	31	17.78	31	0.90

Anexo 2.2. Tabla 7. Resultados de los cálculos de los modelos cinéticos de adsorción de Amoxicilina (AMX) y Ampicilina (AMP) en el Biopolímero Impreso Molecularmente soportado en microesferas de carbón (mc-BPIM)

Seudo Primer Orden		Seudo Segundo Orden		Elovich		Seudo Primer Orden		Seudo Segundo Orden		Elovich	
AMX		AMX		AMX		AMP		AMP		AMP	
Tiempo	Log(qe-qt)	Tiempo	t/qt	Lnt	qt	Tiempo	Log(qe-qt)	Tiempo	t/qt	Lnt	qt
1	1.31	1	0.09	0.00	11.20	1	1.16	1	0.29	0.00	3.40
3	1.25	3	0.22	1.10	13.87	3	1.05	3	0.45	1.10	6.68
5	1.00	5	0.23	1.61	21.39	5	0.89	5	0.49	1.61	10.26
7	0.97	7	0.32	1.95	22.15	7	0.65	7	0.52	1.95	13.50
9	0.87	9	0.37	2.20	24.15	9	0.67	9	0.68	2.20	13.23
11	0.74	11	0.42	2.40	26.00	11	0.58	11	0.78	2.40	14.16
13	0.66	13	0.48	2.56	26.86	13	0.39	13	0.84	2.56	15.50
15	0.55	15	0.54	2.71	27.96	15	0.29	15	0.94	2.71	16.00
17	0.44	17	0.59	2.83	28.74	17	0.16	17	1.03	2.83	16.50
19	0.39	19	0.65	2.94	29.04	19	0.21	19	1.16	2.94	16.33
21	0.08	21	0.69	3.04	30.28	21	-1.15	21	1.17	3.04	17.89
23	0.00	23	0.73	3.14	31.48	23	0.00	23	1.36	3.14	16.95
25	0.45	25	0.87	3.22	28.64	25	0.00	25	1.39	3.22	17.96
27	0.45	27	0.94	3.30	28.64	27	-0.27	27	1.55	3.30	17.42
29	0.43	29	1.01	3.37	28.78	29	-0.46	29	1.65	3.37	17.61

Anexo 2.3. Tabla 8. Resultados de los experimentos de cinética de adsorción competitiva de Amoxicilina (AMX) y Ampicilina (AMP) en el Biopolímero Impreso Molecularmente con ambos antibióticos soportado en microesferas de carbón (mc-BPIM-AMX:AMP)

AMX 1 : AMP 0										
#E	Ci		mg inic	FD	Ce mg/L	mg eq	mg ab	Material g de mc-BPIM	Qe mg abs/ g de mc-BPIM	Ce/Qe (mg abs/g mc-BPIM)
	Amx mg/L	Amp mg/L								
1	10	0	0.04	2	3.05	0.012	0.02780	0.01	2.78	1.097
2	20	0	0.08	2	6.18	0.025	0.05528	0.01	5.53	1.118
3	30	0	0.12	5	9.11	0.036	0.08356	0.01	8.36	1.090
4	50	0	0.2	5	17.18	0.069	0.13128	0.01	13.13	1.309
5	100	0	0.4	15	45.26	0.181	0.21896	0.01	21.90	2.067
6	150	0	0.6	25	80.25	0.321	0.27900	0.01	27.90	2.876
7	200	0	0.8	50	125.00	0.500	0.30000	0.01	30.00	4.167
8	250	0	1	60	175.20	0.701	0.29920	0.01	29.92	5.856
AMX 1 : AMP 0.5										
#E	Ci		mg ini	FD	Ce mg/L	mg eq	mg ab	Material g de mc-BPIM	Qe mg abs/ g de mc-BPIM	Ce/Qe (mg abs/g mc-BPIM)
	Amx mg/L	Amp mg/L								
1	10	5	0.04	2	3.64	0.015	0.02544	0.01	2.54	1.431
2	20	10	0.08	2	7.36	0.029	0.05056	0.01	5.06	1.456
3	30	15	0.12	5	10.56	0.042	0.07776	0.01	7.78	1.358
4	50	25	0.2	5	20.00	0.080	0.12000	0.01	12.00	1.667
5	100	50	0.4	15	52.46	0.210	0.19016	0.01	19.02	2.759
6	150	75	0.6	25	95.66	0.383	0.21736	0.01	21.74	4.401
7	200	100	0.8	50	143.96	0.576	0.22416	0.01	22.42	6.422
8	250	125	1	60	204.46	0.818	0.18216	0.01	18.22	11.224

AMX 1 : AMP 1										
#E	Ci		mg ini	FD	Ce mg/L	mg eq	mg ab	Material g de mc-BPIM	Qe mg abs/ g de mc-BPIM	Ce/Qe (mg abs/g mc-BPIM)
	Amx	Amp								
	mg/L	mg/L								
1	10	10	0.04	2	3.92	0.016	0.02432	0.01	2.43	1.612
2	20	20	0.08	2	8.01	0.032	0.04796	0.01	4.80	1.670
3	30	30	0.12	5	11.71	0.047	0.07316	0.01	7.32	1.601
4	50	50	0.2	5	22.77	0.091	0.10892	0.01	10.89	2.091
5	100	100	0.4	15	58.92	0.236	0.16432	0.01	16.43	3.586
6	150	150	0.6	25	106.02	0.424	0.17592	0.01	17.59	6.027
7	200	200	0.8	50	162.86	0.651	0.14856	0.01	14.86	10.963
8	250	250	1	60	228.24	0.913	0.08704	0.01	8.70	26.222
AMX 1 : AMP 1.5										
#E	Ci		mg ini	FD	Ce mg/L	mg eq	mg ab	Material g de mc-BPIM	Qe mg abs/ g de mc-BPIM	Ce/Qe (mg abs/g mc-BPIM)
	AMX	AMP								
	mg/L	mg/L								
1	10	15.0	0.04	2	4.69	0.019	0.02124	0.01	2.12	2.208
2	20	25.0	0.08	2	9.70	0.039	0.04120	0.01	4.12	2.354
3	30	60.0	0.12	5	13.98	0.056	0.06408	0.01	6.41	2.182
4	50	100.0	0.2	5	26.73	0.107	0.09308	0.01	9.31	2.872
5	100	200.0	0.4	15	69.58	0.278	0.12168	0.01	12.17	5.718
6	150	300.0	0.6	25	122.30	0.489	0.11080	0.01	11.08	11.038
7	200	400.0	0.8	50	192.82	0.771	0.02872	0.01	2.87	67.138

Anexo 2.4. Tabla 9. Datos experimentales de la degradación electroquímica del mc-BPIM con la AMX adsorbida

Experimentos de degradación electroquímica del mc-BPIM con la AMX adsorbida												
Tiempo	Experimento 1			Experimento 2			Experimento 3			Experimento 4		
	pH	T(°C)	Voltaje	pH	T(°C)	Voltaje	pH	T(°C)	Voltaje	pH	T(°C)	Voltaje
T0	5	25.6	7.66	9	25.9	18.41	5	24.8	16.61	9	22.8	7.97
T10	7.72	25.3	7.91	12.05	26	17.66	7.71	25.1	16.72	10.62	23.2	8.42
T20	8.11	22.8	8.15	8.45	26.4	17.63	9.14	24.6	17.24	10.4	23.3	8.55
T30	7.25	25.1	8.3	10.48	25.8	16.9	8.58	25.2	17.03	9.14	22.9	8.77
T60	8.1	25.2	7.94	10.98	25.6	18.46	9.41	24.4	18.2	9.34	23.5	8.89
T90	7.1	22.6	8.25	9.86	26	18.32	7.98	23	16.68	8.8	23.4	8.42
T120	7.32	24.6	7.96	11.44	25.8	18.97	9.31	24.8	16.3	8.86	22.8	8.65
T150	6.2	25.4	7.78	12.4	26.3	18.9	9.24	24.4	17.79	8.22	24	8.69
T180	6.4	25	7.7	7.75	25.4	17.69	9.06	24.2	16.5	6.82	24.2	8.13
T210	6.75	25.8	7.84	9.8	25.6	16.95	9.32	25.6	15.83	5.16	24.3	8.4
T240	6	26.2	7.91	10.4	24.6	17.05	10.41	25.8	15.92	6.4	23.6	8.64
Tiempo	Experimento 5			Experimento 6			Experimento 7			Experimento 8		
	pH	T(°C)	Voltaje	pH	T(°C)	Voltaje	pH	T(°C)	Voltaje	pH	T(°C)	Voltaje
T0	5.00	23.80	17.82	5.00	21.80	8.36	9	22.20	8.70	9.00	24.50	15.80
T10	13.75	23.20	18.20	8.37	21.90	8.35	11.05	22.90	8.75	8.01	23.80	15.85
T20	12.42	22.40	18.49	10.41	22.20	8.35	10.00	23.40	8.92	9.10	24.20	17.05
T30	11.27	23.80	18.68	9.03	22.80	8.35	8.17	23.30	9.05	6.40	24.80	16.38
T60	11.13	25.40	18.54	9.40	23.40	8.44	7.88	23.50	9.49	7.80	25.00	17.62
T90	10.84	24.10	18.90	8.03	23.80	8.00	7.29	23.20	9.09	5.48	23.00	17.83
T120	11.08	25.10	18.93	9.10	24.20	8.08	8.03	23.50	9.10	5.69	22.50	17.31
T150	12.05	25.40	17.88	5.81	24.50	8.17	7.64	23.70	9.19	5.71	24.50	16.33
T180	13.00	24.80	18.96	5.60	24.80	8.27	9.62	24.00	9.81	6.63	25.00	16.44
T210	9.92	25.60	18.43	5.00	24.00	8.00	9.10	24.70	10.05	6.71	24.60	16.11
T240	8.00	25.20	18.30	4.56	22.80	8.58	7.10	24.90	9.11	5.77	23.40	17.00

Anexo 2.5. Tabla 10. Resultados de las concentraciones finales de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) de la degradación electroquímica del mc-BPIM con la AMX adsorbida

Experimentos de degradación electroquímica del mc-BPIM con la AMX adsorbida				
Tiempo	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4
	DQO (mg/L)	DQO (mg/L)	DQO (mg/L)	DQO (mg/L)
T0	9289.11	12448.54	3201.70	7105.18
T10	8719.08	8750.60	3132.34	5801.61
T20	8476.90	6835.05	2860.82	6929.94
T30	8541.09	6404.58	3153.64	5898.70
T60	8700.95	4582.09	2545.88	5640.26
T90	7870.03	2802.53	2313.74	6079.94
T120	8425.32	2421.52	1664.50	5560.27
T150	6847.14	1877.38	1424.43	5183.21
T180	7099.55	1711.24	938.72	4578.82
T210	7108.46	317.76	600.70	3779.80
T240	6147.27	166.45	393.70	3486.07
Tiempo	Experimento 5	Experimento 6	Experimento 7	Experimento 8
	DQO (mg/L)	DQO (mg/L)	DQO (mg/L)	DQO (mg/L)
T0	8700.82	6161.63	6756.38	6420.28
T10	8259.26	6645.14	5625.61	6504.66
T20	7821.59	6656.57	5500.75	5546.85
T30	6618.66	6566.86	6915.26	5097.27
T60	6728.40	5851.29	4929.53	4376.27
T90	5615.89	5252.30	4041.66	3557.64
T120	4926.48	4209.78	4038.64	4524.75
T150	3273.34	3113.12	3418.44	3693.83
T180	3269.73	3955.58	3115.20	3482.36
T210	2673.10	4969.00	2556.41	2676.81
T240	1935.43	3899.96	2376.78	2296.02

Anexo 2.6. Tabla 11. Datos experimentales de la degradación electroquímica del mc-BPIM con la AMP adsorbida

Experimentos de degradación electroquímica del mc-BPIM con la AMP adsorbida												
Tiempo	Experimento 1			Experimento 2			Experimento 3			Experimento 4		
	pH	T(°C)	Voltaje	pH	T(°C)	Voltaje	pH	T(°C)	Voltaje	pH	T(°C)	Voltaje
T0	5	25.1	7.78	9	24	15.26	5	25.3	15.89	9	25.2	7.65
T10	6.26	24.4	8.53	6.26	24	15.34	6.45	24.7	17.66	8.14	25.4	7.95
T20	6.58	23	8.26	5.7	23.2	15.4	6.13	25.9	16.5	7.1	25.6	7.69
T30	7.36	22	8.48	5.67	22.9	15.87	7.49	25.2	17.6	6.8	22	7.92
T60	5.61	20.1	8.95	5.45	22.6	15.22	7.92	23	18.01	6.98	25.1	8.02
T90	5.86	20.9	9.21	5.1	23	16.78	8.41	21	16.22	5.55	23.5	8.22
T120	5.45	22	9.18	5.48	24	16.75	6.8	24.4	16.16	6.01	24	7.85
T150	5.33	22.3	9.25	5.43	22	15.36	6.45	25	16.18	6.84	25	7.94
T180	5.1	21.6	8.32	6.1	23.6	14.76	6.79	22.4	15.82	6.4	24.1	8.6
T210	5	22	9.41	5	24	15.42	5.18	21	16.68	6.23	25.2	8.22
T240	5.2	23.4	9.1	4.26	23.5	15.12	6	24.5	16.59	6.55	23.4	8.14
Tiempo	Experimento 5			Experimento 6			Experimento 7			Experimento 8		
	pH	T(°C)	Voltaje	pH	T(°C)	Voltaje	pH	T(°C)	Voltaje	pH	T(°C)	Voltaje
T0	5.00	23.40	16.54	5.00	23.00	8.95	9.00	25.80	8.58	9.00	24.00	17.38
T10	12.10	25.60	16.24	7.50	22.00	11.00	11.18	22.00	9.63	7.50	22.00	18.94
T20	12.33	25.40	16.52	7.48	20.50	11.84	12.10	20.00	9.60	7.48	22.50	18.96
T30	12.00	25.90	16.82	6.61	20.30	12.00	10.97	20.10	9.67	6.61	23.00	18.66
T60	11.98	25.20	16.02	7.58	21.00	9.77	11.10	23.00	9.37	7.58	24.00	17.63
T90	12.00	22.30	18.04	9.84	22.00	9.79	12.81	24.50	9.17	9.84	24.50	17.38
T120	11.60	26.00	13.02	6.45	22.10	9.92	11.68	25.60	9.13	8.60	24.20	15.69
T150	7.46	25.60	13.20	6.22	20.90	11.52	11.25	24.40	9.45	7.28	25.00	15.16
T180	9.86	25.00	13.48	5.06	22.00	11.17	7.26	25.80	9.34	7.72	24.60	15.10
T210	7.98	25.20	14.02	4.80	22.20	11.60	7.80	25.60	9.50	7.25	23.50	16.10
T240	8.45	26.00	14.16	5.00	23.00	11.00	7.41	25.00	9.10	7.76	23.00	16.50

Anexo 2.7. Tabla 12. Resultados de las concentraciones finales de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) de la degradación electroquímica del mc-BPIM con la AMP adsorbida

Experimentos de degradación electroquímica del mc-BPIM con la AMP adsorbida				
Tiempo	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4
	DQO (mg/L)	DQO (mg/L)	DQO (mg/L)	DQO (mg/L)
T0	13757.51	21003.39	3043.89	11370.30
T10	14664.53	18044.45	3072.10	12818.40
T20	13216.64	14457.19	3089.64	11142.00
T30	12433.81	16708.42	3110.19	8282.40
T60	13435.09	13779.39	2509.76	6635.60
T90	12957.75	11486.23	1770.71	4000.80
T120	12175.96	8407.50	1461.87	2632.60
T150	12310.42	5922.75	1124.66	2738.18
T180	11667.75	3026.15	708.35	2020.00
T210	12310.63	1801.57	491.77	1222.80
T240	11515.96	323.03	374.28	402.40
Tiempo	Experimento 5	Experimento 6	Experimento 7	Experimento 8
	DQO (mg/L)	DQO (mg/L)	DQO (mg/L)	DQO (mg/L)
T0	4393.56	5685.93	2202.90	2139.88
T10	4121.84	5502.00	2140.80	1782.36
T20	3753.74	5468.02	2034.62	2160.57
T30	3519.08	5255.30	1793.10	1835.59
T60	2403.15	5145.04	1770.94	1611.27
T90	1596.20	4266.45	1371.69	1702.14
T120	1344.58	4191.88	1071.57	2001.35
T150	954.08	3587.08	1155.89	1242.81
T180	652.36	3403.38	1224.62	967.61
T210	636.10	2870.25	1008.76	1351.29
T240	716.16	2579.43	891.79	1025.88

