



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS
POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
DOCTORADO INSTITUCIONAL EN INGENIERÍA
Y CIENCIA DE MATERIALES**



**UNIVERSIDAD DE GRANADA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA**

**“REMOCIÓN DE ANIONES EN SOLUCIÓN ACUOSA
MEDIANTE ÓXIDOS DE HIERRO MODIFICADOS Y
PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN PARA LA
DEGRADACIÓN DE FÁRMACOS”**

TESIS QUE PARA OBTENER LOS GRADOS DE

**DOCTOR EN INGENIERÍA Y CIENCIA DE MATERIALES
POR EL PROGRAMA DICIM-UASLP
DOCTOR EN EL PROGRAMA EN QUÍMICA
POR LA UNIVERSIDAD DE GRANADA**

PRESENTA:

M. C. AURORA ACOSTA RANGEL

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P., AGOSTO DEL 2019



Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autor: Aurora Acosta Rangel
ISBN: 978-84-1306-325-6
URI: <http://hdl.handle.net/10481/57418>



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS
POTOSÍ**

UNIVERSIDAD DE GRANADA



**“REMOCIÓN DE ANIONES EN SOLUCIÓN ACUOSA
MEDIANTE ÓXIDOS DE HIERRO MODIFICADOS Y
PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN PARA LA
DEGRADACIÓN DE FÁRMACOS”**

MEMORIA DE TESIS DOCTORAL PRESENTADA POR

M. C. AURORA ACOSTA RANGEL

PARA OPTAR AL GRADO DE

**DOCTOR EN INGENIERÍA Y CIENCIA DE MATERIALES
POR EL PROGRAMA DICIM-UASLP
DOCTOR POR LA UNIVERSIDAD DE GRANADA**

Los directores de Tesis

Dra. María Selene Berber Mendoza

Profesor Investigador de Tiempo Completo
Centro de Investigación y Estudios de
Posgrado, Facultad de Ingeniería
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Dr. Manuel Sánchez Polo

Catedrático de Química Inorgánica
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Farmacia
Universidad de Granada

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Pág.
ÍNDICE	i
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABLAS	xiv
PUBLICACIONES Y CONGRESOS	xvii
ESTRUCTURA DE LA TESIS	xix
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES	7
1 CONTAMINACIÓN DEL AGUA	9
2 CONTAMINANTES INORGÁNICOS	9
2.1 Cromo	9
2.1.1 Química del cromo	10
2.1.2 Toxicidad del cromo	12
2.2 Fluoruro	13
2.2.1 Química del flúor	13
2.2.2 Toxicidad del flúor	14
2.2.3 Presencia en el medio ambiente	15
2.3 Fosfatos	16
2.3.1 Química del fósforo	16
2.3.2 Toxicidad del fósforo	17
3 CONTAMINANTES EMERGENTES	17
3.1 Problemática de fármacos en agua	18
3.2 Antibióticos	19
3.3 Tinidazol	19
3.3.1 Características fisicoquímicas	19
3.3.2 Características farmacocinéticas	21
3.4 Sulfonamidas	21
3.4.1 Características fisicoquímicas	22
3.4.2 Características farmacocinéticas	24

3.4.3 Toxicidad	25
3.4.4 Presencia de sulfonamidas en el medio ambiente	25
4 MÉTODOS DE REMOCIÓN	27
5 ADSORCIÓN	28
5.1 Óxidos de hierro como materiales adsorbentes	28
5.1.1 Modificación térmica	29
5.1.2 Modificación química	30
6 PROCESOS AVANZADOS DE ÓXIDACIÓN	31
6.1 Fotocatálisis heterogénea	32
6.1.1 Xerogeles de sílice como soportes de hierro	32
6.2 Sistemas UV, UV/H ₂ O ₂ , UV/K ₂ S ₂ O ₈	33
6.3 Ferrato	34
6.4 Sulfito	35
7 REFERENCIAS	35
CAPÍTULO III. REMOCIÓN DE ANIONES EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE ÓXIDOS DE HIERRO NATURALES Y MODIFICADOS	45
1 RESUMEN	47
2 INTRODUCCIÓN	47
3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	50
3.1 Materiales	50
3.2 Modificación de los materiales	50
3.2.1 Modificación térmica	50
3.2.2 Modificación química	50
3.3 Caracterización de los materiales	51
3.4 Métodos analíticos	52
3.4.1 Cuantificación de Cr(VI) en solución acuosa	52
3.4.2 Cuantificación de fosfatos en solución	53
3.4.3 Equilibrio de adsorción	53
3.4.4 Experimento de desorción	54
4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	55
4.1 Caracterización	55

4.1.1 Composición química de los NIOx	55
4.1.2 Difracción de rayos X	55
4.1.3 Estabilidad ácida de los NIOx	57
4.1.4 Microscopia electrónica de barrido	58
4.1.5 Propiedades de textura	59
4.1.6 Análisis termogravimétrico	61
4.1.7 Espectroscopia infrarroja de los NIOx	63
4.1.8 Carga superficial	63
4.2 Equilibrios de adsorción	65
4.2.1 Capacidad de adsorción	65
4.2.2 Efecto de pH	67
4.3 Desorción	69
4.4 Mecanismo de adsorción	70
4.5 Selectividad de los NIOx hacia los aniones Cr(VI) y fosfatos	71
4.6 Comparación entre varios minerales adsorbentes	72
5 CONCLUSIONES	73
6 REFERENCIAS	74
CAPÍTULO IV. REMOCIÓN DE FLUORURO SOBRE MAGNETITA NATURAL Y MODIFICADA	81
1 RESUMEN	83
2 INTRODUCCIÓN	83
3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	84
3.1 Materiales	84
3.2 Preparación del adsorbente	84
3.2.1 Tratamiento térmico	84
3.3 Caracterización de los materiales	84
3.4 Isotermas de adsorción	86
3.5 Cinéticas de adsorción	86
3.6 Cuantificación del fluoruro en solución	87
4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	87
4.1 Caracterización física y química de la magnetita natural y modificada	87

4.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)	87
4.1.2 Propiedades de textura	88
4.1.3 Análisis termogravimétrico	90
4.1.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	91
4.1.5 Análisis Infrarrojo (IR)	92
4.1.6 Carga superficial y punto isoelectrico	93
4.2 Adsorción de fluoruro sobre magnetita natural y modificada	94
4.3 Efecto de pH en la adsorción de fluoruro sobre magnetita natural y modificada	96
4.4 Cinéticas de adsorción de fluoruro sobre magnetita natural y modificada	97
4.5 Mecanismo de Adsorción	98
5 CONCLUSIONES	99
6 REFERENCIAS	99
CAPÍTULO V. DEGRADACIÓN DE TINIDAZOL MEDIANTE XEROGELES DE SILICE DOPADOS CON HIERRO (III) Y RADIACIÓN SOLAR	103
1 RESUMEN	105
2 INTRODUCCIÓN	105
3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	108
3.1 Reactivos	108
3.2 Síntesis de los XGS	108
3.3 Caracterización de los XGS	109
3.4 Equipo simulador de radiación solar	110
3.5 Experimentos de degradación solar de TNZ	110
3.6 Determinación de TNZ en solución acuosa	110
3.7 Cuantificación de Fe(III) en solución acuosa	111
3.8 Cuantificación del radical hidroxilo en el sistema SOLAR/XGS-Fe(III)	111
3.9 Cuantificación del radical superóxido en el sistema SOLAR/XGS-Fe(III)	112
3.10 Determinación de los subproductos de degradación	112
3.11 Evaluación de la citotoxicidad de los subproductos de degradación	113
4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	113
4.1 Caracterización de los XGS	113

4.1.1 Propiedades de textura (Fisisorción de N ₂)	113
4.1.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	115
4.1.3 Caracterización por difracción de rayos X (DRX)	117
4.1.4 Caracterización por espectroscopia de infrarrojos (IR)	117
4.1.5 Caracterización por microscopia electrónica de barrido (MEB)	118
4.1.6 Caracterización por reflectancia difusa (RDS)	119
4.1.7 Caracterización por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	122
4.1.8 Fotoluminiscencia (PL)	124
4.2 Experimentos de fotodegradación	125
4.2.1 Fotodegradación de TNZ en el sistema SOLAR y SOLAR/XGS-Fe(III)	125
4.2.2 Efecto de la concentración de Fe(III) impregnado en los XGS	126
4.2.3 Efecto del tamaño de partícula del XGS-Fe(III) en la degradación del TNZ	126
4.2.4 Efecto de la concentración inicial de TNZ en su degradación con XGS-Fe(III)	126
4.2.5 Efecto de la masa del XGS-Fe(III) en la degradación de TNZ	126
4.2.6 Efecto del pH de la solución en la degradación de TNZ	127
4.2.7 Efecto del XGS-Fe(III) expuesto previamente a radiación solar	127
4.3 Determinación de los radicales HO• y O ₂ •- en el sistema SOLAR/XGS-Fe(III)	128
4.4 Subproductos de degradación de TNZ en el sistema SOLAR/XGS-Fe(III)	130
4.5 Citotoxicidad de los subproductos de degradación	131
4.6 Mecanismo propuesto para la actividad fotocatalítica del XGS-Fe(III) bajo radiación solar	132
4.7 Estudio del reuso del XGS-Fe(III) como fotocatalizador	135
5 CONCLUSIONES	135
6 REFERENCIAS	136
CAPÍTULO VI. DEGRADACIÓN DE SULFONAMIDAS EN FASE ACUOSA MEDIANTE LOS PROCESOS BASADOS EN RADIACIÓN UV, UV/H₂O₂ y UV/ K₂S₂O₈	143
1 RESUMEN	145

2 INTRODUCCIÓN	145
3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	148
3.1 Sustancias químicas	148
3.2 Equipo de radiación ultravioleta	148
3.3 Degradación de sulfonamidas	148
3.4 Determinación de la constante de la velocidad de reacción de la SMZ con los radicales HO• y SO ₄ •-	149
3.5 Determinación de la concentración de radicales HO• generados	149
3.6 Determinación de la concentración de radicales SO ₄ •- generados	150
3.7 Métodos analíticos	150
3.7.1 Determinación de la concentración de sulfonamidas, pCBA y CTB en solución acuosa	150
3.7.2 Identificación de los subproductos de degradación	151
3.7.3 Evaluación de la citotoxicidad de los subproductos de degradación	151
4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	152
4.1 Fotodegradación directa de sulfonamidas: rendimientos cuánticos	152
4.1.1 Influencia de los parámetros de operación	154
4.1.1.1 Influencia de la concentración de sulfonamida	154
4.1.1.2 Influencia del pH	155
4.1.2 Aplicabilidad de la radiación UV en la degradación de sulfonamidas en agua de distinta composición química	156
4.2 Fotodegradación indirecta de sulfonamidas	158
4.2.1 Fotodegradación de SMZ mediante el proceso UV/H ₂ O ₂	158
4.2.2 Fotodegradación de la SMZ mediante el proceso UV/K ₂ S ₂ O ₈	160
4.2.3 Cuantificación de los radicales HO• y SO ₄ •- generados	161
4.3 Análisis económico de los diferentes procesos de degradación	163
4.4 Mecanismo de degradación	164
4.5 Citotoxicidad de los subproductos de degradación	166
5 CONCLUSIONES	167
6 REFERENCIAS	168

CAPÍTULO VII. DEGRADACIÓN DE SULFONAMIDAS MEDIANTE FERRATO(VI)	175
1 RESUMEN	177
2 INTRODUCCIÓN	177
3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	180
3.1 Reactivos	180
3.2 Cinéticas de degradación	180
3.3 Obtención de muestras de matrices de agua	181
3.4 Métodos analíticos	181
3.4.1 Determinación de la concentración de Fe(VI)	181
3.4.2 Determinación de aniones en matrices de agua	181
3.4.3 Determinación de sulfonamidas en solución acuosa	182
3.4.4 Determinación de los subproductos de degradación	182
3.5 Citotoxicidad de los subproductos	182
4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	182
4.1 Degradación cinética de SAs mediante Fe(VI)	182
4.2 Efecto de la matriz acuosa	190
4.3 Mecanismo propuesto para la degradación de SAs mediante Fe(VI)	192
4.4 Experimento de citotoxicidad	196
5 CONCLUSIONES	197
6 REFERENCIAS	198
CAPÍTULO VIII. DEGRADACIÓN DE SULFONAMIDAS EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE LOS SISTEMAS Fe(0–VI)/SULFITO	203
1 RESUMEN	205
2 INTRODUCCION	205
3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	209
3.1 Materiales	209
3.2 Procedimiento experimental	209
3.2.1 Sistemas basados en hierro/sulfito	209
3.3 Métodos analíticos	210
3.3.1 Determinación de Fe (VI) en solución acuosa	210

3.3.2 Determinación de sulfonamidas en solución acuosa	210
3.3.3 Determinación de los subproductos de degradación	210
3.3.4 Determinación de la citotoxicidad de ls diferentes procesos	211
3.3.5 Recolección de matrices de agua y su análisis	211
4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	211
4.1 Degradación de sulfonamidas en el sistema Fe(0)/sulfito	211
4.1.1 Influencia del oxígeno disuelto en solución acuosa	212
4.2 Degradación de sulfonamidas en el sistema Fe(II)/sulfito	214
4.3 Degradación de sulfonamidas en el sistema Fe(III)/sulfito	215
4.4 Degradación de sulfonamidas en el sistema Fe(VI)/sulfito	216
4.5 Comparación de los diferentes sistemas basados en Fe(0-VI)/sulfito	217
4.6 Influencia de la matriz acuosa en los sistemas basados en hierro/sulfito	222
4.7 Subproductos de degradación y vías de degradación	224
4.8 Citotoxicidad	227
5 CONCLUSIONES	228
6 REFERENCIAS	229
CAPÍTULO IX. CONCLUSIONES GENERALES	233

ÍNDICE DE FIGURAS

		Pág.
Figura II. 1.	Diagrama de especiación de Cr (VI) en solución acuosa a 25°C.	11
Figura II. 2.	Diagrama de especiación del fluoruro en solución acuosa a 25°C.	14
Figura II. 3.	Diagrama de especiación del fósforo a 25 °C.	17
Figura II. 4.	Diagrama de especies de TNZ en función del pH.	20
Figura II. 5.	Estructura química general de las sulfonamidas.	22
Figura II. 6.	Diagrama de especies de las sulfonamidas en función del pH.	24
Figura II. 7.	Diagrama de especiación de Fe(VI) [119].	35
Figura III. 1.	Difractograma de los óxidos de hierro naturales y modificados. H (hematita), M (magnetita), G (goethita), C (calcita), Q (cuarzo), S (siderita), GB (gibbsita). (cps, cuentas por segundo).	57
Figura III. 2.	Estabilidad ácida del NIOx1 a diferentes valores de pH y T = 25 °C.	58
Figura III. 3.	Fotomicrografías de los NIOx y NIOx modificados.	59
Figura III. 4.	Isoterma de adsorción/desorción de N2 sobre A) NIOx1 y modificados, B) NIOx2 y modificados.	61
Figura III. 5.	Termograma del NIOx1 y NIOx2.	62
Figura III. 6.	Espectro infrarrojo de los NIOx y NIOx modificados.	63
Figura III. 7.	Potencial zeta de NIOx y NIOx modificados a una fuerza iónica de 1 a 0.01 M y T= 25°C.	64
Figura III. 8.	Capacidad de adsorción de Cr (VI) (A, C) y fosfatos (B) sobre NIOx y modificados. Cr(VI) pH 3, fosfatos pH 5. T = 25 °C. Las líneas representan la isoterma de Freundlich.	67
Figura III. 9.	Efecto del pH en la adsorción de Cr (VI) sobre A) NIOx1, B) NIOx2-MQ y C) NIOx1 a T = 25 °C.	69
Figura III. 10.	Isotermas de adsorción-desorción de Cr(VI) sobre NIOx2-MQ a 25°C (Punto de vista de lo retenido por la partícula).	70

Figura III. 11.	Isoterma de adsorción de Cr (VI) y fosfato sobre NIOx1 a pH=5 y T=25 °C. Las líneas representan la isoterma de Freundlich.	72
Figura IV. 1.	Difractograma de la magnetita original y modificada a 500°C.	88
Figura IV. 2.	Isoterma de adsorción/desorción de N ₂ sobre magnetita original y magnetita modificada a 500 °C.	90
Figura IV. 3.	Termograma de la magnetita natural.	91
Figura IV. 4.	Fotomicrografía de magnetita natural, A) 100x, B) 500x y modificada C) 3500x, D) 10000x.	92
Figura IV. 5.	Espectro IR de magnetita natural y modificada a 500 °C.	93
Figura IV. 6.	Carga superficial de la magnetita natural y modificada a 500 °C.	94
Figura IV. 7.	Isoterma de adsorción de fluoruro sobre magnetita natural y modificada a pH 5 y 25 °C. Las líneas representan el modelo de Langmuir.	95
Figura IV. 8.	Efecto de pH sobre la capacidad de adsorción de fluoruro sobre magnetita natural y modificada a 500°C.	97
Figura IV. 9.	Cinéticas de adsorción de fluoruro sobre magnetita natural y modificada a 500 °C. (pH 5, T = 25°C). Las líneas representan el modelo cinético de primer orden.	98
Figura V. 1.	Isoterma de adsorción/desorción de N ₂ del XGS-BCO y XGS-Fe(III)-0.4M a diferentes tamaños de partícula.	115
Figura V. 2.	a) Patrón de DRX de XGS-BCO y XGS-Fe(III)-0.4M. b) Espectro de FT-IR (500-4000 cm ⁻¹) de XGS-BCO y XGS-Fe(III)-0.4M. c) Fotomicrografías de SEM; XGS-BCO (izquierda), XGS-Fe(III)-0.4M (derecha) y EDS de XGS-Fe(III)-0.4M.	119
Figura V. 3.	Espectro RDS obtenido para XGS-BCO y XGS-Fe(III)-0.4M expuesto a radiación solar.	120
Figura V. 4.	a) STEM-HAADF imágenes; XGS-BCO partículas (mapeo elemental), XGS-Fe(III)-0.4M y XGS-Fe(III)-0.4M-30min partículas (mapeo elemental combinado) y b) TEM imágenes, SAED patrones de difracción XGS..	123
Figura V. 5.	Espectro de emisión de PL para las muestras XGS-BCO, XGS-Fe(III)-0.4M y XGS-Fe(III)-0.4M 30 min (Lámpara de Xe).	124

- Figura V. 6.** Degradación cinética de TNZ en ausencia y presencia de sens. 125
Condiciones experimentales: $[\text{TNZ}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$, XGS-BCO y XGS-Fe(III)-0.4M = 1 g L^{-1} . Las líneas representan el modelo cinético de primer orden.
- Figura V. 7.** Concentración del radical (HO^\bullet) y anión superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) en el 129
sistema SOLAR/XGS-Fe(III)-0.4M. Condiciones experimentales: 0.1 g de XGS-Fe(III)-0.4M, tamaño de partícula 0.025 mm, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$.
- Figura V. 8.** Mecanismo propuesto para la degradación de TNZ en el sistema 131
SOLAR/XGS-Fe(III)-0.4M.
- Figura V. 9.** Porcentaje de viabilidad de la célula HEK-293 en muestras de 132
subproductos de degradación de TNZ tomadas a diferentes tiempos en el sistema XGS-Fe(III)-0.4M/Solar. $[\text{TNZ}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$.
- Figura V. 10.** Mecanismo propuesto para la actividad del XGS-Fe(III)-0.4M 134
en la degradación del TNZ en solución acuosa con radiación solar.
- Figura V. 11.** Comparación del porcentaje de degradación de la fotólisis, 135
fotocatálisis heterogénea y capacidad de reciclaje de XGS-Fe(III)-0.4M dentro de las mismas condiciones de operación.
- Figura VI. 1.** Cinéticas de degradación de las tres sulfonamidas mediante 152
fotodegradación UV. Condiciones de operación: $[\text{Sulfonamida}]_0 = 5.4 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 6.5$ y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Las líneas representan la predicción del modelo cinético de primer orden.
- Figura VI. 2.** Influencia de la concentración inicial de la SMZ en la fotodegradación 155
con radiación UV. Condiciones de operación: $\text{pH} = 6.5$ y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Las líneas representan la predicción del modelo cinético de primer orden.
- Figura VI. 3.** Coeficiente de absorción molar global (ϵ_λ) y la constante 156
normalizada de fotodegradación aparente de energía emitida por la lámpara (k'_E) en función del pH para las tres sulfonamidas analizadas. Condiciones experimentales: $[\text{Sulfonamida}]_0 = 5.4 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

- Figura VI. 4.** Influencia de la composición química del agua en la velocidad de fotodegradación de las tres sulfonamidas con radiación UV. AD (Agua destilada), AG (Agua de grifo). Condiciones experimentales: $[\text{Sulfonamida}]_0 = 5.4 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Las líneas representan la predicción del modelo cinético de primer orden. 158
- Figura VI. 5.** A) Influencia de H_2O_2 como promotor de radicales HO^\bullet en la degradación de SMZ a diferente concentración de H_2O_2 . B) Influencia de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ como promotor de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ en la degradación de SMZ a diferentes concentraciones de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Condiciones experimentales: $[\text{SMZ}]_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. 162
- Figura VI. 6.** Mecanismo de degradación de la SMZ en los sistemas UV, UV/ H_2O_2 y UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.. 166
- Figura VI. 7.** Porcentaje de viabilidad de la célula HEK-293 expuestas a los subproductos de degradación de las SAs obtenidos a diferentes periodos de tiempo de radiación UV. Condiciones experimentales: $[\text{Sulfonamida}]_0 = 5.38 \times 10^{-6} \text{ M}$. 167
- Figura VII. 1.** Curvas de decaimiento para el Fe(VI) a partir de la disminución de la absorbancia a 510 nm a diferente pH. $[\text{Fe(VI)}]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$. 183
- Figura VII. 2.** Cinéticas de reacción de Fe(VI) y SAs como función del tiempo de exposición de Fe(VI) bajo diferentes condiciones de pH. $[\text{SAs}]_0 = 5.389 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Fe(VI)}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $k_{\text{app}} \times 10^{-2} (\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1})$. 184
- Figura VII. 3.** Degradación de SMZ mediante Fe(VI). $[\text{SMZ}]_0 = 5.389 \times 10^{-5} \text{ M}$, Fe(VI): SMZ = x:1 (mol), $\text{pH} = 7.5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. 185
- Figura VII. 4.** Superficie de respuesta para el porcentaje de degradación de SAs (SMZ, SDZ, y SML) con Fe(VI) en función de la concentración de Fe(VI) y el pH de la solución. $[\text{SAs}]_0 = 5.389 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. 190
- Figura VII. 5.** Efecto de la matriz de agua en la degradación de SAs (SMZ, SDZ, y SML) mediante Fe(VI). $[\text{SAs}]_0 = 5.389 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Fe(VI):SAs (relación molar) = 6:1. 192
- Figura VII. 6.** Vías de degradación de SAs (SMZ, SDZ y SML) mediante Fe(VI). $[\text{SAs}]_0 = 5.389 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 298 \text{ K}$. Fe(VI):SAs (relación molar) = 6:1. 195

- Figura VII. 7.** Viabilidad celular de las líneas HEK-293 y J774 en la degradación de SAs (SMZ, SDZ y SML) mediante Fe(VI). $[SAs]_0 = 5.389 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, Fe(VI):SAs (relación molar). 197
- Figura VIII. 1.** Cinéticas de degradación de SMZ en el sistema Fe(0)/sulfito en presencia y ausencia de oxígeno molecular. $[SMZ] = 5.38 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[Fe(0)]_0 = 1.79 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[sulfito] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 3$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. 213
- Figura VIII. 2.** Cinéticas de degradación de SMZ en los diferentes sistemas de degradación. Condiciones experimentales: $[SMZ] = 5.38 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[Fe(0)]_0 = [Fe(II)]_0 = [Fe(III)]_0 = [Fe(VI)]_0 = 1.79 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[sulfito] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 3$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. 218
- Figura VIII. 3.** Superficie de respuesta obtenida para la degradación de SAs como función de la concentración de Fe(0) y sulfito. $[SAs] = 5.38 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[Fe(0)] = 5.37 \times 10^{-4} - 1.79 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[sulfito] = 6.25 \times 10^{-5} - 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 3$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. 220
- Figura VIII. 4.** Porcentaje de degradación de SMZ en los diferentes sistemas de hierro/sulfito en diferentes matrices de agua. $[SMZ] = 5.38 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[Fe(0VI)] = 1.79 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[sulfito] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. 222
- Figura VIII. 5.** Viabilidad celular (%) de células HEK-293 y J774 en la degradación de SAs (SMZ, SDZ y SML) basados en los sistemas de hierro/sulfito. $[SAs] = 5.389 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[sulfito] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 3$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. 227

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla II. 1. Estructura y propiedades de TNZ.	20
Tabla II. 2. Estructura molecular y propiedades fisicoquímicas de las sulfonamidas utilizadas en este estudio.	23
Tabla II. 3. Ejemplos de las concentraciones (ng L ⁻¹) de sulfonamidas detectadas en diferentes aguas.	26
Tabla II. 4. Propiedades de minerales porosos antes y después del tratamiento térmico. Propiedades de minerales porosos antes y después del tratamiento térmico.	30
Tabla II. 5. Aplicación de oxi-hidróxidos de hierro en la degradación de compuestos orgánicos.	33
Tabla III. 1. Propiedades de textura de las muestras de NIOx.	60
Tabla III. 2. Comparación de los resultados obtenidos en este estudio en la remoción de Cr(VI) con otros minerales relevantes que contienen oxi-hidróxidos de hierro y aluminio.	73
Tabla IV. 1. Propiedades de textura de la magnetita original y modificada.	89
Tabla IV. 2. Parámetros de la isoterma de Langmuir.	95
Tabla IV. 3. Comparación de la capacidad de adsorción de fluoruro sobre óxidos de hierro naturales.	96
Tabla V. 1. Propiedades de textura del XGS-BCO y XGS-Fe(III)-0.4M.	114
Tabla V. 2. Porcentaje atómico de Si2p, O1s y Fe2p superficiales por análisis XPS.	116
Tabla V. 3. Resultados XPs: Deconvolución de los espectros de hierro superficial (Fe2p).	117
Tabla V. 4. Valores de band gap determinados para XGS-BCO y XGS-Fe(III)-0.4M.	122
Tabla V. 5. Experimentos de degradación de TNZ a diferentes condiciones de operación. T = 25 °C, tiempo = 1 h. Los valores de k son ajustados al modelo cinético de primer orden.	128

Tabla V. 6.	Subproductos identificados durante el proceso de degradación de TNZ en el sistema SOLAR/XGS-Fe(III)-0.4M.	130
Tabla VI. 1.	Parámetros obtenidos de la radiación UV directa de las tres sulfonamidas a 254 nm. Condiciones de operación: $[\text{Sulfonamida}]_0 = 5.4 \times 10^{-5} \text{ M}$, pH = 6.5 y T = 25 °C.	154
Tabla VI. 2.	Parámetros obtenidos de la radiación UV directa para SMZ a 254 nm. Condiciones de operación: pH = 6.5 y T = 25 °C.	155
Tabla VI. 3.	Características químicas de las aguas estudiadas.	157
Tabla VI. 4.	Parámetros obtenidos de la radiación UV directa de las tres sulfonamidas en aguas de distinta composición química. Condiciones experimentales: $[\text{Sulfonamida}]_0 = 5.4 \times 10^{-5} \text{ M}$ y T = 25 °C.	158
Tabla VI. 5.	Parámetros cinéticos obtenidos de la degradación de la SMZ por radiación UV en presencia de especies promotoras de radicales. Condiciones experimentales: $[\text{SMZ}]_0 = 5.4 \times 10^{-5} \text{ M}$, T = 25 °C, tiempo = 60 minutos.	161
Tabla VI. 6.	Subproductos identificados durante el proceso de degradación de la SMZ mediante diferentes procesos. Condiciones experimentales: $[\text{Sulfonamida}]_0 = 5.4 \times 10^{-5} \text{ M}$, pH = 6.5, T = 25 °C.	164
Tabla VII. 1.	Resultados obtenidos en la degradación de SAs mediante Fe(VI). $[\text{SMZ}]_0 = 5.389 \times 10^{-5} \text{ M}$, T = 25 °C.	186
Tabla VII. 2.	Composición y características químicas de las aguas estudiadas.	190
Tabla VII. 3.	Subproductos de degradación identificados en la degradación de SAs mediante Fe(VI). Relación molar 6:1 de Fe(VI): SAs.	192
Tabla VIII. 1.	Resultados experimentales obtenidos para la degradación de SAs en el sistema Fe(0)/sulfito. Condiciones iniciales; $[\text{Sulfonamida}]_0 = 5.38 \times 10^{-5} \text{ M}$, pH = 3, T = 25 °C.	212
Tabla VIII. 2.	Resultados experimentales obtenidos en la degradación de SAs en el sistema Fe(II)/sulfito. Condiciones: $[\text{Sulfonamida}]_0 = 5.38 \times 10^{-5} \text{ M}$, pH = 3, T = 25 °C, tiempo de reacción 60 min.	214
Tabla VIII. 3.	Resultados experimentales obtenidos en la degradación de SAs en el sistema Fe(III)/sulfito. Condiciones: $[\text{Sulfonamida}]_0 = 5.38 \times 10^{-5} \text{ M}$, pH = 3, T = 25 °C, tiempo de reacción 60 min.	215

Tabla VIII. 4.	Resultados experimentales obtenidos en la degradación de SMZ en el sistema Fe(VI)/sulfito. Condiciones: [Sulfonamida] ₀ = 5.38×10^{-5} M, pH = 3, T = 25 °C.	217
Tabla VIII. 5.	Ecuaciones cuadráticas que representan el porcentaje de degradación de SAs (f(x,y)) como función de la concentración de sulfito (x) y especies de hierro (y). [SAs] = 5.38×10^{-5} M, [Fe(0)] ₀ = 5.37×10^{-4} – 1.79×10^{-2} M, [sulfito] = 6.25×10^{-5} – 5.0×10^{-3} M, pH = 3, T = 25 °C.	221
Tabla VIII. 6.	Características químicas de las matrices de agua.	221
Tabla VIII. 7.	Subproductos de degradación propuestos mediante el tiempo de retención de las diferentes sulfonamidas derivadas.	225

PUBLICACIONES RELACIONADAS CON LA TESIS

Los resultados de la presente tesis se encuentran en los siguientes artículos científicos:

- ♣ **Acosta-Rangel, A.**, Sánchez-Polo, M., Polo, A. M. S., Rivera-Utrilla, J., & Berber-Mendoza, M. S. (2018). Tinidazole degradation assisted by solar radiation and iron-doped silica xerogels. *Chemical Engineering Journal*, 344, 21-33.
- ♣ **Acosta-Rangel, A.**, Sánchez-Polo, M., Polo, A. M. S., Rivera-Utrilla, J., & Berber-Mendoza, M. S. (2018). Sulfonamides degradation assisted by UV, UV/H₂O₂ and UV/K₂S₂O₈: Efficiency, mechanism and byproducts cytotoxicity. *Journal of Environmental Management*, 225, 224-231.
- ♣ **Acosta-Rangel, A.**, Sánchez-Polo, M. Rozalen, Rivera-Utrilla, J., M., Polo, A. M. S., & Berber-Mendoza, M. S. Oxidation of sulfonamides antibiotics by ferrate(VI): Reaction kinetics, cytotoxic activity, and transformation byproducts. *Chemical Engineering Journal*. (Enviado, 2019).

CONGRESOS NACIONALES E INTERNACIONALES

Los resultados más relevantes de esta tesis se han presentado en los siguientes congresos científicos:

- ♣ 7º Simposio Nacional y 1er Internacional de Ingeniería Química. “Activación de sulfito mediante hierro en diferentes estados de oxidación como novedoso proceso de oxidación avanzada para la degradación de contaminantes orgánicos”.
- ♣ 4to International Congress. Water, waste and energy management. “Oxidation of sulfonamides by ferrate: Performance, cytotoxicity and transformation products”. 18-20 Julio 2018. Madrid, España.
- ♣ Carbon 2018. The World Conference on Carbon. “Tinidazole degradation assisted by solar radiation and iron-doped silica xerogels”. Madrid, España, 1-6 Julio 2018.
- ♣ XVII Congreso Internacional y XXIII Congreso Nacional de Ciencias Ambientales. “Modificación térmica y química de un óxido de hierro para la remoción de Cr(VI)”. 11-15 junio 2018. Zacatecas, México.
- ♣ I Jornadas de Jóvenes Investigadores. “Eliminación de sulfonamidas de aguas mediante POAs; UV, UV/H₂O₂ y UV/K₂S₂O₈”. 16-enero-2018. Granada, España.
- ♣ XIV Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC). “Eliminación de tinidazol mediante radiación solar y aplicación de xerogeles de silicio impregnados con hierro (III)”. 22-25- octubre-2017. Málaga, España.
- ♣ International Congress, Energy and Environment engineering and management. “Removal tinidazole by solar radiation and application iron doped silica xerogels as photocatalyst” y “Photodegradation kinetics sulfonamides in aqueous solution based on quantification of ultraviolet radiation”. 17-19 julio-2017. Islas Canarias, España.
- ♣ International meeting on new strategies in Bioremediation Processes (BioRemid2017). “Adsorption of chromium (VI) in aqueous solution by chemical and thermal modification of natural hematite”. 9-10 marzo-2017. Granada, España.
- ♣ 2do Congreso Internacional de Medio Ambiente y Sociedad (CIMAS). “Modificación térmica y química de un óxido de hierro natural para la remoción de aniones en solución acuosa”. 19-21-octubre-2016. Chihuahua, México.

ESTRUCTURA DE LA TESIS

En la presente tesis se estudió el proceso de adsorción con la finalidad de eliminar contaminantes inorgánicos del agua en forma aniónica considerando el Cr(VI), fluoruro y fosfatos, así como la aplicación de procesos avanzados de oxidación en la degradación de compuestos orgánicos emergentes como los fármacos nitroimidazoles (tinidazol) y sulfonamidas (sulfametazina, sulfadiazina y sulfametizol). Los resultados experimentales obtenidos, así como la discusión de ellos se presentan en este escrito divididos en ocho capítulos.

CAPÍTULO I, Introducción. Dedicado a la introducción del trabajo desarrollado en la tesis.

CAPÍTULO II, Marco teórico y antecedentes. Presenta el panorama de la problemática ambiental en cuanto a la contaminación del agua por contaminantes inorgánicos en forma aniónica y compuestos orgánicos emergentes. Se presentan los resultados previos obtenidos por diferentes métodos de tratamiento para su eliminación, dentro de los cuales se profundiza el proceso de adsorción y los procesos de oxidación avanzada.

CAPÍTULO III, Remoción de aniones en solución acuosa mediante óxidos de hierro naturales y modificados. Se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica de dos óxidos de hierro naturales y modificados; DRX, fisisorción de N₂, TGA, MEB y FTIR, así como, composición química, punto de carga cero, punto isoeléctrico y estabilidad ácida. Se aborda el estudio de la eficacia de los óxidos de hierro naturales, tratados térmicamente y modificados químicamente en la remoción de los aniones de Cr (VI) en solución acuosa. Se estudia la influencia de los parámetros de operación como pH del medio, temperatura y fuerza iónica.

CAPÍTULO IV, Remoción de fluoruro sobre magnetita natural y modificada. Se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica de la magnetita natural y modificada térmicamente; DRX, fisisorción de N₂, TGA, MEB y FTIR, así como, punto de carga cero. Se aborda el estudio de la eficiencia en la adsorción de fluoruro y fosfatos. Se estudia su cinética de adsorción, la influencia de pH del medio, la concentración de los respectivos aniones y la temperatura.

CAPÍTULO V. Degradación de tinidazol mediante xerogeles de sílice dopados con hierro (III) y radiación solar. Se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de XGS de sílice dopados con Fe(III) mediante XPS, DRS, HRTEM, PL, TEM, SEM, FTIR, DRX y fisisorción de N₂. Se estudia el efecto de diferentes condiciones de operación (concentración de Fe(III) dopado, tamaño de partícula del XGS, concentración inicial de TNZ, concentración del XGS dopado con Fe(III), pH y exposición previa de XGS-Fe(III) a radiación solar). También, se cuantifican los radicales HO[•] y O₂^{•-} generados en el sistema, se determinan los subproductos de degradación, se evalúa la citotoxicidad y el mecanismo de degradación del TNZ es propuesto. Además, el mecanismo y reutilización de los XGS-Fe(III) es estudiado.

CAPÍTULO VI, Degradación de sulfonamidas en fase acuosa mediante los procesos basados en radiación UV, UV/H₂O₂ y UV/K₂S₂O₈. Se estudia el efecto que tiene la radiación UV en la degradación directa e indirecta de sulfonamidas (sulfametazina, sulfadiazina y sulfametizol), con base en el rendimiento cuántico del proceso. Se estudia el efecto de los parámetros de operación (concentración inicial de contaminante, pH y composición química del agua). Se cuantificó y se analizó la presencia de promotores de radicales (HO[•] y SO₄^{•-}) a partir de la variación de la concentración inicial de H₂O₂ y K₂S₂O₈. Los productos de degradación, mecanismo de degradación y la citotoxicidad de los subproductos también se discuten en este capítulo.

CAPÍTULO VII. Degradación de sulfonamidas mediante ferrato(VI). Se estudia la oxidación de sulfonamidas a partir de Fe(VI). Se estudia el efecto del pH y la relación molar como principal influencia en la degradación de sulfonamidas. Subproductos de degradación y mecanismo son propuestos. Además, se evaluó la citotoxicidad en líneas celulares HEK-293 y J774.2.

CAPÍTULO VIII. Degradación de sulfonamidas en solución acuosa mediante los sistemas Fe(0–VI)/sulfito. Se compara la efectividad de los procesos Fe(0)/sulfito, Fe(II)/sulfito, Fe(III)/sulfito and Fe(VI)/sulfito en la degradación de sulfonamidas. Se evalúa la ausencia y presencia de oxígeno disuelto en el sistema Fe(0)/sulfito. Se estudia la influencia en matrices de agua. Subproductos, vías de degradación y la citotoxicidad fue evaluada.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Las plantas de tratamiento de agua potable enfrentan grandes desafíos en la optimización de tecnologías para evitar problemas de salud humana y asegurar la sostenibilidad ambiental, en correlación directa con el crecimiento de la población y la disponibilidad de fuentes de agua, debido a que reciben un gran número de contaminantes orgánicos e inorgánicos en los efluentes a tratar.

El cromo proveniente principalmente de la industria curtidora de pieles, es considerado como uno de los 16 contaminantes más tóxicos del mundo. Otros aniones presentes en aguas contaminadas son el fluoruro y los fosfatos, los cuales llaman la atención por su efecto adverso a la salud de la población y ecosistemas, respectivamente. El fluoruro se encuentra naturalmente en el agua subterránea de regiones áridas-semiáridas y zonas con actividad geotérmica, principalmente. Una ingesta excesiva de flúor puede resultar en problemas de salud graves como fluorosis dental. Los fosfatos, usados principalmente en los detergentes pueden inhibir la biodegradación de las sustancias orgánicas, así como causar eutrofización. En México la contaminación por fluoruro es un problema endémico que afecta la parte norte y centro del país. Así mismo se ha detectado contaminación natural por cromo en el Valle de León, Gto. No obstante actividades humanas pueden potenciar su concentración en el agua. Por ello es indispensable la implementación de nuevas tecnologías de remoción de aniones que sean eficientes y rentables.

En la actualidad el proceso de adsorción utilizando óxidos de hierro naturales, para remover aniones del agua ha tenido relevancia aún considerando la desventaja de presentar áreas específicas pequeñas por lo que su capacidad de adsorción se ve limitada. Por lo tanto, las propiedades fisicoquímicas de óxidos de hierro naturales tales como área específica, morfología, estructura y composición pueden ser modificadas al someterlos a un tratamiento térmico o químico. El tratamiento térmico puede permitir un incremento en el área específica y porosidad de un material con posibilidad a mejorar su capacidad de adsorción y la incorporación química de iones aluminio en la superficie de los óxidos de hierro naturales incrementa la carga positiva de los materiales con generación de nuevos sitios aniónicos para el proceso de adsorción. Por lo tanto, de esta forma se contribuye al desarrollo y aplicación de materiales de bajo costo para remover aniones presentes en aguas contaminadas.

Por otro lado, dentro de las sustancias orgánicas presentes en efluentes se encuentran los productos farmacéuticos y de cuidado personal (p.s.i. PPCPs), caracterizados por no estar regulados y ser detectados en el orden de $\mu\text{g L}^{-1}$ o mg L^{-1} en efluentes de diferentes partes del mundo. Su problema radica que pueden bioacumularse y magnificarse, ejerciendo toxicidad elevada y baja biodegradación. El tinidazol y las sulfonamidas son antibióticos de uso generalizado para prevenir y tratar infecciones causadas por bacterias anaerobias y protozoarias.

Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) han demostrado tener una alta eficiencia para degradar contaminantes orgánicos del medio ambiente, mediante la generación de altas concentraciones de radicales oxidantes como HO^\bullet , $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ y HO_2^\bullet . Estos radicales pueden ser generados por medios fotoquímicos como radiación UV, solar, activación de un material o reactivo, entre otros. La fotocatalisis heterogénea es uno de los procesos más estudiados debido a su alta eficiencia en la degradación de contaminantes y su aplicación de energía artificial o luz solar. La ventaja de técnicas de degradación fotocatalítica reside en el hecho de usar materiales semiconductores amigables con el medio ambiente. Semiconductores a base de hierro soportados en xerogeles de sílice ofrecen una alternativa a la degradación de antibióticos debido a que el hierro puede promover la generación de radicales oxidantes a través del par electrón-hueco al encontrarse en fase mineral cristalina o amorfa y efectuar reacciones Fenton. Mientras que el xerogel de sílice le provee propiedades de estabilidad química y mecánica en dicho proceso.

Además, dentro de los PAOs, es bien sabido que la aplicación de radiación UV presenta buenas oportunidades de degradar fármacos en solución acuosa, y la adición de sustancias sensibilizadoras como el H_2O_2 y $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ pueden propiciar un menor consumo de radiación UV, volviendo rentable el proceso de oxidación.

Así mismo, especies oxidantes por sí solas como el ferrato $[\text{Fe}(\text{VI})]$, considerado como un oxidante verde al no generar subproductos tóxicos en comparación con otros oxidantes, está teniendo en la actualidad un amplio impacto por su versatilidad en el tratamiento de aguas. Por otro lado, al ser una especie de hierro también puede activar el sulfito ejerciendo un efecto sinérgico en el proceso de oxidación. El sulfito puede ser activado por metales de transición como el hierro para producir radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ utilizado en la degradación de fármacos.

Cuando se aplica un PAOs en la degradación de compuestos orgánicos, su eficiencia no sólo radica en el porcentaje de degradación del fármaco y costos, sino también en llegar a su mineralización completa o en su defecto generar subproductos menos tóxicos que los que se tenían originalmente, así como proporcionar información acerca de sus vías de degradación.

Por lo tanto, tres objetivos generales fueron establecidos para este trabajo, los cuales se mencionan a continuación:

1. Modificar óxidos de hierro naturales a partir del tratamiento térmico como una alternativa eficiente y económica para la remoción de Cr(VI), fosfatos y fluoruro.
2. Evaluar las propiedades fotoactivas de xerogeles de sílice dopados con hierro(III) con la finalidad de degradar antibióticos como el tinidazol, como una alternativa viable en la purificación de aguas.
3. Evaluar los sistemas UV, UV/H₂O₂, UV/K₂S₂O₈, ferrato y activación de sulfito, en términos de cinética, citotoxicidad y vías de oxidación para la degradación de sulfonamidas presentes en solución acuosa como parte de los PAOs novedosos.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA

La contaminación hídrica o contaminación del agua es una modificación de esta, generalmente provocada por el ser humano, que la vuelve impropia o peligrosa para el consumo humano y sus respectivas actividades, así como para los animales y ecosistemas [1]. Los contaminantes más comunes en el agua generados por fuentes antrópicas debido a descargas residuales son metales, pesticidas, herbicidas, fármacos, detergentes, grasa, aceites, materia orgánica, entre otros. Por fuente natural como erupciones volcánicas, se encuentran en el suelo sales disueltas, iones como carbonatos, sulfatos, cloruros, fluoruros, etc. Con la implementación de diferentes medidas legislativas y tecnológicas para prevenir el deterioro en la calidad del agua, continúa la necesidad de investigar sobre nuevas medidas que eviten la contaminación del agua y los riesgos que se derivan de ella.

2. CONTAMINANTES INORGÁNICOS

2.1 Cromo

El cromo no existe en forma elemental en la naturaleza, solo es posible encontrarlo en minerales tales como la cromita (FeCr_2O_4), conocida como la fuente mineral de cromo más importante. Dentro de las actividades antropogénicas destaca, la extracción de compuestos de cromo a partir de la cromita, la industria química, colorante, pigmentos, plaguicidas, cromado electrolítico o galvanoplastia, el curtido de cueros y pieles, conservación de madera, cerámica metálica, fotograbado, fabricación de cerillos, explosivos, entre otros [2, 3].

Generalmente las industrias descargan cromo a cuerpos de agua, como resultado de su proceso, dicha sustancia puede ser descargada en forma de óxido de cromo, sulfato de cromo, trióxido de cromo y ácido crómico, principalmente. Se puede encontrar presente en sus estados de oxidación Cr(III) y Cr(VI). El Cr(III) es considerado relativamente inocuo comparado con el Cr(VI). En presencia de materia orgánica, el Cr(VI) presente en agua puede reducirse a cromo(III), sin embargo, las altas concentraciones del ión en estado hexavalente pueden sobrepasar la capacidad natural de reducción, lo cual impediría su adecuada eliminación [4].

La industria del curtido es reconocida como una de las industrias más contaminantes en relación con la cantidad de Cr(III) y Cr(VI) liberada al ambiente, esto se debe principalmente a que utilizan sales de cromo en el proceso de curtiduría, el uso de este

elemento le proporciona ciertos beneficios al cuero, tales como, más resistencia, mayor durabilidad y, además, evita la putrefacción de éste con el agua. En México el curtido utilizando cromo es el método más común en las industrias curtidoras, alrededor del 80 % emplea sulfato de cromo básico y sólo el 20 % curte la piel con el método al vegetal [4].

El uso excesivo de compuestos de cromo y su generación de residuos han propiciado el estudio de diversos métodos y materiales que permitan su disminución de concentración presente en cuerpos de agua [5].

2.1.1 Química del cromo

El cromo es un metal de transición y un excelente metal de coordinación con número atómico 24 y peso atómico 51.996, gran parte de sus aplicaciones se debe a sus propiedades de resistencia a la corrosión [6].

El cromo presenta características similares a las de los metales de transición, de los cuales el Cr(III) posee una gran variedad de compuestos aniónicos y catiónicos, siendo bastante resistente a la oxidación en medio ácido, sin embargo, cuando el cromo presenta estado de oxidación (VI), se vuelve altamente oxidante [7], por lo que tiene mayor facilidad para atravesar membranas biológicas, que pueden causar diversos daños a la salud. Los cromatos y dicromatos son los compuestos hexavalentes más comunes y dañinos [8].

Los estados de oxidación (VI) y (III), son fácilmente interconvertibles, dependiendo fundamentalmente del pH del medio, de la presencia de condiciones aerobias o anaerobias y de la temperatura. Un medio alcalino y condiciones aerobias son condiciones propicias para la oxidación del Cr(III) a Cr(VI), esta oxidación se ve favorecida al incrementar la temperatura [9].

El Cr(VI) presenta alta solubilidad y gran movilidad mientras que el Cr(III) su movilidad es baja ya que al formar hidróxidos es poco soluble. El potencial redox (Eh) y el pH son los factores más importantes que controlan la especiación del cromo. En solución el Cr(VI) se encuentra como CrO_4^{2-} , HCrO_4^- o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, dependiendo tanto del pH del medio como de la concentración total de Cr, como puede observarse en el diagrama de distribución de especies (Figura II. 1).

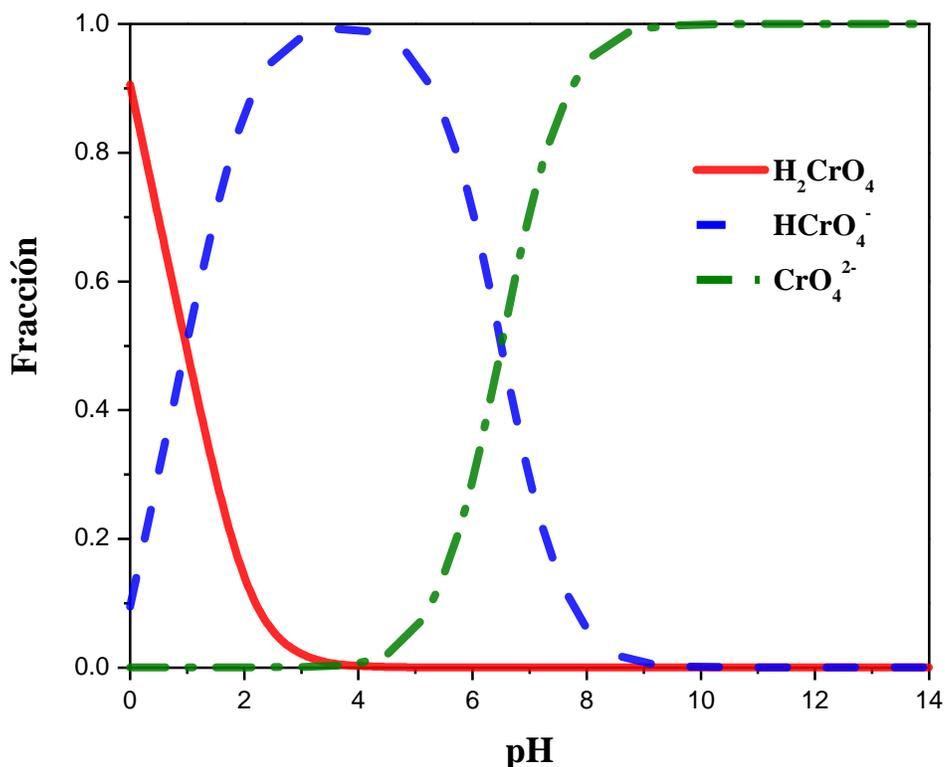


Figura II. 1. Diagrama de especiación de Cr(VI) en solución acuosa a 25 °C.

Para aguas residuales industriales, a $\text{pH} > 1$, se ha observado la desprotonación del Cr(VI), por encima de $\text{pH} 7$ sólo existen iones CrO_4^{2-} , en solución en todo el intervalo de concentración, a pH entre 1 y 6 el HCrO_4^- es predominante. La concentración, presión, temperatura, y la presencia de otros iones acuosos pueden tener influencia en las especies de cromo existentes. Los diferentes productos de disociación son los mencionados en las ecuaciones (II. 1)-(II. 3):



2.1.2 Toxicidad del cromo

El Cr(VI) es un peligro para la salud de los humanos, mayoritariamente para la gente que trabaja en la industria del acero y textil. El Cr(VI) es conocido porque causa varios efectos

sobre la salud. En contacto con la piel, puede causar reacciones alérgicas, como erupciones cutáneas, puede producir cáncer de pulmón cuando se inhala y fácilmente produce sensibilización en la piel [10].

Debido a su toxicidad se han establecido normas con el objetivo de proteger al medio ambiente y a la salud de la población. La Agencia Internacional para la investigación del Cáncer (p.s.i. IARC) ha confirmado el efecto cancerígeno del Cr(VI) en los seres humanos [11]. La Organización Mundial de la Salud (OMS), estableció un límite permisible de 0.05 mg L⁻¹ en el agua potable y muchos países han regulado esta norma para el agua residual. La Agencia de Protección Ambiental (p.s.i. EPA) ha establecido que la exposición al Cr por ingestión en agua potable de 1 mg L⁻¹ durante 1 o 10 días no causa efectos adversos a la salud humana. La Norma NOM-001-SEMARNAT-1996 [12] establece que el límite máximo permisible de cromo total en agua residual tratada para uso agrícola no debe exceder un promedio mensual de 1 mg L⁻¹, así mismo el promedio mensual de la concentración máxima permitida para uso público urbano debe ser menor a 0.5 mg L⁻¹. La NOM-002-SEMARNAT-1996 [13], establece que el límite máximo permisible para Cr(VI) en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, no debe ser superior a 0.5 mg L⁻¹ (promedio mensual) y 0.75 mg L⁻¹ (promedio diario). La NOM-127-SSA1-1994 modificación 2000 [14] establece que el límite máximo de cromo total en agua potable es de 0.05 mg L⁻¹ [15] y sugiere que el límite máximo permisible de Cr(VI) en las aguas descargadas directamente a cuerpos superficiales de agua marina, debe ser de 0.1 mg L⁻¹.

2.1.3 Presencia en el medio ambiente

En el Valle de León, México se han encontrado concentraciones de Cr total de 0.015 mg L⁻¹ en aguas superficiales y subterráneas [16]. Aunque no es un riesgo para la salud su presencia ha sido referida a dos fuentes antropogénicas y una natural por la erosión de rocas ultramáficas que afloran en el barranco de la Sierra de Guanajuato [17]. Un estudio posterior al mismo lugar menciona que el acuífero directamente debajo de una fábrica de producción de pilas todavía conserva concentraciones de Cr(VI) aproximadamente de 121 mg L⁻¹ [16].

En Grecia, se ha detectado Cr(VI) en agua subterránea con valores de 5 a 70 µg L⁻¹ por cromita natural [18]. En California, se han encontrado concentraciones mayores a 10 µg L⁻¹ en agua superficial y subterránea [19]. En Canadá, suministros de agua potable detectaron

concentraciones de Cr de 2 a 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ [20], lo que sin duda causa efectos adversos a la población humana. En la India se ha detectado altas concentraciones de Cr(VI) (2 a 5 g L^{-1}) en aguas subterráneas cerca a los sitios de eliminación de desechos de curtiembre [21].

2.2 Fluoruro

El flúor está presente en la naturaleza en forma de fluorita (CaF_2), apatita [$(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F},\text{Cl})_2)$] y criolita (NaFAlF_3), en forma de fluoruros se encuentra en el agua de mar, ríos y manantiales minerales, en los tallos de ciertas hierbas y en los huesos y dientes de animales. La concentración por fluoruro en aguas superficiales generalmente no excede 0.3 mg L^{-1} , en el agua de mar el fluoruro se encuentra en concentraciones cercanas a 1.4 mg L^{-1} y en aguas subterráneas la concentración puede variar de 1 a 35 mg L^{-1} . La concentración de fluoruro en agua extraída de pozo depende de varios factores tales como aspectos geológicos, químicos y físicos del acuífero, la porosidad, acidez del suelo, temperatura y profundidad del pozo. Si hay minerales como la fluorita, fluoroapatita o criolita en contacto con el agua subterránea por largos periodos de tiempo, entonces aportan fluoruro al agua. Si el nivel de fluoruro en el agua potable es menor a 0.5 mg L^{-1} , es común la presencia de caries dental que en lugares con mayor concentración [22].

Por tal motivo en algunos países con el propósito de reducir la caries dental se agrega intencionalmente fluoruro al suministro de agua, pasta dental y productos dentales y en productos alimenticios (fluoración). El fluoruro se encuentra en el aire proveniente de la producción de fosfato o de la combustión de sustancias inflamables que lo contengan, es ampliamente utilizado en manufactura y se encuentra en efluentes de industrias de vidrio, electroplateado, aluminio, producción de acero, manufactura de componentes electrónicos, producción de teflón, entre otros [23].

2.2.1 Química del flúor

El flúor pertenece a la familia de los halógenos (VIIA), es un gas amarillo verdoso pálido, corrosivo y venenoso, posee un olor penetrante y desagradable, y a temperatura ambiente ataca los recipientes de vidrio[24]. En la naturaleza normalmente se encuentra combinado directamente con la mayoría de los elementos en forma de sal e indirectamente con el nitrógeno, cloro y oxígeno, es estable al formar compuestos llamados fluoruros y su alta

reactividad se atribuye a la baja energía de disociación del enlace F-F debido a la repulsión entre electrones no enlazantes, y a la generación de reacciones muy exotérmicas [25].

El flúor en solución acuosa y a partir del pH 3.18 se encuentra como anión llamado fluoruro, las especies de flúor en solución acuosa se presentan a partir de la reacción (II. 4) [26].



En la Figura II. 2 se muestra el diagrama de especiación del fluoruro, donde se identifica al anión en el rango de pH 3.18 a 14 y en forma de HF a pH < 3.18.

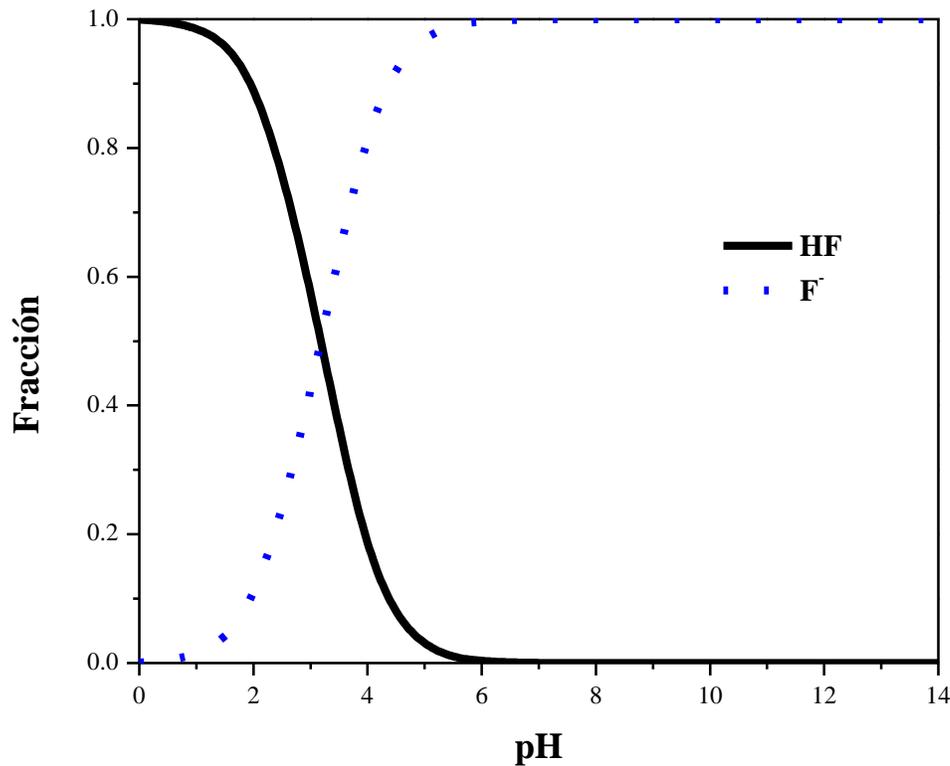


Figura II. 2. Diagrama de especiación del fluoruro en solución acuosa a 25 °C.

2.2.2 Toxicidad del flúor

El consumo de agua con un contenido cercano a 4 mg L⁻¹ ocasiona problemas de fluorosis dental. La fluorosis esquelética tiene consecuencias serias y resulta de un consumo prolongado de fluoruro entre 4 y 5 mg L⁻¹. Si la concentración se encuentra por debajo de 0.5

mg L⁻¹, la presencia de caries aumenta considerablemente. El fluoruro puede ser nocivo a la vida acuática y en las plantas, a niveles elevados por encima de 1.7 mg L⁻¹ puede provocar un color amarillo en las hojas y un crecimiento lento, en animales un nivel de fluoruro por encima de 2.5 mg L⁻¹ puede ocasionar problemas de salud [27].

La Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 [28] y la NOM-201-SSA1-2002 [29] establecen como límite permisible de fluoruro presente en agua el valor de 1.5 mg L⁻¹. La Organización Mundial de la Salud (p.s.i. WHO) establece la concentración de fluoruro aceptable en el agua de consumo humano en un rango de 0.5 a 1.5 mg L⁻¹ [30]. La Agencia de Protección Ambiental (p.s.i. EPA) ha establecido un límite máximo permisible de 4 mg L⁻¹ y un límite máximo secundario de 2 mg L⁻¹ en el agua para consumo humano. Para prevenir la caries dental el Servicio de Salud Pública (p.s.i. PHS) de Estados Unidos ha recomendado un límite entre 0.7 y 1.2 mg L⁻¹ de fluoruro en el agua potable. En España el Real Decreto 140/2003 del 7 de febrero [31], dicta los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano con una concentración máxima de fluoruros en el agua de 1.5 mg L⁻¹.

2.2.3 Presencia en el medio ambiente

La fluorosis es un problema endémico en por lo menos 25 países del mundo, en algunos países de china la fluorosis es prevalente tanto por agua como por aire emitido en la combustión de carbón mineral. En México, el problema de contaminación por fluoruro se ha incrementado en los últimos años, en zona centro y norte principalmente. En San Luis Potosí el 91 % de la población utiliza agua de la llave en la preparación de alimentos. El fluoruro al estar presente en forma natural debido a minerales antes mencionados en el suelo, se presenta una problemática de contaminación a nivel mundial, donde países como India, China, Brasil, España, Canadá, EE.UU., México entre otros se ven afectados [32].

En México, los estados de Aguascalientes, Durango, Zacatecas, Jalisco, Querétaro, San Luis Potosí entre otros, se consume agua con concentraciones de fluoruro por encima del límite permisible según la legislación ambiental, dichos estados se ven afectados por rocas ígneas con minerales como la fluorita [33].

En San Luis potosí las concentraciones de fluoruros en agua proveniente de pozos oscila entre 0.18 a 5.43 mg L⁻¹, los municipios con concentraciones por arriba del límite

permisible (1.5 mg L^{-1}) son Villa de Reyes, Matehuala, Villa de Zaragoza, Salinas, Santo Domingo, Soledad, San Luis Potosí, entre otros [34].

2.3 Fosfatos

El fósforo es un elemento necesario para el desarrollo de la vida. Es abundante en la naturaleza y como nutriente esencial controla la eutrofización de las masas de agua. El fósforo es un componente habitual de las aguas naturales, pero también existen fuentes humanas de fosfatos provenientes de la industria, usos domésticos e incluso de la agricultura. Las cantidades excesivas de fosfatos en aguas naturales llevan a desequilibrios ecológicos por la eutrofización y gran descenso de los niveles de oxígeno, por lo que se encuentra limitada su descarga a dichos cuerpos. El fósforo puede encontrarse en el suelo en formas combinadas como fosfatos de amonio o incluso en complejos como la hidroxiapatita y estruvita [35]. La industria lo transforma y utiliza para obtener productos de primera necesidad como son jabones, detergentes, fertilizantes y abonos cuya base son el nitrógeno, fósforo y potasio [36].

2.3.1 Química del fósforo

El fósforo se puede encontrar en forma de fosfatos, que a su vez se clasifican en ortofosfatos, polifosfatos o fosfato orgánico. Los ortofosfatos constituyen el 15 a 30 % del fósforo total y los polifosfatos constituyen el 65-85 % restante, los polifosfatos mediante hidrólisis pueden revertirse a ortofosfatos [37]. En función del pH, predominara una especie u otra de fósforo como anión, como se muestra en el diagrama de especiación en la Figura II. 3.

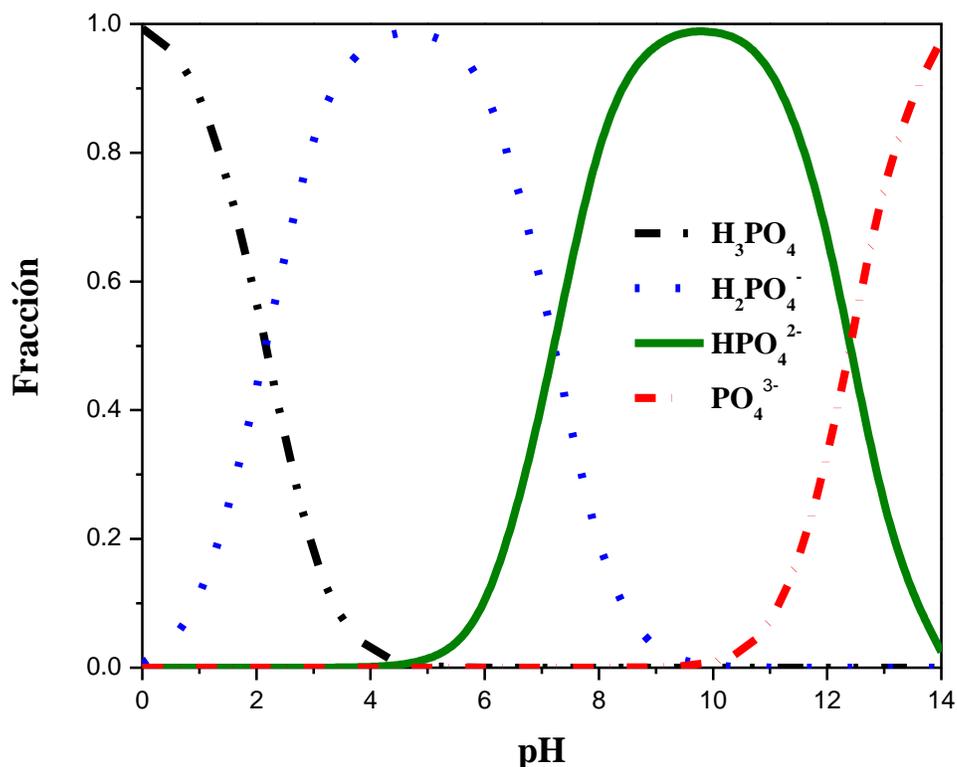


Figura II. 3. Diagrama de especiación del fósforo a 25 °C.

2.3.2 Toxicidad del fósforo

El exceso de fosfatos en agua contribuye al proceso de eutrofización y aunque es un proceso natural de envejecimiento del agua estancada con exceso de nutrientes y acumulación de materia orgánica en descomposición, dichas condiciones conduce a la muerte de flora y fauna acuática [38].

Para el fósforo, la legislación varía dependiendo de país en función del agua que se disponga, por ejemplo, en Corea del Sur el vertido máximo es de 0.1 mg L^{-1} , y en otros países es más restrictivo [38]. La Organización Mundial de la Salud establece un límite máximo permisible de 0.5 a 1 mg L^{-1} de fósforo en agua [36].

3. CONTAMINANTES EMERGENTES

Los contaminantes emergentes (CE) se caracterizan por la persistencia ambiental y las amenazas a la salud [39]. Pesticidas, productos farmacéuticos, productos para el cuidado

personal, detergentes, subproductos de desinfección y medicamentos, son algunos de ellos. Los daños que pueden generar resultan difíciles de precisar por las pequeñas condiciones en las que están presentes, por su simultaneidad con otros compuestos y su efecto potencial acumulativo. Dentro de los CE se encuentran los denominados productos farmacéuticos y de cuidado personal (p.s.i. PPCPs), compuestos orgánicos ampliamente consumidos por la sociedad y que incluyen cosméticos, productos de uso doméstico y principalmente fármacos [40]. El incremento en el número y cantidad de medicamentos y productos de higiene personal consumidos ha dado lugar a la fabricación de nuevas y complejas sustancias químicas que son introducidas al medio ambiente en grandes cantidades.

3.1 Problemática de fármacos en agua

Desde la década de los 70's se ha considerado a los fármacos como posibles contaminantes del medio ambiente, pero en la última década se han detectado problemas tales como interferencia en los mecanismos de actuación del sistema endocrino humano [40]. Los fármacos llegan al medio ambiente como consecuencia de su fabricación, distribución, consumo y vertidos incontrolados de medicamentos caducados.

El foco principal se encuentra en el agua, apareciendo ya estas sustancias tanto en aguas superficiales como subterráneas [41]. Su consumo se ha incrementado en los últimos años hasta niveles cercanos al consumo de otros compuestos peligrosos como los pesticidas.

Los productos farmacéuticos que se encuentran con mayor frecuencia en los efluentes para el tratamiento del agua son: antibióticos, antiácidos, esteroides, antidepresivos, analgésicos, antiinflamatorios, antipiréticos, bloqueadores beta, fármacos hipolipemiantes, tranquilizantes y estimulantes. Estos productos farmacéuticos se han detectado en las aguas superficiales y subterráneas en diferentes partes del mundo [42]. En México se ha reportado la presencia de ibuprofeno ($0.742-1.406 \text{ ng L}^{-1}$), naproxeno ($7.267-13.589 \text{ ng L}^{-1}$), diclofenaco ($2.052-4.824 \text{ ng L}^{-1}$) y nonilfenoles ($1.989-39.326 \text{ ng L}^{-1}$) en aguas residuales durante la infiltración en acuíferos en el Valle de Tula [43]. En la Ciudad de México se reportó la presencia de ácido salicílico, ibuprofeno, ketoprofeno, naproxeno, diclofenaco y gemfibrozil en aguas subterráneas, superficiales y almacenadas en concentraciones de $1-309 \text{ ng L}^{-1}$ [44]. En la península de Yucatán, se monitoreó la presencia de contaminantes en la costa del Caribe y se detectaron diversos compuestos farmacéuticos tales como el

acetaminofeno, ibuprofeno, naproxeno y carbamazepina, en concentraciones entre 3.19 y 4.27 ng L⁻¹ [45].

Por lo tanto, los retos que se presentan en la investigación están dirigidos a proyectos que analicen la presencia y eliminación de los fármacos en aguas y en el medio ambiente en general. Estos retos se centran en los principios activos farmacológicos y como los procesos de depuración de agua residual en las plantas de tratamiento y los procesos de tratamiento de aguas potables deben redefinirse para afrontar esta problemática de contaminación ambiental, ya que muchas de las aguas residuales tratadas llegan a ríos, se utilizan en el riego o se vierten en aguas subterráneas para rellenar depósitos destinados a ser agua potable.

3.2 Antibióticos

Los antibióticos son una importante clase de productos farmacéuticos que se han utilizado ampliamente para prevenir y tratar infecciones bacterianas, así como promover el crecimiento de la cría de animales y acuicultura [46]. Para este estudio, los antibióticos considerados fueron el tinidazol y las sulfonamidas debido a que ambos son utilizados ampliamente en todo el mundo.

3.3 Tinidazol

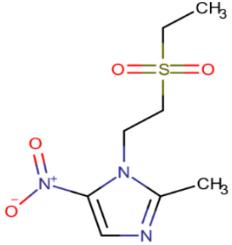
Los nitroimidazoles son los fármacos más comúnmente utilizados para el tratamiento de infecciones debido a sus propiedades antibacterianas y antiparasitarias [47]. Dentro de ellos se encuentra el tinidazol, un agente antiprotozoario que se ha utilizado ampliamente en Europa y en países en desarrollo durante más de dos décadas con una eficacia establecida y tolerancia aceptable. En protozoarios y células bacterianas susceptibles, el tinidazol se reduce a intermediarios citotóxicos que se unen covalentemente al ADN, causando daños irreversibles [48].

3.3.1 Características fisicoquímicas

El tinidazol al formar parte de los nitroimidazoles es un compuesto heterocíclico sintético relacionado con los nitrofuranos y se obtiene a partir de la nitrificación del anillo imidazólico, se considera potencialmente peligroso porque muestra una alta solubilidad en agua, toxicidad

elevada y baja biodegradabilidad [49]. Su estructura molecular y las propiedades fisicoquímicas son mostradas en la Tabla II. 1.

Tabla II. 1. Estructura y propiedades de TNZ.

Nitroimidazol	Estructura molecular	Masa molecular (g mol ⁻¹)	Volumen (A ³)	Solubilidad ^a (mol L ⁻¹)	pK _{ow} ^b	pK _a
Tinidazol (TNZ) C ₈ H ₁₃ N ₃ O ₄ S		247.27	258	0.008	0.35	2.58

^aSolubilidad en agua, 298 K.

^bCoefficiente de partición Octanol-agua.

La Figura II. 4 muestra el diagrama de especies del TNZ. Donde se puede observar que a pH menor a 4 se encuentra en su forma protonada y mayor a este valor prevalece en su forma neutra [50].

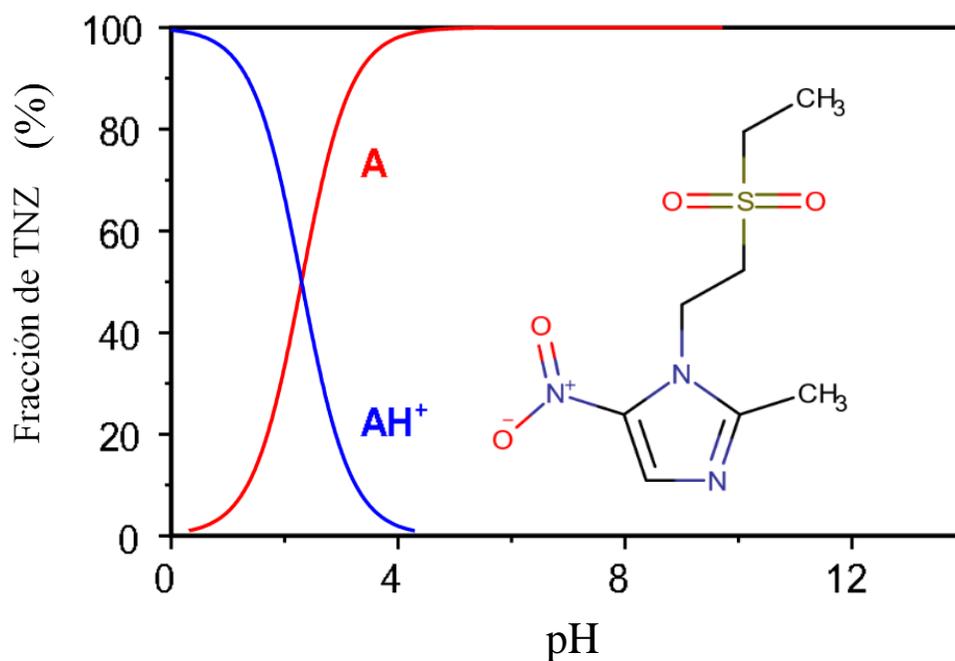


Figura II. 4. Diagrama de especies de TNZ en función del pH [50].

3.3.2 Características farmacocinéticas

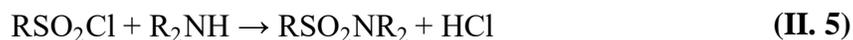
El tinidazol en humanos tiene una biodisponibilidad mayor al 90 %, se une mínimamente a las proteínas plasmáticas (12 %), presenta buena capacidad de penetración tisular y amplia distribución en el cuerpo y fluidos corporales. Esto permite que se alcancen concentraciones semejantes en plasma y otros tejidos. La vida media de eliminación ($t_{1/2}$) es de 14 horas. Muestra un metabolismo predominantemente hepático y eliminación renal obteniéndose metabolitos hidroxilados y acetilados [51].

3.4 Sulfonamidas

Las sulfonamidas (SAs) son compuestos orgánicos derivados del ácido sulfanílico (ácido p-aminobenzensulfónico), son una de las clases más antiguas de fármacos antimicrobianos que se han utilizado para el tratamiento en humanos y animales desde mediados del siglo XX [52]. Estos fármacos actúan como agentes bacteriostáticos, antidiabéticos, diuréticos, anticonvulsivos y herbicidas [53]. Además, poseen actividad quimioterapéutica contra infecciones causadas por bacterias gram-positivas y gram-negativas y algunos protozoos (agentes causantes de malaria, toxoplasmosis, etc.) [54, 55].

El precursor de las SAs es la sulfanilamida, más conocida como estreptocida, sintetizada por primera vez en 1935 por G. Domagk. La base de su acción bacteriostática es la similitud estructural entre el resto sulfanilamida y el ácido p-aminobenzoico (pABA), que está implicado en la biosíntesis de los ácidos dihidrofólico y fólico y otras sustancias usadas para los microorganismos. Las SAs actúan como antimicrobianos al bloquear la síntesis del ácido dihidrofólico a partir de dihidropteridina y pABA, que implica la dihidropteroato sintetasa. Por lo tanto, las SAs compiten con el pABA, lo que resulta en la formación de ácido dihidrofólico, pero en su lugar la formación de su análogo. Estas características del mecanismo confieren alta sensibilidad a las SAs sólo a los microorganismos que sintetizan su propio ácido dihidrofólico.

Dmitrienko y col. [52] que más de 10 000 SAs derivadas han sido sintetizadas y solo 40 de ellas son aplicadas en prácticas médicas y veterinaria. Las SAs pueden ser preparadas en el laboratorio de muchas maneras [56, 57]. El enfoque clásico implica la reacción de cloruros de sulfonilo con una amina como se muestra en la reacción (II. 5). Típicamente se agrega una base como la piridina para absorber el ácido clorhídrico que se genera.



Una parte considerable de las SAs que ingresan al agua proviene de empresas farmacéuticas, así como de granjas avícolas y porcinas. Se estima que cada año más de 20000 toneladas de SAs ingresan al medio ambiente en todo el mundo. El contenido creciente de SAs en diferentes tipos de muestras es el siguiente: agua subterránea < agua superficial < aguas residuales tratadas < aguas residuales municipales no tratadas < aguas residuales hospitalarias < sedimento < suelo < escorrentía agrícola < fugas de vertedero < estiércol. De las cuales la sulfametazina (SMZ) es la sulfonamida más común [58].

3.4.1 Características fisicoquímicas

Las SAs contienen una estructura central de 4-amino fenilsulfonilamida. Estos fármacos sulfamida se clasifican en varios grupos dependiendo del sustituyente unido al nitrógeno de la sulfonamida. La fórmula de la estructura presentada en la Figura II. 5 y corresponde al agente antimicrobiano sintético que contiene el grupo sulfonamida. Dicha molécula tiene un grupo amino libre ($-\text{N}^{\text{H}}\text{H}_2$) en un extremo.

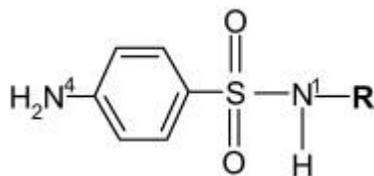
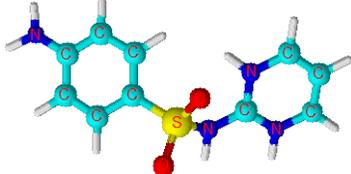
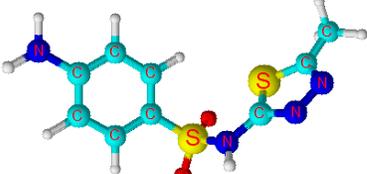


Figura II. 5. Estructura química general de las sulfonamidas.

La estructura molecular y las propiedades fisicoquímicas de las SAs seleccionadas para este estudio son mostradas en la Tabla II. 2. Estos compuestos orgánicos se clasifican como sustancias fotoestables y térmicamente estables, con una semivida de degradación $\text{DT}_{50} > 1$ año. Pueden experimentar hidrólisis alcalina y reacciones de acoplamiento con fenoles y aminas, no se adsorben fácilmente en carbón activado y reaccionan fácilmente con el radical hidroxilo (HO^\bullet).

Tabla II. 2. Estructura molecular y propiedades fisicoquímicas de las sulfonamidas utilizadas en este estudio.

Sulfonamida	Estructura molecular (3D)	Peso molecular (g mol ⁻¹)	LogK _{ow}	Solubilidad (mg/L)	pK _a
Sulfametazina C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S (SMN)		278.33	0.19	1500 (29 °C)	pK _{a1} : 2.00 pK _{a2} : 6.99
Sulfadiazina C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S (SDZ)		250.278	-0.09	77 (25 °C)	pK _{a1} : 2.01 pK _{a2} : 6.99
Sulfametizol C ₉ H ₁₀ N ₄ O ₂ S ₂ (SML)		270.33	0.54	1050 (37 °C)	pK _{a1} : 1.95 pK _{a2} : 6.71

LogK_{ow}: log del coeficiente de reparto octanol-agua.

pK_a: Constante de disociación ácida.

Solubilidad: En agua.

Las SAs son moléculas polares con propiedades anfóteras. Presentan dos constantes de disociación, una correspondiente a la protonación de la anilina y la otra involucra la desprotonación de la sulfonamida [59]. La Figura II. 6 muestra el diagrama de especies de cada una de las formas protonadas y/o desprotonadas que pueden presentar las SAs en función del pH del medio. Se encuentran generalmente neutras o negativas en aguas residuales a un pH de aproximadamente 7 y su logK_{ow} es muy bajo (< 2.5, compuestos hidrófilos) [60].

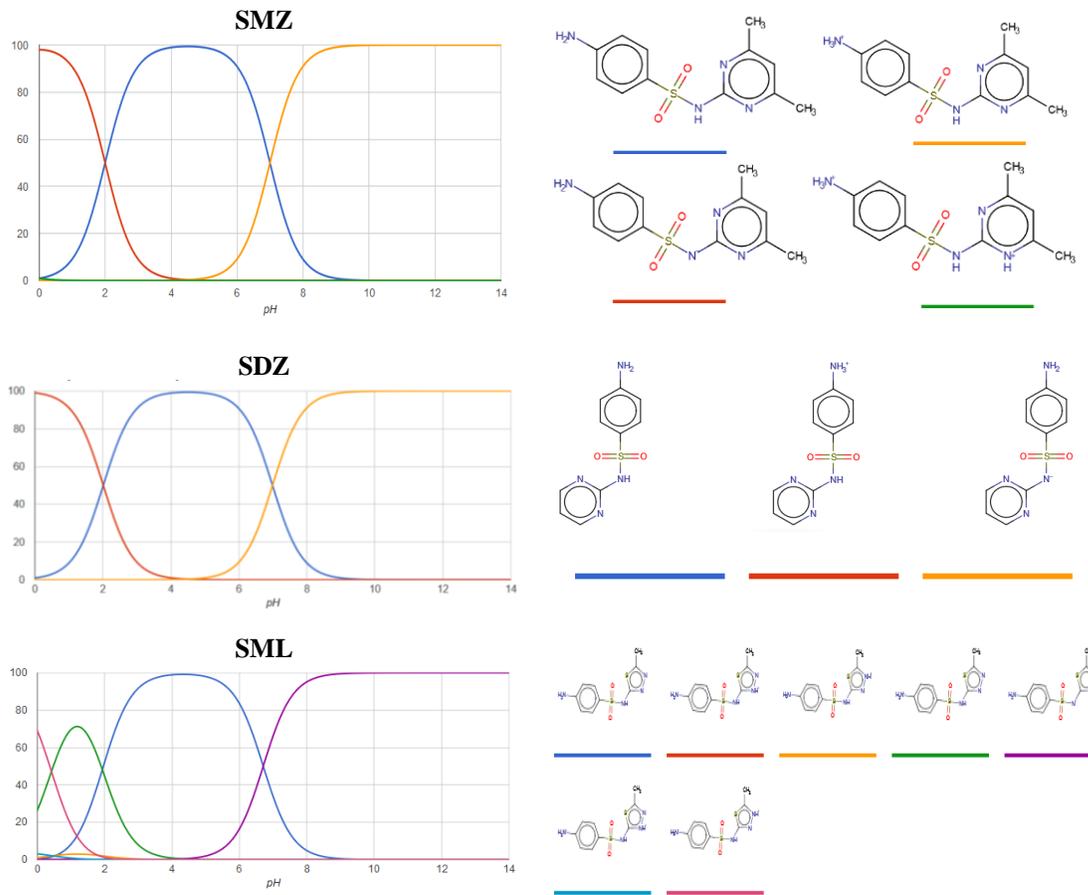


Figura II. 6. Diagrama de especies de las sulfonamidas en función del pH.

3.4.2 Características farmacocinéticas

Las SAs se administran por vía oral y ocasionalmente por vía intravenosa y tópica como la SDZ. Estos fármacos se absorben por vía digestiva y lo hacen con rapidez en el estómago e intestino delgado. En general se distribuyen bien por todo el organismo y alcanzan concentraciones cercanas al 80 % de los niveles séricos. Se unen de modo variable y reversible a proteínas en un 38-48 % y los niveles alcanzados en líquidos orgánicos están inversamente relacionados con el grado de unión a ellas. Se metabolizan por el hígado principalmente por acetilación, aunque también por glucuronoconjugación y oxidación. Los metabolitos no tienen actividad antimicrobiana. Se elimina principalmente por la orina, parte sin metabolizar y parte en forma de conjugados. La SDZ se excreta de forma inalterada hasta un 30-44 % y un 15-40 % como metabolito acetilado. La excreción renal depende del pH urinario [61].

3.4.3 Toxicidad

Los antibióticos veterinarios se excretan a través de la orina o las heces como compuestos parentales o metabolitos bioactivos, como resultado se han detectado en ambientes acuáticos niveles de antibióticos en el orden de ng a $\mu\text{g L}^{-1}$ [62].

En la actualidad, no hay ninguna normativa que regule la concentración máxima de sulfonamidas presentes en agua, sin embargo, la Organización Mundial de la salud (OMS) identificó la resistencia a los antibióticos como una de las tres mayores amenazas para la salud mundial en 2014. Para proteger la salud pública y garantizar la seguridad alimentaria, la Unión Europea (EU), la Administración de Alimentos y Fármacos (FDA), China y otros han regulados los límites máximos de residuos (LMR) de medicamentos veterinarios en alimentos de origen animal. Además, debido a su contribución continua al medio ambiente y a la persistencia permanente, los antibióticos se consideran contaminantes “pseudopersistentes” [63].

El sulfametoxazol tiene una toxicidad para la fauna acuática (EC_{50}) de $81 \mu\text{g L}^{-1}$ [64]. Los efectos adversos se han demostrado en algas y hepatocitos de peces [65]. De las sulfonamidas algunas tienen hemotoxicidad y efectos carcinogénicos, particularmente la sulfametazina [66].

3.4.4 Presencia de sulfonamidas en el medio ambiente

Las SAs son una de las principales clases de antibióticos más ampliamente utilizados alrededor del mundo y por lo tanto, con frecuencia son detectados en plantas de tratamiento de aguas residuales (EDAR) [67]. Como resultado de su abuso, estos antibióticos se enriquecen en las EDAR y han amenazado gravemente el medio ambiente acuático y la salud humana [60]. En la Tabla II. 3 se muestran algunas de las concentraciones de sulfonamidas encontradas en diferentes tipos de agua y diferentes regiones. Las posibles razones podrían ser porque las cantidades aplicadas son diferentes en cada región, la eficiencia de eliminación en las unidades de tratamiento de las EDAR es diferente.

Como parte de las sulfonamidas el sulfametoxazol es uno de los antibióticos más prescritos en la mayoría de países del mundo y puede alcanzar concentraciones de hasta 7910 ng L^{-1} en plantas de tratamiento de aguas residuales [68]. La sulfametazina es el antibiótico

más ampliamente recetado en USA y otros países desarrollados [69]. La sulfadiazina es uno de los principales antibióticos más frecuentes en aguas superficiales [70] y el sulfametizol puede ser excretado por el cuerpo a tasas altas como el 80 % de la dosis administrada, se ha encontrado a concentraciones elevadas $330 \mu\text{g L}^{-1}$ en aguas subterráneas [71].

Las concentraciones de la mayoría de las sulfonamidas individuales se relacionan altamente con megaciudades densamente pobladas o con actividades intensivas de acuicultura y avicultura que podrían ser otras fuentes de sulfonamidas [72]. China es el más grande productor y consumidor de antibióticos en el mundo. En el 2013 consumió cerca de 162 000 ton de antibióticos y aproximadamente el 52 % fue utilizado en animales [73, 74]. Las SAs han alcanzado una concentración total de $4387.37 \text{ ng L}^{-1}$, lo que indica una contaminación extensa por sulfonamidas en esta región [75]. Una estimación indicó que la dosis diaria de antibióticos en China por cada mil personas fue aproximadamente 6 veces mayor que en Reino Unido, USA, Canadá y países Europeos [76]. En Asia tropical se encontró que las sulfonamidas en aguas superficiales están en concentraciones más altas que en los países de altos ingresos [77]. La sulfametazina, sulfametoxazol y sulfatiazol son los antibióticos veterinarios más ampliamente utilizados en Corea [78]. En México se ha reportado concentraciones de sulfametoxazol similares a las reportada en Kenya, o China [79].

Tabla II. 3. Ejemplos de las concentraciones (ng L^{-1}) de sulfonamidas detectadas en diferentes aguas.

Sulfonamida	Tipo de agua	Concentración (ng L^{-1})	País	Ref.
Sulfametoxazol	Salida EDAR	2000	Alemania	[80]
Sulfametoxazol	Salida EDAR	870	Canadá	[81]
Sulfametoxazol	Agua superficial	130-790	México	[79]
Sulfametazina y Sulfadimetoxina	Entrada EDAR	50-1090	EUA	[82]
Sulfametoxazol	Entrada EDAR	>1090	EUA	[82]
	Salida EDAR	>210		
Sulfametoxazol	Entrada EDAR	27.2-596	España	[83]
Sulfapiridina		3.7-227		
Sulfametoxazol	Agua superficial	11-112	España	[83]
Sulfametazina	Agua	76-220	EUA	[84]
Sulfadimetoxina	subterránea	46-68		
Sulfametazina	Salida EDAR	18	EUA	[85]

Sulfametoxazol		25		
Sulfametoxazol	Salida EDAR	423	Suiza	[86]
Sulfametoxazol	Agua	22-735	China	[87]
Sulfametazina	superficial			
Sulfamerazina				
Sulfametazina	Agua	1000	China	[87]
	superficial			
Sulfametoxazol	Entrada EDAR	1720	Vietnam	[77]
		802	Filipinas	
		538	India	
		282	Indonesia	
		76	Malasia	
Sulfapiridina	Salida EDAR	855	España	[88]
Sulfametoxazol	Agua	201	China	[89]
	superficial			
Sulfadiazina	Agua	708.8	España	[90]
Sulfametazina	superficial	31.1		
Sulfametoxipiridazina		81.9		
Sulfapiridina		55.7		
Sulfatiazol	Entrada EDAR	400	Japón	[91]
Sulfametazina		800		
Sulfametazina	Agua	270	China	[92]
Sulfadiazina	superficial	100		
Sulfametoxazol		90		
Sulfadiazina	Agua	1240	China	[75]
Sulfametazina	superficial	391.6		
Sulfametoxazol		1021		
Sulfametizol	Salida EDAR	1065	China	[27]
Sulfametazina		64		
Sulfamonometoxina		155		
Sulfaquinoxalina		45		
Sulfadimetoxina		19		
Sulfametoxazol	Entrada EDAR	1000	EUA	[93]
Sulfadiazina	Entrada EDAR	>96	Hawái	[94]
Sulfametoxazol		75		
Sulfametoxazol	Salida	1-150	Países	[95]
Sulfapiridina	EDAR		bajos	
Sulfametazina	Agua	26.44	China	[96]
Sulfadiazina	superficial	8.79		
Sulfametoxazol		21.59		

4. MÉTODOS DE REMOCIÓN

Los métodos convencionales para el tratamiento de efluentes contaminados con aniones, por ejemplo, para el cromo, los procesos fisicoquímicos, incluyendo intercambio iónico, coagulación- floculación, adsorción, reducción-precipitación química-sedimentación, extracción por medio de solventes y tecnologías con membranas, unas variedades de métodos

han sido mejorados, otros más se han implementado. Para remover fluoruros se han utilizado métodos como procesos de precipitación como coagulación- floculación, intercambio iónico, separación por membranas, entre otros. Y para fosfatos existen diversos métodos para su remoción, los cuales han sido utilizados y optimizados a lo largo de los años, como son la eliminación biológica de fósforo, filtración, adsorción (hidróxido de hierro granular), osmosis inversa. Las zeolitas, óxidos metálicos granulados, resinas de intercambio entre otros. La selección de cada tecnología depende de diversos factores, que incluyen la presencia de otros contaminantes, limitaciones de espacio, costos, destino del agua tratada, y disposición del efluente resultante. De los métodos anteriores, la adsorción se considera un método eficiente para eliminar aniones presentes en aguas residuales. Es un método prometedor debido a su alta eficiencia y rentabilidad, así como la disponibilidad de diversos adsorbentes, en especial los que nos provee la naturaleza [97].

5. ADSORCIÓN

La adsorción es la adherencia física o la unión de moléculas o iones sobre la superficie de otra sustancia, es decir, sobre una superficie bidimensional. En este caso, el material acumulado en la interfaz es el adsorbato y la superficie sólida es el adsorbente [98]. El proceso inverso de la adsorción es la desorción y comúnmente se busca en los procesos de tratamiento de aguas residuales que la adsorción que se lleve a cabo sea del tipo físico, ya que permite la regeneración del adsorbente y de este modo su reutilización en el proceso. Los principales factores que afectan la adsorción son; las propiedades fisicoquímicas de la superficie, características físicas y químicas del adsorbato y las características de la fase líquida [99]. Los mecanismos que rigen la remoción de un contaminante (adsorbato) por un sólido (adsorbente) se determinan por las interacciones intermoleculares que existen en un sistema soluto-solvente-superficie. La energía libre de adsorción es la suma de las energías de las interacciones químicas, electrostáticas y de solvatación o hidratación.

5.1 Óxidos de hierro como materiales adsorbentes

Los minerales óxidos de hierro más utilizados para remover aniones en solución acuosa son la hematita, goethita, siderita, magnetita, maghemita y limonita, las cuales se describen a continuación:

- ✚ Hematita (Fe_2O_3): Se compone de 70 % de Fe y 30 % de O, presenta una estructura hexagonal y se encuentra ampliamente distribuida en rocas de todas las edades y es el mineral rico en hierro más importante (Cornell, 1996). Su estructura basada en un empaquetamiento compacto hexagonal de oxígenos con los cationes en coordinación octaédrica. En su estructura 2/3 de los espacios octaédricos están ocupados por Fe^{3+} . La presencia de 1/3 de los octaedros de oxígeno sin los iones centrales Fe^{3+} está relacionada con la fuerza de enlace $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$. El Fe^{3+} al estar rodeado por 6 oxígenos la fuerza de enlace Fe-O es $\frac{1}{2}$.
- ✚ Goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$): Es un mineral que contiene 62.9 % de Fe, 27 % de O y 10.1 % de H_2O , donde puede encontrarse un 5 % de manganeso. Los grupos OH^- y el oxígeno están dispuestos en empaquetamiento hexagonal compacto, con Fe^{3+} en coordinación octaédrica. Exhibe cristales en forma de aguja con ranuras y bordes [100]. Los octaedros de cada cadena comparten las aristas y las cadenas se unen entre sí por los oxígenos de los vértices contiguos.
- ✚ Siderita (FeCO_3), magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\text{Fe}_{2.67}\text{O}_4$), limonita ($\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$): La siderita se encuentra como mineral de hierro de arcilla, impuro al estar mezclado con otros materiales, la magnetita es un mineral de hierro con 22 % de Fe y 27.6 % de O, y presenta cristales de octaedros, la maghemita es un mineral óxido, isométrico y fuertemente ferromagnético, por último, la limonita es un mineral óxido de hierro hidratado de alteración [101].

5.1.1 Modificación térmica

Los minerales porosos son generalmente obtenidos por deshidratación, descomposición del mineral original o por síntesis química, se caracterizan por la distribución del tamaño de poro, área específica, selectividad, estabilidad térmica y estructural. Son utilizados como catalizadores, adsorbentes, intercambiadores catiónicos, entre otros, debido a sus propiedades fisicoquímicas [102].

Dentro de los métodos para preparar minerales porosos se encuentran los tratamientos mecánicos, térmicos y químicos, donde los más efectivos son el tratamiento térmico con su clasificación en modificación térmica y síntesis química térmica. La modificación térmica se

caracteriza por calcinar el mineral en un horno a una temperatura dada y por un periodo de tiempo, donde reacciones como deshidratación, des hidroxilación y descomposición pueden suceder en el mineral provocando una modificación en su estructura y en sus características.

La Tabla II. 4 muestra varias propiedades (área específica, volumen de poro y capacidad de adsorción) de algunos minerales antes y después de ser calcinados. Jia y col., [102] demuestran el aumento de área específica de un concentrado de goethita-siderita con un aumento en el área específica de 14 a 121 m² g⁻¹ transformándose a un mineral microporoso con cambio de fase a hematita.

Tabla II. 4. Propiedades de minerales porosos antes y después del tratamiento térmico.

Mineral	Modificación térmica		Área superficial (m ² g ⁻¹)		Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)		Capacidad de adsorción (mg g ⁻¹)		Ref.
	T (°C)	Tiempo (h)	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después	
Zeolita (Ca ²⁺)	350	12	227	261	0.348	0.372	28.1	34.2	[103]
Goethita-Siderita a Hematita (As (V))	300	3	14	121	0.0017	0.0454	1.07	8.94	[104]
Alunita (PO ₄ ³⁻)	800	1	29.2	130	---	---	8	42	[105]
Goethita a Hematita	320	3	74	137	---	---	---	---	[106]

5.1.2 Modificación química

Minerales de hierro se han modificado químicamente para mejorar la eliminación de fluoruros, por ejemplo, Teutli y col. [107, 108] modificó hematita con hidróxido de aluminio para remover fluoruro, observando que el mineral no presenta diferencias morfológicas notables con respecto a la hematita sin modificar. Shan y Guo [109] modificaron siderita natural utilizando aluminio a través de un tratamiento térmico, encontrando que la eliminación de fluoruro aumentó debido a la formación de hematita y α -AlO₃. Con la finalidad de aumentar la eficiencia de eliminación de aniones en solución acuosa, a partir de los óxidos de hierro, se pueden modificar químicamente con iones de aluminio o lantano. Adicionar información y referencia.

García y col. [110] modificaron magnetita natural con iones de aluminio y lantano para remover fluoruro, formándose una capa de óxido de lantano alrededor de la magnetita y el aluminio se dispersa entre las partículas, el aluminio y lantano fueron depositados como hidróxidos, donde el fluoruro sustituye al grupo hidroxilo y se aumentó su capacidad de adsorción del 30 al 90 % con respecto a la magnetita natural.

Las reacciones involucradas son las siguientes (II. 6 y II. 7), en las cuales se puede observar que el aluminio en solución acuosa estará como AlO_2^- y $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ con capacidad de interaccionar con la superficie de los óxidos de hierro.



6. PROCESOS AVANZADOS DE ÓXIDACIÓN

Las recientes décadas han traído a la gestión del agua un progreso intenso en procesos avanzados de oxidación (PAOs), basados en la descomposición de contaminantes por radicales libres, que se pueden producir de diferentes maneras [111]. Aunque se propusieron por primera vez en la década de 1980 para el tratamiento de agua potable y luego se estudiaron ampliamente para el tratamiento de aguas residuales [112].

Estos métodos son caracterizados por la generación de especies oxidantes tal como el radical HO^\bullet o $\text{SO}_4^{\bullet-}$, con un potencial redox de 1.8-2.7 V y 2.5-3.1 V, respectivamente, siendo este último un oxidante más selectivo [113]. Estos radicales han sido satisfactoriamente aplicados para destruir microcontaminantes orgánicos en diferentes matrices de agua con constantes de velocidad de reacción de 10^6 a $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [114]. Las reacciones más frecuentes del radical HO^\bullet con las moléculas orgánicas contaminantes involucra una adición en el enlace C-C insaturado, una sustitución en el anillo aromático, abstracción del átomo de hidrógeno de la molécula orgánica o la oxidación mono-electrónica. Las especies reactivas pueden ser generadas en procesos que usan la combinación de agentes oxidantes (O_3 , H_2O_2), irradiación (UV, ultrasonido, microondas, rayos gamma, haz de electrones acelerados), catálisis o reacciones electroquímica. El método más antiguo para la generación de radicales HO^\bullet , es el método Fenton, basado en el uso de $\text{Fe}(\text{II})$ y H_2O_2 , después el ozono fue usado como desinfectante (1970), y los métodos fotocatalíticos fueron aplicados con radiación ionizante. Los PAOs presentan diversas ventajas como la mineralización

completa de fármacos, son empleados para tratar compuestos orgánicos a muy bajas concentraciones y generan normalmente subproductos de degradación inocuos al medio ambiente.

6.1 Fotocatálisis heterogénea

Los procesos fotocatalíticos constituyen un grupo importante dentro de los procesos avanzados de oxidación (PAOs). En la fotocatalisis heterogénea la radiación luminosa produce la activación electrónica del material semiconductor que constituye el catalizador. Tras su irradiación a una longitud de onda adecuada, este material genera pares electrón/hueco, que son responsables de la formación de especies radicalarias que intervendrán en la degradación del contaminante. Estos radicales procederán tanto de reacciones de reducción como de oxidación en función de que sean promovidas por el electrón o por el hueco positivo generado [115, 116].

El dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los materiales más ampliamente utilizados como fotocatalizador en tratamiento de aguas, solo o en combinación con otros materiales que actúan como dopantes o soportes [117]. Sin embargo, existen desventajas en la utilización de estos materiales, como son: su complicada retirada del efluente tratado, su necesaria recuperación y reutilización; el bajo porcentaje de absorción de radiación solar y el alto nivel de recombinación de los pares electrón/hueco. Por todo ello, los estudios recientes buscan en procesos fotocatalíticos reducir dichas desventajas.

6.1.1 Xerogeles de sílice como soportes de hierro

Los xerogeles de sílice son materiales cerámicos. Tienen una combinación de propiedades únicas como elevada área superficial, poros pequeños y baja conductividad térmica. Debido a estas características son aplicados en muchos campos y por lo tanto son buenos candidatos para ser considerados como soporte de partículas inorgánicas incluidos como soporte de catalizadores [118, 119].

Para obtener un xerogel generalmente se utiliza el proceso sol-gel en dos pasos [120]. El hierro (Fe) es un metal de transición con amplias aplicaciones y ha demostrado ser una forma eficaz de lograr un buen rendimiento en procesos fotocatalíticos [121]. Como oxihidróxido de hierro se comporta como semiconductor y puede absorber una gran cantidad de

luz solar en el rango de 200 a 800 nm en comparación con otros catalizadores. La energía de banda prohibida presenta un valor de 2.2 eV. La Tabla II. 5 muestra la aplicación de algunos oxi-hidróxidos de hierro en la degradación de compuestos orgánicos. Mohamed y col. [122] aplicaron la goethita (α -FeOOH) en la fotodegradación de amoxicilina alcanzando una mineralización de 80 % después de 90 min de irradiación. Bajt y col.[123] estudiaron degradación de ftalato de dibutilo fotoinducida por Fe(III), indicando que los radicales hidroxilo son los principales respónsables del proceso de degradación. Kamada y col. [124] sintetizaron un biocatalizador hibrido compuesto de enzima y hematita con efecto sinérgico en la oxidación del luminol. Por su parte, Li y col. [125] aplicaron α -Fe₂O₃ para catalizar la degradación del acetaldehído.

Tabla II. 5. Aplicación de oxi-hidróxidos de hierro en la degradación de compuestos orgánicos

Material	Compuesto orgánico	% Deg.	Ref.
α -FeOOH/UV	amoxicilina	80	[122]
Fe(III)/UV	Ftalato de dibutilo	85	[123]
α -Fe ₂ O ₃ /enzima/UV	luminol	40	[124]
α -Fe ₂ O ₃ /UV	Acetaldehido	60	[125]

6.2 Sistemas UV, UV/H₂O₂, UV/K₂S₂O₈

La radiación ultravioleta aplicada en el tratamiento de aguas presenta un poder germicida y cuanta con alta eficiencia en la eliminación de contaminantes orgánicos. Este proceso se basa en la absorción de energía luminosa provocando rupturas en la molécula del contaminante hasta su mineralización en CO₂ y H₂O. Los responsables de este fenómeno son especies con alto poder oxidante. Por lo tanto, el proceso dependerá de la capacidad de adsorción a una determinada longitud de onda, del rendimiento cuántico del proceso y de las características de los compuestos a degradar.

La radiación UV se puede reforzar al adicionar compuestos como el H₂O₂ y K₂S₂O₈. El uso combinado de UV/H₂O₂ provoca la ruptura de la molécula de H₂O₂, por cada fotón absorbido en el sistema mediante la radiación UV se produce dos radicales HO• [126]. Sin embargo, en la práctica la fotólisis de 1 mol de H₂O₂ produce menos de 2 moles de radicales HO• debido a que el rendimiento cuántico es menor que uno ($\Phi=0.98 \text{ mol E}^{-1}$).

En el sistema UV/ K₂S₂O₈, el peroxodisulfato (S₂O₈²⁻) se caracteriza por ser un oxidante fuerte (E₀ = 2.05V), empleado en la degradación de contaminantes orgánicos [127]

y poco estudiado en presencia de radiación UV. Debido a que las reacciones del $S_2O_8^{2-}$ son muy lentas a temperatura ambiente, se proponen métodos para activar la degradación de moléculas orgánicas, los cuales consisten en generar radicales sulfato ($SO_4^{\bullet-}$) por medio de la descomposición fotoquímica del $S_2O_8^{2-}$ y generándose los radicales $SO_4^{\bullet-}$ [128], que actúa sobre el compuesto a degradar. Teóricamente, cada molécula de peroxodisulfato genera dos radicales $SO_4^{\bullet-}$ en presencia de radiación UV, en la práctica el rendimiento cuántico es $\Phi(+SO_4^{\bullet-}) = 0.56 \text{ mol E}^{-1}$.

6.3 Ferrato

El ferrato (VI) [$Fe^{VI}O_4^{2-}$, Fe(VI)], es un desinfectante emergente en el tratamiento de aguas y es un material que contiene hierro que no daña al medio ambiente [129]. El Fe(VI) es un poderoso oxidante y a diferencia de tratamientos desinfectantes tradicionales no produce contaminación secundaria, no reacciona con el ion bromuro como lo hace el ozono por lo que es efectivo al disminuir cantidades de subproductos de desinfección durante el proceso de cloración. El Fe(VI) presenta un potencial de reducción que varía de 2.2 V a 0.7 V en soluciones ácidas y básicas, respectivamente. El ion Fe(VI) se reduce rápidamente y exotérmicamente a Fe(III) y oxígeno en ácidos fuertes, mientras que los ligandos de hierro y oxígeno se intercambian muy lentamente con agua a pH 10. En soluciones diluidas, la tasa más baja de reducción de Fe(VI) por agua ocurre entre pH 9.4 y 9.7. Fe (VI) también es un oxidante selectivo para un gran número de compuestos orgánicos obtenido Fe(III) como subproducto [130]. Los valores de pK_a sugieren la presencia de cuatro especies de Fe(VI) en todo el rango de pH (Figura II. 7).

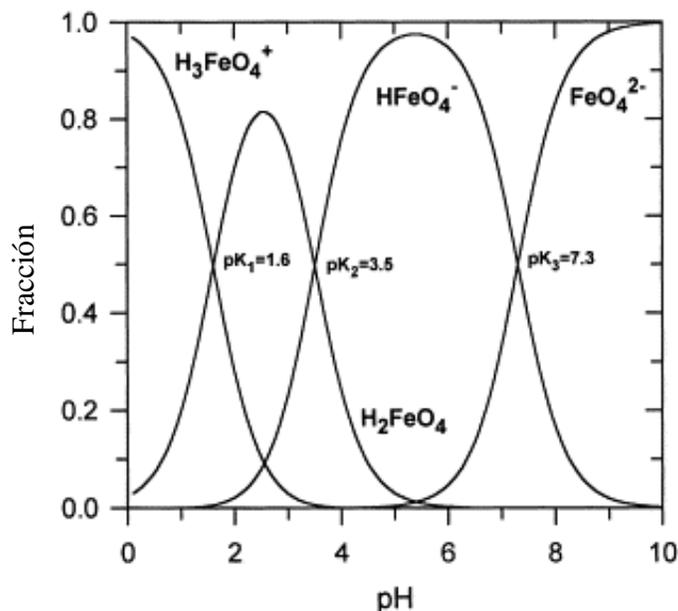
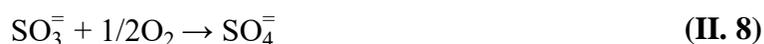


Figura II. 7. Diagrama de especiación de Fe(VI) [130].

6.4 Sulfito

El sulfito como compuesto se usa comúnmente como conservante para prevenir el deterioro microbiano. Se ha informado que también puede actuar como precursor de radicales sulfato ($SO_4^{\bullet-}$) a través de la oxidación, la cual puede ser catalizada mediante radiación, calor o metales de transición [131]. La oxidación del sulfito es representada por la reacción global II. 8. La velocidad de reacción viene afectada por factores tales como; pH de medio, pureza del sulfito, temperatura, concentración y presencia de oxígeno.



Los iones sulfito se consideran una alternativa debido a su capacidad de coordinación con los metales, baja toxicidad y precio competitivo, pueden ser activado por diferentes metales de transición en un sistema homogéneo. Entre estos metales de transición el proceso de hierro-sulfito es el mas ampliamente estudiado debido a la abundancia natural del hierro.

7. REFERENCIAS

[1] R. De Jong, C. Drury, J. Yang, C. Campbell, Risk of water contamination by nitrogen in Canada as estimated by the IROWC-N model, Journal of environmental management, 90 (2009) 3169-3181.

- [2] S. Swarnalatha, T. Srinivasulu, M. Srimurali, G. Sekaran, Safe disposal of toxic chrome buffing dust generated from leather industries, *Journal of hazardous materials*, 150 (2008) 290-299.
- [3] S. Sharma, A. Adholeya, Detoxification and accumulation of chromium from tannery effluent and spent chrome effluent by *Paecilomyces lilacinus* fungi, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65 (2011) 309-317.
- [4] M. Flores, M. Maldonado, J. Martínez, J. Guzmán, Espinelas Sintetizadas en Laboratorio Aplicadas en la Adsorción de Cromo, *Información tecnológica*, 15 (2004) 85-90.
- [5] A. Castro-Rodríguez, M.E. Carro-Pérez, R. Iturbe-Argüelles, J.L. González-Chávez, Adsorption of hexavalent chromium in an industrial site contaminated with chromium in Mexico, *Environmental Earth Sciences*, 73 (2015) 175-183.
- [6] C. Tomachuk, C. Elsner, A. Di Sarli, O. Ferraz, Corrosion resistance of Cr (III) conversion treatments applied on electrogalvanised steel and subjected to chloride containing media, *Materials Chemistry and Physics*, 119 (2010) 19-29.
- [7] R. Leyva-Ramos, A. Jacobo-Azuara, P. Diaz-Flores, R. Guerrero-Coronado, J. Mendoza-Barron, M. Berber-Mendoza, Adsorption of chromium (VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 330 (2008) 35-41.
- [8] X. Guo, F. Zhang, Q. Peng, S. Xu, X. Lei, D.G. Evans, X. Duan, Layered double hydroxide/eggshell membrane: An inorganic biocomposite membrane as an efficient adsorbent for Cr (VI) removal, *Chemical engineering journal*, 166 (2011) 81-87.
- [9] I. Acosta, M. Moctezuma-Zárate, C. Gutiérrez, X. Rodríguez, Bioadsorción de Cromo (VI) en Solución Acuosa por la Biomasa Celular de *Cryptococcus neoformans* y *Helminthosporium* sp, *Información tecnológica*, 16 (2005) 11-15.
- [10] S. Herath, H. Ayala, T. Kawakami, S. Nagasawa, Y. Serikawa, A. Motoyama, G. Chaminda, S. Weragoda, S. Yatigammana, A. Amarasooriya, Arsenic, cadmium, lead, and chromium in well water, rice, and human urine in Sri Lanka in relation to chronic kidney disease of unknown etiology, *Journal of water and health*, 16 (2018) 212-222.
- [11] M. Costa, C.B. Klein, Toxicity and carcinogenicity of chromium compounds in humans, *Critical reviews in toxicology*, 36 (2006) 155-163.
- [12] N.O. Mexicana, NOM-001-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminación en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Secretaría del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, Diario Oficial de la Federación, (1996).
- [13] N.O. Mexicana, Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. Diario Oficial de la Federación (DOF), NOM-002-SEMARNAT-1996.
- [14] N.O. Mexicana, Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización: México, Secretaría de Salud, publicado en el Diario Oficial de la Federación el, 22 (2000).
- [15] S.P. Dubey, K. Gopal, Adsorption of chromium (VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: a comparative study, *Journal of hazardous materials*, 145 (2007) 465-470.
- [16] A. Villalobos-Aragón, A.S. Ellis, M.A. Armienta, O. Morton-Bermea, T.M.J.A.g. Johnson, Geochemistry and Cr stable isotopes of Cr-contaminated groundwater in León valley, Guanajuato, México, 27 (2012) 1783-1794.
- [17] J. Robles-Camacho, M.J.J.o.G.E. Armienta, Natural chromium contamination of groundwater at Leon Valley, Mexico, 68 (2000) 167-181.
- [18] N. Kazakis, N. Kantiranis, K. Voudouris, M. Mitrakas, E. Kaprara, A.J.S.o.t.T.E. Pavlou, Geogenic Cr oxidation on the surface of mafic minerals and the hydrogeological conditions influencing hexavalent chromium concentrations in groundwater, 514 (2015) 224-238.
- [19] R. Sutton, Chromium-6 in US tap water, Environmental Working Group Washington, DC2010.

- [20] J.C. Meranger, K.S. Subramanian, C.J.E.S. Chalifoux, Technology, A national survey for cadmium, chromium, copper, lead, zinc, calcium, and magnesium in Canadian drinking water supplies, 13 (1979) 707-711.
- [21] R. Jobby, P. Jha, A.K. Yadav, N.J.C. Desai, Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr (VI)]: a comprehensive review, 207 (2018) 255-266.
- [22] S. Mukherjee, G.J.J.o.e.c.e. Halder, A review on the sorptive elimination of fluoride from contaminated wastewater, (2018).
- [23] T. Robshaw, S. Tukra, D.B. Hammond, G.J. Leggett, M.D. Ogden, Highly efficient fluoride extraction from simulant leachate of spent potlining via La-loaded chelating resin. An equilibrium study, Journal of hazardous materials, 361 (2019) 200-209.
- [24] K. Brindha, L.J.F.p. Elango, applications, e. management, Fluoride in groundwater: causes, implications and mitigation measures, 1 (2011) 111-136.
- [25] B.J.I.H.C.e. Lenntech, Fluor (F) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio, 12 (2009).
- [26] J. Reyes Bahena, A. Robledo Cabrera, A. Lopez Valdivieso, R.J.S.S. Herrera Urbina, Technology, Fluoride adsorption onto α -Al₂O₃ and its effect on the zeta potential at the alumina-aqueous electrolyte interface, 37 (2002) 1973-1987.
- [27] H. Zuo, L. Chen, M. Kong, L. Qiu, P. Lü, P. Wu, Y. Yang, K.J.L.s. Chen, Toxic effects of fluoride on organisms, (2018).
- [28] D.O. de la Federación, Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. México, DF, 18 (1996).
- [29] S.d. Salud, NOM-201-SSA1-2002, Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados ya granel. Especificaciones sanitarias, Diario Oficial de la Federación, (2002).
- [30] J. Fawell, K. Bailey, J. Chilton, E. Dahi, Y. Magara, Fluoride in drinking-water, IWA publishing 2006.
- [31] G. de Sanidad, Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, (1980).
- [32] I. Ali, Z.A. AlOthman, M.M. Sanagi, Green synthesis of iron nano-impregnated adsorbent for fast removal of fluoride from water, Journal of Molecular Liquids, 211 (2015) 457-465.
- [33] D.J. Marín, Agua para San Luis Potosí: una mirada desde el derecho humano al agua en dos sectores del ámbito urbano, (2013).
- [34] H. Riojas-Rodríguez, A. Schilman, L. López-Carrillo, J. Finkelman, La salud ambiental en México: situación actual y perspectivas futuras, salud pública de México, 55 (2013) 640-649.
- [35] S. Alvarez-Borrego, A.J.C.M. Chee-Barragán, Distribución superficial de fosfatos y silicatos en bahía San Quintín, BC, 3 (1976) 51-61.
- [36] K. Sakadevan, H.J.W.R. Bavor, Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems, 32 (1998) 393-399.
- [37] E. Sanzana, M. Navarro, F. Macule, S. Suso, J. Planell, M. Ginebra, Of the in vivo behavior of calcium phosphate cements and glasses as bone substitutes, Acta biomaterialia, 4 (2008) 1924-1933.
- [38] M. Mucci, V. Maliaka, N.P. Noyma, M.M. Marinho, M. Lüring, Assessment of possible solid-phase phosphate sorbents to mitigate eutrophication: Influence of pH and anoxia, Science of the Total Environment, 619 (2018) 1431-1440.
- [39] L. Marsili, B. Jiménez, A. Borrell, Persistent Organic Pollutants in Cetaceans Living in a Hotspot Area: The Mediterranean Sea, Marine Mammal Ecotoxicology, Elsevier 2018, pp. 185-212.
- [40] M. Goel, A.J.H.o.E.M.M. Das, A Review on Treatment of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Water and Wastewater, (2018) 1-12.
- [41] F. Desbiolles, L. Malleret, C. Tiliacos, P. Wong-Wah-Chung, I.J.S.o.t.T.E. Laffont-Schwob, Occurrence and ecotoxicological assessment of pharmaceuticals: Is there a risk for the Mediterranean aquatic environment?, 639 (2018) 1334-1348.

- [42] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, R.J.C. Ocampo-Pérez, Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, 93 (2013) 1268-1287.
- [43] A. Chávez, C. Maya, R. Gibson, B.J.E.P. Jiménez, The removal of microorganisms and organic micropollutants from wastewater during infiltration to aquifers after irrigation of farmland in the Tula Valley, Mexico, 159 (2011) 1354-1362.
- [44] T.E. Félix-Cañedo, J.C. Durán-Álvarez, B.J.S.o.t.T.E. Jiménez-Cisneros, The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water sources, 454 (2013) 109-118.
- [45] C.D. Metcalfe, P.A. Beddows, G.G. Bouchot, T.L. Metcalfe, H. Li, H.J.E.p. Van Lavieren, Contaminants in the coastal karst aquifer system along the Caribbean coast of the Yucatan Peninsula, Mexico, 159 (2011) 991-997.
- [46] M. Qiao, G.-G. Ying, A.C. Singer, Y.-G.J.E.i. Zhu, Review of antibiotic resistance in China and its environment, (2017).
- [47] R. Ocampo-Pérez, F. Orellana-Garcia, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, I. Velo-Gala, M. López-Ramón, M.J.J.o.c. Alvarez-Merino, i. science, Nitroimidazoles adsorption on activated carbon cloth from aqueous solution, 401 (2013) 116-124.
- [48] A. Acosta-Rangel, M. Sánchez-Polo, A. Polo, J. Rivera-Utrilla, M.J.C.E.J. Berber-Mendoza, Tinidazole degradation assisted by solar radiation and iron-doped silica xerogels, 344 (2018) 21-33.
- [49] J. Granizo, M. Rodicio, F.J. Manso, M.J.R.E.d.Q. Giménez, Tinidazol: un anaerobocida clásico con múltiples usos potenciales en la actualidad, 22 (2009).
- [50] I. Velo-Gala, J. Pirán-Montaño, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, A.J.J.C.E.J. Mota, Advanced Oxidation Processes based on the use of UVC and simulated solar radiation to remove the antibiotic tinidazole from water, 323 (2017) 605-617.
- [51] M.M.L. NIGRO, M.A.J.T. CARBALLO, Los nitroimidazoles como modelo de mutagénesis química y muerte celular, 17 (2008) 47-62.
- [52] S.G. Dmitrienko, E.V. Kochuk, V.V. Apyari, V.V. Tolmacheva, Y.A. Zolotov, Recent advances in sample preparation techniques and methods of sulfonamides detection—a review, *Analytica chimica acta*, 850 (2014) 6-25.
- [53] S. Shoaib Ahmad Shah, G. Rivera, M. Ashfaq, Recent advances in medicinal chemistry of sulfonamides. Rational design as anti-tumoral, anti-bacterial and anti-inflammatory agents, *Mini reviews in medicinal chemistry*, 13 (2013) 70-86.
- [54] M. Magureanu, N.B. Mandache, V.I. Parvulescu, Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment, *Water research*, 81 (2015) 124-136.
- [55] M. Wang, D.E. Helbling, A non-target approach to identify disinfection byproducts of structurally similar sulfonamide antibiotics, *Water research*, 102 (2016) 241-251.
- [56] P. Taslimi, A. Sujayev, S. Mamedova, P. Kalın, İ. Gulçin, N. Sadeghian, S. Beydemir, O.I. Kufrevioglu, S.H. Alwasel, V. Farzaliyev, Synthesis and bioactivity of several new hetaryl sulfonamides, *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*, 32 (2017) 137-145.
- [57] A.S. Tsai, J.M. Curto, B.N. Rocke, A.-M.R. Dechert-Schmitt, G.K. Ingle, V. Mascitti, One-Step Synthesis of Sulfonamides from N-Tosylhydrazones, *Organic letters*, 18 (2016) 508-511.
- [58] W. Baran, E. Adamek, J. Ziemiańska, A. Sobczak, Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health, *Journal of hazardous materials*, 196 (2011) 1-15.
- [59] V.K. Sharma, Oxidative transformations of environmental pharmaceuticals by Cl₂, ClO₂, O₃, and Fe (VI): Kinetics assessment, *Chemosphere*, 73 (2008) 1379-1386.
- [60] R. Yin, W. Guo, H. Wang, J. Du, X. Zhou, Q. Wu, H. Zheng, J. Chang, N. Ren, Selective degradation of sulfonamide antibiotics by peroxymonosulfate alone: Direct oxidation and nonradical mechanisms, *Chemical Engineering Journal*, 334 (2018) 2539-2546.
- [61] D. Vicente, E. Pérez-Trallero, Tetraciclinas, sulfamidias y metronidazol, *Enfermedades infecciosas y microbiología clínica*, 28 (2010) 122-130.

- [62] D.K. Pham, J. Chu, N.T. Do, F. Brose, G. Degand, P. Delahaut, E. De Pauw, C. Douny, K. Van Nguyen, T.D. Vu, Monitoring antibiotic use and residue in freshwater aquaculture for domestic use in Vietnam, *EcoHealth*, 12 (2015) 480-489.
- [63] I. Aparicio, J. Martín, J.L. Santos, E. Alonso, 9 Determination of Pharmaceutical Compounds in Sewage Sludge from Municipal Wastewater Treatment, *Life Cycle Assessment of Wastewater Treatment*, 9 (2018) 1.2.
- [64] A.C. Johnson, V. Keller, E. Dumont, J.P. Sumpter, Assessing the concentrations and risks of toxicity from the antibiotics ciprofloxacin, sulfamethoxazole, trimethoprim and erythromycin in European rivers, *Science of the Total Environment*, 511 (2015) 747-755.
- [65] N. Laville, S. Ait-Aïssa, E. Gomez, C. Casellas, J. Porcher, Effects of human pharmaceuticals on cytotoxicity, EROD activity and ROS production in fish hepatocytes, *Toxicology*, 196 (2004) 41-55.
- [66] J. Dai, A. Xie, R. Zhang, W. Ge, Z. Chang, S. Tian, C. Li, Y. Yan, Scalable preparation of hierarchical porous carbon from lignin for highly efficient adsorptive removal of sulfamethazine antibiotic, *Journal of Molecular Liquids*, 256 (2018) 203-212.
- [67] A. Ait Lahcen, A. Amine, Mini-review: Recent Advances in Electrochemical Determination of Sulfonamides, *Analytical Letters*, 51 (2018) 424-441.
- [68] X. Peng, Z. Wang, W. Kuang, J. Tan, K. Li, A preliminary study on the occurrence and behavior of sulfonamides, ofloxacin and chloramphenicol antimicrobials in wastewaters of two sewage treatment plants in Guangzhou, China, *Science of the Total Environment*, 371 (2006) 314-322.
- [69] L.E. Nicolle, Urinary tract infection: traditional pharmacologic therapies, *Disease-a-month*, 49 (2003) 111-128.
- [70] C. Yan, Y. Yang, J. Zhou, M. Liu, M. Nie, H. Shi, L. Gu, Antibiotics in the surface water of the Yangtze Estuary: occurrence, distribution and risk assessment, *Environmental Pollution*, 175 (2013) 22-29.
- [71] E.M. Scholar, W.B. Pratt, *The antimicrobial drugs*, Oxford University Press, USA2000.
- [72] Q. Bu, B. Wang, J. Huang, S. Deng, G. Yu, Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: a review, *Journal of Hazardous Materials*, 262 (2013) 189-211.
- [73] M. Zhu, H. Zhao, D. Xia, J. Du, H. Xie, J. Chen, Determination of 21 antibiotics in sea cucumber using accelerated solvent extraction with in-cell clean-up coupled to ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Food Chemistry*, (2018).
- [74] M. Qiao, G.-G. Ying, A.C. Singer, Y.-G. Zhu, Review of antibiotic resistance in China and its environment, *Environment international*, (2017).
- [75] M. Yan, C. Xu, Y. Huang, H. Nie, J. Wang, Tetracyclines, sulfonamides and quinolones and their corresponding resistance genes in the Three Gorges Reservoir, China, *Science of The Total Environment*, 631 (2018) 840-848.
- [76] Q.-Q. Zhang, G.-G. Ying, C.-G. Pan, Y.-S. Liu, J.-L. Zhao, Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance, *Environmental science & technology*, 49 (2015) 6772-6782.
- [77] A. Shimizu, H. Takada, T. Koike, A. Takeshita, M. Saha, N. Nakada, A. Murata, T. Suzuki, S. Suzuki, N.H. Chiem, Ubiquitous occurrence of sulfonamides in tropical Asian waters, *Science of the Total Environment*, 452 (2013) 108-115.
- [78] J.H. Kim, S. Kuppusamy, S.Y. Kim, S.C. Kim, H.T. Kim, Y.B. Lee, Occurrence of sulfonamide class of antibiotics resistance in Korean paddy soils under long-term fertilization practices, *Journal of Soils and Sediments*, 17 (2017) 1618-1625.
- [79] J.A. Rivera-Jaimes, C. Postigo, R.M. Melgoza-Alemán, J. Aceña, D. Barceló, M.L. de Alda, Study of pharmaceuticals in surface and wastewater from Cuernavaca, Morelos, Mexico: Occurrence and environmental risk assessment, *Science of The Total Environment*, 613 (2018) 1263-1274.
- [80] R. Hirsch, T. Ternes, K. Haberer, K.-L. Kratz, Occurrence of antibiotics in the aquatic environment, *Science of the Total Environment*, 225 (1999) 109-118.

- [81] X.-S. Miao, F. Bishay, M. Chen, C.D. Metcalfe, Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada, *Environmental science & technology*, 38 (2004) 3533-3541.
- [82] S. Yang, J. Cha, K. Carlson, Simultaneous extraction and analysis of 11 tetracycline and sulfonamide antibiotics in influent and effluent domestic wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1097 (2005) 40-53.
- [83] M.J. García-Galán, M.S. Díaz-Cruz, D. Barceló, Occurrence of sulfonamide residues along the Ebro river basin: removal in wastewater treatment plants and environmental impact assessment, *Environment international*, 37 (2011) 462-473.
- [84] A.L. Batt, D.D. Snow, D.S. Aga, Occurrence of sulfonamide antimicrobials in private water wells in Washington County, Idaho, USA, *Chemosphere*, 64 (2006) 1963-1971.
- [85] J. Gibs, H.A. Heckathorn, M.T. Meyer, F.R. Klapinski, M. Alebus, R.L. Lippincott, Occurrence and partitioning of antibiotic compounds found in the water column and bottom sediments from a stream receiving two wastewater treatment plant effluents in Northern New Jersey, 2008, *Science of the Total Environment*, 458 (2013) 107-116.
- [86] A. Göbel, C.S. McArdell, M.J.-F. Suter, W. Giger, Trace determination of macrolide and sulfonamide antimicrobials, a human sulfonamide metabolite, and trimethoprim in wastewater using liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 76 (2004) 4756-4764.
- [87] X. Peng, K. Zhang, C. Tang, Q. Huang, Y. Yu, J. Cui, Distribution pattern, behavior, and fate of antibacterials in urban aquatic environments in South China, *Journal of Environmental Monitoring*, 13 (2011) 446-454.
- [88] M.J. García-Galán, M.S. Díaz-Cruz, D. Barceló, Determination of 19 sulfonamides in environmental water samples by automated on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry (SPE-LC-MS/MS), *Talanta*, 81 (2010) 355-366.
- [89] L. Gao, Y. Shi, W. Li, J. Liu, Y. Cai, Occurrence, distribution and bioaccumulation of antibiotics in the Haihe River in China, *Journal of Environmental Monitoring*, 14 (2012) 1247-1254.
- [90] A. Iglesias, C. Nebot, J.M. Miranda, B.I. Vázquez, A. Cepeda, Detection and quantitative analysis of 21 veterinary drugs in river water using high-pressure liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry, *Environmental Science and Pollution Research*, 19 (2012) 3235-3249.
- [91] H. Kim, Y. Hong, J.-e. Park, V.K. Sharma, S.-i. Cho, Sulfonamides and tetracyclines in livestock wastewater, *Chemosphere*, 91 (2013) 888-894.
- [92] R. Wei, F. Ge, S. Huang, M. Chen, R. Wang, Occurrence of veterinary antibiotics in animal wastewater and surface water around farms in Jiangsu Province, China, *Chemosphere*, 82 (2011) 1408-1414.
- [93] K.D. Brown, J. Kulis, B. Thomson, T.H. Chapman, D.B. Mawhinney, Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico, *Science of the Total Environment*, 366 (2006) 772-783.
- [94] M. D'Alessio, S. Onanong, D.D. Snow, C. Ray, Occurrence and removal of pharmaceutical compounds and steroids at four wastewater treatment plants in Hawai'i and their environmental fate, *Science of The Total Environment*, 631 (2018) 1360-1370.
- [95] N. Sabri, H. Schmitt, B. Van der Zaan, H. Gerritsen, T. Zuidema, H. Rijnaarts, A. Langenhoff, Prevalence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a wastewater effluent-receiving river in the Netherlands, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (2018).
- [96] T. Zhang, F. Dong, F. Luo, C. Li, Degradation of sulfonamides and formation of trihalomethanes by chlorination after pre-oxidation with Fe (VI), *Journal of Environmental Sciences*, (2018).
- [97] D. Mohan, C.U. Pittman Jr, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review, *Journal of hazardous materials*, 142 (2007) 1-53.

- [98] G. Crini, E. Lichtfouse, L.D. Wilson, N. Morin-Crini, Adsorption-Oriented Processes Using Conventional and Non-conventional Adsorbents for Wastewater Treatment, *Green Adsorbents for Pollutant Removal*, Springer2018, pp. 23-71.
- [99] D.O. Cooney, Adsorption design for wastewater treatment, CRC press1998.
- [100] R.M. Cornell, U. Schwertmann, The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses, John Wiley & Sons2003.
- [101] M. Gallegos-Garcia, K. Ramírez-Muñiz, S. Song, Arsenic removal from water by adsorption using iron oxide minerals as adsorbents: a review, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 33 (2012) 301-315.
- [102] F. Jia, K. Ramirez-Muñiz, S. Song, Preparation of microporous minerals through thermal treatment: a review, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 33 (2012) 404-415.
- [103] R. Le Van Mao, S. Le, D. Ohayon, F. Caillibot, L. Gelebart, G. Denes, Modification of the micropore characteristics of the desilicated ZSM-5 zeolite by thermal treatment, *Zeolites*, 19 (1997) 270-278.
- [104] K. Ramirez-Muniz, F. Jia, S.J.E.C. Song, Adsorption of AsV in aqueous solutions on porous hematite prepared by thermal modification of a siderite-goethite concentrate, 9 (2012) 512-520.
- [105] M. Özacar, Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of phosphorus on calcined alunite, *Adsorption*, 9 (2003) 125-132.
- [106] M. Landers, R.J. Gilkes, Dehydroxylation and dissolution of nickeliferous goethite in New Caledonian lateritic Ni ore, *Applied Clay Science*, 35 (2007) 162-172.
- [107] A. Teutli-Sequeira, M. Solache-Ríos, P. Balderas-Hernández, Modification effects of hematite with aluminum hydroxide on the removal of fluoride ions from water, *Water, Air, & Soil Pollution*, 223 (2012) 319-327.
- [108] A. Teutli-Sequeira, M. Solache-Ríos, V. Martínez-Miranda, I. Linares-Hernández, Behavior of fluoride removal by aluminum modified zeolitic tuff and hematite in column systems and the thermodynamic parameters of the process, *Water, Air, & Soil Pollution*, 226 (2015) 239.
- [109] Y. Shan, H. Guo, Fluoride adsorption on modified natural siderite: Optimization and performance, *Chemical engineering journal*, 223 (2013) 183-191.
- [110] J. García-Sánchez, M. Solache-Ríos, J. Martínez-Gutiérrez, N. Arteaga-Larios, M. Ojeda-Escamilla, I. Rodríguez-Torres, Modified natural magnetite with Al and La ions for the adsorption of fluoride ions from aqueous solutions, *Journal of Fluorine Chemistry*, 186 (2016) 115-124.
- [111] M. Trojanowicz, A. Bojanowska-Czajka, I. Bartosiewicz, K. Kulisa, Advanced Oxidation/Reduction Processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS)—A review of recent advances, *Chemical Engineering Journal*, 336 (2018) 170-199.
- [112] A. Vogelpohl, S.-M. Kim, Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 10 (2004) 33-40.
- [113] Y. Yang, X. Lu, J. Jiang, J. Ma, G. Liu, Y. Cao, W. Liu, J. Li, S. Pang, X. Kong, Degradation of sulfamethoxazole by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate (PDS): Formation of oxidation products and effect of bicarbonate, *Water Research*, 118 (2017) 196-207.
- [114] B.M. Souza, B.S. Souza, T.M. Guimarães, T.F. Ribeiro, A.C. Cerqueira, G.L. Sant'Anna, M. Dezotti, Removal of recalcitrant organic matter content in wastewater by means of AOPs aiming industrial water reuse, *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (2016) 22947-22956.
- [115] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, R. Ocampo-Pérez, Role of activated carbon in the photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by the UV/TiO₂/activated carbon system, *Applied Catalysis B: Environmental*, 126 (2012) 100-107.
- [116] C. Zhou, C. Lai, D. Huang, G. Zeng, C. Zhang, M. Cheng, L. Hu, J. Wan, W. Xiong, M. Wen, Highly porous carbon nitride by supramolecular preassembly of monomers for photocatalytic removal of sulfamethazine under visible light driven, *Applied Catalysis B: Environmental*, 220 (2018) 202-210.

- [117] A. Fujishima, X. Zhang, D.A.J.S.S.R. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, 63 (2008) 515-582.
- [118] N. Gupta, D. Santhiya, S. Murugavel, A. Kumar, A. Aditya, M. Ganguli, S. Gupta, Effects of transition metal ion dopants (Ag, Cu and Fe) on the structural, mechanical and antibacterial properties of bioactive glass, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 538 (2018) 393-403.
- [119] R. Neumann, M. Levin-Elad, Metal oxide (TiO₂, MoO₃, WO₃) substituted silicate xerogels as catalysts for the oxidation of hydrocarbons with hydrogen peroxide, *Journal of Catalysis*, 166 (1997) 206-217.
- [120] G. Andrade-Espinosa, V. Escobar-Barrios, R. Rangel-Mendez, Synthesis and characterization of silica xerogels obtained via fast sol-gel process, *Colloid and Polymer Science*, 288 (2010) 1697-1704.
- [121] L. Shi, L. Yang, H. Zhang, K. Chang, G. Zhao, T. Kako, J.J.A.C.B.E. Ye, Implantation of Iron (III) in porphyrinic metal organic frameworks for highly improved photocatalytic performance, 224 (2018) 60-68.
- [122] M. el mehdi Benachrine, N. Debbache, I. Ghoul, Y.J.J.o.p. Mameri, p.A. Chemistry, Heterogeneous photoinduced degradation of amoxicillin by goethite under artificial and natural irradiation, 335 (2017) 70-77.
- [123] O. Bajt, G. Mailhot, M.J.A.C.B.E. Bolte, Degradation of dibutyl phthalate by homogeneous photocatalysis with Fe (III) in aqueous solution, 33 (2001) 239-248.
- [124] K. Kamada, N.J.J.o.A.C.S. Soh, Enhanced visible-light-induced photocatalytic activity of α -Fe₂O₃ adsorbing redox enzymes, 3 (2015) 18-21.
- [125] Z. Li, P. Luan, X. Zhang, Y. Qu, F. Raziq, J. Wang, L.J.N.R. Jing, Prolonged lifetime and enhanced separation of photogenerated charges of nanosized α -Fe₂O₃ by coupling SnO₂ for efficient visible-light photocatalysis to convert CO₂ and degrade acetaldehyde, 10 (2017) 2321-2331.
- [126] J.J. Pignatello, D. Liu, P. Huston, Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction, *Environmental Science & Technology*, 33 (1999) 1832-1839.
- [127] Y.-q. Gao, N.-y. Gao, Y. Deng, Y.-q. Yang, Y. Ma, Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water, *Chemical Engineering Journal*, 195 (2012) 248-253.
- [128] D.A. House, Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate, *Chemical reviews*, 62 (1962) 185-203.
- [129] J. Chen, X. Xu, X. Zeng, M. Feng, R. Qu, Z. Wang, N. Nesnas, V.K. Sharma, Ferrate (VI) oxidation of polychlorinated diphenyl sulfides: Kinetics, degradation, and oxidized products, *Water research*, (2018).
- [130] V.K.J.A.i.E.R. Sharma, Potassium ferrate (VI): an environmentally friendly oxidant, 6 (2002) 143-156.
- [131] Y. Guo, X. Lou, C. Fang, D. Xiao, Z. Wang, J. Liu, Novel photo-sulfite system: toward simultaneous transformations of inorganic and organic pollutants, *Environmental science & technology*, 47 (2013) 11174-11181.

CAPÍTULO III

REMOCIÓN DE ANIONES EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE ÓXIDOS DE HIERRO NATURALES Y MODIFICADOS

1. RESUMEN

En este capítulo se estudió la adsorción de Cr(VI) y fosfatos mediante dos óxidos de hierro naturales (NIOx1 y NIOx2) con modificación térmica (NIOx1-MT y NIOx2-MT) y química (NIOx1-MQ y NIOx2-MQ). La eliminación de Cr(VI) y fosfatos presentes en aguas es muy importante debido a que el primero es un metal pesado que en solución acuosa causa daños persistentes y graves a los humanos y otros organismos y el segundo contribuye a la eutrofización de aguas. Se demostró mediante caracterización fisicoquímica por DRX, IR, SEM entre otras, que la modificación térmica incrementa la capacidad de adsorción solo en el NIOx2 atribuido a la generación de mesoporos mediante reacciones de deshidratación-deshidroxilación y la química la aumenta en los dos NIOx debido a la incorporación de iones aluminio como AlOx y a la fase gibbsita formada en la superficie. La cantidad de Cr(VI) y fosfato adsorbido en NIOx1 fue 6 y 8 mg g⁻¹, respectivamente, para una concentración de 180 mg L⁻¹. El NIOx2-MT incrementa la capacidad de adsorción solo 1 mg g⁻¹ atribuido a la generación de mesoporos por la transformación de goethita a hematita. La capacidad de adsorción disminuye al aumentar el pH. La máxima capacidad de adsorción de Cr(VI) lo presentó el NIOx2-MQ con 24 mg g⁻¹ a pH 3, el material resultó eficiente cuando las capacidades de adsorción son comparadas con otros materiales de hierro.

2. INTRODUCCIÓN

La creciente contaminación por metales pesados en agua subterránea y agua potable se ha convertido en uno de los principales problemas de salud ambiental [1,2]. Uno de los metales pesados es el cromo hexavalente Cr(VI) (top 16 dentro del ranking de metales pesados), los cuales han recibido elevada atención y la necesidad de eliminarlos del agua ha incrementado en los últimos años [3,4]. El Cr(VI) presente en agua potable ha sido relacionada con efectos cancerígenos, mutagénicos y teratogénicos [5,6]. Por otro lado, el fosfato es un nutriente vital, está presente en aguas superficiales y permanece después del tratamiento de aguas residuales municipales y aguas residuales industriales. Una descarga excesiva de fosfato contribuye a la eutrofización del agua que se ha convertido en un problema mundial de contaminación del agua [7].

La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (p.s.i USEPA) ha establecido el nivel máximo de Cr(VI) en aguas superficiales continentales de 0.1 mg L⁻¹ y en agua

doméstica de 0.05 mg L^{-1} [8]. El departamento de Salud Pública de California establece el nivel máximo de contaminación de Cr(VI) de 10 ppb [9]. Por otro lado, la OMS sugirió un límite máximo de descarga de fósforo de 0.5 a 1 mg L^{-1} el cual se está adoptando en muchos países y regiones [10].

El cromo es liberado en el medio ambiente por varios procesos industriales, que incluyen la galvanoplastia, el curtido, la producción de pulpa y la refinación de petróleo y minerales.[11]. Diferentes técnicas han sido empleados para remover Cr(VI) y fosfatos de aguas como adsorción, precipitación química, intercambio iónico, proceso con membranas, entre otras [12,13]. Entre las técnicas disponibles, la adsorción es uno de los métodos prometedores debido a su alta eficiencia, fácil operación, rentabilidad, adsorbentes con buena disponibilidad y bajo costo [5,14,15]. Varios materiales han sido utilizados para remover Cr(VI) [16] y fosfato [17]. Sin embargo, existe una creciente demanda en encontrar un adsorbente eficiente, amigable al ambiente con alta capacidad de adsorción, de bajo costo y fácil de separar para aplicaciones repetidas.

En este sentido, los óxidos de hierro naturales (NIOx) como adsorbentes son eficientes para remover aniones de aguas contaminadas [18,19]. Los óxidos de hierro son un grupo de minerales compuestos de Fe junto a O y/o OH [20], varios óxidos de hierro difieren en el arreglo de Fe en los intersticios, y en menor medida en las diferencias en el apilamiento de láminas de oxígeno e hidróxido. El hierro se encuentra predominantemente en coordinación octaédrica (FeO_6 o $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$), y en algunos casos tetraédricamente (FeO_4). Los NIOx presentan un punto isoeléctrico (pH_{IEP}) mayor que 5 [21], cargados positivamente en la mayoría de los valores de pH, también presentan una alta densidad de grupos funcionales en la superficie para reacciones de intercambio de ligandos [22].

La hematita comercial ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y la goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) presentan una baja capacidad de adsorción de Cr(VI) (2.299 y 1.955 mg g^{-1}) a temperatura ambiente y $\text{pH} \leq 3$ [23], la goethita sintética muestra un valor de 5.2 mg g^{-1} a $\text{pH} 5$ [24] y la hematita natural remueve $3.13 \mu\text{mol g}^{-1}$ a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\text{pH} 7$ [25]. Para el fosfato, capacidades de adsorción sobre hematita sintética se encontraron de 80 mmol kg^{-1} a $\text{pH} 3.8$, con una disminución en su capacidad al aumentar el pH [26].

Varios estudios reportan un incremento en el área específica y porosidad de los óxidos de hierro (IOx) al exponerlos a un tratamiento térmico. La modificación térmica se define

como la exposición de un material en un horno a una temperatura dada durante un periodo de tiempo, en el cual pueden surgir reacciones de deshidratación, deshidroxilación y descomposición que causan un cambio en la estructura y características de los IOx [27]. F. Jia y col. [28] investigaron la descomposición térmica de un concentrado de goethita para obtener hematita porosa con una área específica de 14 a 21 m² g⁻¹, incluso otros autores lograron alcanzar áreas específicas de 85 m² g⁻¹ a partir de goethita [29]. Lo mencionado anteriormente, indica que un tratamiento térmico puede desarrollar un material con mayor porosidad y área específica debido a que tres formas de agua del mineral; agua libre, película de agua y agua capilar se evaporan fácilmente a bajas temperaturas, mientras que el agua del cristal y de constitución comienzan a removerse a temperaturas mayores en forma de grupos hidroxilo. Si presenta sales (carbonatos) en su composición, estas comienzan a descomponerse formando un óxido mineral [30].

Por otro lado, materiales naturales han sido modificados por diferentes métodos químicos, electroquímicos, de electrocoagulación o disolución con aluminio para mejorar la eficiencia de adsorción de iones [31]. Varios estudios utilizan óxidos de hierro para dicho propósito. E. Özbunar y col. [32] mencionan que la magnetita recubierta con Al(OH)₃⁻ fue preparada para eliminar fluoruro y la capacidad de adsorción óptima fue 23.37 mg g⁻¹. J.J. García-Sánchez y col. [33] estudiaron la incorporación de iones aluminio a la magnetita natural para aumentar la eficiencia de la remoción de fluoruro del 30 a 90 %.

Además, se ha utilizado hematita para crear sitios activos para la adsorción de fluoruro modificando el material con iones Al³⁺, las capacidades de adsorción de fluoruro de la hematita (11.92 % de Al) fue 0.56 mg g⁻¹ [34]. La modificación de la hematita natural por hidróxido de aluminio tiene una capacidad de adsorción de 15.51 mg g⁻¹ [35]. La siderita natural se modificó con aluminio a través de un tratamiento térmico, encontrando que la eliminación de fluoruro aumentó debido a la formación de hematita y α-AlO₃ [36].

En este contexto, no existen estudios de NIOx modificados de acuerdo con el tratamiento térmico o químico con iones aluminio que se aplique a la remoción de Cr(VI) y fosfatos. Por lo tanto, los objetivos de este estudio fueron; a) Modificar química y térmicamente dos NIOx, b) Caracterizar los IOx naturales y modificados mediante DRX, área BET, punto isoeléctrico, TGA, IR y MEB, c) Determinar la capacidad de adsorción de Cr(VI) y fosfatos en solución acuosa de acuerdo con datos de equilibrio.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

Los óxidos de hierro naturales (NIOx) evaluados en este trabajo fueron nombrados NIOx1 y NIOx2. El NIOx1 proviene de la industria de cemento donde es utilizado como materia prima y NIOx2 fue recolectado de una mina de México en operación. El tamaño medio de partícula (d_{50}) fue determinado utilizando tamices estándares (ROT-TAP). Los valores fueron $70 \mu\text{m}$ y $<250 \mu\text{m}$ para NIOx1 y NIOx2, respectivamente. Todos los reactivos químicos utilizados en este estudio fueron de grado analítico. Todas las soluciones se prepararon usando agua desionizada.

3.2 Modificación de los materiales

3.2.1 Modificación térmica

El tratamiento térmico se llevó a cabo de acuerdo con lo mencionado por Jia y col [28], brevemente, 20 gramos de NIOx se pesaron en un crisol cerámico y se colocaron en un horno de mufla Novatech modelo MD-20 con una rampa creciente de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde la temperatura ambiente hasta un valor determinado. Después, la temperatura en el horno se mantuvo constante por un tiempo de 3 horas (tiempo de residencia). Posteriormente, el crisol cerámico se retiró rápidamente del horno y después el material se dejó enfriar en un desecador a temperatura ambiente.

3.2.2 Modificación química

La técnica reportada por Solache-Ríos y col. [37] fue utilizada para modificar químicamente los NIOx con la variación de reactivo que proporciona los iones ($\text{Al}(\text{OH})_3$). La solución de hidróxido de aluminio fue preparada agregando 10 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en 100 mL de agua desionizada con agitación continua. Posteriormente, el pH de la solución se ajustó a 10 agregando KOH (2M). Después, se agregaron 10 g de NIOx y la mezcla se mantuvo en agitación constante durante 24 horas. Después de este tiempo, los precipitados se lavaron por triplicado con agua desionizada para eliminar iones K^+ . Posteriormente, los NIOx modificados se secaron durante 24 horas a 25°C .

3.3 Caracterización de los materiales

La composición química de los NIOx se determinó mediante el procedimiento mencionado por Ramírez-Muñiz y col. [38]. Por digestión ácida, 20 mg de muestra se molieron hasta que pasaran la malla 400, se colocaron en un vaso de precipitado y se adicionaron 20 mL de una solución ácida ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$, 1:3) y se llevó hasta sequedad total con una temperatura de 80 °C en una parrilla eléctrica. La muestra se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y después se disolvió en 20 mL de HCl y se calentó hasta ebullición por 5 minutos. Inmediatamente después se vació el contenido en un matraz de 200 mL y se aforó con agua desionizada. 50 mL de la muestra se llevó a análisis químico por espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente ICP-OES (Varian 730-ES).

Las propiedades de textura (área específica, tamaño de poro y volumen de poro) de los IOx naturales y modificados se determinaron mediante el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) utilizando un equipo micromeritics, modelo ASAP 2020.

Las fases cristalinas presentes en las muestras fueron identificadas mediante un análisis por difracción de rayos X (DRX), empleando un difractómetro de rayos X, Rigaku, modelo DMAX 2200, la composición cualitativa de las muestras se obtuvo utilizando las JCPDS (p.s.i Join Committee of Power Diffraction Standards) y el programa de difracción. EVA.V3.1 (Bruker) y la base de datos PDF 2010. La composición cuantitativa se determinó utilizando el *método de refinamiento de Rietveld*.

La identificación de elementos y la morfología de los IOx se determinaron utilizando un microscopio electrónico de barrido Phillips modelo XL30 acoplado con un microanálisis por espectroscopia de energía dispersa (EDS, EDAX DX4), con un límite de detección inferior al 0.1 %. Las muestras fueron recubiertas con una película de carbono y oro para observar la composición química y la morfología, respectivamente.

Los espectros de infrarrojo de las muestras se obtuvieron utilizando la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) y se registraron en un espectro FTIR Thermo Scientific, modelo Nicole Is10. El rango de la longitud de onda y la resolución espectral fue de 4000-500 cm^{-1} .

El análisis termogravimétrico de las muestras fue llevado a cabo usando un analizador termogravimétrico Perkin Elmer, modelo Pyris Diamond TGA/DTA.

La determinación del punto isoeléctrico y potencial zeta de las muestras se determinó utilizando un zetámetro Malvern modelo Zen-3600. Las muestras fueron previamente preparadas en solución con relaciones molares de HNO_3 , NaNO_3 y NaOH . Para ello, la muestra fue previamente molida a tamaños de partícula fino, se tomaron 0.005 g y se colocaron en tubos de polipropileno, se mantuvieron en agitación constante a 25 °C durante 7 días, posterior a este periodo se analizó su potencial zeta y pH.

La estabilidad ácida de las muestras de NIOx fue estudiada siguiendo el procedimiento mencionado anteriormente por otros autores [39], como se menciona a continuación; El NIOx se molió en un mortero hasta que pasará la malla 400, se prepararon soluciones acidas a diferentes valores de pH inicial en un intervalo de 0.8 a 6 adicionando solución 1N de HCl, posteriormente en tubos de polipropileno se agregaron 2 g del NIOx molido y 40 mL de la solución ajustada de pH, enseguida, los tubos fueron colocados en un baño de agua a 25 °C y se dejaron reposar durante 7 días con agitación en agitador de orbital shaker 3 veces al día. Después de este tiempo, las soluciones fueron filtradas con filtros millipore 0.45 μm y se midió el pH final de la solución. La concentración de hierro y aluminio se determinó en un espectrofotómetro de absorción atómica de doble haz, marca Varian, modelo SpectrAA-20.

3.4 Métodos analíticos

3.4.1 Cuantificación de Cr(VI) en solución acuosa

La concentración de Cr(VI) en solución acuosa se midió con un espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) Varian modelo SpectrAA-220. Este método permitió la determinación de concentraciones de Cr(VI) en el rango de 5 a 250 mg L⁻¹. El método requirió una curva de calibración preparada a partir de una solución patrón de 1000 mg L⁻¹. En algunas ocasiones para verificar la concentración de Cr(VI) se utilizó el método colorimétrico mencionado por la Norma Oficial Mexicana (NMX-AA-044-SCFI-2014) basada en la reacción de Cr(VI) con la difenilcarbazida, produciendo un complejo color violeta y midiendo la absorbancia en un espectrofotómetro de UV-visible HACH modelo DR/4000U, a una longitud de onda de 540 nm.

3.4.2 Cuantificación de fosfatos en solución

La cuantificación de los fosfatos en solución acuosa se determinó con base en la Norma Oficial Mexicana (NMX-AA-029-SCFI-2001). El método se basa en la reacción del fósforo con ácido molíbdico formando 12-molibdofosfórico que es reducido por el cloruro de estaño a azul de molibdeno, que absorbe a 690 nm, su intensidad de color es proporcional a la concentración de fosfatos.

3.4.3 Equilibrio de adsorción

Los datos del equilibrio de adsorción se obtuvieron en un adsorbedor discontinuo de la siguiente manera: se agregaron 40 mL de una solución acuosa Cr (VI) con concentración conocida en el rango de 10 and 200 mg L⁻¹ a los tubos de polipropileno que contenían 0.1 g de NIOx o NIOx modificado, los cuales fueron parcialmente sumergidos en un baño de agua a temperatura constante. La solución y el adsorbente se mantuvieron en contacto hasta llegar el equilibrio (7 días fue el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio). El pH de la solución se midió periódicamente con un medidor de pH y se mantuvo constante agregando 0.01, 0.1 N de soluciones de HCl o NaOH según sea el caso, los volúmenes totales de las soluciones ácidas y básicas añadidas a la solución de adsorción se registraron para calcular el volumen final de la solución. Una vez alcanzado el equilibrio, se tomó una alícuota de 10 mL, se filtró utilizando filtros millipore 0.45 μm para posteriormente determinar la concentración final por EAA. La masa adsorbida de Cr(VI) por gramo de adsorbente se evaluó efectuando un balance de masa, representado por la ecuación (III. 1):

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad \text{(III. 1)}$$

Donde C_0 es la concentración inicial de Cr(VI) (mg L⁻¹), C_e es la concentración de Cr (VI) en el equilibrio (mg L⁻¹), V es el volumen de la solución (L), y m es la masa del material adsorbente (g). Los datos del equilibrio de adsorción de Cr(VI) sobre los materiales fueron graficados siguiendo el ajuste del modelo de la isoterma de Freundlich. Dicho modelo es matemáticamente representado por la ecuación (III. 2):

$$q=kC^{\frac{1}{n}} \quad (\text{III. 2})$$

Donde C es la concentración de Cr(VI) en solución acuosa en el equilibrio, k y n son las constantes de la isoterma de Freundlich, q es la cantidad de Cr(VI) adsorbida en el NIOx o NIOx modificado.

Las constantes de la isoterma fueron estimadas mediante un método de mínimos cuadrados basado en la optimización del algoritmo de Rosenbrock-Newton. El porcentaje de desviación absoluta promedio (% D), fue calculado por la ecuación (III. 3):

$$\%D = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{pred}}}{q_{\text{exp}}} \right| \right) \times 100\% \quad (\text{III. 3})$$

Donde N es el número de datos experimentales, q_{pred} es la cantidad de Cr(VI) adsorbida predicha por la isoterma, y q_{exp} es la cantidad experimental de Cr (VI) adsorbida.

Con el procedimiento de equilibrio de adsorción se evaluó la influencia de los siguientes parámetros de operación; pH (3, 7 y 9) y temperatura (15, 25, 45 °C).

3.4.4 Experimento de desorción

La reversibilidad de la adsorción de Cr(VI) en el NIOx modificado se investigó llevando a cabo experimentos de desorción. El procedimiento experimental consistió en realizar un experimento de adsorción como se describió previamente. Una vez que se alcanzó el equilibrio, el NIOx modificado cargado con Cr(VI) se separó de la solución de Cr(VI) por decantación. Posteriormente 40 mL de la solución de desorción sin Cr(VI) se vertieron dentro del absorbedor discontinuo que contenía el material. El NIOx cargado y la solución desorbente se dejaron en contacto durante 7 días (para asegurar el equilibrio) en un baño de agua con ajuste de pH y agitación 3 veces al día hasta que se alcanzó el equilibrio.

El pH de la solución en la etapa de desorción fue el mismo que el pH de la solución en la etapa de adsorción (pH 3), y se mantuvo constante en la etapa de desorción como se mencionó anteriormente. Bajo estas condiciones, si la adsorción es reversible, parte del metal

se desorbe del material y pasa a la solución hasta alcanzar el equilibrio. En el caso de que la adsorción sea completamente reversible, el nuevo equilibrio corresponderá a la isoterma de adsorción. La masa de soluto que no se desorbió fue calculada por el balance de masa mostrado en la ecuación III. 4.

$$\begin{aligned} \text{masa}_{\text{inicial}} &= \text{masa}_{\text{final}} \\ q_{\text{par}} \cdot m &= q_0 \cdot m + (c_i' - c_e')V \end{aligned} \quad \text{(III. 4)}$$

Donde q_{par} es la masa de soluto retenida en la partícula (mg g^{-1}), q_0 es la masa de soluto adsorbido en el óxido de hierro inicialmente ($q_0 = q_e$, mg g^{-1}), C_i' es la concentración inicial de soluto en la solución desorbente (mg L^{-1}), C_e' es la concentración final de soluto al equilibrio en la solución desorbente (mg L^{-1}).

Posterior a un arreglo matemático y definiendo la capacidad de desorción del anión a la solución como $q_{\text{des}} = VC_e'/m$ se obtiene la ecuación III. 5.

$$\begin{aligned} q_{\text{par}} &= q_0 + \frac{V}{m}(c_i' - c_e') = q_0 - \frac{V}{m}(c_e') \\ q_{\text{par}} &= q_0 - q_{\text{des}} \end{aligned} \quad \text{(III. 5)}$$

Donde, q_{des} es la masa de soluto desorbido en el óxido de hierro (mg g^{-1}).

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Caracterización

4.1.1 Composición química de los NIOx

Los resultados obtenidos del análisis de composición química para los NIOx mostraron que el NIOx1 contiene 32.8 % Fe, 3.21 % Ca, 1.4 % Al, 0.8 % Na y 0.31 % Mg. NIOx2 contiene 15.96 % Fe, 8.53 % Ca y 0.11 % Mg.

4.1.2 Difracción de rayos X

La Figura III. 1 muestra los patrones de difracción de los NIOx y modificados. Las fases cristalinas de los materiales fueron identificadas comparando las características de los picos con la base de datos del difractómetro (JCPDS) y el porcentaje de estas aplicando el método

de refinamiento de Rietveld. Los resultados revelaron que el NIOx1 contiene hematita (78 %) (PDF-01-089-0598), como la más predominante de las fases, calcita (16.2 %) (PDF-83-0577), cuarzo (4 %) (PDF-898934) y goethita (1.8 %) (PDF-01-076-7156). Para el NIOx2 presentó picos característicos de magnetita (65 %), hematita (28.7 %) y goethita (6.3 %). El análisis químico y el refinamiento sugieren que los NIOx contienen silicatos.

Los NIOx muestran la presencia de hematita y magnetita con picos estrechos asociados a alta cristalinidad, esta característica podría afectar la capacidad de adsorción. Los NIOx fueron calcinados con la finalidad de remover impurezas, el calentamiento provoca la deshidratación de fases hidroxiladas [40], en este caso, hasta una temperatura de 400 °C de calentamiento no se identifican cambios en los patrones de difracción del NIOx1-MT, es decir, no presenta cambios significativos en la composición. Un estudio anterior menciona que existen factores relacionados con características tales como el tamaño del cristal y el grado de cristalinidad, las cuales pueden influir en mayor o menor medida en el proceso de adsorción [41]. El NIOx2-MT sugiere que la pequeña cantidad de goethita se puede convertir en hematita debido a la remoción de grupos hidroxilo y algunos átomos de oxígeno cuando se calienta.

Por otro lado, la modificación química con iones de aluminio a partir de $\text{Al}(\text{OH})_3$ muestra en el NIOx1-MQ un incremento en la intensidad de los picos de hematita. Además, el NIOx2-MQ muestra la presencia de una fase llamada gibbsita ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) (JCPDS 00-012-0460).

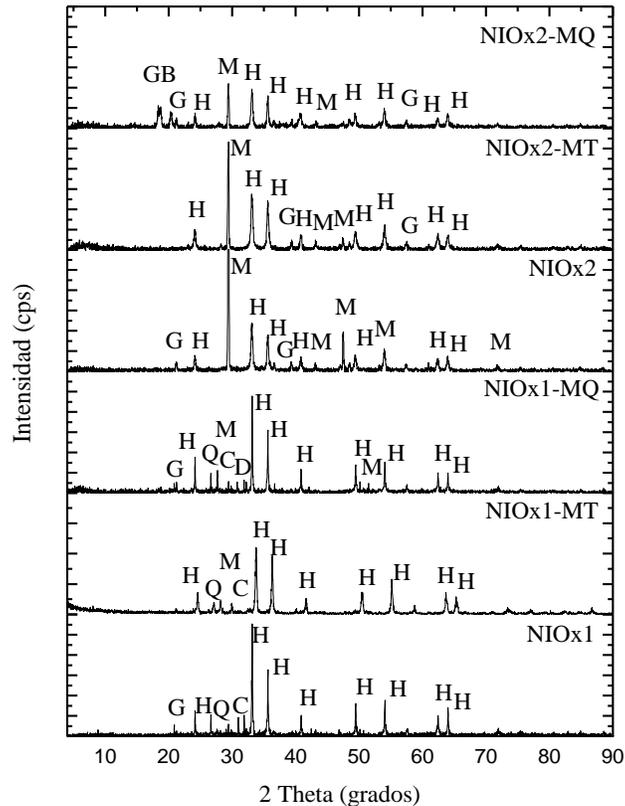


Figura III. 1. Difractograma de los óxidos de hierro naturales y modificados. H (hematita), M (magnetita), G (goethita), C (calcita), Q (cuarzo), S (siderita), GB (gibbsita). (cps, cuentas por segundo).

4.1.3 Estabilidad ácida de los NIOx

La estabilidad del NIOx se determinó al poner en contacto el material con soluciones a diferente pH. Esta técnica permitió conocer a que pH los átomos de hierro y aluminio de la estructura de los NIOx se disuelven en solución acuosa ácida. Debido a que a un pH ácido la alta afinidad de los protones del medio con los O^{2-} de la estructura de los óxidos de hierro ayuda a la liberación del hierro. De esta manera, la estructura mineral pierde átomos de hierro, clave en la estructura de los sitios activos para el fenómeno de adsorción. Este análisis se representa en la Figura III. 2. A un pH menor a 2.7 el hierro se disuelve, por lo tanto, se considera que a $pH \geq 3$ el hierro todavía forma parte de la estructura del mineral. Otros estudios informaron que los óxidos de hierro comenzaron a disolverse a pH ácido [42].

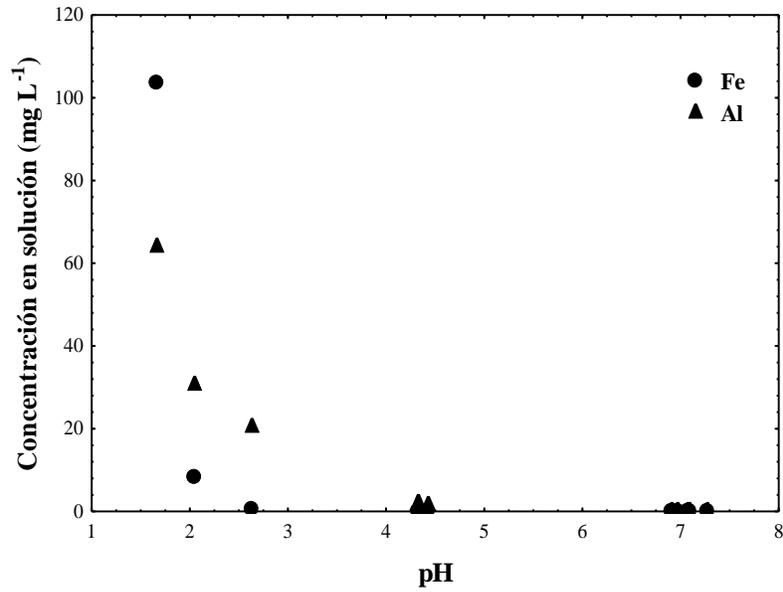


Figura III. 2. Estabilidad ácida del NIOx1 a diferentes valores de pH y T = 25 °C.

4.1.4 Microscopia electrónica de barrido

La Figura III. 3 muestra las fotomicrografías de los NIOx y modificados. NIOx1 y NIOx2 presentan morfologías regulares con clivajes definidas y superficies lisas, con un hábito cristalino masivo. Además, presentan partículas con morfologías irregulares y texturas rugosas correspondiente a calcita (CaCO_3) y cuarzo (SiO_2). Las muestras tratadas térmicamente a 400 °C (NIOx1-MT y NIOx2) presentaron morfologías regulares e irregulares y clivajes definidos, también aglomerados de partículas con superficies, similares morfologías ha encontrado J. Lian y col. [43], mientras que los NIOx modificados químicamente presentaron morfologías similares con una identificación de fases de óxidos de hierro y aluminio (FeO_x y AlO_x). García-Sánchez y col. [33] encontraron que el AlO_x se encuentra disperso entre las partículas de magnetita.

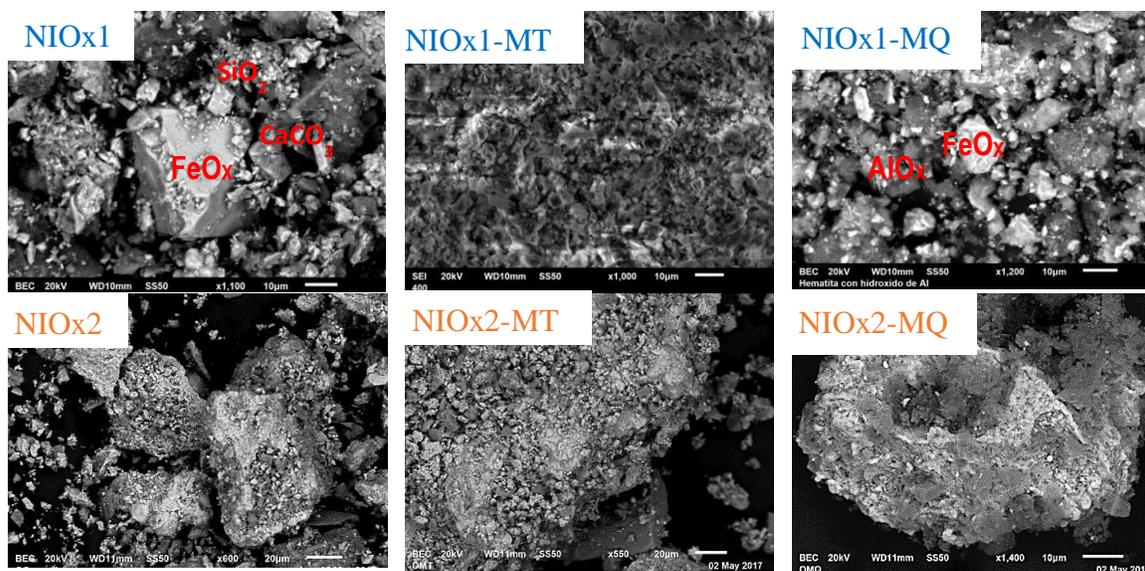


Figura III. 3. Fotomicrografías de los NIOx y NIOx modificados.

4.1.5 Propiedades de textura

El área específica, volumen de poro y diámetro de poro de los materiales se presenta en la Tabla III. 1. El NIOx1 y NIOx2 muestran un área específica de 5.87 y $5.17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un diámetro de poro de 14.39 y 9.71 nm , respectivamente. Los óxidos de hierro naturales se caracterizan por presentar bajas áreas específicas [44–47]. Por ejemplo algunos autores han encontrado las siguientes áreas específicas, $1.66 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [45], $3.77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [44], $0.38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [48] y $3.285 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [47]. El NIOx1-MT y NIO2-MT modificados a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ presentan relativamente un incremento del 30 % en el área específica debido a la pérdida de agua por el calentamiento. El diámetro promedio de poro en el NIOx1-MT no presenta cambios significativos, sin embargo, en el NIOx2-MT se incrementa hasta 5.7 veces con respecto al original y finalmente el volumen de poro no muestra cambios considerables para ambos casos. Por otro lado, las muestras modificadas químicamente NIOx1-MQ y NIOx2-MQ presentan dos comportamientos diferentes, en el caso del óxido NIOx1-MQ incrementa su área específica un 20 % comparado con el NIOx1 debido a la agitación continua en el proceso de modificación a causa del contacto entre partículas, además de la adición de iones de aluminio o iones OH^+ en la superficie del óxido. Por otro lado, para el NIOx2-MQ el comportamiento es diferente, al ser modificado químicamente los hidróxidos de aluminio que se formaron tal vez bloquearon parcialmente sus cavidades haciendo que el área

específica sufra una ligera disminución y como consecuencia el tamaño promedio del poro aumente.

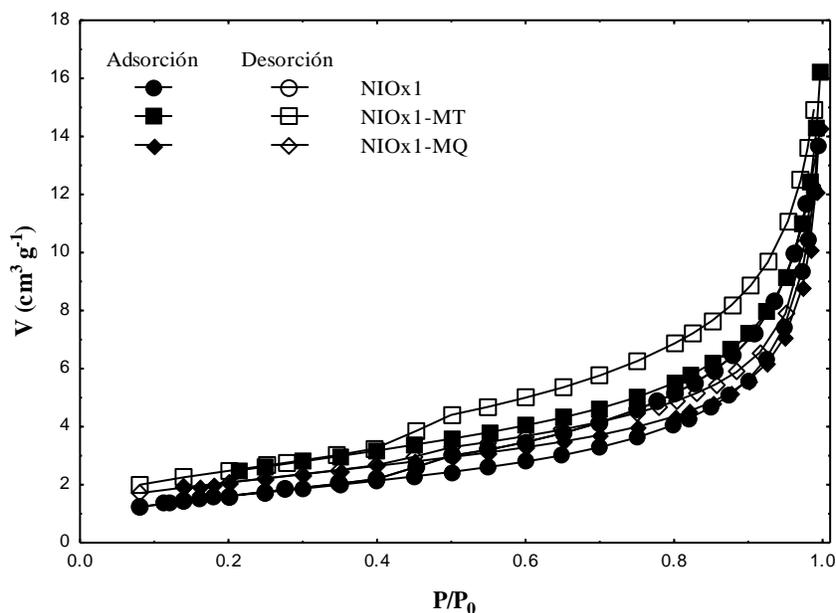
Tabla III. 1. Propiedades de textura de las muestras de NIOx.

Muestra	Área específica (m ² g ⁻¹) (S _{BET})	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹) (V _p)	Diámetro de poro (nm) (D _p)
NIOx1	5.87	0.021	14.39
NIOx1-MT	8.54	0.025	11.73
NIOx1-MQ	7.25	0.022	12.17
NIOx2	5.17	0.013	9.71
NIOx2-MT	8.17	0.011	55.46
NIOx2-MQ	4.41	0.014	13.23

De acuerdo con la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (p.s.i. IUPAC), la isoterma de adsorción de N₂ indica el tipo de porosidad presente en el material; así como la forma y la geometría de los poros. La Figura III. 4 A) y B) muestra la isoterma de adsorción de nitrógeno para los NIOx y modificados. Los NIOx y NIOx-MT presentan la forma de una isoterma Tipo II que es característica de los materiales no porosos o macroporosos. En los NIOx-MT la adsorción se incrementa un poco indicando un pequeño aumento en el área específica. La baja adsorción de nitrógeno indica que el mineral no es poroso, sin embargo, la pequeña cantidad de adsorción sugiere la formación de una mínima cantidad de microporos en el mineral calentado a 400 °C. En el caso de la isoterma del NIOx2-MQ prácticamente no presenta histéresis lo que indica que la evaporación y la condensación del nitrógeno ocurren prácticamente a la misma presión. Por otro lado, para la muestra de NIOx2 si presenta un ciclo de histéresis Tipo H3, que indica que el poro es tipo placa paralelas (p.s.i slit-shaped).

Al presentar una isoterma tipo IIb, característico de materiales no porosos o de un adsorbente macroporoso, lo que permite la adsorción multimolecular sin restricción a ocurrir una gran P/P₀. Presenta una histéresis tipo H3 como resultado de la condensación capilar de N₂ entre las partículas [49].

A)



B)

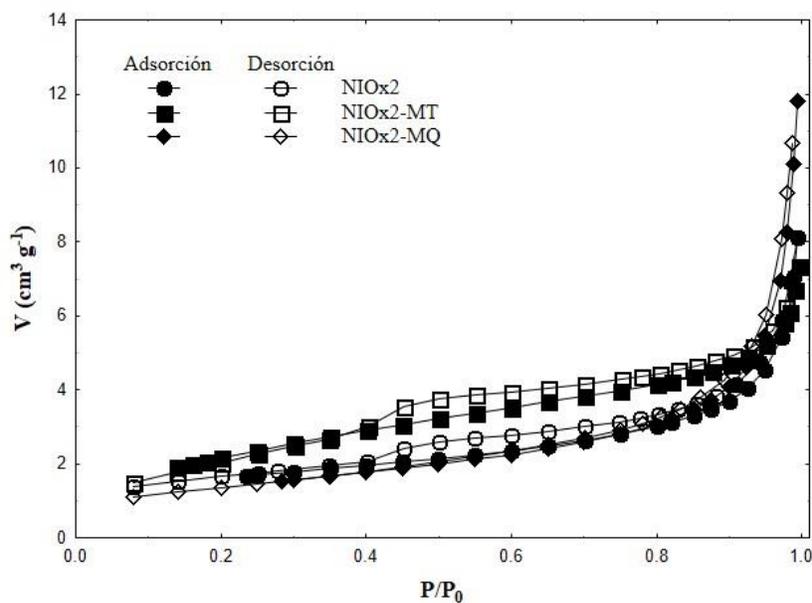


Figura III. 4. Isotherma de adsorción/desorción de N_2 sobre A) $NIOx1$ y modificados, B) $NIOx2$ y modificados.

4.1.6 Análisis termogravimétrico

Los resultados del análisis termogravimétrico de los $NIOx$ son mostrados en la Figura III. 5. El $NIOx1$ y $NIOx2$ presentaron una pérdida de peso de 1 % y 2 % respectivamente, identificada con un aumento de temperatura en el rango de $0\text{ }^{\circ}C$ a $300\text{ }^{\circ}C$, generada

principalmente por la pérdida de moléculas de agua en la superficie o en las grietas del material con una inflexión en la curva a 291-302 °C.

Posteriormente otra pérdida de peso ocurre en NIOx1 (1.6 %) y NIOx2 (5 %) en el rango de 307 °C a 700 °C con una inflexión en 650-660 °C. En la muestra NIOx1 se atribuyó principalmente a la descomposición de la calcita (ecuación (III. 6)) que ocurre en 600 a 700 °C con un pico intenso a 740 °C [50]. Con respecto a la muestra NIOx2, esta inflexión se puede asociar principalmente a la deshidratación de goethita [51], la cual se produce a temperaturas superiores a 350 °C de acuerdo a la ecuación (III. 7). Las pérdidas de peso se asociaron con las reacciones de descomposición debido a las impurezas presentes en los NIOx [30].

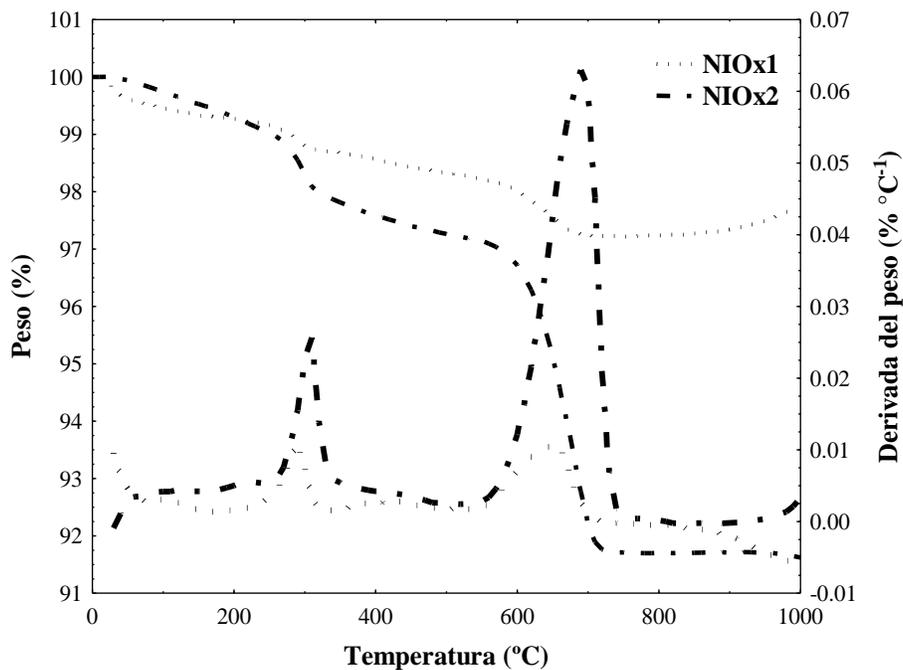


Figura III. 5. Termograma del NIOx1 y NIOx2.

4.1.7 Espectroscopia infrarroja de los NIOx

La caracterización por IR se realizó a los NIOx y NIOx modificados (Figura III. 6). Un espectro IR común de hematita presenta dos máximos de absorción a 540 cm^{-1} y 470 cm^{-1} , además de una banda más pequeña alrededor de 1000 cm^{-1} y hombros a 1100 cm^{-1} y 1170 cm^{-1} , todos ellos debido a vibraciones del enlace Fe-O y además una banda pequeña a 1630 cm^{-1} que señala la absorción del agua [52].

Los espectros IR de las muestras modificadas térmicamente NIOx1_MT y NIOx2_MT no muestran variación relevante con respecto a los NIOx. Se puede verificar que los NIOx y modificados térmicamente presentan las bandas 1012 y 792 cm^{-1} como características del enlace Fe-O. En las muestras modificadas químicamente NIOx1-MQ y NIOx2-MQ la banda de 3440 cm^{-1} puede ser atribuida al grupo de hidróxido de aluminio [33].

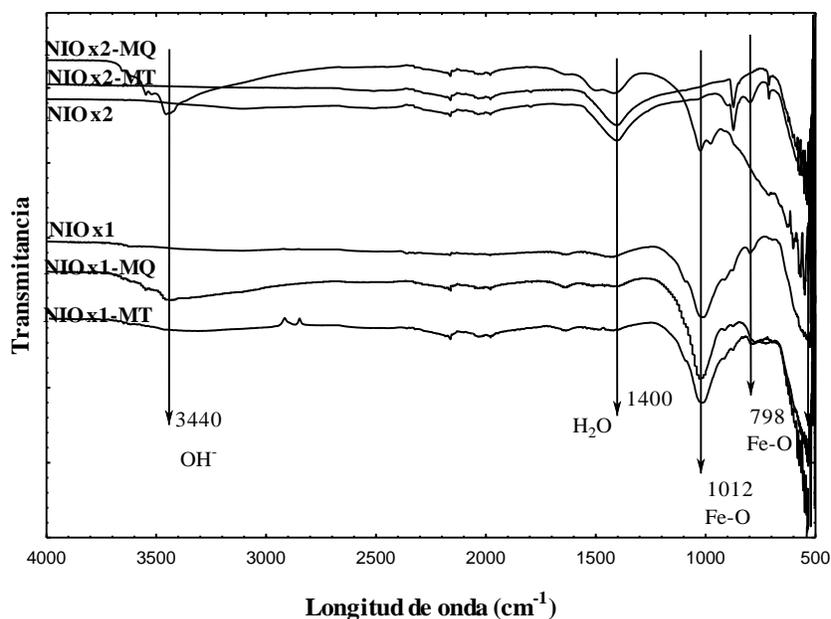


Figura III. 6. Espectro infrarrojo de los NIOx y NIOx modificados.

4.1.8 Carga superficial

La carga de superficie o el potencial zeta (ζ) de los NIOx y modificados se representan en la Figura III. 7 se puede observar que la superficie está cargada negativamente para NIOx1 y NIOx1-MT, por lo que se espera tenga bajas capacidades es de adsorción de Cr(VI). El NIOx2 y NIOx2-MT ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$) presentan un comportamiento similar, en el cual a valores de

pH mayores a 2.5 su superficie se encuentra cargada negativamente, es decir, el tratamiento térmico no presenta un efecto significativo en la superficie de los materiales estudiados.

El estudio del punto isoeléctrico (IEP) permite determinar cómo afecta el pH al potencial zeta y determinar el pH al cual el IEP es cero. Algunos autores mencionan que el IEP de la hematita natural está en el rango de 3-8 [53], Por lo tanto, el NIOx1, NIOx2 y modificados térmicamente no presenta un IEP definido en este rango de pH, debido a que no son materiales específicos de un único mineral de hierro. Estos comportamientos obtenidos se atribuyen principalmente a lo siguiente; comportamiento similar al obtenido para superficies inertes o hematita expuesta en el plano (001) con un ordenamiento débil de agua en la superficie de hematita [54,55], la presencia de CO₂ en solución acuosa podría de llevar a niveles de pH más bajos y potenciales zeta más bajos [56] o la presencia de otras especies cristalinas (calcita o silicatos) con un IEP inferior [57,58].

Por otro lado, la modificación química permitió un cambio importante en el valor del IEP. Para los dos NIOx1-MQ y NIOx2-MQ se observa un valor de 7.9 y 8.6, respectivamente. Indicando que al adicionar iones de aluminio la superficie se carga positivamente consiguiendo sitios aniónicos para la adsorción de Cr(VI).

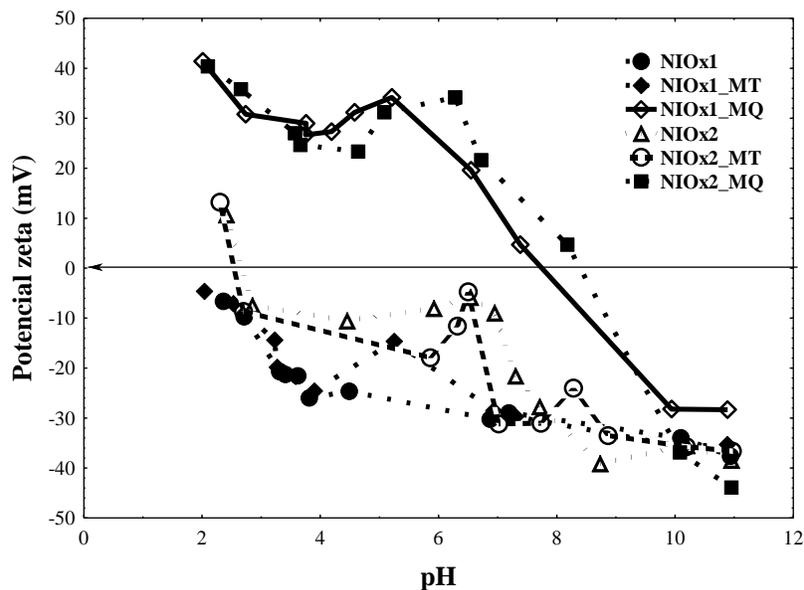


Figura III. 7. Potencial zeta de NIOx y NIOx modificados a una fuerza iónica de 1 a 0.01 M y T = 25 °C.

Además, con la finalidad de conocer la carga de los materiales considerando sus poros, se utilizó el método potenciométrico para determinar el pH al cual su carga es cero (pH_{PCC}), los resultados indicaron que el NIOx1 tiene un valor de 9.65. Este valor sugiere que a $pH \leq pH_{PCC}$, la carga superficial es positiva. Con respecto a las muestras modificadas químicamente, el IEP de la NIOx1-MQ tiene un valor de 7.6. Por lo tanto, estos últimos muestran la superficie con carga positiva con capacidad para adsorber aniones en solución acuosa [33]. El NIOx2 mostró una carga negativa en todo el rango de pH y pH_{PCC} de NIOx2-MQ fue 9.0. Similares valores para óxidos de hierro han sido encontrados por otros autores [21].

4.2 Equilibrios de adsorción

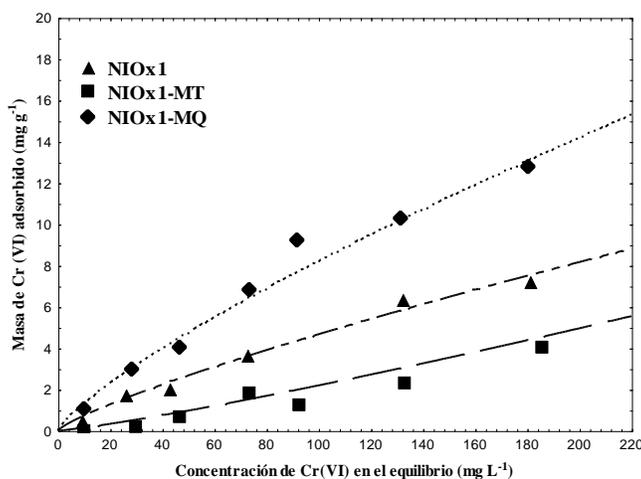
Se realizaron estudios de adsorción en lote utilizando los materiales NIOx y modificados considerando como aniones Cr(VI) y fosfatos.

4.2.1 Capacidad de adsorción

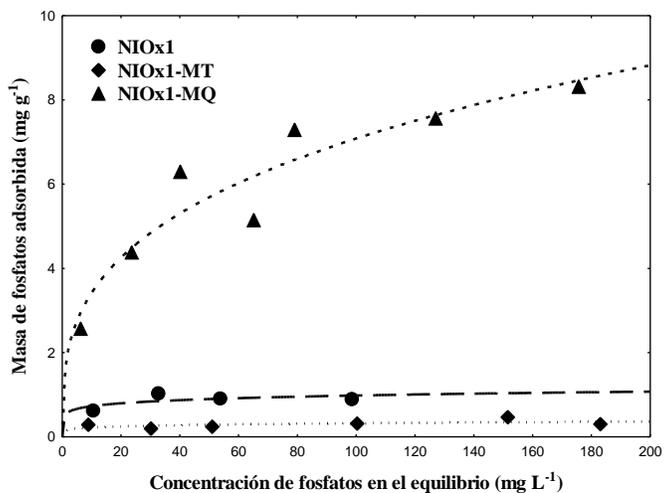
La Figura III. 8 muestra la capacidad de adsorción de Cr(VI) y fosfatos sobre NIOx y modificados. Se realizó una prueba con $Al(OH)_3$ (Figura III. C) para descartar si el reactivo por sí solo puede ejercer un proceso de adsorción, y se observa que no tiene efecto significativo. Para el Cr (VI) y comparando el NIOx1 con su modificación térmica (NIOx1-MT) y química (NIOx1-MQ) Figura III. 8 A, se observa que, a una concentración de 180 mg L^{-1} , se tienen capacidades de adsorción de 4, 6 y 12 mg g^{-1} , para NIOx1-MT, NIOx1 y NIOx1-MQ, respectivamente. Aunque el NIOx1-MT presentó una mayor área específica a diferencia del NIOx1, la capacidad de adsorción disminuyó, demostrando que generar sitios activos no es directamente proporcional al incremento del área específica. Autores mencionan la posibilidad que tienen las calcinaciones a alta temperatura ($> 450 \text{ }^\circ\text{C}$) de dar lugar a la disminución de o pérdida de hidróxidos metálicos, lo que lleva a la disminución en la adsorción de aniones [59]. Por su parte el NIOx-MQ mejora 2 veces más la capacidad de adsorción al ser modificado con iones aluminio. Para el fosfato el comportamiento fue similar al del Cr(VI) (Figura III. 8 B). Se obtuvo una capacidad de adsorción de 8 mg g^{-1} en el NIOx-MQ en comparación con el NIOx1 y NIOx-MT.

El NIO_{x2} y sus modificaciones NIO_{x2}-MT y NIO_{x2}-MQ (Figura III. 8 C), presentaron capacidades de adsorción de 13, 14 y 24 mg g⁻¹ a una concentración de 180 mg L⁻¹. La modificación térmica incrementó 1 mg g⁻¹ debido a que la deshidratación o deshidroxilación expusieron sitios aniónicos afines al Cr(VI). Por otro lado, el NIO_{x2}-MQ, es el que presentó mejor capacidad de adsorción para el Cr(VI), debido a la incorporación de los sitios AlO_x en la superficie [33], aumentando considerablemente la carga neta superficial, permitiendo incrementar las interacciones electrostáticas.

A)



B)



C)

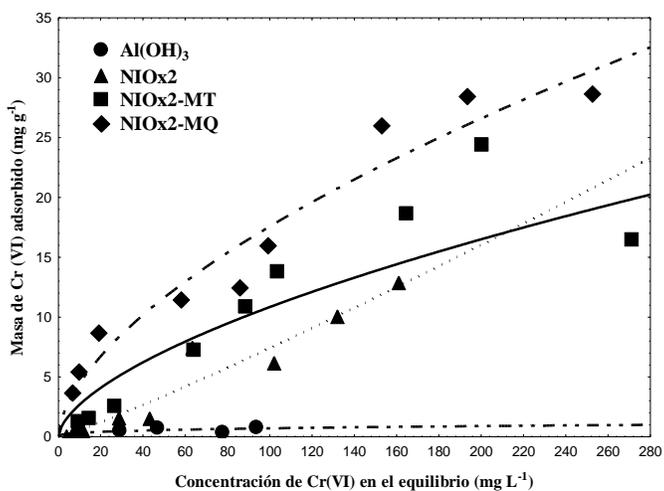


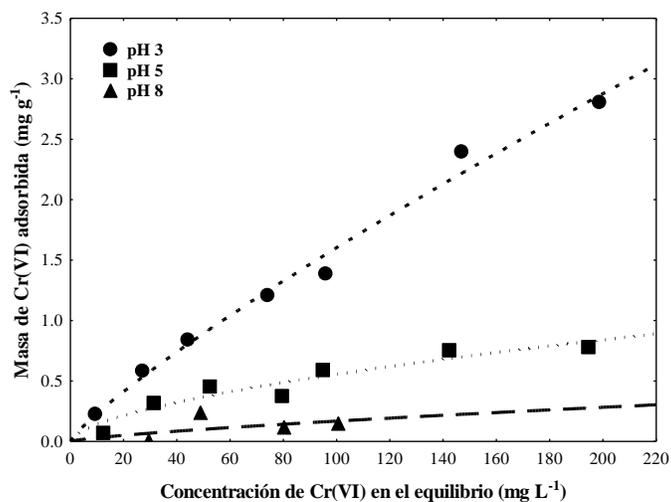
Figura III. 8. Capacidad de adsorción de Cr(VI) (A, C) y fosfatos (B) sobre NIOx y modificados. Cr(VI) pH 3, fosfatos pH 5. $T = 25^\circ\text{C}$. Las líneas representan la isoterma de Freundlich.

4.2.2 Efecto de pH

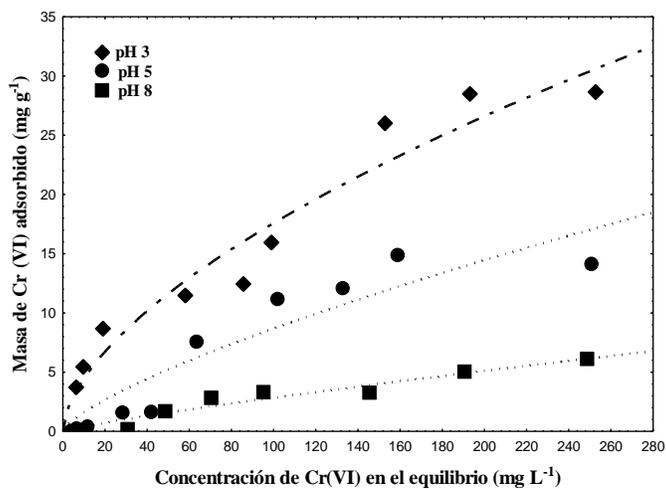
El pH en solución acuosa juega un papel muy importante en el proceso de adsorción de iones en solución acuosa, al definir el estado iónico del adsorbato, las condiciones de la superficie del adsorbente y la solución también puede competir OH^-/H^+ también puede competir por los sitios de adsorción. Por lo tanto, el efecto del pH de la solución sobre la capacidad de adsorción se realizó a tres valores de pH 3, 5 y 8 para el Cr(VI) y 3, 5 y 7 para fosfato. La Figura III. 9 A y B, muestra la capacidad de adsorción del Cr(VI) sobre NIOx1 y NIOx2-MT. Para los dos materiales se observa que la capacidad máxima se presenta a un pH 3, mientras que la capacidad de adsorción disminuye cuando el pH aumenta. A este pH las especies $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y HCrO_4^- predominan [60]. La superficie de los adsorbentes tiene una carga positiva cuando el pH está por debajo del pH_{IEP} . Por lo tanto, existe una elevada atracción entre la superficie y los aniones del Cr(VI). El efecto del pH en solución puede ser atribuido a las interacciones electrostáticas entre los NIOx y las especies de Cr(VI) presentes en la solución, y la selectividad de los NIOx hacia las especies de Cr(VI). La dependencia del pH en la eliminación de Cr(VI) también fue estudiada anteriormente por T.K. Vo y col. [61].

Con respecto a la capacidad de adsorción de fosfato sobre NIOx1 (Figura III. 9 C) en función del pH se puede mencionar que a concentraciones menores a 70 mg L^{-1} , la capacidad de adsorción presenta el siguiente orden $3 < 7 < 5$ y a pH 5 se observa claramente que se alcanzó un equilibrio en el proceso de adsorción. Pero a concentraciones mayores a 70 mg L^{-1} se observa que a pH 7 se tiene la mayor capacidad de adsorción. Fu y col. [62] mencionan que la capacidad de adsorción de fosfatos incrementa hasta llegar al equilibrio a un pH de 6.7, luego la adsorción disminuye gradualmente con un aumento adicional en el pH de 6.7 a 11 en óxidos de hierro. El pH de la solución tiene un impacto importante en la especiación del fosfato. En el pH 2.8 hasta 6.7, H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} son las especies en solución que tienen fuerte afinidad con los NIOx y un aumento en el pH > 6.7 la solución contiene una alta proporción de HPO_4^{2-} . La disminución en este valor puede atribuirse a una posible competencia entre los iones fosfato y los iones hidroxilo por los sitios de adsorción [63]. En este caso y considerando que el potencial zeta de la superficie del NIOx1 es negativo para todos los valores de pH, se puede decir que el proceso de adsorción puede estar ocurriendo por interacciones químicas.

A)



B)



C)

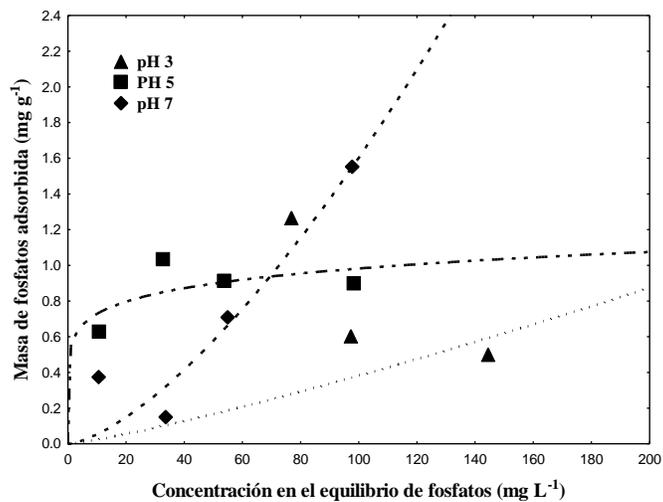


Figura III. 9. Efecto del pH en la adsorción de Cr (VI) sobre A) NIOx1, B) NIOx2-MQ y C) NIOx1 a T = 25 °C.

4.3 Desorción

Los experimentos de desorción se realizaron para el Cr(VI) y NIOx2-MQ a un pH 3, inmediatamente después de completarse un experimento de adsorción. Generalmente, el análisis de desorción se puede explicar desde el punto de vista de la partícula, donde se grafica la cantidad de Cr(VI) que queda adsorbida en la partícula (q_{par}) después de haber realizado la adsorción.

Se considera que el proceso es reversible cuando el equilibrio de desorción se encuentra sobre la isoterma de adsorción. En el caso de tener adsorción no reversible los datos desorción quedan por encima de la adsorción. Por otra parte, la desorción del metal puede estar por debajo de la isoterma de adsorción, esto puede suceder cuando las condiciones de desorción son diferentes a las cuales se realizó la adsorción, y en este caso se tiende a alcanzar un nuevo equilibrio.

La Figura III. 10 muestra los resultados de desorción a las mismas condiciones de adsorción, es decir, a pH 3 y 25 °C, se observa que el Cr(VI) se desorbe parcialmente dado que la cantidad de Cr(VI) que queda adsorbida sobre el NIOx2-MQ queda por encima de la isoterma de adsorción. Los porcentajes de desorción se encuentran en un intervalo de 2.8-6.8 %, indicando que el proceso de adsorción-desorción es parcialmente reversible.

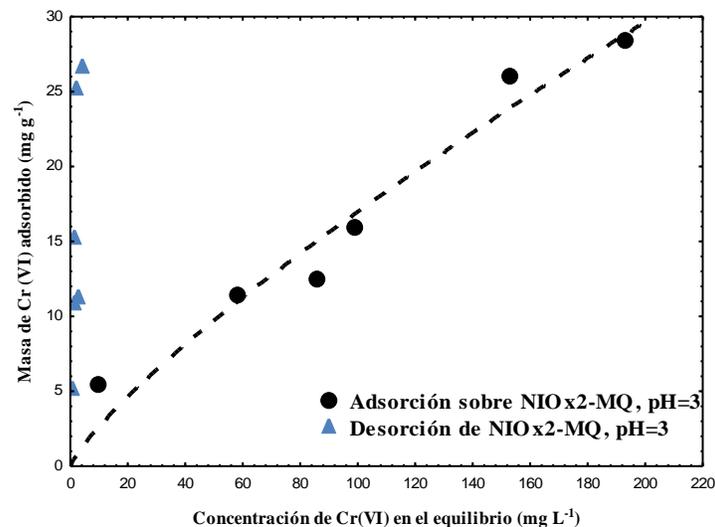


Figura III. 10. Isotermas de adsorción-desorción de Cr(VI) sobre NIOx2-MQ a 25 °C (Punto de vista de lo retenido por la partícula).

4.4 Mecanismo de adsorción

Con la finalidad de explorar el mecanismo de adsorción de Cr(VI) en los NIOx presente en solución acuosa, se considera que, a pH 3 y a los rangos de concentración utilizados en este estudio, HCrO_4^- es la forma de especiación predominante de Cr(VI) que participa en la adsorción sobre los NIOx, se puede definir que las reacciones III. 8 y III. 9 se llevan a cabo, lo que conduce a la formación de una esfera o complejo monodentado entre Cr(VI) y el NIOx [64]. De acuerdo con los resultados del IR, se proponen dos reacciones de formación de complejos en la superficie para explicar la adsorción Cr(VI) en el NIOx1,2-MQ. La primera reacción corresponde a la formación de un complejo de esfera externa (la superficie de los hidroxilo actúan como ligantes, incrementando la densidad electrónica del ion metálico en coordinación) y la segunda representa la formación de un complejo de esfera interna (los iones Fe actúan como ligantes del compuesto de coordinación) favorecidas a un pH bajo. Se asume que los sitios de aluminio son el lugar de la adsorción de Cr(VI) representados por las ecuaciones III. 10 y III. 11 [65].



Para el fosfato sucede el mismo comportamiento, donde la formación de un complejo de esfera externa se forma por la interacción electrostática y la formación de complejos de esfera interna se realiza mediante la coordinación directa con los grupos de la superficie [66].

4.5 Selectividad de los NIOx hacia los aniones Cr(VI) y fosfatos

La Figura III. 11 muestra la selectividad y afinidad del adsorbente NIOx1 por los aniones fosfato y Cr(VI). Se puede observar que a un pH 5 la capacidad de adsorción es mayor para los fosfatos que para el Cr(VI). A este pH, el Cr(VI) se encuentra como HCrO_4^- y un mínimo de CrO_4^{2-} y el fosfato como H_2PO_4^- en un 100 %. Por lo cual, al contar con las mismas condiciones de operación el Cr(VI) presenta competencia entre sus dos especies y al poseer dos cargas negativas en la especie CrO_4^{2-} , necesita más sitios de adsorción. Además, el radio

iónico del Cr(VI) es mayor que el fosfato, por lo cual necesita de una mayor área específica para el proceso de adsorción.

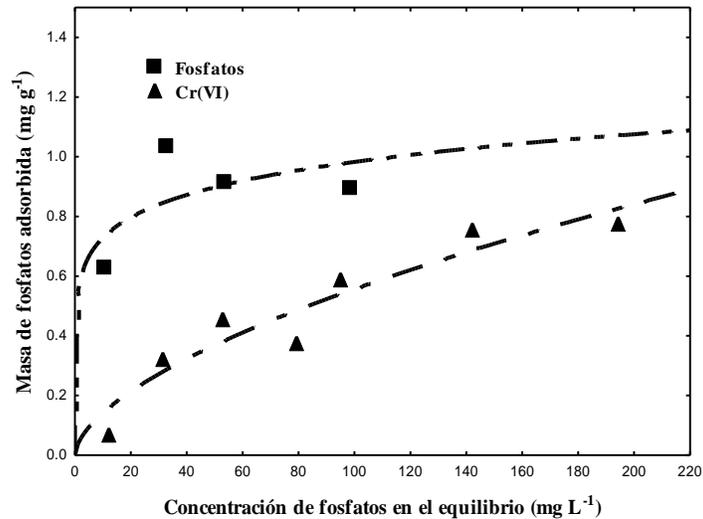


Figura III. 11. Isoterma de adsorción de Cr (VI) y fosfato sobre NIOx1 a pH = 5 y T = 25 °C. Las líneas representan la isoterma de Freundlich.

4.6 Comparación entre varios minerales adsorbentes

La capacidad de adsorción del NIOx2-MQ (considerado el material con mejor capacidad de adsorción en este estudio) para la eliminación de Cr(VI) se comparó con otros adsorbentes reportados en la literatura y los valores son presentados en la Tabla III. 2. La comparación directa de la capacidad de los NIOx con otros adsorbentes es difícil debido a que las condiciones experimentales empleadas son diferentes. Sin embargo, el NIOx utilizado en este estudio posee una capacidad de adsorción razonable y mayor en comparación con estos adsorbentes.

Tabla III. 2. Comparación de los resultados obtenidos en este estudio en la remoción de Cr(VI) con otros minerales relevantes que contienen oxi-hidróxidos de hierro y aluminio

Adsorbente	pH	T (°C)	Dosis del adsorbente (g L ⁻¹)	Tiempo (h)	q (mg g ⁻¹)	Ref.
Adsorbentes minerales						
Hematita	8	25	8	24	2.299	[23]
Goethita	8	25	8	24	1.955	
α-alúmina	8	25	8	24	2.158	
Arcilla akadama natural	2	25	5	3	4.29	[67]
Montmorillonita natural	1	20	10	7	3.16	[68]
Caolinita	6-8	-	0.2	-	10.4	[12]
Goethita sintética	5		0.1		5.2	[24]
	7				3.92	
γ-alúmina	4				3.468	
Caolinita	4	25	40	1	0.447	[69]
Montmorillonita	2				0.167	
Minerales de hierro modificados térmicamente						
Bauxita calcinada	7.4	25	--	--	2.021	[70]
Materiales modificados químicamente con Al						
Composite de oxi-hidróxido de Al/Fe	3	25	--	--	3.5	[71]
NIOx2-MQ	3	25	2.5	--	24	Este estudio

5. CONCLUSIONES

La caracterización de los NIOx reveló que las fases dominantes fueron hematita y magnetita. Las propiedades de textura de los NIOx son similares a las de otros óxidos de hierro naturales. El tratamiento térmico eliminó las impurezas, cambió la fase goethita a hematita, sin embargo, no fue suficiente para mejorar la capacidad de eliminación de Cr (VI) en el NIOx1. Debido a que la muestra original contiene bajo porcentaje de agua y fases cristalinas con ausencia de grupos hidroxilo.

Los NIOx modificados químicamente presentaron el mayor cambio en el IEP con una superficie de carga positiva en un amplio rango de pH. Además, la caracterización por FTIR y SEM confirma la presencia de AlOx en la superficie. Por lo tanto, la presencia de iones Al incrementó la capacidad de adsorción en ambos NIOx.

La capacidad de adsorción depende del pH de la solución. Para el NIOx1 y NIOx2-MT la capacidad de adsorción presentó el siguiente comportamiento $3 > 5 > 8$ y $3 < 7 < 5$, respectivamente. La desorción en los NIOx1 es parcialmente reversible. El mecanismo de adsorción se basa principalmente en la formación de complejos de esfera interna y externa. La selectividad de los NIOx es mayor hacia los iones fosfato debido a las propiedades

fisicoquímicas que presentan. El material NIOx2-MT preparado en este estudio presenta mejor capacidad de adsorción de aniones en comparación a materiales ya reportados. Por lo tanto, es un material con buena rentabilidad a ser utilizado en procesos de adsorción para la remoción de aniones en aguas contaminadas.

6. REFERENCIAS

- [1] M. Ahsan, A. Younis, M.J. Jaskani, A. Tufail, A. Riaz, T. Schwinghamer, U. Tariq, F. Nawaz, Heavy metal accumulation imparts structural differences in fragrant *Rosa* species irrigated with marginal quality water, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 159 (2018) 240–248. doi:10.1016/J.ECOENV.2018.05.003.
- [2] C.-H. Tseng, C. Lei, Y.-C. Chen, Evaluating the health costs of oral hexavalent chromium exposure from water pollution: A case study in Taiwan, *J. Clean. Prod.* 172 (2018) 819–826. doi:10.1016/J.JCLEPRO.2017.10.177.
- [3] Q. Liu, Q. Liu, B. Liu, T. Hu, W. Liu, J. Yao, Green synthesis of tannin-hexamethyldiamine based adsorbents for efficient removal of Cr(VI), *J. Hazard. Mater.* 352 (2018) 27–35. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2018.02.040.
- [4] M. Vakili, S. Deng, T. Li, W. Wang, W. Wang, G. Yu, Novel crosslinked chitosan for enhanced adsorption of hexavalent chromium in acidic solution, *Chem. Eng. J.* 347 (2018) 782–790. doi:10.1016/J.CEJ.2018.04.181.
- [5] J.E. Rager, C.L. Ring, R.C. Fry, M. Suh, D.M. Proctor, L.C. Haws, M.A. Harris, C.M. Thompson, High-Throughput Screening Data Interpretation in the Context of In Vivo Transcriptomic Responses to Oral Cr(VI) Exposure, *Toxicol. Sci.* 158 (2017) 199–212. doi:10.1093/toxsci/kfx085.
- [6] B. Annangi, S. Bonassi, R. Marcos, A. Hernández, Biomonitoring of humans exposed to arsenic, chromium, nickel, vanadium, and complex mixtures of metals by using the micronucleus test in lymphocytes, *Mutat. Res. Mutat. Res.* 770 (2016) 140–161. doi:10.1016/j.mrrev.2016.03.003.
- [7] S. Uludag-Demirer, M. Othman, Removal of ammonium and phosphate from the supernatant of anaerobically digested waste activated sludge by chemical precipitation, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 3236–3244. doi:10.1016/J.BIORTECH.2009.02.030.
- [8] U. EPA, Analytical Feasibility Support Document for the Second Six-Year Review of Existing National Primary Drinking Water Regulations, (2009) 213. doi:EPA 815-B-09-003.
- [9] J.E. Mclean, L.S. Mcneill, M.A. Edwards, J.L. Parks, Hexavalent chromium review, part 1: Health effects, regulations, and analysis, *J. Am. Water Works Assoc.* 104 (2012). doi:10.5942/jawwa.2012.104.0091.
- [10] L. Proseminar, PSYCHOLOGY OF GROUPS AND ORGANIZATIONAL SYSTEMS – SOCIAL A SHARED DNA: Social Psychology , Organizational Psychology and Tavistock Group Relations, (n.d.). doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [11] R. Saha, R. Nandi, B. Saha, Sources and toxicity of hexavalent chromium, *J. Coord. Chem.* 64 (2011) 1782–1806. doi:10.1080/00958972.2011.583646.
- [12] Y. Li, Q.-Y. Yue, B.-Y. Gao, Effect of humic acid on the Cr(VI) adsorption onto

- Kaolin, (2010). doi:10.1016/j.clay.2010.02.010.
- [13] M. Gheju, I. Balcu, Removal of chromium from Cr(VI) polluted wastewaters by reduction with scrap iron and subsequent precipitation of resulted cations, *J. Hazard. Mater.* 196 (2011) 131–138. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2011.09.002.
- [14] A. Sharma, K.K. Thakur, P. Mehta, D. Pathania, Efficient adsorption of chlorpheniramine and hexavalent chromium (Cr(VI)) from water system using agronomic waste material, *Sustain. Chem. Pharm.* 9 (2018) 1–11. doi:10.1016/J.SCP.2018.04.002.
- [15] L. Ben Tahar, M.H. Oueslati, M.J.A. Abualreish, Synthesis of magnetite derivatives nanoparticles and their application for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 512 (2018) 115–126. doi:10.1016/J.JCIS.2017.10.044.
- [16] M. Owlad, M.K. Aroua, W.A.W. Daud, S. Baroutian, Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: A review, *Water. Air. Soil Pollut.* 200 (2009) 59–77. doi:10.1007/s11270-008-9893-7.
- [17] I.A. Kumar, N. Viswanathan, A facile synthesis of magnetic particles sprayed gelatin embedded hydrotalcite composite for effective phosphate sorption, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 208–217. doi:10.1016/J.JECE.2017.11.042.
- [18] A.T. Jacobson, M. Fan, Evaluation of natural goethite on the removal of arsenate and selenite from water, *J. Environ. Sci.* (2018). doi:10.1016/J.JES.2018.04.016.
- [19] D. Zhang, H. Guo, W. Xiu, P. Ni, H. Zheng, C. Wei, In-situ mobilization and transformation of iron oxides-adsorbed arsenate in natural groundwater, *J. Hazard. Mater.* 321 (2017) 228–237. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2016.09.021.
- [20] G.S. Parkinson, Iron oxide surfaces, *Surf. Sci. Rep.* 71 (2016) 272–365. doi:10.1016/j.surfrep.2016.02.001.
- [21] M. Kosmulski, Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50 years after Parks' review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 238 (2016) 1–61. doi:10.1016/J.CIS.2016.10.005.
- [22] F. Adekola, O. Fatoki, B.J. Ximba, Sorptive Interaction of Oxyanions with Iron Oxides: A Review, *Artic. Polish J. Environ. Stud.* (2013). <https://www.researchgate.net/publication/279917923> (accessed June 8, 2018).
- [23] O. Ajouyed, C. Hurel, M. Ammari, L. Ben Allal, N. Marmier, Sorption of Cr(VI) onto natural iron and aluminum (oxy)hydroxides: Effects of pH, ionic strength and initial concentration, *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 616–622. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2009.09.096.
- [24] S. Khan, M.I. Zaman, S. Mustafa, A. Niaz, M.I. Khan, F. Khan, Effect of Cu²⁺ doping on the physicochemical properties and chromate adsorption capacity of goethite, *Sep. Sci. Technol.* (2018) 1–12. doi:10.1080/01496395.2018.1468464.
- [25] D.B. Singh, G.S. Gupta, G. Prasad, D.C. Rupainwar, The Use of Hematite for Chromium(VI) Removal, *J. Environ. Sci. Heal. . Part A Environ. Sci. Eng. Toxicol.* 28 (1993) 1813–1826. doi:10.1080/10934529309375979.
- [26] A. Dimirkou, A. Ioannou, M. Doula, Preparation, characterization and sorption properties for phosphates of hematite, bentonite and bentonite–hematite systems, *Adv. Colloid Interface Sci.* 97 (2002) 37–61. doi:10.1016/S0001-8686(01)00046-X.
- [27] F. Jia, K. Ramirez-Muñiz, S. Song, Mechanism of the formation of micropores in the thermal decomposition of goethite to hematite, *Surf. Interface Anal.* 47 (2015) 535–539. doi:10.1002/sia.5744.

- [28] F. Jia, K. Ramirez-Muñiz, S. Song, Preparation and Characterization of Porous Hematite through Thermal Decomposition of a Goethite Concentrate, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 35 (2014) 193–201. doi:10.1080/08827508.2012.738730.
- [29] L.A. Perez-Maqueda, J.M. Criado, C. Real, V. Balek, J. Šubrt, Study of thermal evolution of porous hematite by emanation thermal analysis, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 2277–2281. doi:10.1016/S0955-2219(02)00013-4.
- [30] F. Jia, K. Ramirez-Muñiz, S. Song, Preparation of Microporous Minerals Through Thermal Treatment: A Review, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 33 (2012) 404–415. doi:10.1080/08827508.2011.606342.
- [31] M.S. Onyango, Y. Kojima, A. Kumar, D. Kuchar, M. Kubota, H. Matsuda, Uptake of Fluoride by Al³⁺ Pretreated Low-Silica Synthetic Zeolites: Adsorption Equilibrium and Rate Studies, *Sep. Sci. Technol.* 41 (2006) 683–704. doi:10.1080/01496390500527019.
- [32] E. Özbunar, S. Kırca, Ö. Arar, Ü. Yüksel, Influence of Surface Coating on Fluoride Removal by Magnetite, *Anal. Lett.* 50 (2017) 1657–1668. doi:10.1080/00032719.2016.1241798.
- [33] J.J. García-Sánchez, M. Solache-Ríos, J.M. Martínez-Gutiérrez, N.V. Arteaga-Larios, M.C. Ojeda-Escamilla, I. Rodríguez-Torres, Modified natural magnetite with Al and La ions for the adsorption of fluoride ions from aqueous solutions, *J. Fluor. Chem.* 186 (2016) 115–124. doi:10.1016/J.JFLUCHEM.2016.05.004.
- [34] A. Teutli-Sequeira, V. Martínez-Miranda, M. Solache-Ríos, I. Linares-Hernández, Aluminum and lanthanum effects in natural materials on the adsorption of fluoride ions, *J. Fluor. Chem.* 148 (2013) 6–13. doi:10.1016/J.JFLUCHEM.2013.01.015.
- [35] A. Teutli-Sequeira, M. Solache-Ríos, P. Balderas-Hernández, Modification Effects of Hematite with Aluminum Hydroxide on the Removal of Fluoride Ions from Water, *Water, Air, Soil Pollut.* 223 (2012) 319–327. doi:10.1007/s11270-011-0860-3.
- [36] Y. Shan, H. Guo, Fluoride adsorption on modified natural siderite: Optimization and performance, *Chem. Eng. J.* 223 (2013) 183–191. doi:10.1016/J.CEJ.2013.03.023.
- [37] M. Solache-ríos, Modification Effects of Hematite with Aluminum Hydroxide on the Removal of Fluoride Ions from Water, (2012) 319–327. doi:10.1007/s11270-011-0860-3.
- [38] K.J. Ramírez Muñiz, J.R. Rangel Méndez, Evaluación de minerales de hierro naturales como posibles colectores de arsénico y fluoruro, (2017). <https://repositorio.ipicyt.edu.mx/handle/11627/3654> (accessed October 18, 2018).
- [39] R. Leyva-Ramos, J.E. Monsivais-Rocha, A. Aragon-Piña, M.S. Berber-Mendoza, R.M. Guerrero-Coronado, P. Alonso-Davila, J. Mendoza-Barron, Removal of ammonium from aqueous solution by ion exchange on natural and modified chabazite, *J. Environ. Manage.* 91 (2010) 2662–2668. doi:10.1016/J.JENVMAN.2010.07.035.
- [40] K. Ramirez-Muñiz, F. Jia, S. Song, Adsorption of AsV in aqueous solutions on porous hematite prepared by thermal modification of a siderite - goethite concentrate, *Environ. Chem.* 9 (2012) 512. doi:10.1071/EN12120.
- [41] F. Javier, N. González-Anleo, K.E. García, C. Augusto, B. Meneses, F.J. Novegil-Anleo, C.A. Barrero, Relationship between defects and magnetism on ferrites View project General Corrosion Studies View project TRANSFORMACIONES TÉRMICAS DE ALGUNOS OXIDOS DE HIERRO, 35 (2003). <https://www.researchgate.net/publication/268271811> (accessed June 8, 2018).
- [42] U. Schwertmann, Solubility and dissolution of iron oxides, *Plant Soil.* 130 (1991) 1–

25. doi:10.1007/BF00011851.
- [43] J. Lian, X. Duan, J. Ma, P. Peng, T. Kim, W. Zheng, Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) with Various Morphologies: Ionic Liquid-Assisted Synthesis, Formation Mechanism, and Properties, *ACS Nano*. 3 (2009) 3749–3761. doi:10.1021/nm900941e.
- [44] S. Aredes, B. Klein, M. Pawlik, The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals, *J. Clean. Prod.* 29–30 (2012) 208–213. doi:10.1016/J.JCLEPRO.2012.01.029.
- [45] Y. Mamindy-Pajany, C. Hurel, N. Marmier, M. Roméo, Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility, *Desalination*. 281 (2011) 93–99. doi:10.1016/J.DESAL.2011.07.046.
- [46] J. Giménez, M. Martínez, J. de Pablo, M. Rovira, L. Duro, Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 575–580. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2006.07.020.
- [47] S.A. Baig, Q. Wang, Z. Wang, J. Zhu, Z. Lou, T. Sheng, X. Xu, Hexavalent Chromium Removal from Solutions: Surface Efficacy and Characterizations of Three Iron Containing Minerals, *CLEAN - Soil, Air, Water*. 42 (2014) 1409–1414. doi:10.1002/clen.201300805.
- [48] F. Granados-Correa, J. Jiménez-Becerril, Chromium (VI) adsorption on boehmite, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 1178–1184. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2008.06.002.
- [49] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing, Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition, 2013. doi:10.1016/C2010-0-66232-8.
- [50] C. Rodríguez-Navarro, E. Ruiz-Agudo, A. Luque, A.B. Rodríguez-Navarro, M. Ortega-Huertas, Thermal decomposition of calcite: Mechanisms of formation and textural evolution of CaO nanocrystals, *Am. Mineral.* 94 (2009) 578–593. doi:10.2138/am.2009.3021.
- [51] D.L.A. de Faria, F.N. Lopes, Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them?, *Vib. Spectrosc.* 45 (2007) 117–121. doi:10.1016/J.VIBSPEC.2007.07.003.
- [52] E. Besoain, *Mineralogía de arcillas de suelos*, Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, 1985. <https://books.google.es/books?hl=en&lr=&id=pfL7oUpzI1QC&oi=fnd&pg=PA40&dq=besoain+%2B+1985&ots=FjWpwPcMKw&sig=tOEKQ7ihsBRg75JmmM0ecjv5Nw0#v=onepage&q=besoain+%2B+1985&f=false> (accessed October 19, 2018).
- [53] M. Kosmulski, Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature, *Adv. Colloid Interface Sci.* 152 (2009) 14–25. doi:10.1016/J.CIS.2009.08.003.
- [54] J. Lützenkirchen, F. Heberling, F. Supljika, T. Preocanin, N. Kallay, F. Johann, L. Weisser, P.J. Eng, Structure–charge relationship – the case of hematite (001), *Faraday Discuss.* 180 (2015) 55–79. doi:10.1039/C4FD00260A.
- [55] K. Shrimali, J. Jin, B.V. Hassas, X. Wang, J.D. Miller, The surface state of hematite and its wetting characteristics, *J. Colloid Interface Sci.* 477 (2016) 16–24. doi:10.1016/J.JCIS.2016.05.030.
- [56] J.J. Carlson, S.K. Kawatra, Effects of CO₂ on the zeta potential of hematite, *Int. J. Miner. Process.* 98 (2011) 8–14. doi:10.1016/J.MINPRO.2010.08.005.
- [57] F. Heberling, T.P. Trainor, J. Lützenkirchen, P. Eng, M.A. Denecke, D. Bosbach,

- Structure and reactivity of the calcite–water interface, *J. Colloid Interface Sci.* 354 (2011) 843–857. doi:10.1016/J.JCIS.2010.10.047.
- [58] X. Wang, V. Alvarado, Kaolinite and Silica Dispersions in Low-Salinity Environments: Impact on a Water-in-Crude Oil Emulsion Stability, *Energies*. 4 (2011) 1763–1778. doi:10.3390/en4101763.
- [59] H. Liu, S. Deng, Z. Li, G. Yu, J. Huang, Preparation of Al–Ce hybrid adsorbent and its application for defluoridation of drinking water, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 424–430. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2010.03.021.
- [60] A. Bhowal, S. Datta, Studies on transport mechanism of Cr(VI) extraction from an acidic solution using liquid surfactant membranes, *J. Memb. Sci.* 188 (2001) 1–8. doi:10.1016/S0376-7388(00)00586-X.
- [61] T.K. Vo, H.-K. Park, C.-W. Nam, S.-D. Kim, J. Kim, Facile synthesis and characterization of γ -AlOOH/PVA composite granules for Cr(VI) adsorption, *J. Ind. Eng. Chem.* 60 (2018) 485–492. doi:10.1016/J.JIEC.2017.11.036.
- [62] H. Fu, Y. Yang, R. Zhu, J. Liu, M. Usman, Q. Chen, H. He, Superior adsorption of phosphate by ferrihydrite-coated and lanthanum-decorated magnetite, *J. Colloid Interface Sci.* 530 (2018) 704–713. doi:10.1016/J.JCIS.2018.07.025.
- [63] J. Liu, Q. Zhou, J. Chen, L. Zhang, N. Chang, Phosphate adsorption on hydroxyl–iron–lanthanum doped activated carbon fiber, *Chem. Eng. J.* 215–216 (2013) 859–867. doi:10.1016/J.CEJ.2012.11.067.
- [64] W. Gao, J. Yan, L. Qian, L. Han, M. Chen, Surface catalyzing action of hematite (α -Fe₂O₃) on reduction of Cr(VI) to Cr(III) by citrate, *Environ. Technol. Innov.* 9 (2018) 82–90. doi:10.1016/J.ETI.2017.11.007.
- [65] M.E. Ramos, S. Garcia-Palma, M. Rozalen, C.T. Johnston, F.J. Huertas, Kinetics of montmorillonite dissolution: An experimental study of the effect of oxalate, *Chem. Geol.* 363 (2014) 283–292. doi:10.1016/J.CHEMGEO.2013.11.014.
- [66] J. Xie, Z. Wang, D. Fang, C. Li, D. Wu, Green synthesis of a novel hybrid sorbent of zeolite/lanthanum hydroxide and its application in the removal and recovery of phosphate from water, *J. Colloid Interface Sci.* 423 (2014) 13–19. doi:10.1016/J.JCIS.2014.02.020.
- [67] Y. Zhao, S. Yang, D. Ding, J. Chen, Y. Yang, Z. Lei, C. Feng, Z. Zhang, Effective adsorption of Cr (VI) from aqueous solution using natural Akadama clay, *J. Colloid Interface Sci.* 395 (2013) 198–204. doi:10.1016/J.JCIS.2012.12.054.
- [68] S. Tunali Akar, Y. Yetimoglu, T. Gedikbey, Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions by using Turkish montmorillonite clay: effect of activation and modification, *DES*. 244 (2009) 97–108. doi:10.1016/j.desal.200.
- [69] M.B. Fritzen, A.J. Souza, T.A.G. Silva, L. Souza, R.A. Nome, H.D. Fiedler, F. Nome, Distribution of hexavalent Cr species across the clay mineral surface–water interface, *J. Colloid Interface Sci.* 296 (2006) 465–471. doi:10.1016/J.JCIS.2005.09.037.
- [70] S.S. Baral, S.N. Das, P. Rath, G.R. Chaudhury, Chromium(VI) removal by calcined bauxite, *Biochem. Eng. J.* 34 (2007) 69–75. doi:10.1016/J.BEJ.2006.11.019.
- [71] V.I. Mikhaylov, T.P. Maslennikova, E.F. Krivoshapkina, E.M. Tropnikov, P.V. Krivoshapkin, Express Al/Fe oxide–oxyhydroxide sorbent systems for Cr(VI) removal from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 350 (2018) 344–355. doi:10.1016/J.CEJ.2018.05.023.

CAPÍTULO IV

REMOCIÓN DE FLUORURO SOBRE MAGNETITA NATURAL Y MODIFICADA

1. RESUMEN

En este capítulo se caracterizó y evaluó la remoción de fluoruro sobre magnetita natural y modificada térmicamente a 500 °C. La caracterización demostró que la magnetita natural bajo tratamiento térmico es convertida a hematita con un incremento de área específica, la cual proporciona mejor disponibilidad de sitios aniónicos. La magnetita modificada triplicó la capacidad de adsorción, la cual disminuye en el rango de pH 4 a 12. Las cinéticas de adsorción se llevaron a cabo en dos etapas. Los principales mecanismos de adsorción que se llevan a cabo son intercambio de ligandos y sustitución en la red cristalina.

2. INTRODUCCIÓN

El ion fluoruro (F^-) es un elemento esencial, indispensable para el mantenimiento de la salud dental. Sin embargo, elevadas concentraciones de fluoruro en el agua potable por encima de límite permitido que establece la Organización Mundial de la Salud (1.5 mg L^{-1}) puede ser perjudicial para la salud humana [1]. La exposición a fluoruro trae serios problemas de salud como fluorosis dental y esquelética que son irreversibles y no tiene tratamiento a causa de que el fluoruro es atraído por el calcio cargado positivamente en los dientes y los huesos debido a su fuerte electronegatividad. El agua subterránea con altas concentraciones de fluoruro se pueden encontrar en diferentes partes del mundo, especialmente en partes de China, India, África Central, América el Sur [2] y México. La meteorización de minerales que contienen fluoruro y descargas industriales son la razón principal de las alzas de fluoruro en las aguas superficiales [3].

Entre las diversas tecnologías de tratamiento aplicadas para la eliminación de fluoruro, el proceso de adsorción se ha explorado ampliamente y ofrece resultados satisfactorios, debido a que es un proceso de bajo costo, flexible, de diseño simple y alta eficiencia. Se han llevado a cabo numerosos estudios de remoción de fluoruro, utilizando adsorbentes como la alúmina [4], carbón activado [5], quitosano [6], polímeros microporosos sintetizados [7] e hidróxidos dobles laminares [8]. Debido al bajo costo, la fuerte afinidad y buena selectividad para especies aniónicas en procesos de sorción, los óxidos de hierro naturales, sintéticos o modificados se consideran efectivos para la eliminación de fluoruro [9, 10].

Varios óxidos de hierro naturales han sido estudiados en la remoción de fluoruro, en los que destacan la magnetita (Fe_3O_4) [11, 12], goethita ($FeOOH$) [13], siderita ($FeCO_3$) [14] y

hematita (Fe_2O_3) [15]. Los experimentos de adsorción para estos óxidos mostraron que el fluoruro se adsorbe en un orden menor a 1.0 mg g^{-1} a pH entre 4-7, la fuerza iónica y temperatura no presentan efectos significativos y al ser minerales naturales presentan capacidades de adsorción limitadas debido a que presentan áreas específicas bajas.

Las propiedades fisicoquímicas de minerales tales como el área específica, la porosidad, la morfología, la estructura y composición son la base de sus aplicaciones tecnológicas y por lo tanto, el tratamiento térmico, mecánico o químico puede modificar dichas propiedades [16]. En este sentido, varios estudios han modificado térmicamente minerales hidratados, hidróxidos minerales y carbonatos, incrementado su área específica a modo de mejorar su capacidad de adsorción. Jia y col. [17] modificaron un concentrado de goethita-siderita a hematita incrementado su área específica de 14 a $21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y su capacidad de remoción de arsénico incrementó de 1.07 a 8.94 mg g^{-1} [18].

Con base en lo anterior, el objetivo del presente estudio fue modificar térmicamente la magnetita natural y caracterizarla mediante DRX, Área BET, FTIR, TGA, SEM y PCC. Así como evaluar y comparar la factibilidad como adsorbentes de fluoruro.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

El adsorbente utilizado fue magnetita natural proveniente de la mina Peña Colorada en Colima (México). Los reactivos utilizados en este estudio (NaF, NaCl, HCl y CDTA) fueron de grado analítico proporcionados por CTR. Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada.

3.2 Preparación del adsorbente

3.2.1 Tratamiento térmico

Con la finalidad de aumentar la porosidad de la magnetita, se aplicó la metodología mencionada en el apartado 2.2.1 capítulo III.

3.3 Caracterización de los materiales

La caracterización fisicoquímica de los adsorbentes se evaluó utilizando técnicas de caracterización comunes. Los patrones de difracción de rayos X en polvo (DRX) se obtuvieron

utilizando el difractómetro Rigaku modelo DMAX 2200 con radiación Cu-K α ($\lambda = 1.54056$ Å) la muestra fue molida a tamaño fino (malla -400), las condiciones de trabajo fueron en un rango de 2θ de 5 a 90° con una velocidad de barrido 2° min⁻¹. El espectro de infrarrojo de transformada de Fourier se realizó (FTIR) se midió con un equipo Thermo Scientific modelo Nicolet iS10, la muestra fue molida con KBr en una proporción de 50/50, estableciendo el KBr como línea base. La microscopía electrónica de barrido (MEB) se llevó a cabo en un equipo Phillips XL-30. Las mediciones de adsorción-desorción de nitrógeno (77 K) se realizaron en un analizador de adsorción de gases Micromeritics ASAP 2020, previo al análisis las muestras fueron secadas en una estufa a 60 °C por 24 horas. El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo Perkin Elmer modelo Pyris Diamond TGA/DTA.

La distribución de carga y el punto de carga cero (PCC) se determinó al preparar soluciones neutralizadoras a diferentes valores de pH. Las soluciones neutralizadoras se prepararon en matraces volumétricos de 50 mL, adicionando volúmenes entre 0.1 y 5 mL de soluciones valoradas de 0.1 N de HCl y NaOH aforadas con una solución 0.1 N de NaCl. Los 50 mL se dividieron en dos tubos de centrifuga, donde uno contenía 0.1 g del mineral y el otro solo la solución neutralizada (blanco), ambos se burbujearon con N₂ gaseoso grado cromatográfico por 2 min con la finalidad de evitar que el CO₂ presente en el aire se disolviera en la solución y se formará CO₃²⁻ y HCO₃⁻. Posteriormente los tubos se sellaron agitando dos veces al día durante 7 días. Al término de este periodo se determinó el pH final con ayuda de un potenciómetro y se realizó la curva potenciométrica graficando el volumen añadido de NaCl o NaOH a la solución neutralizadora en función del pH, concentrando las dos curvas (blanco y adsorbente) en una sola para extrapolaciones siguientes. El valor del punto de carga cero (PCC) es la intersección de ambas curvas potenciométricas. La masa de protones adsorbidos se estimó con la ecuación IV. 1.

$$q_{H^+} = \frac{C_N(V_B - V_A)}{m} \quad (\text{IV. 1})$$

Donde: q_{H^+} = Moles de protones adsorbidos sobre el mineral a un valor de pH, mol/g.
 C_N = Concentración inicial de la solución neutralizante, mol/L. V_B = Volumen de la solución valorada de NaOH o HCl para alcanzar un cierto valor de pH, correspondiente a la curva del

blanco, L. V_A = Volumen de la solución valorada de NaOH o HCl para alcanzar un cierto valor de pH, correspondiente a la curva del adsorbente, L. m = Masa del adsorbente, g. La carga superficial se determinó con la ecuación IV. 2.

$$C_s = \frac{q_{H^+} F}{S_{BET}} \quad (\text{IV. 2})$$

Donde: C_s = Carga superficial, C/m². F = Constante de Faraday, 96485 C/mol. S_{BET} = Área específica, m²/g. Las mediciones de pH de las soluciones se llevaron a cabo en un medidor de pH Termo Electron Corporation marca Orion 420 A⁺.

3.4 Isotermas de adsorción

Para obtener los datos experimentales del equilibrio de adsorción de fluoruro sobre la magnetita natural y modificada se utilizó el método de adsorción en lote. En baño de agua a temperatura constante (25 °C) se colocaron tubos de polipropileno con 0.1 g del adsorbente en contacto con 10 mL de soluciones de fluoruro en el rango de 3 a 15 mg L⁻¹. Inicialmente se tomó una alícuota de las soluciones preparadas para considerarla como concentración inicial. Los tubos se mantuvieron en contacto durante 7 días con la finalidad de asegurar el equilibrio, ajustando periódicamente el pH con soluciones de NaOH y HCl. Posterior al equilibrio la muestra se filtró en membranas millipore 0.45 μm para posteriormente determinar la concentración final.

3.5 Cinéticas de adsorción

Para determinar las cinéticas de adsorción se adicionaron 10 mL de una solución de 5 mg L⁻¹ de fluoruro (preparada en solución buffer a pH 5, con la finalidad de asegurar que la solución siempre tenga como especie al F⁻) a tubos falcón de polipropileno, que contenían 0.1 g del material adsorbente. Se colocaron en un agitador shaker a 45 rpm y se retiró cada tubo de polipropileno a diferentes tiempos, la muestra inmediatamente se filtró con millipore 0.45 μm y finalmente el contenido de adsorbato se analizó como se menciona posteriormente.

3.6 Cuantificación del fluoruro en solución

La concentración de fluoruro en solución fue analizada por el método de ion selectivo (Thermo Electron Corp), usando un buffer regulador TISAB II. Para ello, se preparó una curva de calibración de 9 puntos (0.4-14 mg L⁻¹) a partir de una solución patrón de 1000 mg L⁻¹ preparada con NaF. El electrodo de fluoruro se calibró sumergiéndolo en una solución que contenía 10 mL de TISAB II aforado a 100 mL de agua manteniéndola en agitación continua, se adiciona 1 mL de una solución de NaF 0.1M y el valor del voltaje tiene que estar en el rango de -55 a -60 RmV, se calibra ajustando a cero y se acepta el valor (se vuelve a ajustar a cero con la solución de 2 mg L⁻¹). Las muestras para analizarse se prepararon tomando una alícuota de 3 mL de la solución a analizar y añadiendo 3 mL de TISAB II en vasos de polipropileno con agitador magnético de teflón.

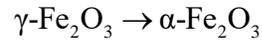
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Caracterización física y química de la magnetita natural y modificada

4.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La magnetita natural se modificó a 500 ° C debido a que se ha encontrado que en atmósfera de aire y a dicha temperatura sufre cambios transformándose en hematita [19]. La magnetita puede oxidarse fácilmente incluso a temperatura ambiente en presencia de aire a maghemita (γ -Fe₂O₃) ambas tipo espinela y a temperaturas mayores entre los 370-600 °C la transformación procede hacia hematita (estructura hexagonal) (ecuación IV. 3 y 4). En atmósfera de nitrógeno desde 200 °C se observa la transformación de fase directamente de magnetita a hematita [20]. La Figura IV. 1 muestra los patrones de DRX de la magnetita original y modificada. La identificación de la fase se realizó comparando el patrón de difracción obtenido con la base de datos JCPD. Para la magnetita natural se observan los picos característicos de la fase Fe₃O₄ (JCPDS 19-629). Y como era de esperarse se obtuvo la fase hematita a 500°C (JCPDS 33-0664) acompañada de una disminución en la calidad cristalina de la muestra. A temperatura elevada puede cambiar ligeramente debido a que la red puede aceptar un exceso de iones trivalentes.





(IV. 4)

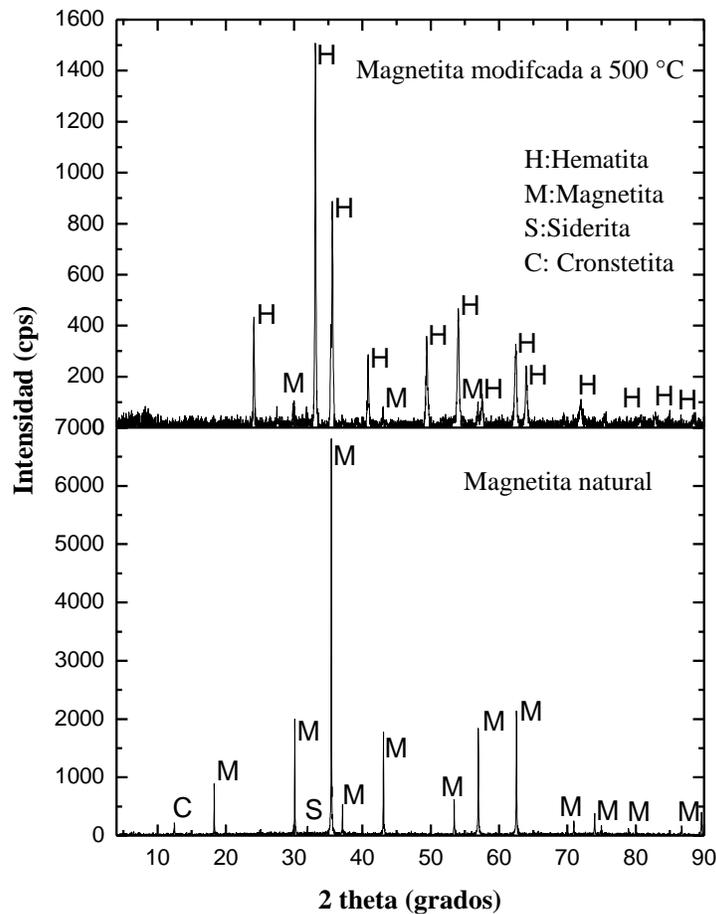


Figura IV. 1. Difractograma de la magnetita original y modificada a 500°C.

4.1.2 Propiedades de textura

Las propiedades de textura de la magnetita natural y modificada se muestran en la Tabla IV. 1. Con respecto al área específica se observa que ambas presentan bajos valores, 0.96 mg g^{-1} para la magnetita natural. Otros autores han encontrado áreas específicas similares para la magnetita natural como $2.366 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [21], $0.89 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [22], $1.612 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [23] y 0.7 a $3.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [24]. Después de la modificación a 500 °C la magnetita convertida en hematita incrementó su área específica a $1.665 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Estudios anteriores mencionan que fases hidroxiladas como goethitas pueden ser transformadas a hematitas debido a la remoción de los grupos hidroxilo y

algunos átomos de oxígeno cuando son calcinados a temperaturas suficientes, generando formación de poros y por lo tanto un incremento en el área específica, generando hematitas a partir del tratamiento térmico con áreas de $85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [25], $140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [26], $21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [17] y $73.458 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [27]. En este caso, la magnetita al no ser una fase hidroxilada, su cambio de fase se debe principalmente al reordenamiento de los iones $\text{Fe}^{2+/3+}$ en presencia de oxígeno, difundidos para sintetizar la estructura de la hematita.

El volumen de poro no presenta cambios significativos, sin embargo, el diámetro promedio de poro disminuye 6 nm en comparación con la magnetita natural, lo que sugiere la formación de mesoporos. Según la IUPAC la categoría mesoporos tiene diámetros de poro entre 2-50 nm.

Tabla IV. 1. Propiedades de textura de la magnetita original y modificada.

Muestra	Área esp. ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) (S_{BET})	Volumen del poro ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) (V_p)	Diámetro promedio del poro (nm) (D_p)
Magnetita natural	0.960	0.004	17.040
Magnetita modificada 500 °C	1.665	0.005	11.853

La Figura IV. 2 muestra la isoterma de adsorción y desorción de N_2 para la magnetita natural y modificada a 500 °C. La isoterma de la magnetita natural presenta una histéresis de adsorción-desorción de nitrógeno asociado a la condensación del gas en el poro, lo cual es característico de la presencia de mesoporos, al someter la muestra a una temperatura de 500 °C la histéresis disminuye asociada a la generación de mesoporos.

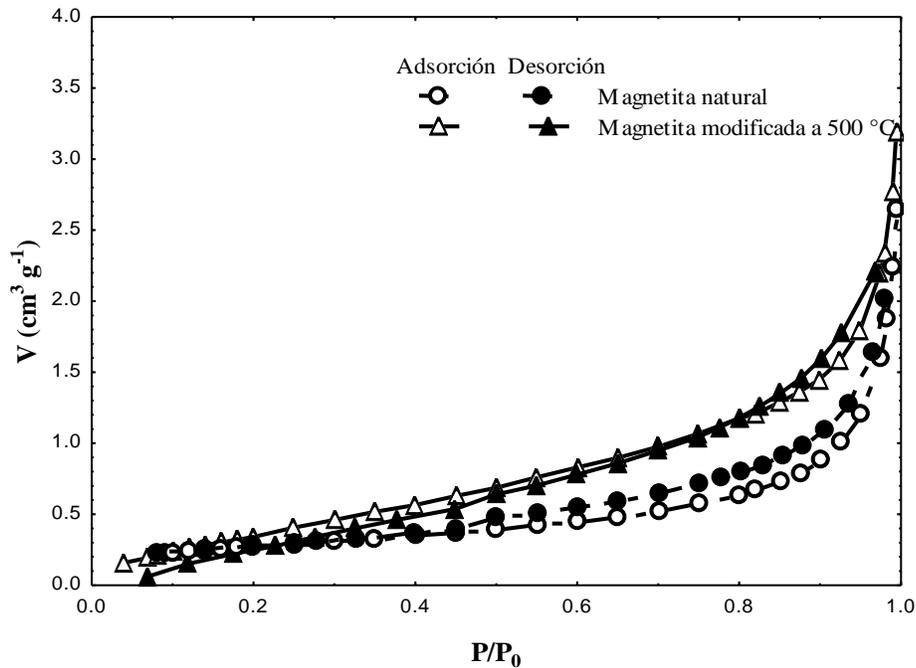


Figura IV. 2. Isoterma de adsorción/desorción de N₂ sobre magnetita original y magnetita modificada a 500 °C.

4.1.3 Análisis termogravimétrico

Con respecto al análisis termogravimétrico (TGA) mostrado en la Figura IV. 3, se observa una pérdida de peso desde el inicio hasta los 320 °C aproximadamente, indicando el secado de la muestra. Después se hace evidente un evento exotérmico coincidente con una ganancia de peso entre los 320 °C hasta los 550 °C debido a la incorporación de oxígeno en la muestra presente en la atmósfera de aire y una inflexión notoria a los 500 °C en este caso nos encontramos con el cambio estructural maghemita-hematita que corresponde a un evento exotérmico en vista de la mayor estabilidad de la fase hexagonal frente a la fase cúbica de la espinela [19].

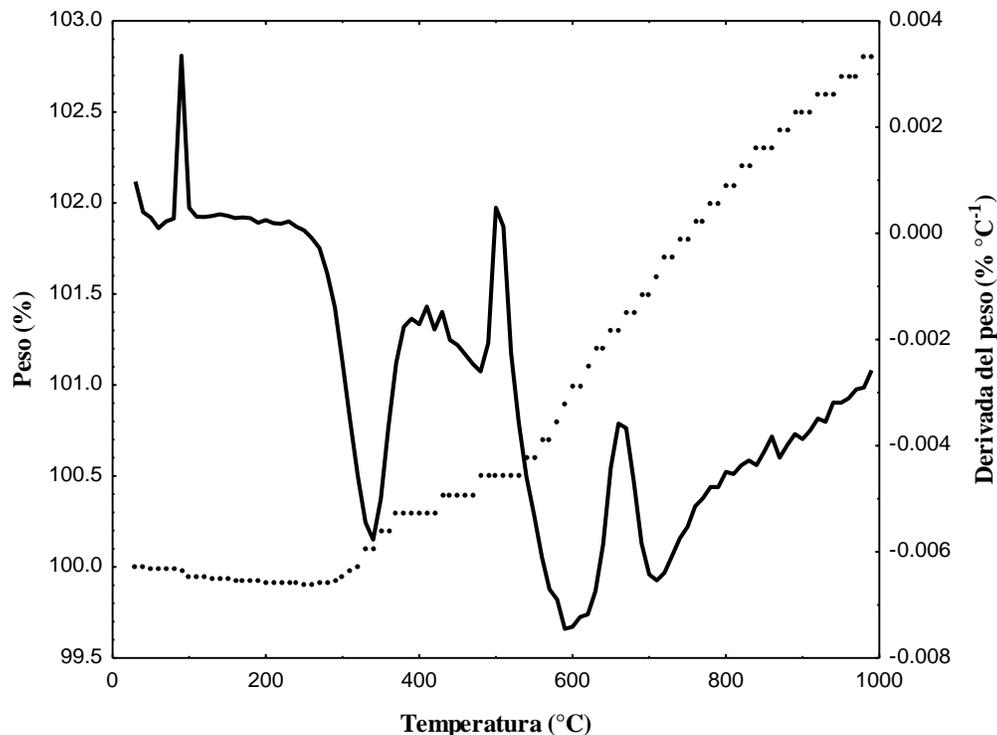


Figura IV. 3. Termograma de la magnetita natural.

4.1.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La Figura IV. 4 muestra la morfología de la magnetita natural y modificada a diferentes magnificaciones. La fase magnetita (A, B) cuenta con morfologías regulares, clivajes definidos y superficies lisas, característico de una muestra mineral natural. Se encontraron impurezas referenciadas a sílice con morfologías irregulares y aglomerado de partículas irregulares. Las fotomicrografías de la magnetita modificada a 500 °C (C, D) presentan contornos definidos y morfologías regulares, solo que su superficie se percibe modificada con una exfoliación de partículas y agregados dispersos en la superficie.

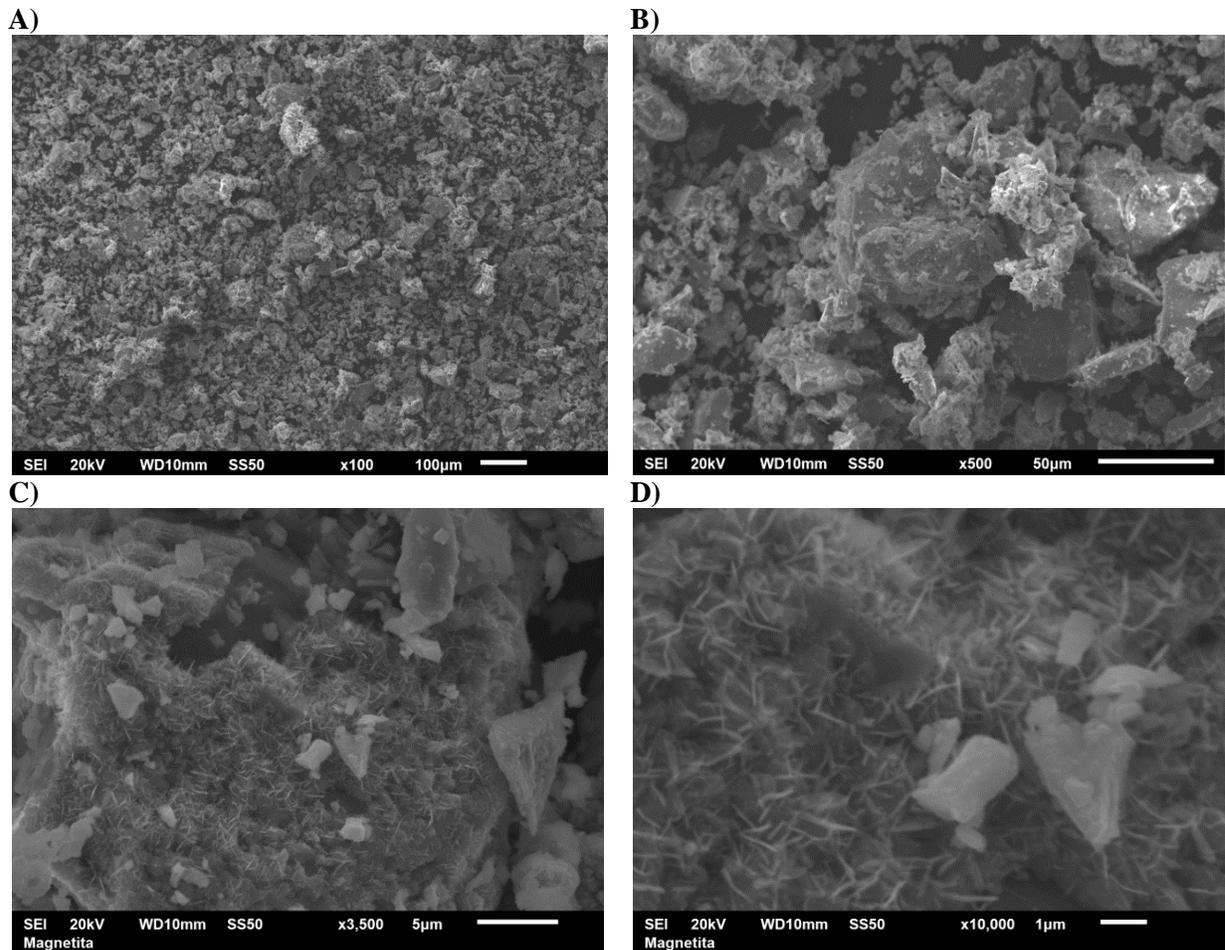


Figura IV. 4. Fotomicrografía de magnetita natural, A) 100x, B) 500x y modificada C) 3500x, D) 10000x.

4.1.5 Análisis Infrarrojo (IR)

Las vibraciones de los estiramientos de los enlaces Fe-O generalmente aparecen en las bandas de absorción 998 y 1900 cm^{-1} , en este caso aparecen bandas a 997, 2001 y 2200 atribuidas a las estructuras de hematita y magnetita (Figura IV. 5). Un espectro IR de hematita presenta dos máximos de absorción a 540 y 470 cm^{-1} además de una banda más pequeña alrededor de 1000 cm^{-1} y hombros a 1100 y 1170 cm^{-1} , todos ellos debido a vibraciones Fe-O y además una pequeña banda a 1630 cm^{-1} que señala la absorción de agua. El espectro IR de la magnetita natural y modificada no muestra gran variación en su comportamiento, solo el desplazamiento de la banda de 997 a 1100 cm^{-1} . Este análisis permite constatar que efectivamente son óxidos de hierro y que la modificación genera una fase diferente al desplazamiento en las bandas.

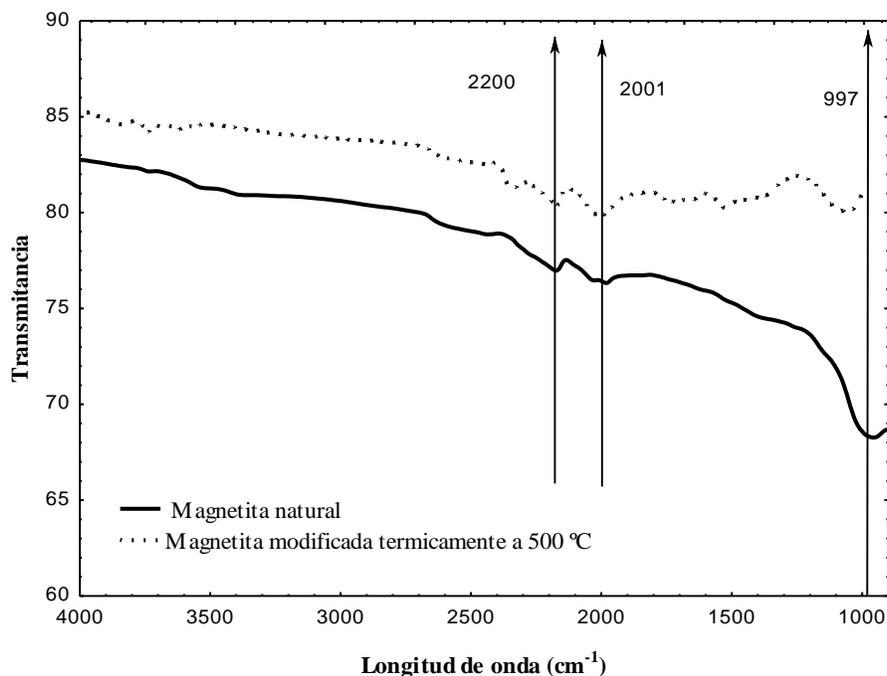


Figura IV. 5. Espectro IR de magnetita natural y modificada a 500 °C.

4.1.6 Carga superficial y punto isoeléctrico

La distribución de la carga superficial de la magnetita natural y modificada se muestra en la Figura IV. 6 y se observa que la carga de la superficie de ambas muestras es positiva en un amplio rango de pH. La carga superficial es proporcional a la densidad de sitios en la superficie, responsables de la adsorción-desorción de los iones H^+ . El punto de carga cero (PCC) de la magnetita original es 9.81 y la magnetita modificada a 500 °C convirtiéndose a hematita presenta un PCC de 10. Estos valores indican que la superficie disponible en los poros de ambos materiales se encuentra cargada positivamente a los valores de pH menores a los PCC encontrados, lo que favorece la atracción por fuerzas electrostáticas de aniones en solución acuosa.

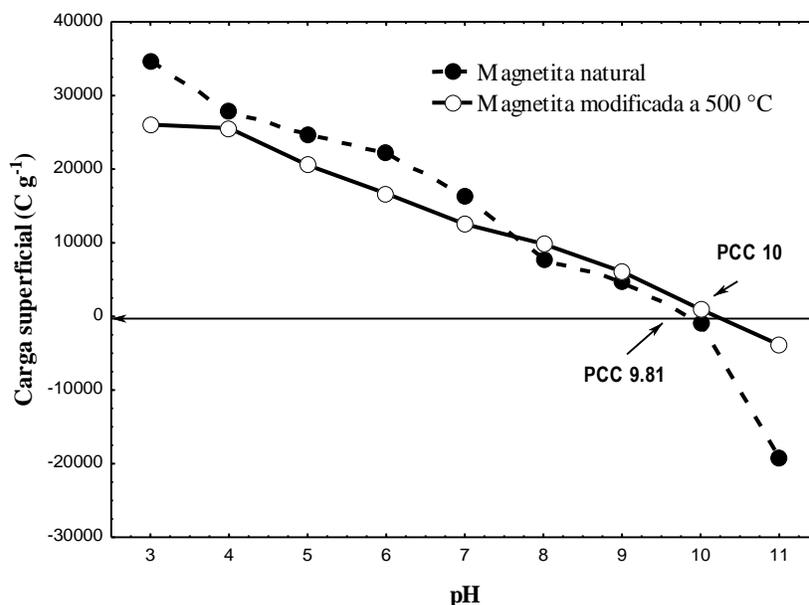


Figura IV. 6. Carga superficial de la magnetita natural y modificada a 500 °C.

4.2 Adsorción de fluoruro sobre magnetita natural y modificada

La Figura IV. 7 muestra la isoterma de adsorción de fluoruro en la magnetita natural y modificada térmicamente con capacidades de adsorción de 0.15 y 0.35 mg g⁻¹, respectivamente. La magnetita transformada a hematita incrementa la capacidad de adsorción un 50 % más, debido al incremento en su área específica y a la generación de mesoporos que incrementa la disponibilidad de los sitios de adsorción. Las diferencias en las capacidades de adsorción se deben a que cada mineral presenta una composición química y estructura diferente que le proporciona propiedades y afinidades diferentes. Langmuir [28] menciona que la capacidad de adsorción de los óxidos de hierro es proporcional a su área específica y a su densidad de grupos funcionales en la superficie.

El modelo de Langmuir se ajusta a los datos experimentales, lo que sugiere que el fluoruro se adsorbe en la superficie de los óxidos en forma de una monocapa y que todos los sitios en la superficie tienen la misma energía de adsorción. La Tabla IV. 2 muestra los parámetros de la isoterma de Langmuir.

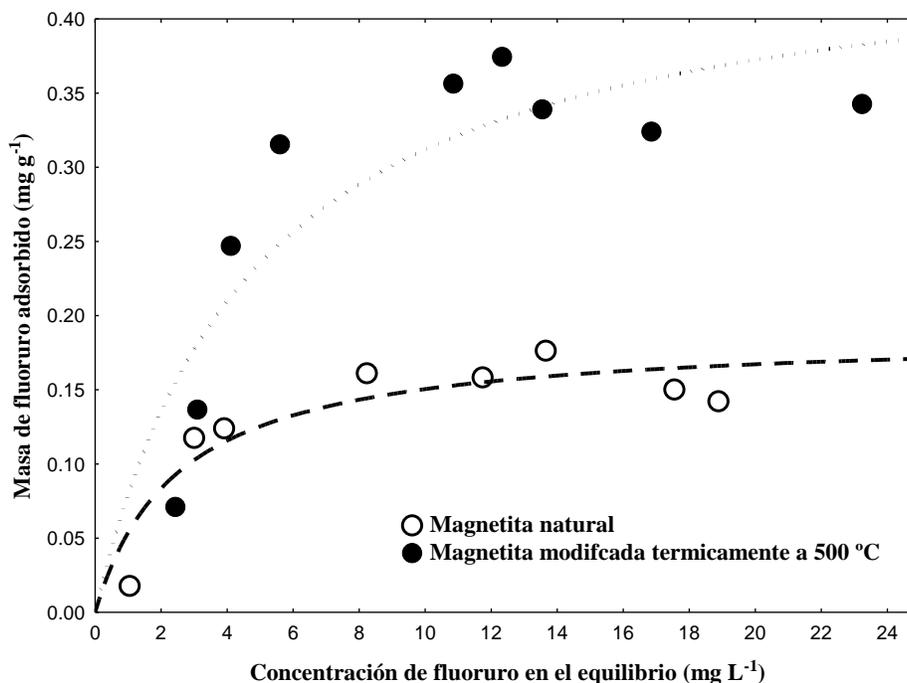


Figura IV. 7. Isoterma de adsorción de fluoruro sobre magnetita natural y modificada a pH 5 y 25 °C. Las líneas representan el modelo de Langmuir.

Tabla IV. 2. Parámetros de la isoterma de Langmuir.

Adsorbente	q_m (mg g ⁻¹)	K (L mg ⁻¹)	% D
Magnetita natural	0.18	0.39	10
Magnetita modificada (500°C)	0.46	0.20	13

La Tabla IV. 3 muestra una comparación de las capacidades de adsorción de fluoruro sobre los óxidos de hierro naturales reportados en la literatura y comparados con los de este estudio. Teutli-Sequeira y col. [15, 29] reportaron dos trabajos utilizando hematita natural para adsorber fluoruro, la primera hematita mostró una capacidad de adsorción de 0.2 y la segunda llamó la atención por presentar la mayor capacidad de adsorción con un valor de 4.6 mg g⁻¹ a un pH en el rango de 2.34-6.24. Puesto que las condiciones fueron similares a las de nuestro estudio el área específica es mayor (4.31 m² g⁻¹) que la obtenida en este estudio (1.665 m² g⁻¹) por la magnetita modificada a 500°C que generó hematita. También se ha estudiado la goethita para la remoción de fluoruro obteniendo capacidades de 0.5 a pH 6 con una disminución en la capacidad al aumentar el pH y una ligera influencia de la fuerza iónica [13]. Ramírez-Muñoz y col. [30] reportan capacidades de adsorción de fluoruro de 0.23 mg g⁻¹ en un óxido de hierro natural formado principalmente por hematita y goethita. García-Sánchez y

col. [11, 12] reportan capacidades de adsorción de fluoruro relativamente bajas para la magnetita natural, similar a lo encontrado en este estudio. Como se puede observar en la Tabla IV. 3, las capacidades de adsorción de fluoruro son diferentes para cada material debido a que su capacidad de adsorción es función de características fisicoquímicas del adsorbente y de las condiciones de operación en las que se lleve a cabo el proceso.

Tabla IV. 3. Comparación de la capacidad de adsorción de fluoruro sobre óxidos de hierro naturales.

Material	pH	Masa de adsorbente (g L ⁻¹)	PCC/pH _{IEP}	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Concentración inicial (mg L ⁻¹)	Capacidad de adsorción (mg g ⁻¹)	Ref.
Magnetita natural	7.7	10	pH _{IEP} 3.3	0.62	5	0.03	[11, 12]
Hematita natural	7.46-	10	--	--	4	0.20	[29]
Goethita	6	8	pH _{IEP} 9.4	--	25.1	0.5	[13]
Hematita natural	2.34-6.24	10	--	4.31	10	4.6	[15]
Óxido de hierro	7	1.25	PCC 9.15	10.2	2.5	0.23	[30]
Magnetita natural	5	10	PCC 9.81	0.96	5	0.15	Este trabajo
Magnetita modificada a 500°C	5	10	PCC 10	1.665	5	0.38	Este trabajo

4.3 Efecto de pH en la adsorción de fluoruro sobre magnetita natural y modificada

El pH de la solución es un parámetro importante que controla los procesos de adsorción debido a la ionización de los grupos funcionales de la superficie y la composición de la solución [31]. Este comportamiento está relacionado con el PCC del material, debido a que a un pH menor al PCC la superficie presenta carga positiva y atrae a los aniones en la solución. El PCC para la magnetita natural y modificada a 500 °C fue 9.81 y 10 respectivamente. Por lo cual puede adsorber aniones en un amplio rango de pH.

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo a pH 5, debido a que a este pH se tiene una mayor fracción del anión F⁻¹ y de acuerdo con la Figura IV. 8 la capacidad de adsorción disminuye con el aumento de pH en un rango de 4 a 12. Varios estudios mencionan

que al utilizar óxidos de hierro la capacidad de adsorción de aniones disminuye con el incremento de pH de 3 a 9 [13, 30]. A pH menores a 4 se tiene una fracción de HF y menores a 2 los óxidos de hierro se disuelven perdiendo el hierro de la estructura (Capítulo III). La disminución de la adsorción de fluoruro en el pH alcalino podría verse influenciada principalmente por la competencia por los sitios activos por los iones fluoruro y la cantidad excesiva de los iones hidroxilo. La adsorción a un pH inferior a 4 disminuye debido a que el fluoruro se encuentra principalmente como HF no dissociado y puede escapar de la solución. En este sentido, la magnetita natural y modificada muestran comportamientos similares a los mencionados en otros estudios.

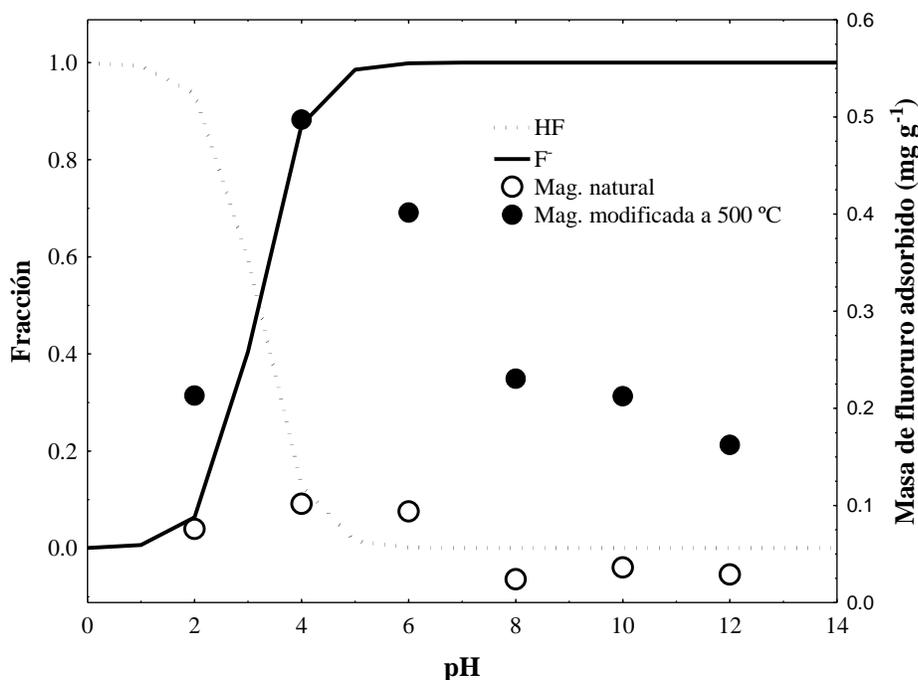


Figura IV. 8. Efecto de pH sobre la capacidad de adsorción de fluoruro sobre magnetita natural y modificada a 500°C

4.4 Cinéticas de adsorción de fluoruro sobre magnetita natural y modificada

La Figura IV. 9 muestra el comportamiento de adsorción de fluoruro en función del tiempo para la magnetita natural y modificada a 500 °C, considerando una concentración de 5 mg L⁻¹. La concentración de fluoruro sobre la magnetita natural decrece en un 11 % en un tiempo de 15 horas y en la magnetita modificada decrece aproximadamente 40 % en 7 horas. Los resultados revelan una disminución rápida en los primeros 300 min a pesar de estar en

agitación baja (45 rpm), debido a que al poseer bajas áreas específicas el equilibrio toma un menor tiempo. Ramírez-Muñiz y col. [30] mencionan que la adsorción de aniones como el fluoruro en óxidos de hierro presentan dos etapas, una adsorción rápida seguida de una lenta. De acuerdo con Mahmood y col. [32] la primera etapa es atribuida a la alta disponibilidad de los sitios aniónicos para el proceso de adsorción, donde el adsorbato forma gradualmente una capa en el exterior debido a las interacciones moleculares y en la segunda los iones compiten por un limitado número de sitios.

El modelo cinético de primer orden o Lagergren basado en la capacidad de adsorción del sólido, es el que mejor se ajustó a los datos experimentales. La constante cinética para la magnetita natural fue $1.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ con un coeficiente de determinación r^2 de 0.95 y para la magnetita modificada térmicamente a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ el valor de k fue $2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ con un valor r^2 de 0.90.

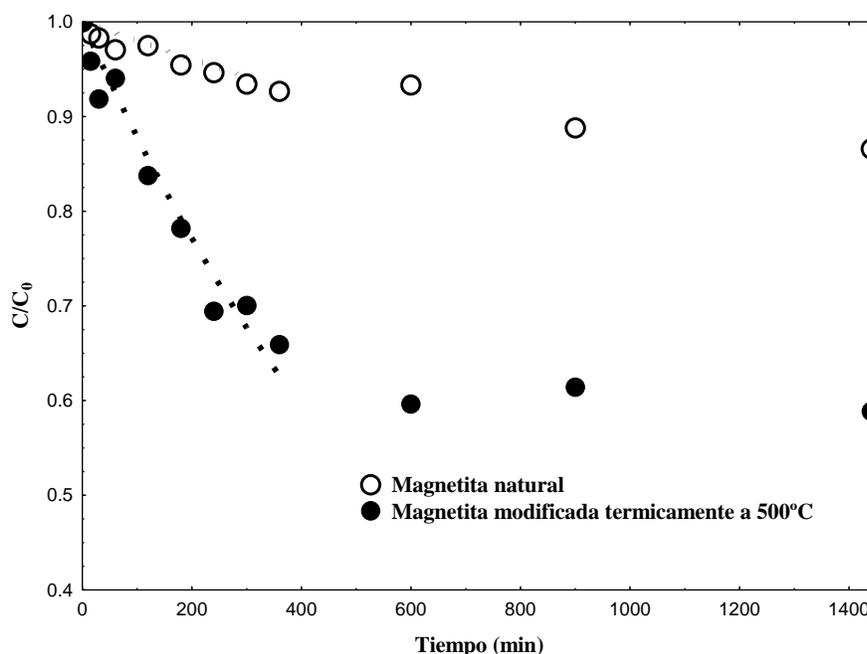


Figura IV. 9. Cinéticas de adsorción de fluoruro sobre magnetita natural y modificada a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. (pH 5, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Las líneas representan el modelo cinético de primer orden.

4.5 Mecanismo de Adsorción

Para comprender el mecanismo de adsorción de fluoruro sobre la magnetita, natural y modificada, se toma en cuenta el pH de la solución y su PCC debido a que a partir de estos valores se determina la especie de fluoruro en solución y la carga superficial de los

adsorbentes. En este caso a un pH 5 es factible que se lleve a cabo una protonación de los grupos superficiales de la magnetita Fe_3O_4 generando grupos FeOH_2^+ , favoreciendo la adsorción de fluoruro. Varios estudios han contribuido a la comprensión general de la adsorción de fluoruro sobre minerales oxi-hidróxidos de hierro. Estos mecanismos se pueden clasificar en tres categorías: i) a través de reacciones de intercambio de ligandos, donde el F^- desplaza OH^- o agua en la superficie de adsorbente [33] (ecuación IV. 5), ii) sustitución en la red cristalina del óxido metálico [34] (ecuación IV. 6), iii) también se ha encontrado que la disolución de óxidos de hierro y la posterior oxidación de Fe^{2+} contribuyen a la fijación de fluoruro en el adsorbente [35].



5. CONCLUSIONES

La magnetita natural presentó baja capacidad de adsorción de fluoruro, una modificación mediante tratamiento térmico generó un incremento en su área específica y cambio de fase a hematita triplicando su capacidad de adsorción. Al presentar ambas propiedades magnéticas, se facilita su separación de efluentes después del proceso de adsorción. El modelo de Langmuir ajustó los datos de equilibrio de adsorción con capacidad de adsorción máxima de 0.46 en la magnetita modificada térmicamente. La capacidad de adsorción disminuye en el rango de pH 4-12. Las cinéticas de adsorción se llevan a cabo en dos etapas, una rápida seguido de una lenta hasta lograr el equilibrio. Intercambio de ligandos, sustitución en la red cristalina y oxidación del hierro son los posibles mecanismos en el proceso de adsorción de fluoruro sobre magnetita natural y modificada térmicamente.

6. REFERENCIAS

- [1] A. Hounslow, Water quality data: analysis and interpretation, CRC press 2018.
- [2] M. Amini, K. Mueller, K.C. Abbaspour, T. Rosenberg, M. Afyuni, K.N. Møller, M. Sarr, C.A. Johnson, Statistical modeling of global geogenic fluoride contamination in groundwaters, Environmental science & technology, 42 (2008) 3662-3668.
- [3] P. Li, X. He, Y. Li, G.J.E. Xiang, Health, Occurrence and Health Implication of Fluoride in Groundwater of Loess Aquifer in the Chinese Loess Plateau: A Case Study of Tongchuan, Northwest China, (2018) 1-13.

- [4] G. Patra, P. Das, S. Chakraborty, B. Meikap, Removal of fluoride from wastewater using HCl-treated activated alumina in a ribbed hydrocyclone separator, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 53 (2018) 601-608.
- [5] D. Mohanta, M. Ahmaruzzaman, Bio-inspired adsorption of arsenite and fluoride from aqueous solutions using activated carbon@ SnO₂ nanocomposites: isotherms, kinetics, thermodynamics, cost estimation and regeneration studies, *Journal of environmental chemical engineering*, 6 (2018) 356-366.
- [6] Y. Vijaya, M. Venkata Subbaiah, A. Subba Reddy, A. Krishnaiah, Equilibrium and kinetic studies of fluoride adsorption by chitosan coated perlite, *Desalination and Water Treatment*, 20 (2010) 272-280.
- [7] S. Bi, Y. Li, S. Zhang, J. Hu, L. Wang, H. Liu, A diketopyrrolopyrrole-based fluorescent porous organic polymer as fluoride sensing monolithic device, *Journal of Materials Chemistry C*, 6 (2018) 3961-3967.
- [8] J. Yu, Z. Zhu, H. Zhang, Y. Qiu, D. Yin, Mg-Fe layered double hydroxide assembled on biochar derived from rice husk ash: facile synthesis and application in efficient removal of heavy metals, *Environmental Science and Pollution Research*, (2018) 1-12.
- [9] N.B. Dewage, A.S. Liyanage, C.U. Pittman Jr, D. Mohan, T.J.B.t. Mlsna, Fast nitrate and fluoride adsorption and magnetic separation from water on α -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ dispersed on Douglas fir biochar, 263 (2018) 258-265.
- [10] T. Prathna, S.K. Sharma, M.J.J.o.T. Kennedy, A. Nanotechnology, Application of Iron Oxide and Iron Oxide/Alumina Nanocomposites for Arsenic and Fluoride Removal: A Comparative Study, 6 (2018).
- [11] J. García-Sánchez, M. Solache-Ríos, J. Martínez-Gutiérrez, N. Arteaga-Larios, M. Ojeda-Escamilla, I.J.J.o.F.C. Rodríguez-Torres, Modified natural magnetite with Al and La ions for the adsorption of fluoride ions from aqueous solutions, 186 (2016) 115-124.
- [12] J. García-Sánchez, M. Solache-Ríos, V. Martínez-Miranda, R. Enciso-Perez, N. Arteaga-Larios, M. Ojeda-Escamilla, I.J.P.S. Rodríguez-Torres, E. Protection, Experimental study of the adsorption of fluoride by modified magnetite using a continuous flow system and numerical simulation, 109 (2017) 130-139.
- [13] Y. Tang, J. Wang, N.J.J.o.E.S. Gao, Characteristics and model studies for fluoride and arsenic adsorption on goethite, 22 (2010) 1689-1694.
- [14] Y. Shan, H.J.C.e.j. Guo, Fluoride adsorption on modified natural siderite: Optimization and performance, 223 (2013) 183-191.
- [15] A. Teutli-Sequeira, M. Solache-Ríos, P.J.W. Balderas-Hernández, Air., S. Pollution, Modification effects of hematite with aluminum hydroxide on the removal of fluoride ions from water, 223 (2012) 319-327.
- [16] K. Selim, M. Youssef, F.A. El-Rahiem, M.J.I.J.o.M.S. Hassan, Technology, Dye removal using some surface modified silicate minerals, 24 (2014) 183-189.
- [17] F. Jia, K. Ramirez-Muñiz, S.J.M.P. Song, E.M. Review, Preparation and characterization of porous hematite through thermal decomposition of a goethite concentrate, 35 (2014) 193-201.
- [18] K. Ramirez-Muniz, F. Jia, S.J.E.C. Song, Adsorption of AsV in aqueous solutions on porous hematite prepared by thermal modification of a siderite-goethite concentrate, 9 (2012) 512-520.
- [19] J. Mazo-Zuluaga, C. Barrero, J. Diaz-Terán, A. Jerez, J. Restrepo, A.J.R.c.d.f. Morales, Transformación magnetita-hematita inducida térmicamente, 33 (2001) 230-233.

- [20] I. Mitov, Z. Cherkezova-Zheleva, V.J.p.s.s. Mitrov, Comparative Study of the Mechanochemical Activation of Magnetite (Fe_3O_4) and Maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 161 (1997) 475-482.
- [21] S.A. Baig, Q. Wang, Z. Wang, J. Zhu, Z. Lou, T. Sheng, X.J.C.S. Xu, Air, Water, Hexavalent chromium removal from solutions: surface efficacy and characterizations of three iron containing minerals, 42 (2014) 1409-1414.
- [22] J. Giménez, M. Martínez, J. de Pablo, M. Rovira, L.J.J.o.h.m. Duro, Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite, 141 (2007) 575-580.
- [23] L. Cortés López, Estudio y caracterización de la magnetita para su aplicación a la fertilización de suelos agrícolas, (2013).
- [24] H. Hongping, Y. Zhong, X. Liang, T. Wei, Z. Jianxi, C.Y.J.S.r. Wang, Natural Magnetite: an efficient catalyst for the degradation of organic contaminant, 5 (2015) 10139.
- [25] L.A. Perez-Maqueda, J.M. Criado, C. Real, V. Balek, J.J.J.o.t.E.C.S. Šubrt, Study of thermal evolution of porous hematite by emanation thermal analysis, 22 (2002) 2277-2281.
- [26] M. Landers, R.J.J.A.C.S. Gilkes, Dehydroxylation and dissolution of nickeliferous goethite in New Caledonian lateritic Ni ore, 35 (2007) 162-172.
- [27] X. Yang, L. Xia, J. Li, M. Dai, G. Yang, S.J.C. Song, Adsorption of As (III) on porous hematite synthesized from goethite concentrate, 169 (2017) 188-193.
- [28] D. Langmuir, Aqueous environmental, Prentice Hall 1997.
- [29] A. Teutli-Sequeira, V. Martínez-Miranda, M. Solache-Ríos, I.J.J.o.F.C. Linares-Hernández, Aluminum and lanthanum effects in natural materials on the adsorption of fluoride ions, 148 (2013) 6-13.
- [30] K. Ramirez-Muniz, J.J.R.M.D.I.Q. Rangel-Mendez, EVALUATION OF NATURAL IRON MINERAL AS POSSIBLE COLLECTORS OF ARSENIC AND FLUORIDE, 16 (2017) 605-616.
- [31] Y. Zhao, F. Liu, X.J.C. Qin, Adsorption of diclofenac onto goethite: Adsorption kinetics and effects of pH, 180 (2017) 373-378.
- [32] T. Mahmood, S. Din, A. Naeem, S. Tasleem, A. Alum, S.J.J.o.I. Mustafa, E. Chemistry, Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of arsenate adsorption from aqueous solutions onto iron hydroxide, 20 (2014) 3234-3242.
- [33] M.G. Sujana, S.J.A.S.S. Anand, Iron and aluminium based mixed hydroxides: a novel sorbent for fluoride removal from aqueous solutions, 256 (2010) 6956-6962.
- [34] V. Sternitzke, R. Kaegi, J.-N. Audinot, E. Lewin, J.G. Hering, C.A.J.E.s. Johnson, technology, Uptake of fluoride from aqueous solution on nano-sized hydroxyapatite: examination of a fluoridated surface layer, 46 (2012) 802-809.
- [35] A. Bhatnagar, E. Kumar, M.J.C.e.j. Sillanpää, Fluoride removal from water by adsorption—a review, 171 (2011) 811-840.

CAPÍTULO V

DEGRADACIÓN DE TINIDAZOL MEDIANTE XEROGELES DE SILICE DOPADOS CON HIERRO (III) Y RADIACIÓN SOLAR

1. RESUMEN

El este capítulo se evaluaron las propiedades fotoactivas de los xerogeles de sílice dopados con hierro bajo radiación solar. Para este propósito, los xerogeles de sílice (XGS) se doparon con diferentes dosis de Fe(III) mediante el método sol-gel. El tinidazol (TNZ) fue considerado como un compuesto modelo para el estudio de degradación. Las muestras de XGS se caracterizaron texturalmente y químicamente mediante N_2 (77 K), tamices estándares, XRD, FTIR, SEM, HRTEM, PL, XPS y DRS. Los resultados mostraron que el xerogel dopado con 0.4 M de Fe(III) (XGS-Fe(III)-0.4M) contiene 3.64 % de hierro, 33.01 % de silicio y 63.36 % de oxígeno. La adición de Fe(III) modificó las propiedades texturales de los xerogeles, disminuyendo su área específica ($587 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) en comparación al XGS-BCO no dopado ($645.92 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). El valor de la energía de banda prohibida (E_g) disminuyó de 3.55 eV (XGS-BCO) a 2.32 eV (XGS-Fe(III)-0.4M) debido a la inclusión de hierro zonado en forma de oxihidróxido de hierro, por lo tanto, el XGS-Fe(III)-0.4M es un material fotoactivo bajo radiación solar, con un valor de $E_g < 4$ eV. El porcentaje de degradación de TNZ fue del 41 % para XGS-BCO y del 68 % para XGS-Fe(III)-0.4M después de 1 h de tratamiento. La irradiación previa de XGS-Fe(III)-0.4M incrementó el porcentaje de degradación de TNZ a 98 %. Se cuantificaron los radicales generados en el proceso. La velocidad de degradación se incrementó a dosis más altas de XGS-Fe(III) y a pH neutro. Los subproductos de degradación no fueron tóxicos para las células HEK-293. Los xerogeles dopados con Fe(III) son una alternativa para la eliminación de drogas de las aguas contaminadas.

2. INTRODUCCIÓN

Los antibióticos forman parte de los productos farmacéuticos y de cuidado personal (p.s.i. PPCPs) que han sido detectados en plantas de tratamiento de aguas residuales así como en agua potable, municipal e industrial en diversas partes del mundo [1, 2]. Las principales fuentes de contaminación de antibióticos en el agua se menciona la industria farmacéutica, hospitales, uso agrícola y servicios de salud, entre otros. Los antibióticos juegan un papel importante en la contaminación ambiental incluso a bajas concentraciones [3]. Existe una falta de regulación estándar para los PPCPs, los cuales pueden ser persistentes y bioacumulables, con una amplia gama de efectos potenciales que incluyen daño agudo o crónico en humanos o daño ecotoxicológico [4-6].

Los PPCPs incluyen el grupo de nitroimidazoles, como el tinidazol (TNZ), que son productos farmacéuticos activos contra las infecciones humanas y animales causadas por bacterias anaerobias y protozoarias, incluida la bacteria vaginosis [7, 8]. La incorporación de nitroimidazoles en los alimentos para peces y aves ha generado su presencia en aguas provenientes de acuicultura y la industria de la carne [9, 10], mientras que concentraciones entre 0.1–90.2 $\mu\text{g L}^{-1}$ han sido encontradas en efluentes de hospitales [11, 12]. Aproximadamente el 20–25 % de la dosis ingerida de TNZ se excreta en la orina y alrededor del 12 % se excreta en las heces y el resto es eliminado como metabolitos diferentes [13].

Los nitroimidazoles encontrados en plantas de tratamiento de aguas residuales municipales e industriales no pueden ser efectivamente eliminados mediante tecnologías de tratamiento convencionales [14-17], debido a su baja biodegradabilidad, alta solubilidad en agua y al ser moléculas de estructura compleja. Por lo tanto, se requiere de nuevos enfoques para su eliminación. Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) son técnicas más potentes que apuntan a la mineralización completa (CO_2 y H_2O) de contaminantes orgánicos o a su transformación en compuestos menos nocivos a través de concentraciones adecuadas de radicales oxidantes como HO^\bullet , $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ y HO_2^\bullet [18-23].

Dentro de los PAOs aplicados en la degradación de TNZ con un porcentaje menor al 75 %, destaca la irradiación con ultrasonido/ H_2O_2 [24], ozono/carbón activado [25], radiación gamma [26] y radiación solar [27, 28]. Los procesos fotocatalíticos constituyen un grupo importante dentro de los PAOs. En estos procesos la radiación luminosa promueve la activación electrónica de un material semiconductor que actúa como catalizador, después de la irradiación a una determinada longitud de onda (región visible o UV) el fotocatalizador genera pares electrón/hueco, que son responsables de la formación de especies radicalarias, principalmente HO^\bullet , los cuales participan en la degradación del contaminante. Estos radicales se generan a partir de reacciones de reducción u oxidación producidas por electrones o huecos positivos, respectivamente [29-31].

El TiO_2 es uno de los materiales más ampliamente utilizado como catalizador, aplicado solo o en combinación con otros materiales (dopantes y/o soportes) debido a que presenta una absorción del 4 % de la radiación solar y tiene una energía de banda prohibida baja de aproximadamente 3.0 eV [32]. La eficiencia de otros semiconductores como materiales compuestos de hierro, también se han estudiado en algunos casos con resultados

prometedores [33, 34]. El hierro es uno de los elementos utilizados en PAOs para degradar compuestos orgánicos, principalmente en forma de fases minerales naturales, sintetizadas o como reactivo en procesos Fenton o Fenton-like [35, 36]. Otros autores también informaron sobre la eficiencia del uso de Fe(III) dopado en la superficie de TiO₂ [37-40]. La aplicación de Fe(III) como fotocatalizador ha demostrado ser una forma eficiente de obtener un alto rendimiento fotocatalítico, debido a los potenciales redox relativamente bajos Fe^{3+/2+} en comparación con la posición de las bandas de conducción de los fotocatalizadores, los electrones fotogenerados pueden ser fácilmente atrapados por los iones Fe(III), induciendo la separación eficiente de los pares electrón–hueco que debe ser beneficioso para las reacciones fotocatalíticas [41, 42].

Se han realizado pocos estudios sobre métodos fotocatalíticos para eliminar TNZ. Umar y col. [43] utilizaron TiO₂/radiación solar, Zhao y col. [44] sintetizaron un fotocatalizador g-C₃N₄/BiNbO₄, que mejora significativamente la degradación de TNZ bajo radiación visible.

La síntesis y modificación de xerogeles de sílice (XGS) ha abierto una nueva línea de investigación sobre catalizadores [45, 46], debido a sus propiedades fisicoquímicas, que incluyen; disposiciones moleculares altamente homogéneas, áreas específicas extensas, buena resistencia mecánica y la posibilidad de funcionalización formado una monocapa de materiales de tamaño nanométrico [47]. El proceso sol–gel es un método simple de dos etapas que implica la hidrólisis y condensación de un precursor en solución. Después de la condensación, el XGS se forma por secado en condiciones atmosféricas a <100 °C [48, 49].

Con base en lo anterior, el objetivo principal de este capítulo fue evaluar la viabilidad de los XGS dopados con Fe(III) para degradar TNZ en presencia de radiación solar. Para este fin, los objetivos específicos fueron; (i) Caracterizar los materiales mediante fisisorción de N₂, XPS, DRS, FTIR, SEM, HRTEM, PL y DRS, ii) Efectuar cinéticas de degradación de TNZ con los materiales a diferentes condiciones de operación (concentración de Fe(III) dopado en los XGS, tamaño de partícula de los XGS-Fe(III), concentración de TNZ, concentración de XGS-Fe(III), pH del medio y XGS-Fe(III) previamente expuestos a radiación solar), iii) Cuantificar la generación de radicales HO• y O₂•-, iv) Determinar los subproductos de degradación y establecer el mecanismo de degradación, v) Evaluar la citotoxicidad del proceso mediante células HEK293, vi) Establecer el mecanismo de los

XGS-Fe(III) en la degradación de TNZ bajo radiación solar, determinando el rol de las propiedades fisicoquímicas del Fe(III) y, vii) Establecer la capacidad de reutilización de los XGS-Fe(III) en el proceso.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Reactivos

Todos los reactivos químicos utilizados en esta investigación (TNZ, ortosilicato de tetraetilo (TEOS), isopropanol (IPrOH), hidróxido de amonio, ácido fórmico, acetonitrilo, metanol, ácido clorhídrico, cloruro de sodio, tetranitrometano (TNM) y dimetil sulfóxido (DMS)) fueron de grado analítico y suministrados por Sigma-Aldich. El agua ultrapura utilizada en la preparación de soluciones fue obtenida de un equipo Milli-Q® (Millipore).

3.2. Síntesis de los XGS

Se sintetizaron xerogeles (XGS); xerogel blanco (XGS-BCO), xerogeles dopados a diferente concentración de Fe(III), 9×10^{-5} M, 0.2 M y 0.4 M nombrados XGS-Fe(III)- 9×10^{-5} M, XGS-Fe(III)-0.2M y XGS-Fe(III)-0.4M, respectivamente, con base en el método de síntesis en dos pasos [50] descrito a continuación:

Preparación del sol; En agitación constante se agregó 1 mol de ortosilicato de tetraetilo (TEOS 99.9 %) y 4 moles de alcohol isopropílico (i-PrOH 99.9 %) en tubos de polipropileno. Posteriormente se adicionó 10 moles de agua desionizada, manteniendo la solución homogénea. Se adicionó HCl como catalizador ácido de concentración conocida hasta un pH de 2. Para asegurar la hidrólisis se deja 1 h en agitación y en un baño a temperatura constante (60 °C).

Preparación del gel; Posterior a la hora de agitación, se retiran los viales del baño y se adiciona NH_4OH en relación molar 0.6: 1 al HCl, de acuerdo con el volumen empleado de HCl en la preparación del sol, para llegar a un pH básico. Rápidamente la solución se coloca en cajas petri y se sellan con cinta adhesiva. Las cajas se colocan en un horno a 60 °C hasta formarse el gel, sin perder la humedad. Una vez que se formó el gel se retiró el alcohol residual y se lavó con isopropanol y agua respectivamente. Posteriormente se adiciona una solución de Fe(III) de concentración conocida, cubriendo todo el xerogel. Se deja por tres

días de impregnación y pasado este tiempo se lavan primero con isopropanol y posteriormente con agua desionizada hasta que el xerogel quede transparente con la finalidad de eliminar subproductos y material que no reaccionó. Una vez que se encuentra en esta condición se somete a 60 °C en una estufa por 3 días, tomando la coloración rojiza. Posteriormente se retira de la estufa y se mantiene en un desecador para su posterior análisis.

3.3. Caracterización de los XGS

Las muestras de XGS en presencia y ausencia de Fe(III) fueron caracterizadas por: a) Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) (Espectrómetro Kratos Axis Ultra-DLD equipado con fuente Al K α), el software CasaXPS (versión 2.3.16) fue utilizado para evaluar los datos de XPS, b) Espectroscopia de Reflectancia difusa (RDS) (equipo VARIAN, modelo CARY-5E UV-vis y espectrofotómetro de adsorción de infrarrojo cercano con mediciones de longitud de onda de 200 nm (6.20 eV) a 2000 nm (0.62 eV) equipados con un accesorio esférico de reflectancia difusa). Los espectros de referencia se obtuvieron de una muestra de sulfato de bario compactado. Las muestras se prepararon moliendo 10 mg de XGS con 100 mg de sulfato de bario, c) Microscopia electrónica de barrido (Philips, modelo XL30). d) Difracción de rayos X (XRD) (Difratómetro BRUKER D δ ADVANCE, detector BRUKER LINXEYE, radiación Cu K α $\lambda=1.5406\text{\AA}$. Voltaje 40 KV-Amperaje 40 mA, rango de 2θ de 5° a 60°, paso $\approx 0,04^\circ$. Tiempo de medida: 384 s/paso). e) Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) (JASCO, FT-IR-6300), las muestras se prepararon mezclando el XGS con KBr, f) Fisisorción de Nitrógeno (Micromeritics, modelo ASAP 2420). g) El tamaño de partícula se determinó mediante tamices estándares (Filtration@vibration); h) Se midieron las propiedades ópticas en un espectrofotómetro UV-visible (VWR modelo UV-1600PC); i) La fotoluminiscencia (PL) se determinó por el espectrofotómetro de fluorescencia CARY VARIAN equipado con lámpara de Xe como fuente de excitación, espectros PL se excitaron a 380 nm de longitud de onda a temperatura ambiente (293 K) y j) Microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM) y el análisis de partículas se llevó a cabo usando un equipo FEI Titan a 300 kV. Los patrones SAED se obtuvieron usando una apertura de 10 μm que permite la recolección de datos de difracción de un área circular. El mapeo de composición de áreas seleccionadas se obtuvo en el modo

de microscopia electrónica de transmisión de barrido (STEM) modo X EDX. Las imágenes fueron obtenidas con un detector de campo oscuro anular de ángulo alto (HAADF).

3.4. Equipo simulador de radiación solar

Los experimentos de fotodegradación se llevaron a cabo en un simulador solar, Solarbox modelo 1500 (NEURTEK Instruments) equipado con una lámpara de xenón (irradiación de 250 a 1100 W m⁻²) que suministra energía radiante en un rango espectral de 300 a 800 nm. En este estudio, los experimentos se realizaron a 450 W m⁻² de irradiación.

3.5. Experimentos de degradación solar de TNZ

Los experimentos de degradación de TNZ se realizaron en los sistemas SOLAR y SOLAR/XGS-Fe(III). Se llevaron a cabo varios experimentos para definir la influencia de diferentes parámetros de operación: concentración de TNZ (15, 25 y 40 mg L⁻¹), La masa de XGS-Fe(III)-0.4M (0,05, 0,1 y 0,5 g), XGS-Fe(III) dopado con diferentes concentraciones de Fe(III) (9×10^{-5} , 0,2 y 0,4 M), tamaño de partícula XGS-Fe(III)-0.4M (0.015, 0.025 y 0.05 mm), y pH de la solución (2, 7 y 10). También se determinó la influencia de la exposición XGS-Fe(III)-0.4M a la radiación solar antes del proceso de degradación en el sistema SOLAR/XGS-Fe(III) (30, 60 y 90 min).

Brevemente, se obtuvieron datos experimentales para la fotodegradación de TNZ agregando 0,1 g de XGS-Fe(III) en contacto con 100 mL de una concentración de 25 mg L⁻¹ TNZ a 298 K (se preparó una solución de TNZ a partir de solución madre de 1000 mg L⁻¹) en tubos de cuarzo con 7.5 cm de diámetro interno y 4 cm de altura, en el fotorreactor solar con agitador magnético, extrayendo alícuotas a diferentes tiempos de exposición, y las muestras se filtraron inmediatamente utilizando filtros de disco Millipore (PTFE 0,45 μm) para eliminar el XGS-Fe(III).

3.6. Determinación de TNZ en solución acuosa

La concentración de TNZ se determinó por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en fase inversa, utilizando un cromatógrafo de líquidos (Thermo-Fisher) equipado con un detector de UV visible y un automuestreador automático con capacidad de 120 viales. Se utilizó una columna PHENOMENEX Kinetex C-18 (2.6 μm tamaño de partícula de; 4.6 x

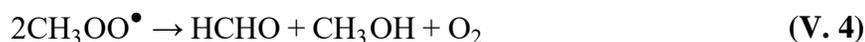
150 mm). La fase móvil utilizada fue 70 % de ácido fórmico (0.1 %, v/v) y 30 % de acetonitrilo (0.1 % v/v) en modo isocrático con un flujo de 0.35 mL min⁻¹ y una longitud de onda del detector a 318 nm.

3.7. Cuantificación de Fe(III) en solución acuosa

La concentración de Fe(III) presente en solución fue determinada mediante espectroscopía de absorción atómica (EAA) usando el equipo VARIAN AA140. Las soluciones estándar fueron preparadas a partir de cloruro férrico en el rango de 20–3200 µg mL⁻¹ y fueron medidas a una longitud de onda de 392 nm.

3.8. Cuantificación del radical hidroxilo en el sistema SOLAR/XGS-Fe(III)

Se estudió la cuantificación de la generación del radical hidroxilo (HO•) en el sistema SOLAR/XGS-Fe(III)-0.4M, basado en su reacción con el dimetil sulfóxido (DMS) ($k_{HO} = 4.5 \cdot 7.1 \times 10^9 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [51]. El formaldehído es generado como resultado de esta reacción, el cual reacciona con el compuesto 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) para formar hidrazon (HCHO-DNPH), siendo este último el cuantificado por HPLC. Para calcular la concentración del radical se considera que una mol de formaldehído es generado a partir de dos moles del radical HO• después de reaccionar con el DMSO, de acuerdo a las reacciones V. 1–V. 4 [51]:

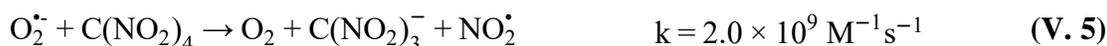


Los experimentos de fotocatalisis heterogénea fueron llevados a cabo como se menciona en la sección 2.5. Posteriormente a 2 mL de la muestra filtrada se le añadió 2.5 mL de una solución buffer de H₃PO₄–NaH₂PO₄ (pH 4.0), 0.2 mL de una solución de DNPH (6 mmol L⁻¹ disuelta en acetonitrilo) y diluida con H₂O a un volumen de 5 mL. La muestra se mantuvo a temperatura ambiente por 30 min para después ser analizada por HPLC. La curva de calibración fue realizada a partir soluciones de formaldehído (0.1 a 1 mmol L⁻¹) y 250

mmol L⁻¹ de DMSO con su apropiada disolución en H₂O [51]. El análisis del HCHO-DNPH por HPLC se basó en utilizar una fase móvil de metano y agua ultrapura 60:40 v/v, con un flujo de 0.35 mL min⁻¹, un volumen de inyección de 100 µL y a 355 nm como longitud de onda del detector.

3.9. Cuantificación del radical superóxido en el sistema SOLAR/XGS-Fe(III)

La determinación de la concentración del radical superóxido (O₂^{•-}) fotogenerado fue llevado a cabo por la cuantificación del anión nitroformo (C(NO₂)₃⁻) formado por la reacción del anión O₂^{•-} con el tretranitrometano TNM (C(NO₂)₄) (reacción V. 5) [52] y solo el 62 % de la concentración inicial del TNM llega a convertirse en NF⁻ (reacción V. 6).



La concentración inicial usada del TNM fue de 1 × 10⁻⁴ M, la curva de calibración obtenida a diferentes concentraciones de TNM y las muestras a analizar fueron llevadas a pH básico para hidrolizar el TNM y generar (C(NO₂)₃⁻). La concentración del anión (C(NO₂)₃⁻) fue medido con un espectrofotómetro VWR marca UV-1600PC a una longitud de onda 350 nm.

3.10. Determinación de los subproductos de degradación

La identificación de los subproductos de degradación del TNZ, se realizó mediante un cromatógrafo Acquity UPLC System de Waters, equipado con una columna C₁₈ (2.1 x 75 mm, 2.7 µm) de Waters CORTECS™, empleando una fase móvil en modo gradiente (Inicial: 0 % B, T8: 95 % B, T8.1: 0 % B). La fase móvil utilizada fue: Canal A: Agua con 0.1 % de ácido fórmico, Canal B: Acetonitrilo 0.1 % de ácido fórmico. El flujo utilizado fue de 0.4 mL min⁻¹, el volumen de inyección fue de 10 µL y la temperatura de la columna fue de 40 °C. El sistema UPLC es acoplado a un Espectrómetro de masas de Alta Resolución SYNAPT G2 HDMS Q-TOF de Waters equipado con una fuente de ionización de Electrospray (ESI).

Los parámetros para el análisis se establecieron usando el modo de ionización positivo, adquiriendo los espectros en un rango de masas (m/z) de 50 a 1200 uma.

3.11. Evaluación de la citotoxicidad de los subproductos de degradación

La evaluación de la citotoxicidad de los subproductos de degradación se llevó a cabo mediante el porcentaje de viabilidad de las células de riñón embrionario humano (HEK-293) suministradas por el banco de células del CIC de la Universidad de Granada, utilizando un ensayo de MTS. Previo al estudio se efectuó la cinética de degradación (condiciones similares a la sección 2.5) en presencia de una solución buffer (PBS). Posteriormente, 10.000 células de riñón embrionario humano (HEK-293) se incubaron durante 24 h, trascurrido este tiempo se cambió el medio y se adicionaron los subproductos de TNZ, después de 24 h se adiciona 20 μL de MTS y a las 2 h se midió la absorbancia en un equipo INFINITENANOQUA con una lectura de muestra de 3×3 a una absorbancia de 490 nm.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Caracterización de los XGS

4.1.1. Propiedades de textura (Fisisorción de N_2)

Con la finalidad de evaluar si los XGS son micro, meso o macro porosos, el análisis de adsorción/desorción de N_2 se realizó a las muestras XGS-BCO y XGS-Fe(III)-0.4M a tres tamaños diferentes de partícula (tamiz 0.015 mm, 0.025 mm y 0.05 mm). Los resultados se presentan en la Tabla V. 1 y muestra que el XGS al ser dopado disminuye el área específica (S_{BET}), debido a la inclusión de Fe(III) como átomos dopantes, hecho corroborado al disminuir también el diámetro de poro (D_p) y volumen de poro (V_p), principalmente. Por lo tanto, un aumento en la concentración del Fe(III) y un aumento en el tamaño de partícula del XGS-Fe(III) disminuirá el área específica (S_{BET}). En este caso el XGS-BCO presenta un S_{BET} de $645.92 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y disminuye a $587.69 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ al ser impregnado (tamaño 0.025mm). Una comparativa del XGS-BCO y el impregnado con el mismo tamaño de partícula, permite corroborar lo mencionado por Andrade- Espinosa [53], al establecer que la disminución en el volumen de poro y diámetro de poros está relacionado a que dentro de los poros existe precipitación de las partículas de oxi-hidróxidos de hierro formadas.

Tabla V. 1. Propiedades de textura del XGS-BCO y XGS-Fe(III)-0.4M.

Muestra	Área específica S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	Volumen de poro V_p ($cm^3 g^{-1}$)	Diámetro promedio de poro D_p (nm)
XGS-BCO-0.025mm	645.92	0.668	4.140
XGS-Fe(III)-0.4M-0.015mm	630.28	0.350	2.588
XGS-Fe(III)-0.4M-0.025mm	587.69	0.337	2.633
XGS-Fe(III)-0.4M-0.05mm	587.37	0.331	2.256

La Figura V. 1 muestra las isoterma de adsorción/desorción de N_2 de las muestras analizadas, de acuerdo a la forma que presentan y la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (UIQPA), la isoterma del XGS-BCO se considera de tipo IV, correspondiente a isothermas para sólidos con mesoporos y exhibe una histéresis tipo H2 (a) que es consecuencia de la condensación de mesoporos relativamente estrechos, donde los poros son bloqueados cuando hay percolación o cavitación inducida por evaporación [54]. Este tipo de histéresis es común en geles inorgánicos los cuales poseen una estructura compleja de poros con tamaños y formas variadas [55].

Por otro lado, el XGS-Fe(III)-0.4M tamizado a diferentes tamaños no presenta diferencias significativas entre ellas. La isoterma de adsorción/desorción que presentan es de tipo I (b) característico de materiales microporosos y tiene una histéresis no apreciable que evidencia la existencia de mesoporos [54, 56]. En este tipo de isothermas aumenta ligeramente a presiones relativas (P/P_0) y alcanza un valor constante en 0.5-1 con respecto a la muestra sin impregnar y la desaparición de la histéresis de adsorción indican una significativa reducción en el volumen y diámetro de poro, en este caso, de 0.66 a 0.33 $cm^3 g^{-1}$ y 4.14 a 2.25 nm, respectivamente.

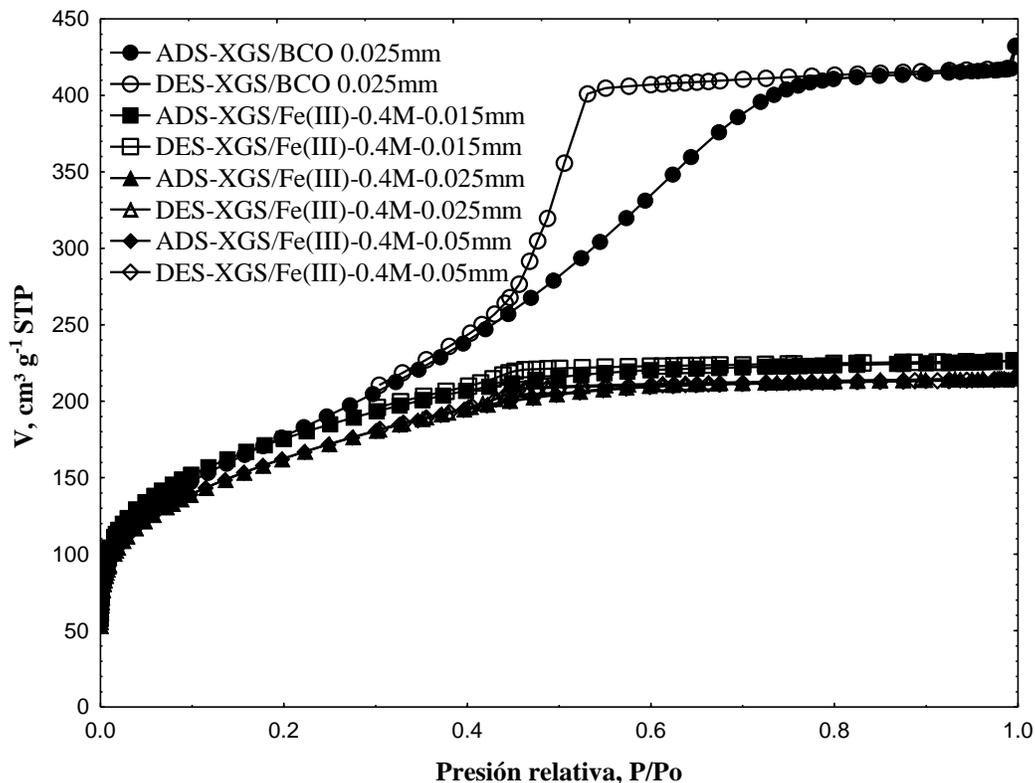


Figura V. 1. Isotherma de adsorción/desorción de N_2 del XGS-BCO y XGS-Fe(III)-0.4M a diferentes tamaños de partícula.

4.1.2. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Se utilizó la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), con la finalidad de determinar la composición química y los estados electrónicos de los elementos en la superficie de los XGS. La Tabla V. 2 muestra los porcentajes atómicos obtenidos para la variación superficial del contenido de Fe2p, Si2p y O1s para cada una de las muestras. Se observa que la cantidad de Fe(III) impregnado aumenta con el incremento en la concentración de la solución utilizadas para dopar, teniendo un 3.64 % de Fe(III) impregnado para una solución de 0.4 M de Fe(III), motivo por el cual se utilizó el XGS-Fe(III)-0.4M como muestra representativa en los experimentos de degradación de TNZ. El porcentaje de Fe2p disminuyó en el orden de 3.64 (sin exposición) > 3.30 exposición a 30 min > 2.80 (60 min) > 0.85 (90 min), mientras que hubo ligeros aumentos en el porcentaje de O1s en el orden de 63.36 < 64.17 < 64.45 < 66.85, respectivamente. Es importante mencionar que no se utilizaron soluciones con concentraciones mayores a 0.4 M debido a que el área expuesta del XGS que contiene al Fe(III) se ve afectada en un orden decreciente [53].

Por otro lado, el tiempo de exposición previa del XGS-Fe(III)-0.4M a la radiación solar permito conocer la estabilidad del hierro unido al oxígeno en la superficie de los materiales. Se observó una disminución en el porcentaje de hierro (Fe2p) de la siguiente manera; $3.64 > 3.30 > 2.80 > 0.85$ para el XGS-Fe(III)-0.4M sin exponer y expuesto a 30, 60 y 90 min, respectivamente, y también se observó un ligero incremento en el porcentaje de oxígeno (O1s) en el orden de $63.36 < 64.17 < 64.45 < 66.85$ respectivamente.

Tabla V. 2. Porcentaje atómico de Si2p, O1s y Fe2p superficiales por análisis XPS.

Muestra	Si2p	O1s	Fe2p
XGS-BCO	33.23	66.77	0.00
XGS-Fe(III)- 9×10^{-5} M	33.20	66.69	0.11
XGS-Fe(III)-0.2M	33.65	65.57	0.77
XGS-Fe(III)-0.4M	33.01	63.36	3.64
XGS-Fe(III)-0.4M-30min	32.52	64.17	3.30
XGS-Fe(III)-0.4M-60min	32.75	64.45	2.80
XGS-Fe(III)-0.4M-90min	32.30	66.85	0.85
XGS-Fe(III)-0.4M ^a	21.56	74.87	3.57

^a Muestra analizada después del proceso de degradación de TNZ.

La naturaleza de los enlaces del hierro en la superficie se determinó mediante la deconvolución de los perfiles de XPS de la región de Fe2p para cada muestra (Tabla V. 3). Varios investigadores han informado que los subespectros XPS referentes al Fe2p muestran dos picos característicos a 710.6 y 711.2 eV, asignados a Fe2p_{3/2} y otro a 724 eV a Fe2p_{1/2} y un pico satélite obtenido a 718 eV referido a los espectros estándar de Fe(III) de las fases de óxidos de hierro [57, 58].

A su vez, estos subespectros XPS fueron deconvolucionados usando la función Lorentzian-Gaussian (software casaXPS), obteniéndose en la mayoría cuatro gaussianas. La energía de enlace 710.8 ± 0.2 eV corresponde a Fe2p_{3/2}, mientras que el pico de Fe2p_{1/2} se obtuvo a $724-724 \pm 0.4$ eV y los picos satélite se ubicaron en 715 ± 1 eV; esto se refiere a la formación de fases amorfas de oxi-hidróxidos de hierro (Fe₂O₃ y FeOOH) [59-61], las cuales fueron confirmadas por la técnica de HRTEM, mencionada posteriormente.

Tabla V. 3. Resultados XPs: Deconvolución de los espectros de hierro superficial (Fe2p).

Muestra	Pico (atómico %)/Energía de enlace (eV)		
	2p _{1/2}	Satellite	2p _{3/2}
XGS-Fe(III)- 9x10 ⁻⁵ M	--	--	100/709.44-712.27
XGS-Fe(III)-0.2M	10.012/723.85- 725.24	18.82/715.75	44.81/710.85
XGS-Fe(III)-0.4M	37.42/724.07- 726.29	28.77/715.41	33.81/710.83
XGS-Fe(III)-0.4M-30 min	35.30/724.44- 731.44	20.93/716.20	43.78/710.88
XGS-Fe(III)-0.4M-60 min	31.64/724.10- 725.16	24.24/714.64	44.03/710.80
XGS-Fe(III)-0.4M-90 min	28.13/724.59	18.98/713.62-717.27	52.89/710.76

4.1.3. Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

XGS-BCO y XGS-Fe(III)-0.4M se caracterizaron por DRX (Figura V. 2a), mostrando que ambos XGS presentan una estructura de sílice amorfa principalmente en $2\theta = 22^\circ$, lo que concuerda con lo mencionado por otros autores [62]. También se observó que el dopaje por Fe(III) afecta la estructura amorfa de los XGS en la superficie, debido a que disminuye el grado de intensidad. Yu y col. [38] mencionan que el Fe(III) adopta una estructura amorfa tipo Fe(OH) (akageneita o hematita) mediante la determinación de parámetros estructurales. En este estudio, la cantidad de hierro presente en los XGS no fue suficiente para ser detectado con este método.

4.1.4. Caracterización por espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)

Se efectuó la caracterización por FTIR a las muestras XGS-BCO y XGS-Fe(III)-0.4M, con la finalidad de determinar la presencia de hierro e identificar los grupos funcionales en los XGS. De acuerdo con la Figura V. 2b, los grupos $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ simétricos se presentan en la longitud de onda 801 cm^{-1} , el grupo $\nu(\text{Si-OH})$ extendido en 940 cm^{-1} y el grupo $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ asimétrico en 1036 cm^{-1} , lo que concuerda con estudios anteriormente realizados para la síntesis de XGS por método sol-gel.

La banda ancha en 3304 cm^{-1} corresponde al $\nu(\text{O-H})$ del H-enlazado y en 1648 cm^{-1} al modo $\delta(\text{O-H})$ de moléculas de agua [63]. Comparando los espectros del XGS-BCO y XGS-Fe(III), se observa un aumento en la intensidad de la banda referente al H-enlazado $\nu(\text{O-H})$, la presencia de este grupo indica que estos probablemente participan en la conformación de

fases de hidro(óxidos) de hierro como la acageneita (β -FeOOH) [64]. Por otro lado, las vibraciones del enlace Fe-O típico de óxidos de hierro aparece en las bandas 540 y 470 cm^{-1} [65], en este caso, se observa una pequeña inflexión en la muestra dopada con hierro, dando indicio de su presencia.

4.1.5. Caracterización por microscopia electrónica de barrido (MEB)

El análisis por MEB efectuado a los XGS-BCO y XGS-Fe(III)-0.4M se presenta en la Figura V. 2 c). Ambos XGS, muestran superficies rugosas con morfología irregular. Murgo y col. [48] mencionan que xerogeles de sílice exhiben aglomerados de partículas de morfología irregular con una distribución de tamaño de poro amplio. Otros autores indican que mediante esta técnica se logran observar superficies homogéneas atribuida a la estructura formada por las redes del grupo siloxano (Si-O-Si) [49, 66]. De acuerdo con el espectro EDS, se identificó claramente los elementos silicio y oxígeno, mientras que el hierro no se detecta debido a que el porcentaje dopado no es el suficiente para la capacidad de resolución del equipo.

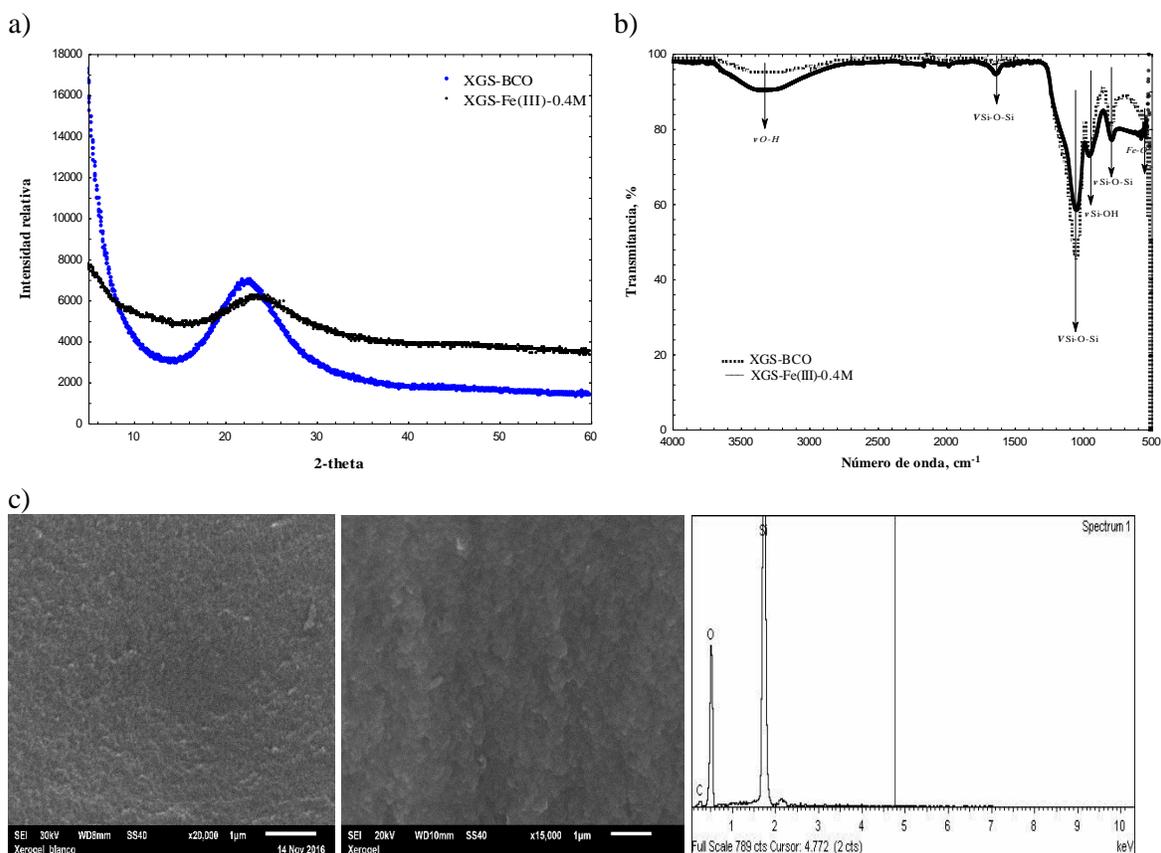


Figura V. 2. a) Patrón de DRX de XGS-BCO y XGS-Fe(III)-0.4M. b) Espectro de FT-IR (500-4000 cm^{-1}) de XGS-BCO y XGS-Fe(III)-0.4M. c) Fotomicrografías de SEM; XGS-BCO (izquierda), XGS-Fe(III)-0.4M (derecha) y EDS de XGS-Fe(III)-0.4M.

4.1.6. Caracterización por reflectancia difusa (RDS)

Una forma común de estudiar las propiedades electrónicas de los materiales es mediante la obtención de los espectros de reflectancia difusa (RDS), a partir de los cuales se puede determinar el band-gap o banda prohibida [67]. La Figura V. 3, muestra los RDS para el XGS-BCO y el XGS-Fe(III)-0.4M irradiados a diferente tiempo. Se observan diferencias significativas en cuanto al XGS-Fe(III)-0.4M en cuanto al porcentaje de reflectancia a una misma longitud de onda con respecto al XGS-BCO, estas variaciones pueden atribuirse a cambios en los enlaces superficiales sufridos tras ser irradiados. El XGS-Fe(III) expuesto a 60 y 90 min son muy similares en su comportamiento.

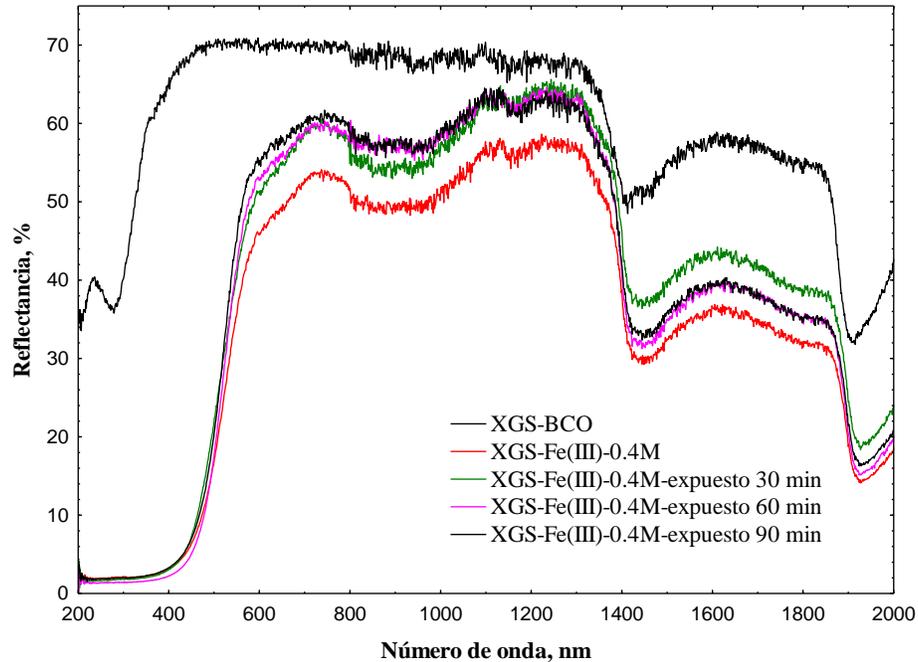


Figura V. 3. Espectro RDS obtenido para XGS-BCO y XGS-Fe(III)-0.4M expuesto a radiación solar.

El análisis de los RDS se basó en la teoría de Kubelka-Munk, la cual asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de manera que la radiación reflejada puede definirse en función de las constantes de absorción (k) y dispersión (S), tal y como se muestra en la ecuación V. 7:

$$F(R) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{S} \quad (\text{V. 7})$$

Donde $F(R)$ es la función de Kubelka-Munk y corresponde a la absorbancia, R_∞ es la reflectancia de una muestra con un espesor infinito con respecto a un estándar (sulfato de bario) para cada longitud de onda medida, k es el coeficiente de absorción y S es el coeficiente de dispersión. Suponiendo que la dispersión del material es constante para el rango de longitud de onda estudiado, la ecuación anterior sólo depende del coeficiente de absorción, convirtiéndose en la ecuación V. 8:

$$F(R) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \alpha \quad (\text{V. 8})$$

Para diferentes mecanismos de transición, se ha demostrado que, en el proceso de absorción, la energía de los fotones incidentes y el band-gap (E_g) del material guardan la siguiente relación (ecuación V.9):

$$\alpha \times hv = C(hv - E_g)^n \quad (\text{V. 9})$$

Donde α es el coeficiente de absorción lineal del material, h es la constante de Planck ($4.136 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}^{-1}$), C es la constante de ajuste del modelo, hv es la energía del fotón (eV), E_g es la energía de la banda prohibida (eV), y n es la constante que determina el tipo de transición óptica, con valores de $n=2$ para transiciones indirectas permitidas, $n=3$ para transiciones indirectas prohibidas, $n=1/2$ para transiciones directas permitidas, $n=3/2$ para transiciones directas prohibidas. La ecuación (V. 10) se obtiene sustituyendo la ecuación (V. 8) en la (V. 9):

$$(F(R) \times hv)^{1/n} = C(hv - E_g) \quad (\text{V. 10})$$

A partir de la Ecuación (V. 10) es posible determinar el valor de E_g , representando $(F(R) \times hv)^{1/n}$ vs hv , considerando $n=1/2$ para transiciones directas permitidas, tal como lo mencionan otros autores [68]. Además, para minimizar el error de ajuste, se realizó un doble ajuste lineal y se obtuvo el valor de E_g como el punto de corte de ambas rectas [69]. La Tabla V. 4 muestra los valores obtenidos del E_g para todas las muestras estudiadas. Dichos valores fueron inferiores a 4 eV en todos los casos. Un material se considera semiconductor cuando su valor de energía de banda prohibida está por debajo de 4 eV. En este caso, los XGS dopados con hierro presentan un comportamiento como materiales semiconductores y, por tanto, se consideran materiales fotoactivos en presencia de una fuente de radiación.

Tabla V. 4. Valores de band gap determinados para XGS-BCO y XGS-Fe(III)-0.4M.

Muestra	Nombre	Eg (eV)
1	XGS-BCO	3.55
2	XGS-Fe(III)-0.4M	2.32
3	XGS-Fe(III)-0.4M-30min	2.41
4	XGS-Fe(III)-0.4M-60min	2.31
5	XGS-Fe(III)-0.4M-90min	2.29

Los valores de band-gap disminuyen relativamente en el orden de muestra de $1 > 3 > 2 > 4 > 5$, atribuido principalmente a las propiedades estructurales de los semiconductores. La presencia de átomos de oxígeno también facilita la promoción de un gran número de electrones a la banda de conducción a través de la formación de enlaces con el oxígeno y de nuevos orbitales moleculares en el sistema [70]. La presencia de metales de transición 3d como el hierro disminuye el valor de band-gap con respecto al XGS-BCO (3.34 a 2.32 eV), debido a la existencia de estados deslocalizados en los metales de transición que contribuyen a la formación de nuevas bandas de energía por hibridación con los estados 2p del oxígeno. Estas bandas de energía constituyen nuevos niveles energéticos en el band-gap o forman estados híbridos con la capa de valencia o la de conducción, contribuyendo a la reducción del band-gap y favoreciendo la formación de pares de electrón-hueco fotodegradados y la fotocatalisis [71].

4.1.7. Caracterización por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Las imágenes HAADF de las partículas de XGS confirmaron la morfología irregular y superficies rugosas (Figura V. 4a). Con base al mapeo individual, el silicio y el oxígeno se concentran en la parte central de las partículas debido a que la matriz principal del XGS es sílice (Si-O). El hierro se encuentra en el contorno de la partícula, indicando que el hierro se deposita en la superficie del XGS (Fe-O). Además, se comprobó por EDX la presencia de hierro, silicio y oxígeno.

Para determinar la posible formación de fases minerales basadas en óxidos de hierro, se utilizó el patrón SAED. La Figura V. 4b muestra los anillos difusos en la muestra XGS-BCO atribuido a fases amorfas. Por otro lado, se confirmó la posible fase cristalina (puntos brillantes) para las muestras XGS-Fe(III)-0.4M y XGS-Fe(III)-0.4M-30min. La medición del

espaciamiento d (patrón SAED) corresponde a la acaganeita (JCPDS No. 34-1266) [72]. La información cristalográfica fundamental para confirma que se encuentra en los planos (2 2 0), (3 1 0) y (4 4 0). Además, se observó que los puntos brillantes fueron menos intensos en la muestra irradiada previamente (XGS-0.4M-30 min) y, por tanto, la cristalinidad de la acaganeita podría verse afectada.

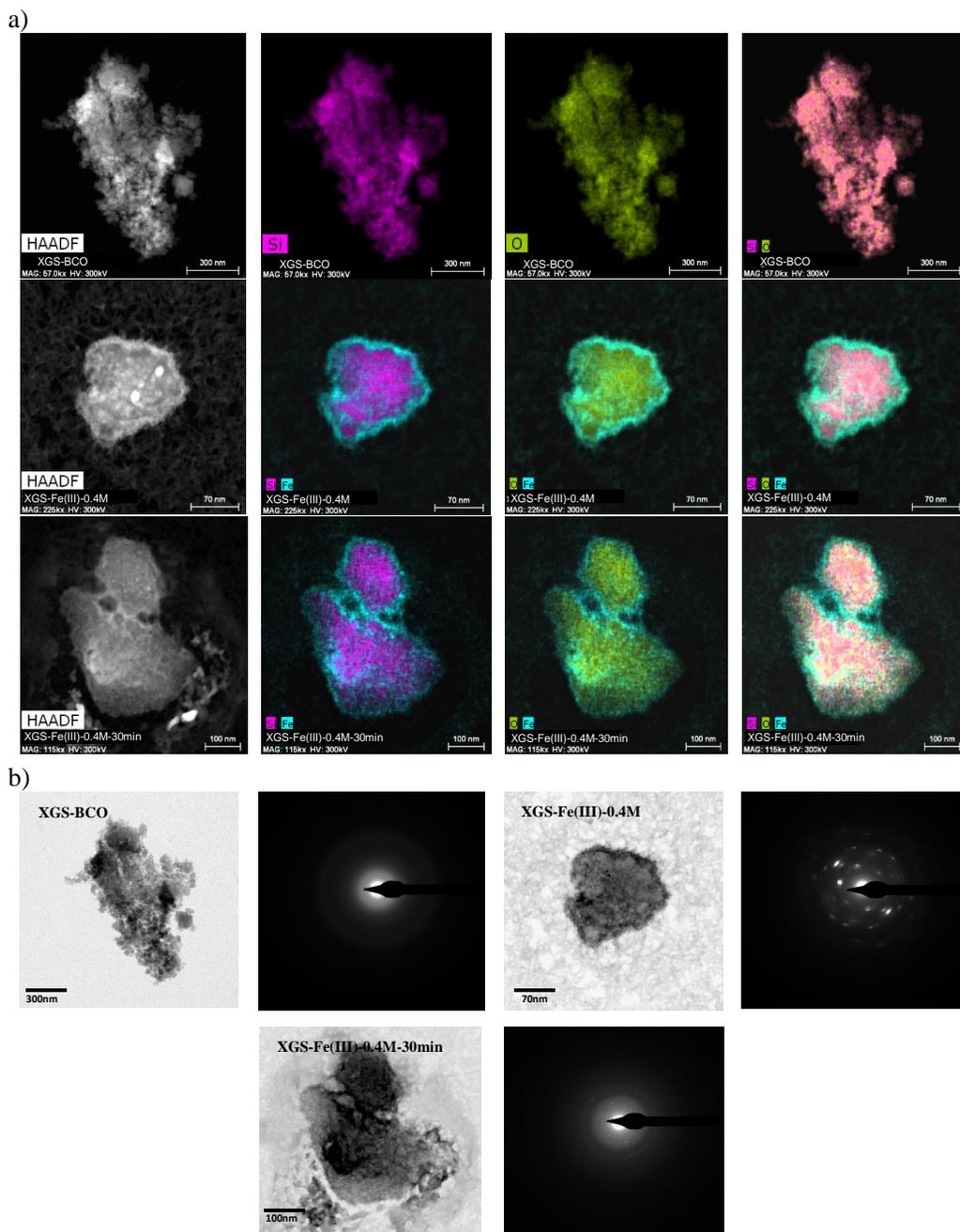


Figura V. 4. a) STEM-HAADF imágenes; XGS-BCO partículas (mapeo elemental), XGS-Fe(III)-0.4M y XGS-Fe(III)-0.4M-30min partículas (mapeo elemental combinado) y b) TEM imágenes, SAED patrones de difracción XGS.

4.1.8. Fotoluminiscencia (PL)

La espectroscopia por fotoluminiscencia fue utilizada para establecer procesos de transferencia y recombinación del par electrón-hueco generado en el fotocatalizador XGS-Fe(III)-0.4M. La Figura V. 5, muestra los espectros de XGS-BCO, XGS-Fe(III)-0.4M y XGS-Fe(III)-0.4M-30min con una longitud de excitación de 380 nm. Todas las muestras exhibieron un máximo de emisión a 429 nm (luminiscencia azul) y un pico máximo a 520 nm (luminiscencia verde) que indica la complejidad del mecanismo de emisión bajo la luz de excitación. Comparando los cambios en la intensidad de luminiscencia de XGS-BCO y XGS-Fe(III)-0.4M se observa claramente que la intensidad disminuye, lo que indica que la recombinación entre pares de electrón-hueco foto excitados esta efectivamente limitada por la incorporación de Fe(III). Un comportamiento similar se observa en la muestra XGS-Fe(III)-0.4M 30 min.

Con base a los resultados el dopaje del Fe(III) provoca la extinción de la emisión de intensidad PL debido a la modificación de la compensación de carga en los XGS, lo que confirma claramente que la presencia de metales de transición como el Fe(III) induce una fuerte supresión del proceso de recombinación de pares electrón-hueco fotogenerados, y por lo tanto, pueden participar en la actividad foto catalítica [73].

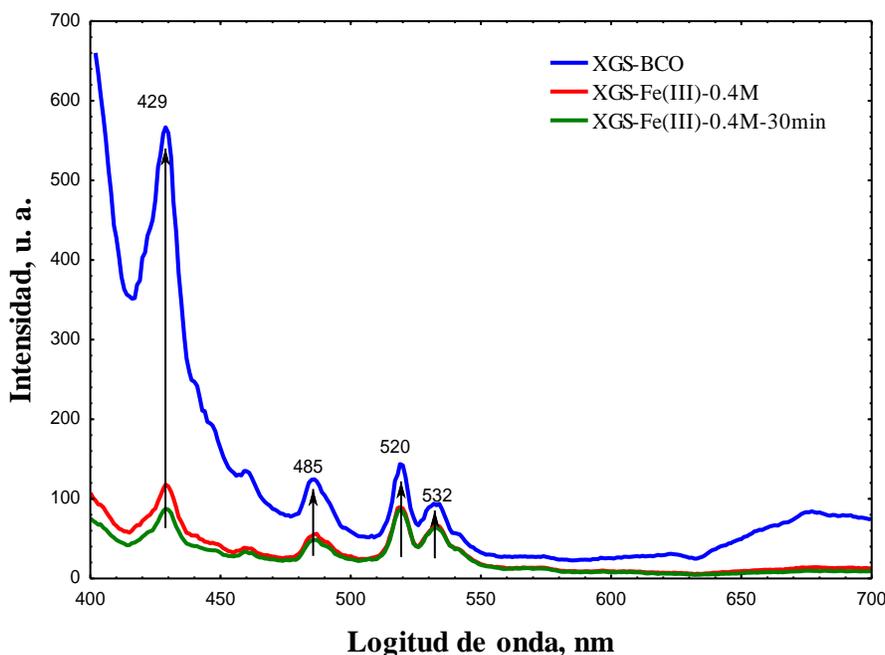


Figura V. 5. Espectro de emisión de PL para las muestras XGS-BCO, XGS-Fe(III)-0.4M y XGS-Fe(III)-0.4M 30 min (Lámpara de Xe).

4.2. Experimentos de fotodegradación

4.2.1. Fotodegradación de TNZ en el sistema SOLAR y SOLAR/XGS-Fe(III)

La Figura V. 6 muestra los resultados obtenidos en la degradación de TNZ en diferentes sistemas. Solo el 41.3 %, se degrada de TNZ por fotólisis directa, resultado similar al obtenido por otros autores [12]. 45.62 % es obtenido con el XGS-BCO, 68.46 % con el XGS-Fe(III)-0.4M y se obtiene un 98.38 % de degradación de TNZ con el XGS-Fe(III)-0.4M expuesto a radiación solar 30 min antes del proceso de degradación, y se descarta algún proceso de adsorción.

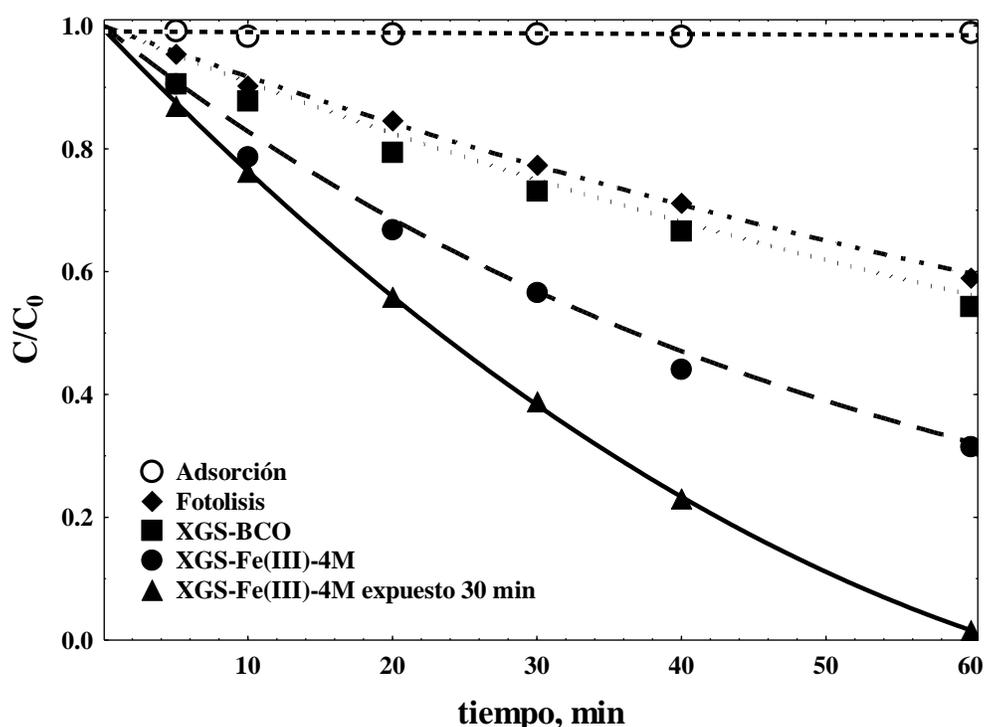


Figura V. 6. Degradación cinética de TNZ en ausencia y presencia de sens. Condiciones experimentales: $[TNZ]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$, XGS-BCO y XGS-Fe(III)-0.4M = 1 g L^{-1} . Las líneas representan el modelo cinético de primer orden.

En seguida se menciona a detalle como afectaron varios parámetros de operación en la tasa de degradación fotoquímica de TNZ bajo radiación solar y los resultados se resumen en la Tabla V. 5.

4.2.2. Efecto de la concentración de Fe(III) impregnado en los XGS

Se probaron tres soluciones de concentración del Fe(III) para dopar los XGS, 9×10^{-5} M, 0.2M y 0.4M, obteniéndose una concentración de Fe(III) impregnado de 0.11, 0.77 y 3.64 (% atómico) respectivamente (Tabla V. 5). Al experimentar su efecto en la degradación del TNZ se obtuvieron valores en las constantes de velocidad de 9.83×10^{-3} , 12.27×10^{-3} y $18.85 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, indicando que a mayor concentración de Fe(III) impregnado la velocidad de degradación se ve favorecida. Otros autores mencionan que concentraciones mayores a 0.4M disminuye la eficiencia del XGS debido a que los poros se ven obstruidos y el Fe(III) expuesto como fase acageneita (β -FeOOH) disminuye [41].

4.2.3. Efecto del tamaño de partícula del XGS-Fe(III) en la degradación del TNZ

El efecto del tamaño de partícula del XGS se efectuó con el XGS-Fe(III)-0.4M a tres diferentes tamaños de partícula 0.015, 0.025 y 0.05 mm. Obteniendo valores en la constante de velocidad de degradación 18.91×10^{-3} , 18.85×10^{-3} y $17.73 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Como puede observarse en la Tabla V. 5 no existe una diferencia significativa en el efecto que tiene la variación del tamaño de partícula, dato corroborado con las propiedades de textura que son similares.

4.2.4. Efecto de la concentración inicial de TNZ en su degradación con XGS-Fe(III)

La eficiencia en la eliminación del TNZ depende de la concentración de este como contaminante presente en el agua. Se probaron tres concentraciones iniciales de TNZ 15, 25 y 40 mg L^{-1} por fotólisis directa y con el efecto sinérgico del XGS-Fe(III)-0.4M como fotocatalizador. En orden creciente a la concentración se obtuvo un porcentaje de eliminación de 56.07, 41.03 y 30.89 % por fotólisis directa y 78.81, 68.46 y 35.75 % con la adición del XGS-Fe(III)-0.4M (Tabla V. 5). Por lo tanto, un incremento en la concentración de TNZ conduce a mayor consumo de radicales existentes para poder oxidarse y por lo tanto da lugar a una eficiencia en el proceso de degradación menor [24].

4.2.5. Efecto de la masa del XGS-Fe(III) en la degradación de TNZ

La cantidad de masa del XGS-Fe(III)-0.4M presente en solución influye notoriamente en la degradación del TNZ. Para ello, los valores experimentados de la concentración del XGS-

Fe(III)-0.4M fueron 0.5, 1 y 5 g L⁻¹, como resultados se obtuvieron los valores de la constante de degradación de 9.30×10^{-3} , 18.85×10^{-3} y $28.74 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Estos valores muestran que a mayor concentración del fotocatalizador existe un aumento considerable en la velocidad de degradación y por lo tanto mayor porcentaje de degradación 43.46, 68.46 y 83.54 %, respectivamente.

4.2.6. Efecto del pH de la solución en la degradación de TNZ

Se analizó el efecto del pH inicial de la solución (2, 7 y 10) sobre la eficacia de eliminación del TNZ en los sistemas SOLAR y SOLAR/XGS-Fe(III)-0.4M. Por fotólisis directa la constante de velocidad de degradación fue de 6.37×10^{-3} , 8.63×10^{-3} y $8.65 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y en el sistema SOLAR/XGS-Fe(III)-0.4M fue de 9.40×10^{-3} , 18.85×10^{-3} y $12.75 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente (Tabla V. 5). El TNZ al presentar un pKa = 2.58 se tiene que a pH < pKa se encuentra como TNZ⁺ y a pH > pKa se encuentra en su forma neutra. En la fotólisis directa un aumento en el pH de la solución (7-10) no favorece la degradación del TNZ y disminuye a pH ácido (2). Con la adición del fotocatalizador no se presenta una tendencia significativa. Sin embargo, se puede mencionar que a pH ácido (2) con la adición de iones H⁺ es probable que ocurra la inhibición de los radicales HO• generados principalmente por la fase βFeOOH del XGS, a pH básico (10) los radicales HO• generados en el proceso reaccionan con los OH⁻ del medio formando radicales hiperóxido (HO₂•), que tienen una capacidad oxidante débil, disminuyendo la eficacia de eliminación, lo cual es corroborado con lo mencionado por otros autores [24]. Por lo cual, se puede deducir que el TNZ se degrada mejor a pH neutro.

4.2.7. Efecto del XGS-Fe(III) expuesto previamente a radiación solar

Cuando se expone el XGS-Fe(III)-0.4M a la radiación solar antes del proceso de degradación, se observa un efecto significativo comparado con el XGS-Fe(III)-0.4M sin exponer. Se expuso el XGS-Fe(III)-0.4M a tres tiempos radiación 30, 60 y 90 min y se observó un incremento en la degradación del TNZ con el expuesto a 30 min, aumentando de 68.46 % a 98.38 %, sin embargo, existió una disminución en los expuestos a 60 y 90 min, lo cual se corrobora con los resultados de la sección 3.1.6 al aumentar el valor del E_g a los 30 min, debido a que a 90 min el material no presenta un flujo de electrones de la banda de valencia a la de conducción.

Por otro lado, al determinar el porcentaje de lixiviación de Fe(III) después del proceso de degradación del TNZ, se obtuvieron como máximo valores de 3.312 mg L^{-1} de Fe(III) en solución para un pH de 2 y 6.375 mg L^{-1} cuando se utiliza 5 g L^{-1} XGS- Fe(III)-0.4M. Por lo tanto, se cuenta con un material XGS impregnado con Fe(III) viable.

Tabla V. 5. Experimentos de degradación de TNZ a diferentes condiciones de operación. T = 25 °C, tiempo = 1 h. Los valores de k son ajustados al modelo cinético de primer orden.

Experimento	[TNZ] ₀ (mg L ⁻¹)	XGS (g L ⁻¹)	[Fe(III)] ^b (M)	Tamaño de partícula (mm)	pH	k×10 ³ (min ⁻¹)	% Degradación
1	25	0	0	0	7	8.63	41.03
2	25	1 ^a	0	0.025	7	9.66	45.62
3	25	1	9×10 ⁻⁵	0.025	7	9.83	45.91
4	25	1	0.2	0.025	7	12.27	51.37
5	25	1	0.4	0.025	7	18.85	68.46
6	25	1	0.4	0.015	7	18.91	69.01
7	25	1	0.4	0.050	7	17.73	68.25
8	15	1	0.4	0.025	7	25.37	78.81
9	15	0	0	0	7	14.24	56.07
10	40	1	0.4	0.025	7	7.00	35.75
11	40	0	0	0	7	7.90	30.89
12	25	0.5	0.4	0.025	7	9.30	43.46
13	25	5	0.4	0.025	7	28.74	83.54
14	25	1	0.4	0.025	2	9.40	42.88
15	25	1	0.4	0.025	10	12.75	53.54
16	25	0	0	0	2	6.37	32.46
17	25	0	0	0	10	8.65	41.26
18	25	1 ^c	0.4	0.025	7	62.94	98.38
19	25	1 ^d	0.4	0.025	7	40.19	92.47
20	25	1 ^e	0.4	0.025	7	28.72	83.53

^aXGS-BCO, ^bReferido a la concentración de FeCl₃•H₂O en solución durante la síntesis química, ^cirradiado 30 min, ^dirradiado 60 min, ^eirradiado 90 min.

4.3. Determinación de los radicales HO• y O₂•⁻ en el sistema SOLAR/XGS-Fe(III)

La Figura V. 7 muestra la concentración de radicales HO• y O₂•⁻ generados en el sistema SOLAR/XGS-Fe(III)-0.4M. Para el radical HO• se obtuvo la máxima concentración de $1.30 \times 10^{-3} \text{ M}$ y para el radical O₂•⁻ una concentración máxima de $3.16 \times 10^{-4} \text{ M}$, siendo la generación de radicales HO• 4 veces mayor. Se observa que a los 30 min de operación del sistema se llega a la máxima concentración y después se mantiene constante durante la hr de tratamiento. Esto se puede atribuir a que los radicales HO• generados en el proceso conducen

a la formación de H^+ que puede favorecer la reacción V. 11 o estar en equilibrio como en la reacción V. 12 [74].



Por otro lado, el porcentaje de oxígeno en el XGS-Fe(III)-0.4M después del proceso de degradación es similar al porcentaje inicial (Tabla 3), lo cual indica que es posible la generación del radical $O_2^{\bullet-}$ aparte del generado por la presencia del XGS-Fe(III)-0.4M ($1.34 \times 10^{-5} M$) también a la presencia de oxígeno disuelto ($2.56 \times 10^{-4} M$) o al ser quimisorbido ($4.78 \times 10^{-5} M$) en la porosidad de los XGS durante el proceso de síntesis, lo cual permite que participe en el proceso fotocatalítico. Sin embargo, otros autores han determinado por resonancia del spin electrónico que el radical $O_2^{\bullet-}$ contribuye en el proceso fotocatalítico en presencia de partículas de oxi-hidróxidos de hierro para la desinfección bacteriana en agua [75].

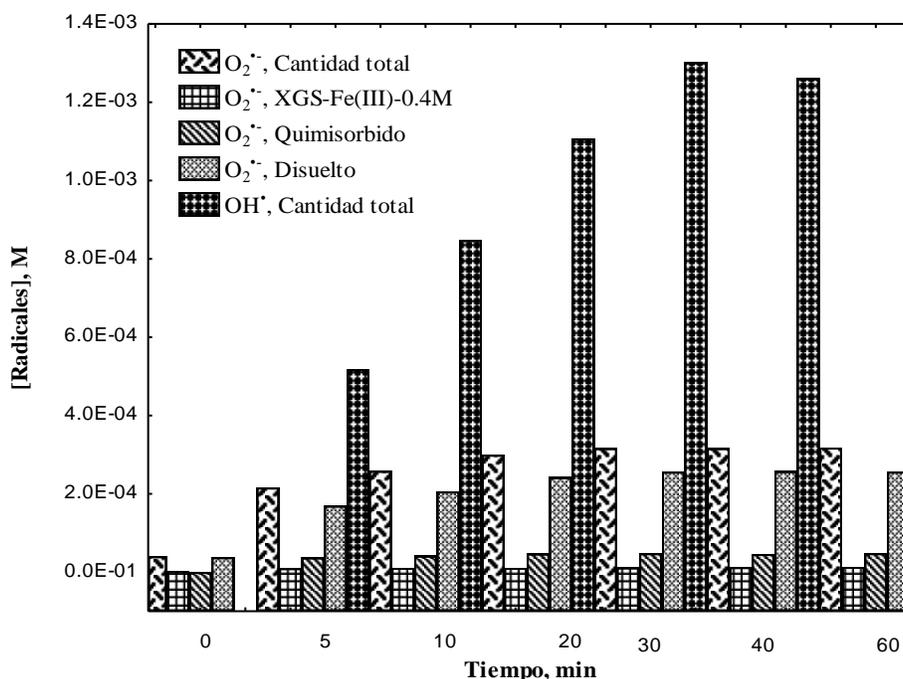
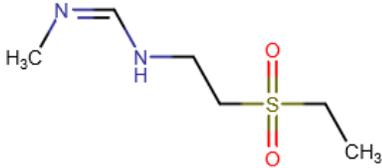
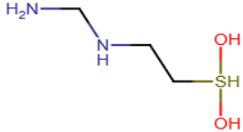
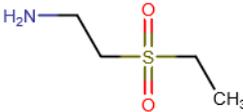
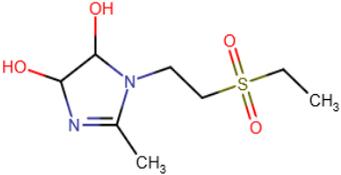


Figura V. 7. Concentración del radical (HO^{\bullet}) y anión superóxido ($O_2^{\bullet-}$) en el sistema SOLAR/XGS-Fe(III)-0.4M. Condiciones experimentales: 0.1 g de XGS-Fe(III)-0.4M, tamaño de partícula 0.025 mm, T = 25 °C, pH=7.

4.4. Subproductos de degradación de TNZ en el sistema SOLAR/XGS-Fe(III)

Para determinar los subproductos obtenidos durante el proceso de degradación de TNZ en el sistema SOLAR/XGS-Fe(III)-0.4M, se analizaron las muestras de la cinética de degradación a diferentes tiempos y se identificaron los siguientes subproductos (Tabla V. 6).

Tabla V. 6. Subproductos identificados durante el proceso de degradación de TNZ en el sistema SOLAR/XGS-Fe(III)-0.4M.

Subproducto	Fórmula molecular	Masa molecular (g mol ⁻¹)	Estructura molecular
P1	C ₆ H ₁₄ O ₂ N ₂ S	178.24	
P2	C ₃ H ₁₂ O ₂ N ₂ S	140.20	
P3	C ₄ H ₁₁ O ₂ NS	137.19	
P4	C ₈ H ₁₆ O ₄ N ₂ S	236.28	

Con base en los subproductos identificados se propuso un mecanismo de degradación, desglosado en la Figura V. 8. El mecanismo muestra que el TNZ mediante el sistema SOLAR/XGS-Fe(III)-0.4M, está expuesto a la atracción de radicales como pueden ser HO[•], O₂^{•-} o HO₂[•] para romper el anillo aromático del TNZ, el cual se facilita por el rompimiento del enlace C-N. La siguiente reacción de adición de radicales conduce a un grupo saliente de R-NO₂ que forma P1, seguido del rompimiento de enlaces con la generación de -CH₃ debido a los H⁺ presentes en solución generándose el subproducto P2. Otra vía de degradación es mediante el ataque electrófilo de los radicales HO[•] generados en el sistema y la pérdida del grupo -NO₂ se obtiene el subproducto P4. Para generar el subproducto P3, la ruta es similar

a la anterior, mediante el rompimiento de los enlaces C-N en el anillo aromático se genera el subproducto de bajo peso molecular.

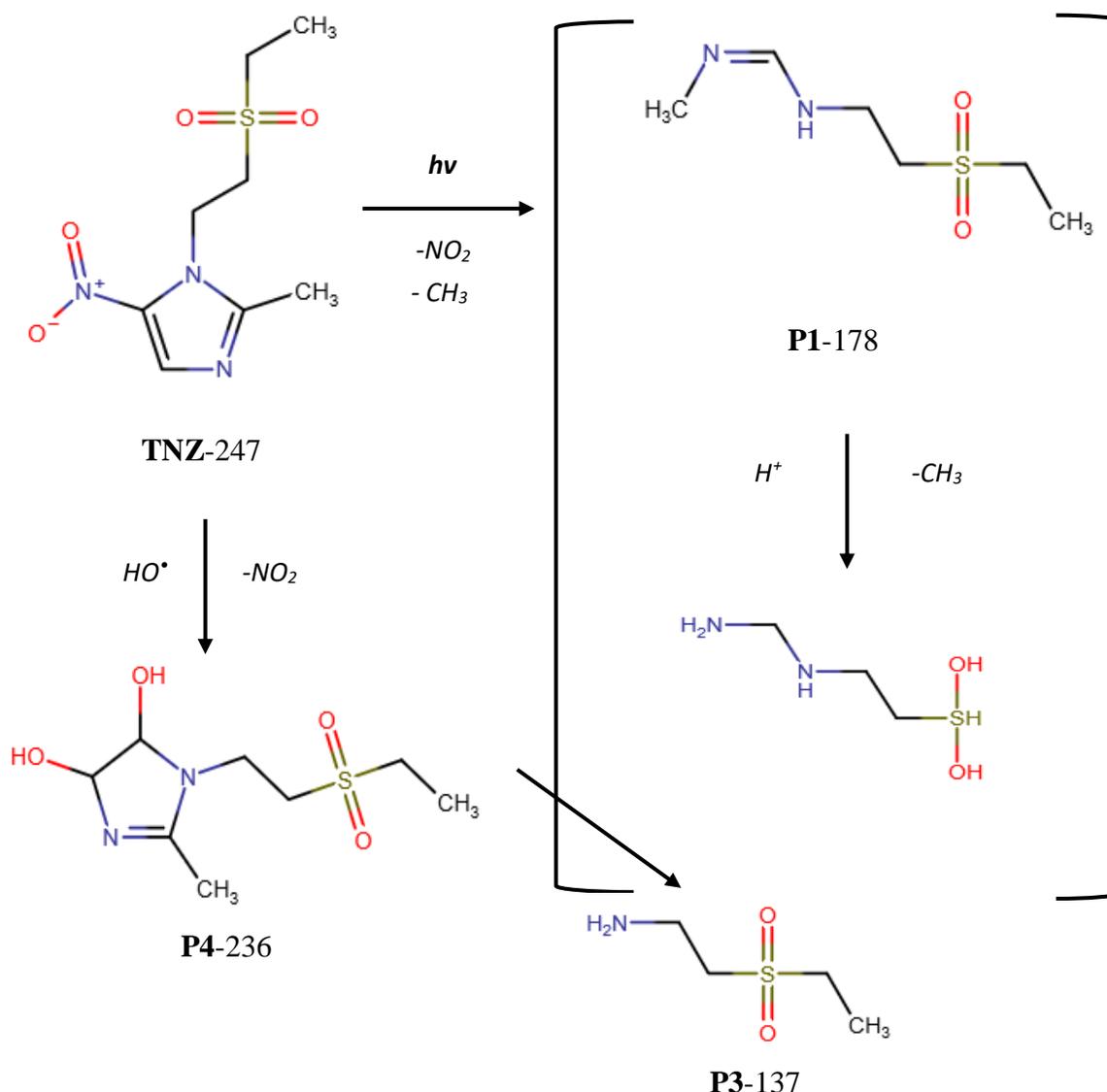


Figura V. 8. Mecanismo propuesto para la degradación de TNZ en el sistema SOLAR/XGS-Fe(III)-0.4M.

4.5. Citotoxicidad de los subproductos de degradación

Se evaluó la citotoxicidad de los subproductos de degradación del TNZ sobre la viabilidad de células HEK-293 en el proceso SOLAR/XGS-Fe(III)-0.4M. Para ello, se consideraron los subproductos obtenidos en la cinética de degradación y los resultados se muestran en la Figura V. 9. Se considera que un subproducto ejerce un efecto tóxico cuando la viabilidad de las células es inferior al 75 % y se considera un efecto viable cuando la viabilidad de las

células HEK-293 es superior al 75 %. En este caso, el proceso indica que tanto el TNZ como sus subproductos no presentan efectos tóxicos para este tipo de células y además, comparando los subproductos con la muestra control (CTL) se observa que los valores de los porcentajes de viabilidad son aún mayores, corroborando lo mencionado con anterioridad.

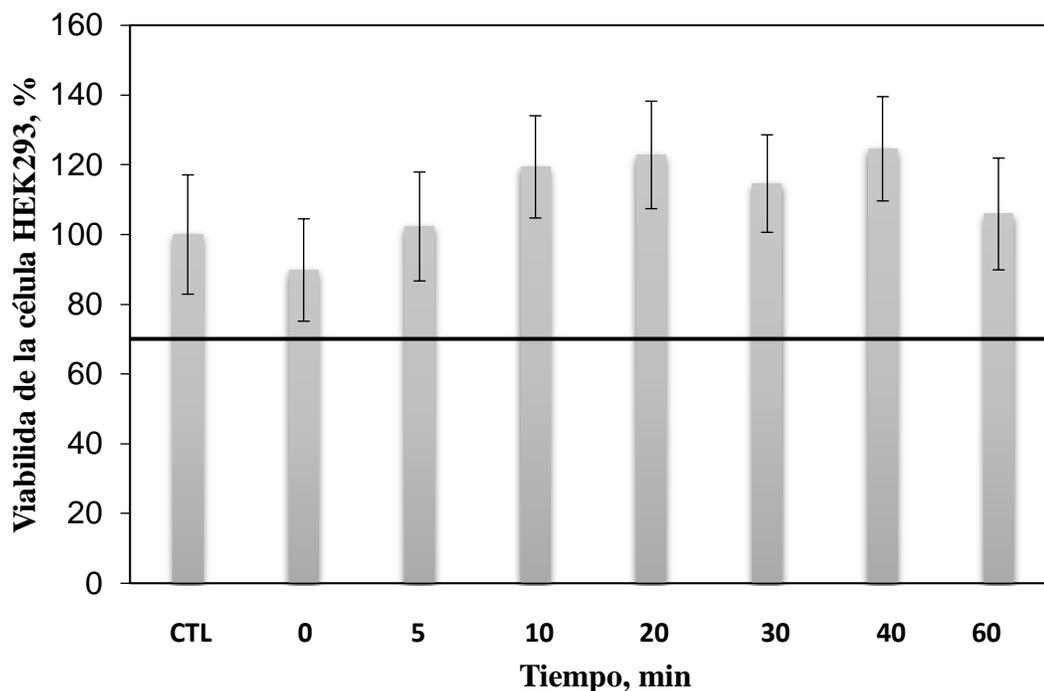


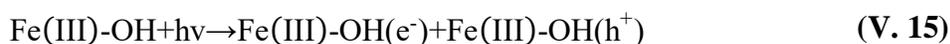
Figura V. 9. Porcentaje de viabilidad de la célula HEK-293 en muestras de subproductos de degradación de TNZ tomadas a diferentes tiempos en el sistema XGS-Fe(III)-0.4M/Solar. $[\text{TNZ}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$.

4.6. Mecanismo propuesto para la actividad fotocatalítica del XGS-Fe(III) bajo radiación solar

Existe una clara contribución del XGS-Fe(III)-0.4M en la degradación del TNZ en solución acuosa mediante radiación solar. De acuerdo con la caracterización, el XGS-Fe(III)-0.4M actúa como fotocatalizador al reducir el valor de E_g de 3.55 a 2.32 eV en referencia al XGS-BCO, además es fuente en gran medida en la generación de radicales HO^\bullet , ampliamente considerado en fotocatalisis heterogénea como el principal oxidante. Además, la formación de fases de hierro como acageneita (βFeOOH), permiten mencionar la contribución de la presencia de Fe(III) en el proceso.

La Figura V. 10 presenta en mecanismo propuesto para la actividad fotocatalítica del XGS-Fe(III)-0.4M, descrito de la siguiente manera;

(1) una reacción fotorredox entre los grupos OH de la superficie del XGS-Fe(III) y el hierro presente (Reacción V. 13). (2) la presencia de Fe(III) puede facilitar la formación de Fe(III)-O[•], que induce la formación de radicales HO[•] o H[•] (Reacción V. 14). (3) los fotones procedentes de la luz solar inciden sobre el XGS-Fe(III) y generan pares electrón-hueco (h⁺) con una cantidad de energía suficiente para promover el paso de los electrones de la banda de valencia (e⁻_{VB}) a la banda de conducción (e⁻_{CB}) (Reacción V. 15). (4) los electrones fotodegradados entran en contacto con las moléculas de TNZ o con moléculas de O₂ provocando una reducción de este al radical superóxido (O₂^{•-}), el cual reacciona con moléculas de H₂O generando la formación de más especies radicalarias oxidantes, que interaccionan con el compuesto y contribuyen a su degradación (Reacciones V. 16-V. 17) [32, 76]. (5) la reducción de O₂ por los (e⁻_{CB}) fotogenerados en la superficie del XGS-Fe(III) a través de la banda de conducción puede conducir a la formación de O₂^{•-}, los cuales pueden actuar en reacciones en cadena (Reacción V. 18-V. 19) [35] y contribuir en la degradación de TNZ.



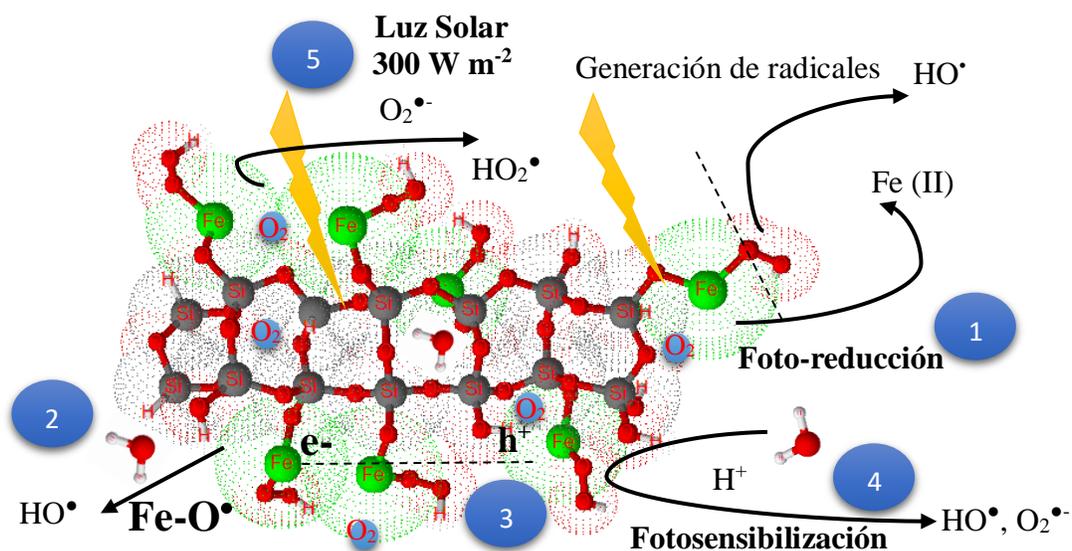


Figura V. 10. Mecanismo propuesto para la actividad del XGS-Fe(III)-0.4M en la degradación del TNZ en solución acuosa con radiación solar.

4.7. Estudio del reuso del XGS-Fe(III) como fotocatalizador

El XGS-Fe(III)-0.4M fue utilizado en cuatro ciclos con las mismas condiciones experimentales para verificar la eficiencia de su fotoactividad. Encontramos que solo es factible utilizarlo una sola vez (Figura V. 11). Esto se debe a que presenta el mismo porcentaje de degradación en la fotólisis y los cuatro ciclos. Este comportamiento se puede atribuir a la ausencia grupos OH en la superficie y a la presencia de Fe como Fe(II) [77]. Por lo tanto, el XGS-Fe(III)-0.4M no actúa como un verdadero fotocatalizador, debido a que sus características químicas son modificadas durante el proceso de degradación, es decir, es considerado como promotor de especies oxidantes. Sin embargo, su utilización es viable al ser de fácil síntesis química, económico y fácil manipulación.

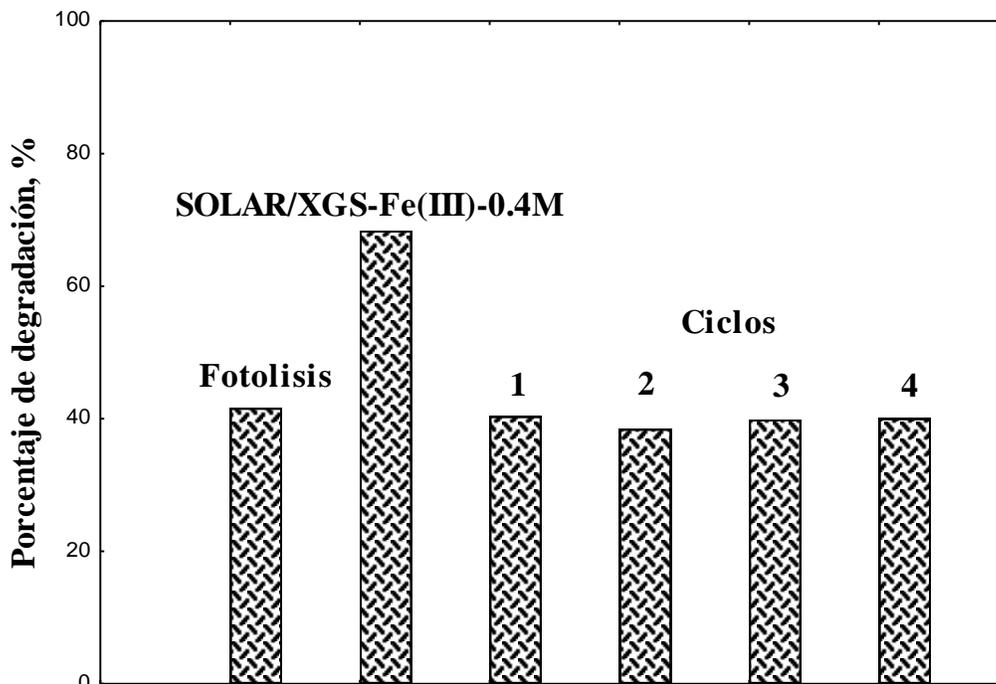


Figura V. 11. Comparación del porcentaje de degradación de la fotólisis, fotocatalisis heterogénea y capacidad de reciclaje de XGS-Fe(III)-0.4M dentro de las mismas condiciones de operación.

5. CONCLUSIONES

Los resultados de fisisorción de N_2 , DRX, FT-IR y SEM indican que el dopaje con Fe(III) en los XGS afecta sus características fisicoquímicas, reduciendo principalmente su área específica, la presencia de Fe-OH y la rugosidad de la textura.

El análisis HRTEM muestra que el Fe (III) está zonado y presente como acageneita (α -FeOOH). Los espectros PL muestran que XGS-Fe(III) puede actuar como fotocatalizador. El Fe(III) impregnado en el XGS reduce el valor E_g y por lo tanto mejora el flujo de electrones en presencia de radiación solar.

XGS-Fe(III) puede degradar TNZ en fase acuosa promoviendo la formación de radicales HO^\bullet y $O_2^{\bullet-}$ y la reducción de Fe(III) a Fe(II). Solo se requiere un 3.64 % de Fe(III) para una degradación del 68 % de TNZ en presencia de radiación solar. Además, la irradiación previa durante 30 minutos es suficiente para degradarlo por completo. Las vías de degradación presentan subproductos de bajo peso molecular con respecto al TNZ. Los subproductos de degradación no tienen efectos tóxicos sobre las células HEK-293.

Aunque XGS-Fe(III)-0.4M no actúa como un verdadero fotocatalizador, es un material económico, fácilmente sintetizado y de fácil manejo con buenas propiedades para su utilización en PAOs.

6. REFERENCIAS

- [1] K. Balakrishna, A. Rath, Y. Praveenkumarreddy, K.S. Guruge, B. Subedi, A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 137 (2017) 113-120.
- [2] R.R.Z. Tarpani, A. Azapagic, A methodology for estimating concentrations of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in wastewater treatment plants and in freshwaters, *Science of The Total Environment*, 622 (2018) 1417-1430.
- [3] M. Bartrons, J. Peñuelas, Pharmaceuticals and personal-care products in plants, *Trends in plant science*, 22 (2017) 194-203.
- [4] d.G.S. Ortiz, P. García-Encina, R. Irusta-Mata, The potential ecotoxicological impact of pharmaceutical and personal care products on humans and freshwater, based on USEtox™ characterization factors. A Spanish case study of toxicity impact scores, *The Science of the total environment*, 609 (2017) 429.
- [5] G. Archana, R. Dhodapkar, A. Kumar, Ecotoxicological risk assessment and seasonal variation of some pharmaceuticals and personal care products in the sewage treatment plant and surface water bodies (lakes), *Environmental monitoring and assessment*, 189 (2017) 446.
- [6] P. Grenni, V. Ancona, A.B. Caracciolo, Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review, *Microchemical Journal*, (2017).
- [7] H.B. Fung, T.-L. Doan, Tinidazole: a nitroimidazole antiprotozoal agent, *Clinical therapeutics*, 27 (2005) 1859-1884.
- [8] I.M. Raja, A. Basavareddy, D. Mukherjee, B.R. Meher, Randomized, double-blind, comparative study of oral metronidazole and tinidazole in treatment of bacterial vaginosis, *Indian Journal of Pharmacology*, 48 (2016) 654.
- [9] M. Bakshi, S. Singh, HPLC and LC-MS studies on stress degradation behaviour of tinidazole and development of a validated specific stability-indicating HPLC assay method, *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 34 (2004) 11-18.
- [10] S. Wan, Z. Hua, L. Sun, X. Bai, L. Liang, Biosorption of nitroimidazole antibiotics onto chemically modified porous biochar prepared by experimental design: Kinetics, thermodynamics, and equilibrium analysis, *Process Safety and Environmental Protection*, 104 (2016) 422-435.
- [11] R.H. Lindberg, P. Wennberg, M.I. Johansson, M. Tysklind, B.A. Andersson, Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden, *Environmental science & technology*, 39 (2005) 3421-3429.
- [12] I. Velo-Gala, J. Pirán-Montaño, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, A.J. Mota, Advanced Oxidation Processes based on the use of UVC and simulated solar radiation to remove the antibiotic tinidazole from water, *Chemical Engineering Journal*, 323 (2017) 605-617.
- [13] V. Law, C. Knox, Y. Djoumbou, T. Jewison, A.C. Guo, Y. Liu, A. Maciejewski, D. Arndt, M. Wilson, V. Neveu, DrugBank 4.0: shedding new light on drug metabolism, *Nucleic acids research*, 42 (2013) D1091-D1097.

- [14] M. Sgroi, C. Pelissari, P. Roccaro, P.H. Sezerino, J. García, F.G. Vagliasindi, C. Ávila, Removal of organic carbon, nitrogen, emerging contaminants and fluorescing organic matter in different constructed wetland configurations, *Chemical Engineering Journal*, 332 (2018) 619-627.
- [15] Y. Yang, Y.S. Ok, K.-H. Kim, E.E. Kwon, Y.F. Tsang, Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review, *Science of the Total Environment*, 596 (2017) 303-320.
- [16] J. Wang, S. Wang, Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review, *Journal of environmental management*, 182 (2016) 620-640.
- [17] V. Homem, L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review, *Journal of environmental management*, 92 (2011) 2304-2347.
- [18] D. Mantzavinos, D. Kassinos, S.A. Parsons, Applications of advanced oxidation processes in wastewater treatment, *Water research*, 43 (2009) 3901.
- [19] A.R. Ribeiro, O.C. Nunes, M.F. Pereira, A.M. Silva, An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU, *Environment international*, 75 (2015) 33-51.
- [20] M. Trojanowicz, A. Bojanowska-Czajka, I. Bartosiewicz, K. Kulisa, Advanced Oxidation/Reduction Processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS)—A review of recent advances, *Chemical Engineering Journal*, 336 (2018) 170-199.
- [21] G. Boczkaj, A. Fernandes, Wastewater treatment by means of Advanced Oxidation Processes at basic pH conditions: a review, *Chemical Engineering Journal*, (2017).
- [22] G. Lofrano, R. Pedrazzani, G. Libralato, M. Carotenuto, Advanced Oxidation Processes for Antibiotics Removal: A Review, *Current Organic Chemistry*, 21 (2017) 1054-1067.
- [23] A. Kurt, B.K. Mert, N. Özençin, Ö. Sivrioğlu, T. Yonar, Treatment of Antibiotics in Wastewater Using Advanced Oxidation Processes (AOPs), *Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery*, InTech2017.
- [24] H. Rahmani, M. Gholami, A. Mahvi, M. Alimohammadi, G. Azarian, A. Esrafil, K. Rahmani, M. Farzadkia, Tinidazole removal from aqueous solution by sonolysis in the presence of hydrogen peroxide, *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 92 (2014) 341-346.
- [25] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, G. Prados-Joya, M. Ferro-García, I. Bautista-Toledo, Removal of tinidazole from waters by using ozone and activated carbon in dynamic regime, *Journal of hazardous materials*, 174 (2010) 880-886.
- [26] M. Sánchez-Polo, J. López-Peñalver, G. Prados-Joya, M. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, Gamma irradiation of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, as a new alternative for water treatment, *Water research*, 43 (2009) 4028-4036.
- [27] B. Wu, J. Li, H. Chen, Y. Ye, FATE OF METRONIDAZOLE UNDER SOLAR IRRADIATION, *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 15 (2016).
- [28] S. Yan, B. Yao, L. Lian, X. Lu, S.A. Snyder, R. Li, W. Song, Development of Fluorescence Surrogates to Predict the Photochemical Transformation of Pharmaceuticals in Wastewater Effluents, *Environmental Science & Technology*, (2017).
- [29] M. Martín-Sómer, B. Vega, C. Pablos, R. van Grieken, J. Marugán, Wavelength dependence of the efficiency of photocatalytic processes for water treatment, *Applied Catalysis B: Environmental*, 221 (2018) 258-265.
- [30] P.-H. Secrétan, M. Karoui, Y. Levi, H. Sadou-Yayé, L. Tortolano, A. Solgadi, N. Yagoubi, B. Do, Pemetrexed degradation by photocatalytic process: Kinetics, identification

- of transformation products and estimation of toxicity, *Science of The Total Environment*, 624 (2018) 1082-1094.
- [31] S. Subudhi, D. Rath, K. Parida, A mechanistic approach towards the photocatalytic organic transformations over functionalised metal organic frameworks: a review, *Catalysis Science & Technology*, (2018).
- [32] M. Mangayayam, J. Kiwi, S. Giannakis, C. Pulgarin, I. Zivkovic, A. Magrez, S. Rtimi, FeOx magnetization enhancing E. coli inactivation by orders of magnitude on Ag-TiO₂ nanotubes under sunlight, *Applied Catalysis B: Environmental*, 202 (2017) 438-445.
- [33] Y. Mi, L. Wen, Z. Wang, D. Cao, R. Xu, Y. Fang, Y. Zhou, Y. Lei, Fe (III) modified BiOCl ultrathin nanosheet towards high-efficient visible-light photocatalyst, *Nano Energy*, 30 (2016) 109-117.
- [34] M. Liu, X. Qiu, M. Miyauchi, K. Hashimoto, Energy-level matching of Fe (III) ions grafted at surface and doped in bulk for efficient visible-light photocatalysts, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013) 10064-10072.
- [35] M. el mehdi Benacherine, N. Debbache, I. Ghoul, Y. Mameri, Heterogeneous photoinduced degradation of amoxicillin by Goethite under artificial and natural irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 335 (2017) 70-77.
- [36] I. Velo-Gala, J.J. López-Peñalver, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, Comparative study of oxidative degradation of sodium diatrizoate in aqueous solution by H₂O₂/Fe²⁺, H₂O₂/Fe³⁺, Fe (VI) and UV, H₂O₂/UV, K₂S₂O₈/UV, *Chemical Engineering Journal*, 241 (2014) 504-512.
- [37] O. Bajt, G. Mailhot, M. Bolte, Degradation of dibutyl phthalate by homogeneous photocatalysis with Fe (III) in aqueous solution, *Applied Catalysis B: Environmental*, 33 (2001) 239-248.
- [38] H. Yu, H. Irie, Y. Shimodaira, Y. Hosogi, Y. Kuroda, M. Miyauchi, K. Hashimoto, An efficient visible-light-sensitive Fe (III)-grafted TiO₂ photocatalyst, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 16481-16487.
- [39] Z. Ambrus, N. Balázs, T. Alapi, G. Wittmann, P. Sipos, A. Dombi, K. Mogyorósi, Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe (III)-doped TiO₂ prepared from TiCl₃, *Applied Catalysis B: Environmental*, 81 (2008) 27-37.
- [40] Q. Liu, T. Chen, Y. Guo, Z. Zhang, X. Fang, Grafting Fe (III) species on carbon nanodots/Fe-doped gC₃N₄ via interfacial charge transfer effect for highly improved photocatalytic performance, *Applied Catalysis B: Environmental*, 205 (2017) 173-181.
- [41] L. Shi, L. Yang, H. Zhang, K. Chang, G. Zhao, T. Kako, J. Ye, Implantation of Iron (III) in porphyrinic metal organic frameworks for highly improved photocatalytic performance, *Applied Catalysis B: Environmental*, 224 (2018) 60-68.
- [42] T.L. Shelton, B.L. Bensema, N.K. Brune, C. Wong, M. Yeh, F.E. Osterloh, Photocatalytic water oxidation with iron oxide hydroxide (rust) nanoparticles, *Journal of Photonics for Energy*, 7 (2017) 012003-012003.
- [43] K. Umar, M. Haque, N.A. Mir, M. Muneer, I. Farooqi, Titanium dioxide-mediated photocatalysed mineralization of two selected organic pollutants in aqueous suspensions, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 16 (2013) 252-260.
- [44] J. Zhao, Q. He, X. Zhang, J. Yang, B. Yao, Q. Zhang, X. Yu, Preparation and properties of visible light responsive g-C₃N₄/BiNbO₄ photocatalysts for tinidazole decomposition, *Integrated Ferroelectrics*, 176 (2016) 37-53.

- [45] A.R. Howells, M.A. Fox, Steady-state fluorescence of dye-sensitized TiO₂ xerogels and aerogels as a probe for local chromophore aggregation, *The Journal of Physical Chemistry A*, 107 (2003) 3300-3304.
- [46] C.C. de Escobar, F.P. dos Santos, J.H.Z. dos Santos, Effect of the amount and time of addition of a dye template on the adsorption and photocatalytic performance of molecularly imprinted silica, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2018) 190-196.
- [47] L. Rebbouh, V. Rosso, Y. Renotte, Y. Lion, F. Grandjean, B. Heinrichs, J.-P. Pirard, J. Delwiche, M.-J. Hubin-Franskin, G.J. Long, The nonlinear optical, magnetic, and Mössbauer spectral properties of some iron (III) doped silica xerogels, *Journal of materials science*, 41 (2006) 2839-2849.
- [48] J. Musgo, J.C. Echeverría, J. Estella, M. Laguna, J.J. Garrido, Ammonia-catalyzed silica xerogels: Simultaneous effects of pH, synthesis temperature, and ethanol: TEOS and water: TEOS molar ratios on textural and structural properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, 118 (2009) 280-287.
- [49] J. Estella, J.C. Echeverría, M. Laguna, J.J. Garrido, Silica xerogels of tailored porosity as support matrix for optical chemical sensors. Simultaneous effect of pH, ethanol: TEOS and water: TEOS molar ratios, and synthesis temperature on gelation time, and textural and structural properties, *Journal of non-crystalline solids*, 353 (2007) 286-294.
- [50] G. Andrade-Espinosa, V. Escobar-Barrios, R. Rangel-Mendez, Synthesis and characterization of silica xerogels obtained via fast sol-gel process, *Colloid and Polymer Science*, 288 (2010) 1697-1704.
- [51] C. Tai, J.-F. Peng, J.-F. Liu, G.-B. Jiang, H. Zou, Determination of hydroxyl radicals in advanced oxidation processes with dimethyl sulfoxide trapping and liquid chromatography, *Analytica chimica acta*, 527 (2004) 73-80.
- [52] R. Flyunt, A. Leitzke, G. Mark, E. Mvula, E. Reisz, R. Schick, C. von Sonntag, Determination of \bullet OH, O₂ \bullet^- , and hydroperoxide yields in ozone reactions in aqueous solution, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 7242-7253.
- [53] G. Andrade Espinosa, Síntesis de xerogeles de sílice como soporte de partículas de hidróxido (óxidos) de hierro para la absorción de arsénico presente en la solución acuosa, (2011).
- [54] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S. Sing, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, Academic press 2013.
- [55] Z.-D. Shao, X. Cheng, Y.-M.J.J.o.c. Zheng, Facile co-precursor sol-gel synthesis of a novel amine-modified silica aerogel for high efficiency carbon dioxide capture, 530 (2018) 412-423.
- [56] X. Rios, P. Moriones, J.C. Echeverría, A. Luquín, M. Laguna, J.J. Garrido, Characterisation of hybrid xerogels synthesised in acid media using methyltriethoxysilane (MTEOS) and tetraethoxysilane (TEOS) as precursors, *Adsorption*, 17 (2011) 583-593.
- [57] C. Ding, Y. Zeng, L. Cao, L. Zhao, Y. Zhang, Hierarchically porous Fe₃O₄/C nanocomposite microspheres via a CO₂ bubble-templated hydrothermal approach as high-rate and high-capacity anode materials for lithium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 5898-5908.
- [58] T. Yamashita, P. Hayes, Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 2441-2449.
- [59] A. Grosvenor, B. Kobe, M. Biesinger, N. McIntyre, Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds, *Surface and Interface Analysis*, 36 (2004) 1564-1574.

- [60] H. Liu, H. Guo, P. Li, Y. Wei, Transformation from δ -FeOOH to hematite in the presence of trace Fe (II), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70 (2009) 186-191.
- [61] F. Jia, K. Ramirez-Muñiz, S. Song, Preparation and characterization of porous hematite through thermal decomposition of a goethite concentrate, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 35 (2014) 193-201.
- [62] V. Jaiboon, B. Yoosuk, P. Prasassarakich, Amine modified silica xerogel for H₂S removal at low temperature, *Fuel Processing Technology*, 128 (2014) 276-282.
- [63] K.M. Khalil, L.A. Elkabee, B. Murphy, Formation and characterization of different ceria/silica composite materials via dispersion of ceria gel or soluble ceria precursors in silica sols, *Journal of colloid and interface science*, 287 (2005) 534-541.
- [64] S. Ponce-Castaneda, J. Martinez, F. Ruiz, S. Palomares-Sánchez, O. Dominguez, Synthesis of Fe₂O₃ species embedded in a silica xerogel matrix: a comparative study, *Journal of sol-gel science and technology*, 25 (2002) 29-36.
- [65] X. QUAN, S. CHEN, Interaction of humic substances and hematite: FTIR study, *Journal of Environmental Sciences*, 17 (2005) 43-47.
- [66] K. Chakrabarti, C. Whang, Structural and physical properties of Ag doped poly (dimethylsiloxane) modified silica xerogels, *Journal of Applied Physics*, 90 (2001) 6493-6499.
- [67] R. López, R. Gómez, Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study, *Journal of sol-gel science and technology*, 61 (2012) 1-7.
- [68] T.-S. Chen, S.-E. Chiou, S.-T. Shiue, The effect of different radio-frequency powers on characteristics of amorphous boron carbon thin film alloys prepared by reactive radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, 528 (2013) 86-92.
- [69] G.H. Chan, B. Deng, M. Bertoni, J.R. Ireland, M.C. Hersam, T.O. Mason, R.P. Van Duyne, J.A. Ibers, Syntheses, structures, physical properties, and theoretical studies of CeM_xOS (M= Cu, Ag; $x \approx 0.8$) and CeAgOS, *Inorganic chemistry*, 45 (2006) 8264-8272.
- [70] I. Velo-Gala, J. López-Peñalver, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, Activated carbon as photocatalyst of reactions in aqueous phase, *Applied Catalysis B: Environmental*, 142 (2013) 694-704.
- [71] Y. Wang, R. Zhang, J. Li, L. Li, S. Lin, First-principles study on transition metal-doped anatase TiO₂, *Nanoscale research letters*, 9 (2014) 46.
- [72] H. Cui, L. Wang, M. Shi, Y. Li, Morphology and phase control of iron oxide polymorph nanoparticles, *Materials Research Express*, 4 (2017) 045006.
- [73] V. Moradi, M.B. Jun, A. Blackburn, R.A. Herring, Significant improvement in visible light photocatalytic activity of Fe doped TiO₂ using an acid treatment process, *Applied Surface Science*, 427 (2018) 791-799.
- [74] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (\cdot OH/ \cdot O⁻ in aqueous solution, *Journal of physical and chemical reference data*, 17 (1988) 513-886.
- [75] C. Ruales-Lonfat, J. Barona, A. Sienkiewicz, M. Bensimon, J. Vélez-Colmenares, N. Benítez, C. Pulgarín, Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH, *Applied Catalysis B: Environmental*, 166 (2015) 497-508.
- [76] J. Xu, N. Sahai, C.M. Eggleston, M.A. Schoonen, Reactive oxygen species at the oxide/water interface: Formation mechanisms and implications for prebiotic chemistry and the origin of life, *Earth and Planetary Science Letters*, 363 (2013) 156-167.

[77] M. Ocampo-Gaspar, C.F. Cano-Guzmán, L.F. Payan-Martínez, L. González-Reyes, I. Hernández-Pérez, V. Garibay-Febles, J.P. Pérez-Orozco, L.I. Cabrera-Lara, M.L. Ramón-García, L. Galicia-Luis, Sizing the Fenton's Catalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (2017).

CAPÍTULO VI

DEGRADACIÓN DE SULFONAMIDAS EN FASE ACUOSA MEDIANTE LOS PROCESOS BASADOS EN RADIACIÓN UV, UV/H₂O₂ y UV/ K₂S₂O₈

1. RESUMEN

El objetivo de este capítulo fue analizar la efectividad de la radiación UV, UV/H₂O₂ y UV/K₂S₂O₈ en la degradación de sulfonamidas (SAs). Los valores de la constante de velocidad de degradación incrementaron como sigue SMZ < SDZ < SML, donde la fotodegradación fue mayor en sulfonamidas con penta-heterociclo. Los rendimientos cuánticos fueron $1.72 \times 10^{-5} \text{ mol E}^{-1}$, $3.02 \times 10^{-5} \text{ mol E}^{-1}$ y $6.32 \times 10^{-5} \text{ mol E}^{-1}$ para SMZ, SDZ y SML, respectivamente, a los 60 min de tratamiento. Los valores de R₂₅₄ mostraron que la dosis utilizada habitualmente para la desinfección del agua es inadecuada para eliminar este tipo de antibiótico. La concentración inicial de sulfonamida tiene un gran impacto en la velocidad de degradación. La velocidad de degradación fue mayor a pH 12 para SMZ y SML. Los valores de fotodegradación de SMZ y SML son más altos en agua de grifo en comparación con el agua destilada. La presencia de promotores radicales genera un mayor aumento en la tasa de degradación, el costo de UV/K₂S₂O₈ es menos energía, se propuso un mecanismo y los subproductos de degradación son menos tóxicos que el producto original.

2. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha prestado especial atención a la detección y eliminación de sustancias presentes en aguas contaminadas cuya procedencia radica en el uso excesivo y disposición inadecuada de productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCPs) [1]. Esta clase de sustancias entran dentro de los denominados contaminantes emergentes, los cuales en su mayoría son productos cuya contaminación no está regulada, sin embargo, se han determinado sus efectos adversos a la salud y sus riesgos potenciales, siendo muchos de ellos candidatos a regulación [2]. Dentro de los PPCPs, las sulfonamidas representan una clase importante de antibióticos utilizados comúnmente en el ámbito de la medicina para uso humano y en veterinaria debido a su fuerte actividad antimicrobiana, estabilidad química y costo económico [3].

La problemática de los antibióticos se centra en el daño que pueden ocasionar por su acumulación en los cuerpos de agua debido a que, a prolongadas exposiciones y a bajas concentraciones de estos fármacos, puede conducir a la generación de resistencia en cepas bacterianas (por ejemplo; *C. vulgaris*) [4], así como provocar un efecto adverso debido a que algunos pueden ser mutagénicos y cancerígenos [5]. La presencia de fármacos en el agua

natural y potable es de interés para la salud pública, debido a los efectos potenciales asociados a la ingesta a largo plazo de una mezcla de estos contaminantes incluso a bajas concentraciones [6]. Los antibióticos se han convertido en un contaminante de gran interés ya que no puede eliminarse por tratamiento terciario [7] o procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales [8, 9].

Las sulfonamidas (SAs) se han detectado frecuentemente en aguas superficiales, subterráneas, sedimentos y plantas de tratamiento de aguas residuales, afluentes y efluentes en diversos lugares de China con concentraciones que oscilan en el rango de 6.37-909 ng L⁻¹ [10-13]. En España se han detectado SAs en ríos cerca de granjas porcinas con concentraciones de sulfadiazina en un rango de 63.7 a 2978.6 ng L⁻¹ y sulfapiridina en un rango de concentración de 28.1 a 177.8 ng L⁻¹ [14].

Existe una variedad de tecnologías que se han empleado para lograr eliminar compuestos farmacéuticos de efluentes, tales como; tratamientos con procesos biológicos y procesos fisicoquímicos, siendo los más antiguos en su estudio, filtración con membranas, adsorción con materiales magnéticos [15], óxidos férricos hidratados [16], nanomateriales de carbón, hasta tratamientos basados en procesos avanzados de oxidación (PAOs) [17], los cuales han demostrado tener altos potenciales de degradación de diferentes contaminantes orgánicos, que en la mayoría de los casos se llega a una completa mineralización en el tratamiento de contaminantes a muy bajas concentraciones [3, 18, 19].

En referencia a los PAOs se han degradado sulfonamidas mediante fotólisis directa con radiación UV [20], UV/H₂O₂ y UV/K₂S₂O₈ [21], radiación UV fotocatalizada [4, 22, 23], con nanocompositos [24, 25], microestructuras [26], por radiación gamma [27], radiación solar natural [28], radiación solar fotocatalizada [29], entre otros.

De las tecnologías anteriores, la radiación ultravioleta (254 nm) es frecuentemente utilizada en la desinfección de aguas [30-32] debido a su buena eficiencia para eliminar contaminantes orgánicos como los productos farmacéuticos del agua debido a que ocupa un pequeño espacio y es de fácil operación y mantenimiento [30, 31]. En los últimos años se han efectuado avances significativos en la comprensión de los procesos fotoquímicos efectuados a fármacos, sin embargo, existen pocos datos sobre su transformación fotoquímica. En referencia a esto, la mayoría de los productos farmacéuticos son capaces de adsorber la luz dando lugar a la ruptura homolítica y heterolítica de la misma sin la adición

de reactivos químicos [32]. O en su defecto, reaccionar con especies fotosensibilizadoras capaces de inducir la fotodegradación de fármacos en aguas naturales (fotólisis indirecta). En la fotólisis indirecta, la adsorción de fotones da lugar a compuestos en estado excitado que son susceptibles a su transformación química, conduciendo a la transformación de los compuestos orgánicos por transferencia de energía o por reacciones químicas con especies transitorias formadas como el radical hidroxilo, entre otras.

Estudios previos mencionan que la fotólisis directa basada en la cuantificación de fotones es capaz de degradar sólo una parte de SAs durante la desinfección del agua y las SAs con penta heterociclo son degradadas fácilmente [33, 34]. La activación del peróxido de hidrógeno, peroximonosulfato, y peroxidisulfato en la oxidación de sulfonamidas ya ha sido estudiada anteriormente [20, 22, 23, 35]. Además, los esfuerzos enfocados en el desarrollo y optimización de métodos para determinar los parámetros cuánticos (fotólisis directa) o comparar la eficiencia de los métodos (fotólisis indirecta). Estos métodos son reconocidos por la generación de especies oxidantes como el radical HO^\bullet y $\text{SO}_4^{\bullet-}$, los cuales presentan un potencial redox de 1.8-2.7 V y 2.5-3.1 V, respectivamente, siendo este último el más selectivo [34] y exitosamente aplicado para oxidar compuestos orgánicos en diferentes matrices de agua [36]. Por otro lado, la mayoría de los estudios usan la bacteria *Vibrio fischeri* para determinar la toxicidad de subproductos [37, 38]. El conocimiento de la citotoxicidad de los subproductos es todavía escaso y restringido a pocas sulfonamidas [39]. La línea celular HEK293 (células embrionarias de riñón humano) son un tipo de células que carecen de la expresión de los receptores hormonales, una característica importante para estudiar la toxicidad basal asociada con los fármacos [40, 41]. Los estudios que utilizan radiación UV y su combinación con H_2O_2 y $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ para eliminar sulfonamidas todavía son deficientes en términos de mecanismo, subproductos, toxicidad y cuantificación de radicales generados.

Por lo tanto, en este estudio se evaluó la eficacia de la radiación UV, UV/ H_2O_2 y UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en la degradación de tres SAs, sulfametazina (SMZ), sulfadiazina (SDZ) y sulfametizol (SML). Los objetivos de principales fueron: i) Un estudio cinético que conduce a la determinación del rendimiento cuántico (Φ_λ) en la fotólisis directa, ii) La influencia de diferentes parámetros de operación (concentración inicial de las SAs, pH, matriz de agua, dosis de H_2O_2 y $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), iii) Cuantificación de la generación de radicales HO^\bullet y $\text{SO}_4^{\bullet-}$, iv)

Identificación de los subproductos de degradación, y v) Citotoxicidad de los subproductos utilizando la línea celular HEK-293.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Sustancias químicas

Todos los reactivos químicos utilizados (ácido clorhídrico, hidróxido de sodio, peróxido de hidrogeno, persulfato de potasio, acetonitrilo, ácido fórmico, citarabina (CTB), ácido para-clorobenzoico (pCBA), benzoquinona, ácido p-hidroxibenzoico) y los antibióticos modelo (sulfametazina, sulfadiazina y sulfametizol) fueron reactivos de grado analítico de alta pureza proporcionados por Sigma-Aldrich. Todas las disoluciones fueron preparadas con agua ultrapura obtenida con un equipo Mili-Q® (Millipore).

3.2. Equipo de radiación ultravioleta

El sistema experimental donde se realizó la fotodegradación de las sulfonamidas consiste en un fotorreactor equipado con una lámpara de mercurio de baja presión (Hg 254 nm) Heraeus Noblelight, modelo TNN 15/32 (nominal power 15 W). Las disoluciones se colocan en 6 tubos de cuarzo de 1 cm de diámetro y 35 mL de capacidad, situados paralelamente alrededor de la lámpara de Hg y a la misma distancia. Los tubos se encuentran sumergidos en agua destilada en recirculación para mantener la temperatura constante (25 °C), mediante un ultratermostato Frigiterm, y un sistema de agitación magnética en cada uno de los tubos de cuarzo.

3.3. Degradación de sulfonamidas

Los experimentos de fotodegradación se realizaron empleando una concentración inicial de las sulfonamidas de 15 mg L⁻¹, tomándose 1 ml de muestra durante la duración del experimento en intervalos de tiempo regulares para la medición posteriores de la concentración de cada sulfonamida. Se estudio la influencia de los parámetros experimentales como el pH de la solución (1.5, 6.5 y 12), la concentración inicial de la SMZ (5, 10 y 15 mg L⁻¹), la dosis de H₂O₂ y K₂S₂O₈ (1.4 × 10⁻⁴ M y 4.4 × 10⁻⁴ M), y la matriz de agua (destilada y de grifo).

3.4. Determinación de la constante de la velocidad de reacción de la SMZ con los radicales HO• y SO₄•⁻

La constante de velocidad de reacción de la SMZ se realizó con el radical HO• y SO₄•⁻ mediante experimentos de cinética competitiva. Se utilizó el compuesto de referencia ácido para-clorobenzoico (pCBA) para el radical HO• ($k_{\text{HO}\bullet/\text{pCBA}} = 5.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [42] en una relación molar de 1:1 con un exceso de H₂O₂. Para el radical SO₄•⁻ se utilizó el compuesto de referencia citarabina (CTB) ($k_{\text{SO}_4\bullet^-/\text{CTB}} = 1.61 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [32] en una relación molar 1:1 con un exceso de K₂S₂O₈. Al representar gráficamente $\ln\left(\frac{[\text{SMZ}]}{[\text{SMZ}]_0}\right)$ vs $\ln\left(\frac{[\text{CTB ó pCBA}]}{[\text{CTB ó pCBA}]_0}\right)$ según sea el caso, la pendiente de la gráfica (k_{ob}) permite calcular las constantes de la reacción de los radicales $k_{\text{HO}\bullet/\text{SMZ}}$ y $k_{\text{SO}_4\bullet^-/\text{SMZ}}$ de acuerdo a las ecuaciones (VI. 1) y (VI. 2):

$$k_{\text{ob}} = \frac{k_{\text{SO}_4\bullet^-/\text{CTB}}}{k_{\text{SO}_4\bullet^-/\text{SMZ}}} \quad (\text{VI. 1})$$

$$k_{\text{ob}} = \frac{k_{\text{HO}\bullet/\text{pCBA}}}{k_{\text{HO}\bullet/\text{SMZ}}} \quad (\text{VI. 2})$$

Donde k_{ob} es el valor medio de las pendientes de la gráfica obtenida, $k_{\text{SO}_4\bullet^-/\text{CTB}}$ y $k_{\text{HO}\bullet/\text{pCBA}}$ son los valores de las constantes de velocidad de reacción y $k_{\text{HO}\bullet/\text{SMZ}}$ y $k_{\text{SO}_4\bullet^-/\text{SMZ}}$ son los valores de las constantes de la velocidad de reacción de la SMZ con cada radical.

3.5. Determinación de la concentración de radicales HO• generados

Para determinar la concentración del radical HO• se utilizó pCBA cuya constante de degradación es $k_{\text{HO}\bullet/\text{pCBA}} = 5.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [43]. La degradación del pCBA con el radical HO• fue cuantificado en el sistema de radiación UV, donde el radical es el responsable del proceso de oxidación. La concentración total del radical HO• generado a diferentes tiempos fue calculado por la ecuación (VI. 3) [43]:

$$-\frac{d[\text{pCBA}]}{dt} = k_{\text{HO}\bullet/\text{pCBA}} [\text{pCBA}] [\text{HO}\bullet] \quad (\text{VI. 3})$$

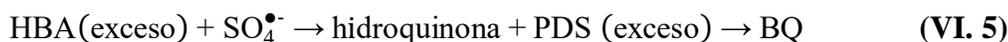
Reorganizando e integrando la ecuación anterior, se obtiene la siguiente ecuación (VI. 4):

$$\ln\left(\frac{[pCBA]}{[pCBA]_0}\right) = k_{HO^\bullet/pCBA} \int [HO^\bullet] dt \quad (\text{VI. 4})$$

Donde $\int [HO^\bullet] dt$ es la integral de la concentración del radical HO^\bullet en función del tiempo.

3.6. Determinación de la concentración de radicales $SO_4^{\bullet-}$ generados

La concentración de radicales $SO_4^{\bullet-}$ generados en el proceso UV/ $K_2S_2O_8$ se cuantificaron identificando el producto de la benzoquinona (BQ) [44], obtenida por la oxidación del ácido p-hidroxibenzoico (HBA) por los radicales $SO_4^{\bullet-}$ generados (ecuación (VI. 5)). Con base en la estequiometría de la ecuación VI. 5, 1 mol de HBA reacciona con 1 mol de $SO_4^{\bullet-}$ para formar hidroquinona que se transforma inmediatamente en un subproducto estable, benzoquinona (BQ), debido a un exceso de peroxodisulfato (PDS). El exceso de PDS se añade fuera del sistema de radiación UV.



En general, las concentraciones de BQ son proporcionales a las concentraciones de $SO_4^{\bullet-}$. La BQ generada es relativamente estable hasta el pH 9.0 cuando el exceso de la concentración del HBA > BQ, porque el HBA inhibe la reacción entre la BQ y el radical $SO_4^{\bullet-}$, donde las constantes son $k_{SO_2^{\bullet-}+HBA} = 2.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $k_{SO_2^{\bullet-}+BQ} = 1 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

3.7. Métodos analíticos

3.7.1. Determinación de la concentración de sulfonamidas, pCBA y CTB en solución acuosa

La concentración de las tres sulfonamidas (SMZ, SDZ y SML) se determinó por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en fase inversa, utilizando un cromatógrafo de líquidos (Thermo-Fisher) equipado con un detector de UV visible y un automuestreador automático con capacidad de 120 viales. Se utilizó una columna PHENOMENEX Kinetex C-18 (2.6 μm tamaño de partícula de; 4.6 \times 150 mm). La fase móvil utilizada fue 70 % de ácido fórmico (0.1 %, v/v) y 30 % de acetonitrilo (0.1 % v/v) en modo isocrático con un flujo de 0.35 mL min^{-1} . La longitud de onda del detector se estableció en 270 nm. La

concentración del pCBA y la CTB se realizó con la misma metodología, sólo difiere en la longitud de onda llevada a cabo a 240 nm para el pCBA y una proporción de 97 % de ácido fórmico (0.4 %, v/v) y 3 % de metanol a 272 nm de longitud de onda para la CTB.

3.7.2. Identificación de los subproductos de degradación

La identificación de los subproductos de degradación de la SMZ se realizó mediante un cromatógrafo Acquity UPLC System de Waters, equipado con una columna C₁₈ (2.1 × 75 mm, 2.7 μm) de Waters CORTECS™, empleando una fase móvil en modo gradiente (Inicial: 0 % B, T8: 95 % B, T8.1: 0 % B). La fase móvil utilizada fue: Canal A: Agua con 0.1 % de ácido fórmico, Canal B: Acetonitrilo 0.1 % de ácido fórmico. El flujo utilizado fue de 0.4 mL min⁻¹, el volumen de inyección fue de 10 μL y la temperatura de la columna fue de 40 °C. El sistema UPLC es acoplado a un Espectrómetro de masas de Alta Resolución SYNAPT G2 HDMS Q-TOF de Waters equipado con una fuente de ionización de Electrospray (ESI). Los parámetros para el análisis se establecieron usando el modo de ionización positivo, adquiriendo los espectros en un rango de masas (m/z) de 50 a 1200 uma.

3.7.3. Evaluación de la citotoxicidad de los subproductos de degradación

La citotoxicidad *in vitro* sobre la línea celular HEK-293 de los subproductos de degradación de la SMZ obtenidos durante el proceso por radiación UV, se determinó mediante el método de tinción celular. Este método está basado en la medición de la función metabólica de las células usando sales de tetrazolio para reducirlo y formar un producto soluble en el medio de cultivo llamado formazan, el cual es medido por absorbancia. En este caso, se utilizó el MTS (3-[4,5,dimetiltiazol-2-il]-5-[3-carboximetoxi-fenil]-2-[4-sulfofenil]-2H-tetrazolio).

Previo al estudio, se efectuó la cinética de degradación en presencia de una solución buffer (PBS) como sustituyente de la solución acuosa. Posteriormente, 10.000 células de riñón embrionario humano 293 (HEK-293) suministradas por el banco de células del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, se incubaron en un medio de cultivo EMEM durante 24 h, transcurrido este tiempo se cambió el medio y se adicionaron los subproductos de degradación (dilución 10:100 μL), después de 24 h se adiciona 20 μL de MTS y a las 2 h se midió la absorbancia en un equipo Infinite® 200 PRO NanoQuant con una lectura de muestra de 9 veces a una absorbancia de 490 nm.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Fotodegradación directa de sulfonamidas: rendimientos cuánticos

Las cinéticas de fotodegradación directa de las sulfonamidas por la lámpara de Hg (baja presión, 254 nm) se presentan en la Figura VI. 1. Se observa que la velocidad de eliminación del SML es ligeramente mayor a la observada por la SMZ y SDZ. Se logró una degradación del 77, 87 y 99 % en 1 h y 95, 97 y 100 % a las 2 h de tratamiento para la SMZ, SDZ y SML, respectivamente. El orden de degradación está relacionado con el N enlazado en los penta y hexa-heterociclos en la estructura molecular de las SAs [31], por ello, se observa que el SML se degradó más rápido en comparación con la SMZ y SDZ, debido a la presencia del anillo penta-heterociclo en su estructura molecular (Tabla VI. 1).

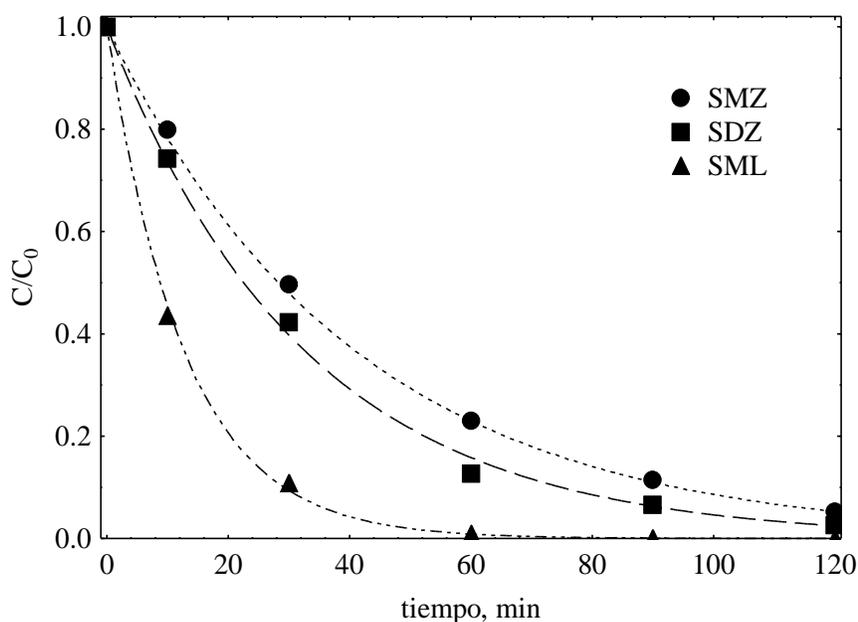


Figura VI. 1. Cinéticas de degradación de las tres sulfonamidas mediante fotoderadación UV. Condiciones de operación: [Sulfonamida]₀ = 5.4×10^{-5} M, pH = 6.5 y T = 25 °C. Las líneas representan la predicción del modelo cinético de primer orden.

La eficiencia de un proceso fotoquímico se mide mediante el cálculo del rendimiento cuántico del proceso, definido por el número de moléculas que han sufrido un proceso fotoquímico por cada fotón absorbido por el sistema. En este sentido, aplicando el modelo de pseudo-primer orden y considerando 1 hora como tiempo de seguimiento de la reacción,

se determinó la constante de velocidad de fotodegradación y utilizando la ecuación (VI. 6) [45] se calculó el rendimiento cuántico (Φ_λ) para las tres sulfonamidas.

$$\Phi_\lambda = \frac{k_\lambda}{2.303E_\lambda \varepsilon_\lambda} \quad (\text{VI. 6})$$

Donde k_λ es la constante de velocidad de fotodegradación de las sulfonamidas observada (s^{-1}), $E_\lambda = 6.16 \times 10^{-3}$ (Einstein $\text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$) es la energía radiante emitida por la lámpara a la longitud de onda estudiada [46], ε_λ es el coeficiente de absorción molar de cada sulfonamida a la longitud de onda estudiada ($\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$). El valor de ε_λ se obtiene a partir de $\varepsilon_\lambda = A/(C \cdot 0.001)$, donde A es la absorbancia a 254 nm, C es la concentración de la sulfonamida (mol m^{-3}) y 0.001 representa la distancia que recorre la luz a través de la solución (m), Φ_λ es el rendimiento cuántico (mol Einstein^{-1}).

Los rendimientos cuánticos obtenidos fueron 1.72×10^{-5} , 3.02×10^{-5} y 6.32×10^{-5} mol Einstein^{-1} para la SMZ, SDZ y SML, respectivamente. De acuerdo con estos valores y los resultados de k_λ , el SML presentó un mayor rendimiento cuántico y una mayor velocidad de degradación, seguido de la SDZ y SMZ. Dichos valores son parecidos a los encontrados por otros autores para otros compuestos orgánicos [47, 48]. Además, se observó que la capacidad de absorción molar no está relacionada con la velocidad de fotodegradación de un compuesto al encontrar valores de 1.681, 1.342 y $1.464 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{mol}^{-1}$ para la SMZ, SDZ y SML.

Desde el punto de vista comparativo es adecuado utilizar la constante de velocidad de fotodegradación aparente normalizada por la energía de la lámpara (k'_E), debido a que esta constante resulta independiente de las fluctuaciones en la energía irradiada por la lámpara y permite comparar directamente constantes de velocidad de fototransformación obtenidas con diferentes fotoreactores [49]. El valor de k'_E ($\text{m}^2 \text{Einstein}^{-1}$) se obtiene mediante la ecuación VI. 7.

$$k'_E = \frac{k_\lambda}{E_\lambda} \quad (\text{VI. 7})$$

R_{254} representa los porcentajes de eliminación de las sulfonamidas, para una dosis de irradiación de 400 J m^{-2} (R_{254}). Este parámetro determina la aplicabilidad de la radiación UV en la fotodegradación de las sulfonamidas en las condiciones reales de una planta de tratamiento. Para ello, se tomó de referencia el valor de 400 J m^{-2} para la dosis irradiada, valor mínimo recomendado por diferentes organismos europeos para la desinfección del agua. Con lámpara utilizada en este estudio para tener la dosis irradiada de 400 J m^{-2} , su energía radiante es equivalente a $8.49 \times 10^{-4} \text{ E m}^{-2}$ para la longitud de onda de 254 nm [30]. De este modo el porcentaje de eliminación para las sulfonamidas con esta dosis de irradiación, R_{254} , se determinó con la siguiente ecuación VI. 8.

$$R_{254} = 1 - e^{-(k'_E * 8.49 \times 10^{-4})} \quad \text{(VI. 8)}$$

Donde k'_E es la constante de velocidad de fotodegradación aparente normalizada por la energía de la lámpara. Los resultados de k'_E indican la misma tendencia de fotólisis mencionada anteriormente y los resultados de R_{254} son muy bajos, indicando que la dosis usada comúnmente para la desinfección de aguas no es eficiente para la eliminación de este tipo de fármacos [50], demostrando que se requieren mayores dosis de irradiación UV en plantas de tratamiento de aguas o mayores tiempos de exposición [47].

Tabla VI. 1. Parámetros obtenidos de la radiación UV directa de las tres sulfonamidas a 254 nm . Condiciones de operación: $[\text{Sulfonamida}]_0 = 5.4 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 6.5$ y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Sulfonamida	$\epsilon_\lambda \cdot 10^{-3}$ ($\text{m}^2 \text{ mol}^{-1}$)	$k_\lambda \cdot 10^4$ (s^{-1})	$\Phi_\lambda \cdot 10^5$ (mol E^{-1})	$k'_E \cdot 10^2$ ($\text{m}^2 \text{ E}^{-1}$)	$R_{254} \cdot 10^3$ (%)
SMZ	1.681	4.10	1.72	6.67	5.65
SDZ	1.342	5.74	3.02	9.33	7.05
SML	1.464	13.13	6.32	21.32	18.07

4.1.1. Influencia de los parámetros de operación

4.1.1.1. Influencia de la concentración de sulfonamida

Se seleccionó la SMZ como representante de las tres sulfonamidas, debido a que es la que representa la constante de velocidad de degradación más baja. La Figura VI. 2 muestra las cinéticas de degradación y la Tabla VI. 2 presenta el rendimiento cuántico de la SMZ para las diferentes concentraciones estudiadas. Se observa que el rendimiento cuántico se ve afectado por la concentración inicial y, por lo tanto, la velocidad del proceso de degradación. La disminución en la velocidad de fotodegradación a medida que aumenta la concentración

está relacionada con la energía adsorbida por cada molécula de SMZ. La energía depositada en el medio por unidad de volumen es fija, a medida que la concentración disminuye, las moléculas pueden aceptar más energía radiante debido a que hay menor cantidad de moléculas en el medio que les permite mayor disponibilidad a la absorción de energía [51].

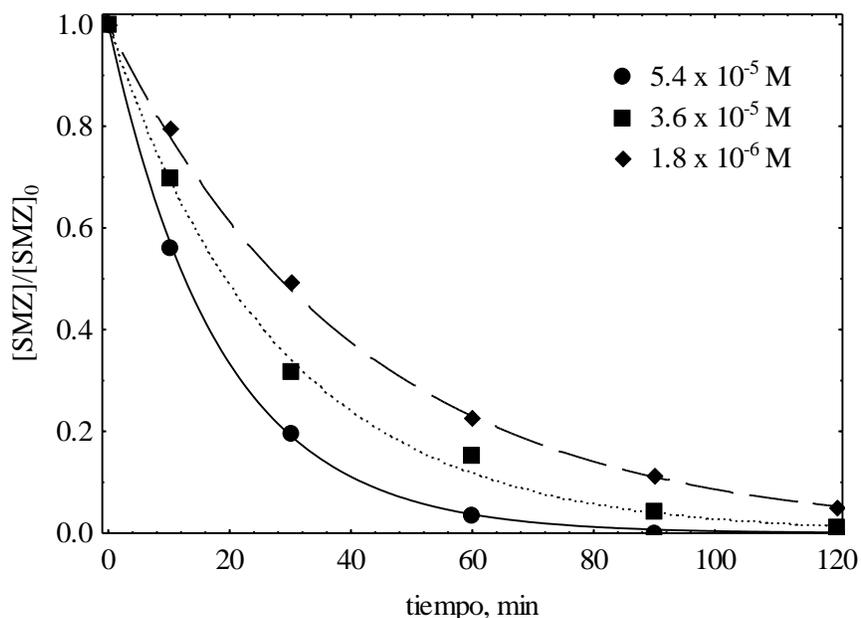


Figura VI. 2. Influencia de la concentración inicial de la SMZ en la fotodegradación con radiación UV. Condiciones de operación: pH = 6.5 y T = 25 °C. Las líneas representan la predicción del modelo cinético de primer orden.

Tabla VI. 2. Parámetros obtenidos de la radiación UV directa para SMZ a 254 nm. Condiciones de operación: pH = 6.5 y T = 25 °C.

[SMZ] ₀ (M)	$\epsilon_{\lambda} 10^{-3}$ (m ² mol ⁻¹)	$k_{\lambda} 10^4$ (s ⁻¹)	$\Phi_{\lambda} 10^5$ (mol E ⁻¹)	$k'_E 10^2$ (m ² E ⁻¹)	$R_{254} 10^3$ (%)
5.4x10 ⁻⁵	1.681	4.10	1.72	6.67	5.65
3.6x10 ⁻⁵	1.646	5.24	2.24	8.51	7.21
1.8x10 ⁻⁶	1.723	9.16	3.75	14.90	12.61

4.1.1.2. Influencia del pH

Considerando los valores del pK_a = 2.0 y ≈7.0 de las sulfonamidas, se estudiaron los valores de pH 1.5, 6.5 y 12, donde las sulfonamidas se encuentran de forma catiónica (se protona el grupo amino), neutra y aniónica (desprotona el grupo NH), respectivamente. La Figura VI. 3 muestra la variación de los coeficientes de absorción molar global (ϵ_{λ}) y la constante de velocidad de fotodegradación global (k'_E) en función del pH de la solución. Los valores de

los coeficientes de absorción molar aumentan en orden creciente con el pH, siendo mayores cuando las sulfonamidas se encuentran en su forma aniónica [52]. Las tasas de degradación fueron mayores a pH 12 para la SMZ y SML, consistente al presentar un mayor valor del ϵ_λ , sin embargo, para la SDZ la velocidad de degradación disminuye con el incremento de pH y ϵ_λ . Las sulfonamidas protonadas muestran baja reactividad hacia los radicales electrófilos, pero si están desprotonadas se oxidan fácilmente por radicales reactivos [20].

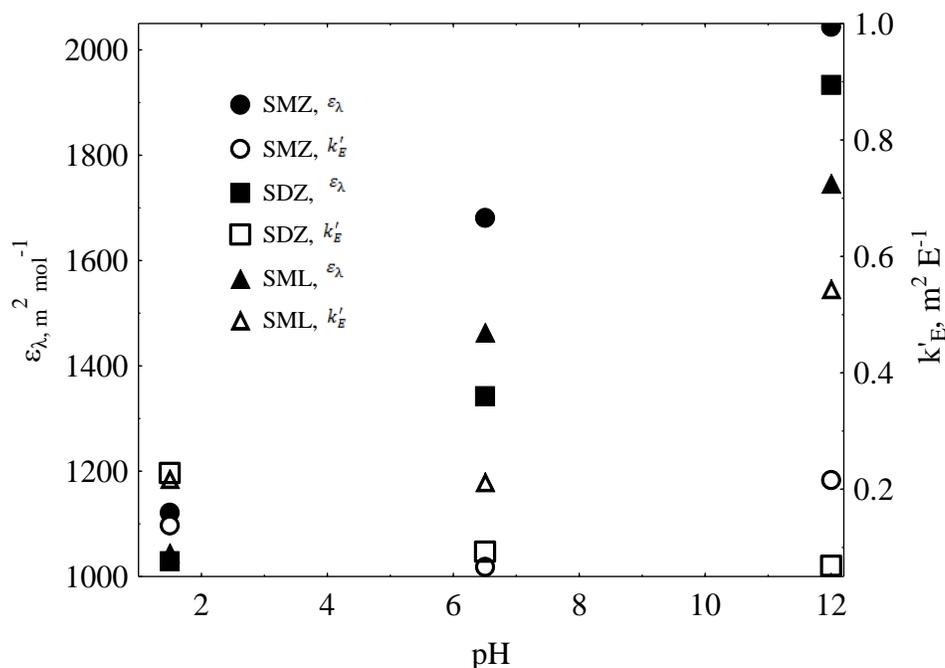


Figura VI. 3. Coeficiente de absorción molar global (ϵ_λ) y la constante normalizada de fotodegradación aparente de energía emitida por la lámpara (k'_E) en función del pH para las tres sulfonamidas analizadas. Condiciones experimentales: $[\text{Sulfonamida}]_0 = 5.4 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.1.2. Aplicabilidad de la radiación UV en la degradación de sulfonamidas en agua de distinta composición química

Para determinar la aplicabilidad de la radiación UV en la eliminación de sulfonamidas del agua, se determinó la influencia de la composición química de agua destilada y de grifo durante la fotodegradación de las tres sulfonamidas. La Tabla VI. 3 presenta la composición química de estas aguas.

Tabla VI. 3. Características químicas de las aguas estudiadas.

Agua	pH	[HCO ₃ ⁻] (mg L ⁻¹)	[SO ₄ ²⁻] (mg L ⁻¹)	[Cl ⁻] (mg L ⁻¹)	[NO ₃ ⁻] (mg L ⁻¹)	T (%)
Destilada	6.87	-	-	-	-	100
Grifo*	8.20	160	21	5	2	98.17

*Datos obtenidos de: www.emasagra.es/ESP/191.asp

La Figura VI. 4 muestra los resultados obtenidos de la irradiación UV de las tres sulfonamidas en las dos aguas, destilada (AD) y de grifo (AG), la diferencia entre las dos aguas para la SDZ no es muy marcada, 87 % y 82 % de degradación, respectivamente. Esta tendencia es constante considerando el efecto del pH en la SDZ, donde se presenta una disminución en su degradación al aumentar el pH. Por otro lado, para la SMZ y SML se observa un aumento en la velocidad de degradación (k'_E) cuando se encuentra en presencia de agua de grifo, presentando porcentajes de degradación de 98 % (AG) y 77 % (AD) para la SMZ, 100 % y 99 % para el SML transcurridos 60 min de irradiación.

Con base a los valores que muestran de transmitancia en la Tabla VI. 4, el agua de grifo presenta un menor valor (98.17 %), causando la adsorción de la radiación UV y reduciendo considerablemente el número de fotones que alcanzan la sulfonamida, sin embargo, la presencia de carbonatos, nitratos y sulfatos realizan un efecto sinérgico en la degradación de las sulfonamidas [47].

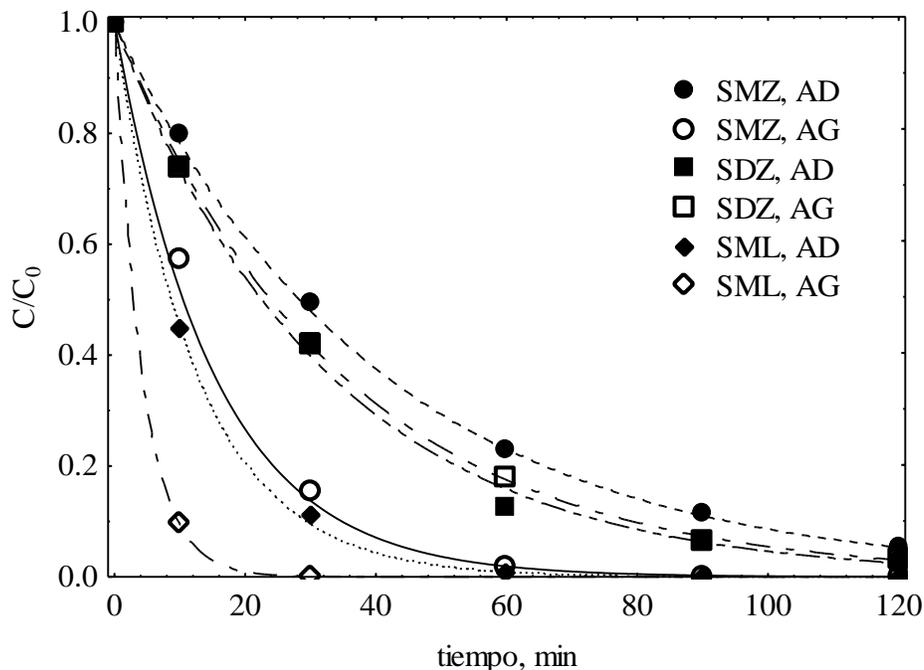


Figura VI. 4. Influencia de la composición química del agua en la velocidad de fotodegradación de las tres sulfonamidas con radiación UV. AD (Agua destilada), AG (Agua de grifo). Condiciones experimentales: $[\text{Sulfonamida}]_0 = 5.4 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Las líneas representan la predicción del modelo cinético de primer orden.

Tabla VI. 4. Parámetros obtenidos de la radiación UV directa de las tres sulfonamidas en aguas de distinta composición química. Condiciones experimentales: $[\text{Sulfonamida}]_0 = 5.4 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Sulfonamida	Agua	pH	$k_f \cdot 10^4$ (s^{-1})	$k_E' \cdot 10^2$ ($\text{m}^2 \text{ E}^{-1}$)	$R_{254} \cdot 10^3$ (%)
SMZ	Destilada	6.73	4.10	6.67	5.65
	Grifo	8.20	11.02	17.90	15.18
SDZ	Destilada	6.22	5.74	9.32	7.90
	Grifo	8.07	4.76	7.73	6.55
SML	Destilada	5.75	13.13	21.31	18.07
	Grifo	8.19	39.13	63.52	53.85

k_f : Constante de velocidad de fotodegradación de las sulfonamidas.

k_E' : Constante de velocidad de fotodegradación normalizada para la energía de la lámpara.

R_{254} : Porcentaje de eliminación para una dosis de irradiación de 400 J m^{-2} .

4.2. Fotodegradación indirecta de sulfonamidas

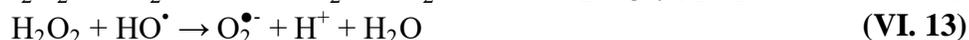
4.2.1. Fotodegradación de SMZ mediante el proceso UV/H₂O₂

Se analizó la degradación de la SMZ con radiación UV-254 nm en presencia de H₂O₂ a diferentes concentraciones. Es bien sabido que, el uso combinado de UV/H₂O₂ provoca la ruptura de la molécula de H₂O₂, por cada fotón absorbido en el sistema mediante la radiación

UV, produce dos radicales HO• (ecuación VI. 9) [53]. Sin embargo, en la práctica la fotólisis de 1 mol de H₂O₂ produce menos de 2 moles de radicales HO• debido a que el rendimiento cuántico es menor que uno ($\Phi = 0.98 \text{ mol E}^{-1}$).



La presencia de H₂O₂ mejora el proceso de degradación gracias a la formación de especies radicalarias fuertemente oxidantes como son HO•, E₀ = 2.80 V; H₂O₂, E₀ = 1.78 V; HO₂•, E₀ = 1.70 V; O₂•⁻, E₀ = 0.59 V y O₂, E₀ = 1.20 V (ecuaciones VI. 10-VI. 15), que reaccionan con la sulfonamida favoreciendo una mayor tasa de degradación [54].



También pueden reaccionar con otras especies al lado de la SMZ (ecuaciones VI. 16-VI. 18), induciendo la reducción de especies HO• del medio, causando una disminución en la eficiencia del sistema [55, 56].



La determinación de la constante de velocidad de la sulfonamida con los radicales HO• ($k_{\text{HO}^\bullet/\text{SMZ}}$), es importante para el diseño de un sistema de tratamiento adecuado basado en el uso combinado de radiación UV y H₂O₂. El valor de la velocidad de la constante de reacción fue $k_{\text{HO}^\bullet/\text{SMZ}} = 4.35 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, el elevado valor de la constante indica que la SMZ presenta una gran reactividad con los radicales HO• en las condiciones estudiadas, este valor es similar a los obtenidos por otros autores para sulfonamidas. La constante de velocidad de reacción del HO• con el H₂O₂ (ecuación VI. 10) $k = 3.3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, es segundo orden

menor de magnitud que el de la reacción con la SMZ, esto indica que el proceso de degradación de la SMZ por el radical HO^\bullet será favorecida hasta una concentración inicial dada de H_2O_2 .

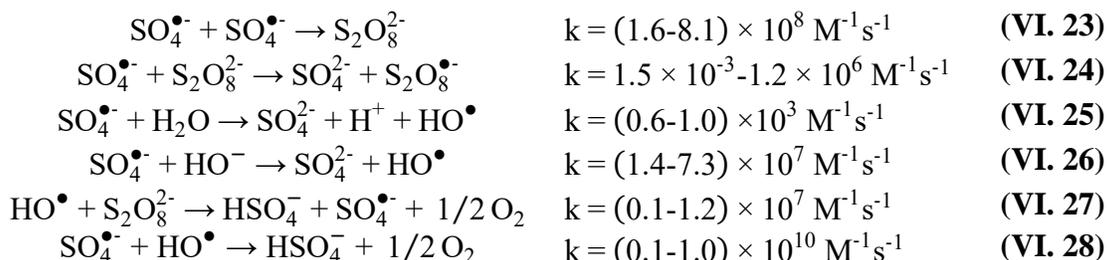
La eficiencia del sistema UV/ H_2O_2 se ha evaluado variando la concentración inicial de H_2O_2 sobre la cinética de degradación de la SMZ. Los resultados mostrados en la Tabla VI. 5 indican que un aumento en la concentración inicial de H_2O_2 incrementa el porcentaje de degradación de la SMZ, aumentando de 77 % en ausencia de H_2O_2 a 89 % con 1.47×10^{-4} M de H_2O_2 y 4.4×10^{-4} M de H_2O_2 son suficientes para degradar el 100 % de la SMZ en 60 min de tratamiento. La Figura VI. 5 muestra la concentración de radicales HO^\bullet generados a diferente concentración de H_2O_2 , para una concentración inicial de H_2O_2 de 1.47×10^{-4} M y 4.4×10^{-4} M se tiene una generación máxima de radicales de 6.68×10^{-13} M y 1.54×10^{-12} M a los 10 y 8 min respectivamente. Posterior a ese tiempo la generación de radicales disminuye, sin embargo, se sigue teniendo una degradación de la SMZ atribuido a la fotólisis directa de la SMZ por radiación UV.

4.2.2. Fotodegradación de la SMZ mediante el proceso UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

El peroxodisulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) es un oxidante fuerte ($E_0 = 2.05$ V), empleado en la degradación de contaminantes orgánicos [57] y poco estudiado en presencia de radiación UV. Debido a que las reacciones del $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ son muy lentas a temperatura ambiente, se proponen métodos para activar la degradación de moléculas orgánicas, los cuales consisten en generar radicales sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) por medio de la descomposición fotoquímica del $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y generándose los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ [58], que actúan sobre el compuesto a degradar. Teóricamente, cada molécula de peroxodisulfato genera dos radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ en presencia de radiación UV de acuerdo con la reacción (VI. 19), en la práctica $\Phi (+\text{SO}_4^{\bullet-}) = 0.56$. Los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generados pueden participar en diferentes reacciones radicalarias altamente oxidantes, entre las que destacan las siguientes (VI. 20-VI. 22) [46]:



Estos radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generados pueden participar en diferentes reacciones radicalarias, entre las que destacan las siguientes (VI. 23-VI. 28) [59]:



La constante de velocidad de degradación del radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ con la SMZ, se determinó como $k_{\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SMZ}} = 7.88 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, y comparada con las reacciones anteriores, todas las reacciones radicalarias de recombinación son suficientes para competir con la reacción de degradación de la SMZ en presencia del dicho radical. El valor de $k_{\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SMZ}}$ es inferior al obtenido con $k_{\text{HO}^{\bullet}/\text{SMZ}}$ (descrito en la sección anterior) indicando que la reacción de la SMZ y los radicales HO^{\bullet} es más rápida que entre la SMZ y los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$.

Tabla VI. 5. Parámetros cinéticos obtenidos de la degradación de la SMZ por radiación UV en presencia de especies promotoras de radicales. Condiciones experimentales: $[\text{SMZ}]_0 = 5.4 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, tiempo = 60 minutos.

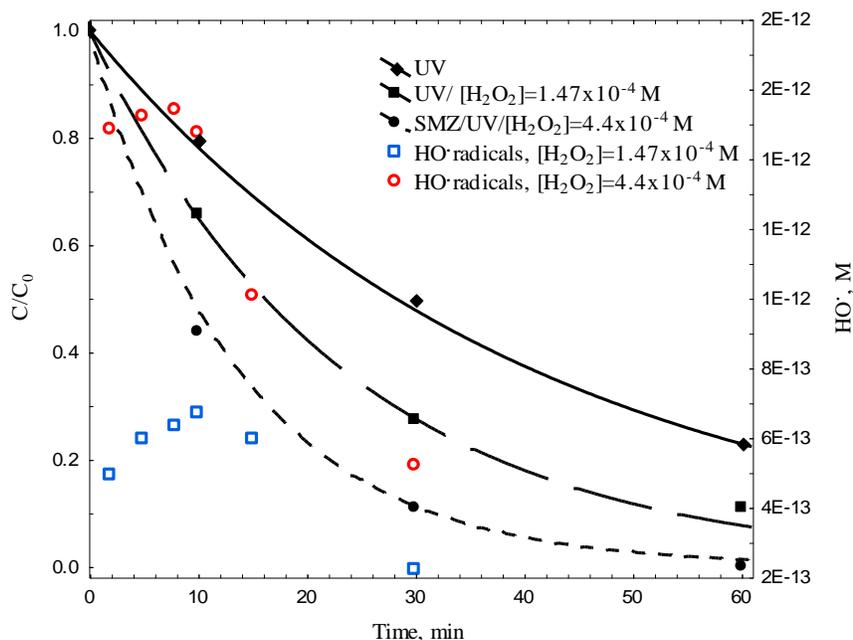
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \text{ } 10^4$ (M)	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 \text{ } 10^4$ (M)	$k \text{ } 10^4$ (s^{-1})	% Degradado
1.47	0	6.20	89
4.4	0	12.27	100
0	1.47	4.42	80
0	4.4	12.89	100
0	0	4.10	77

4.2.3. Cuantificación de los radicales HO^{\bullet} y $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generados

Con la finalidad de explicar y comparar la efectividad del sistema UV/ H_2O_2 y el sistema UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en la degradación de la SMZ, se emplearon concentraciones iguales de H_2O_2 y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. La Figura VI. 5 muestra los resultados obtenidos para la fotodegradación de la SMZ variando la concentración inicial de H_2O_2 y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Como se puede observar, se produce un incremento en la velocidad de degradación de la SMZ al aumentar la concentración de peroxodisulfato,

como consecuencia de una mayor formación de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$. También, se muestra la concentración de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generados a diferente concentración de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, para una concentración inicial de $1.47 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $4.4 \times 10^{-4} \text{ M}$ se tiene una generación máxima de radicales de $8 \times 10^{-6} \text{ M}$ y $3.4 \times 10^{-5} \text{ M}$, respectivamente.

A)



B)

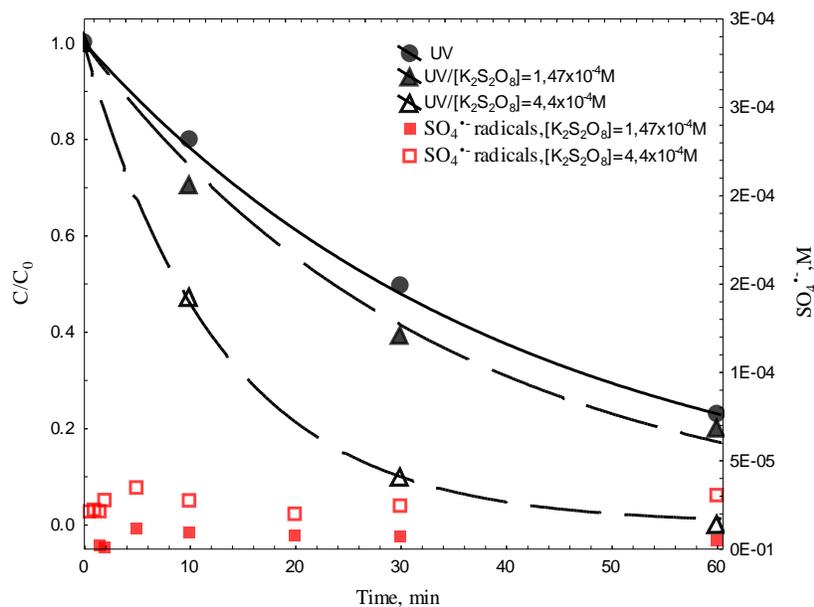


Figura VI. 5. A) Influencia de H_2O_2 como promotor de radicales HO^\bullet en la degradación de SMZ a diferente concentración de H_2O_2 . B) Influencia de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ como promotor de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ en la degradación de SMZ a diferentes concentraciones de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Condiciones experimentales: $[\text{SMZ}]_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Con base en la Tabla VI. 5, es necesario 4.4×10^{-4} M de $S_2O_8^{2-}$ para degradar por completo la SMZ en 60 min de tratamiento. Además se observa que tanto el H_2O_2 como el $S_2O_8^{2-}$ presentan porcentajes de degradación muy similares aunque los valores de las constantes de velocidad de degradación a una concentración 4.4×10^{-4} M indican que el radical $SO_4^{\bullet-}$ ($12.89 \times 10^{-4} s^{-1}$) tiene una mayor velocidad de degradación que el radical HO^{\bullet} ($12.29 \times 10^{-4} s^{-1}$) al reaccionar con la SMZ, lo cual es corroborado con una mayor generación de radicales $SO_4^{\bullet-}$, efecto similar se ha observado en otros fármacos [60].

4.3. Análisis económico de los diferentes procesos de degradación

Para demostrar la posible aplicación de los procesos UV, UV/ H_2O_2 y UV/ $K_2S_2O_8$ en la degradación de sulfonamidas, se aplicó un análisis económico con base en el costo total de la energía eléctrica y los oxidantes (EE/ O_{Total}) [21, 61, 62]. EE/ O_{Total} puede ser calculado por la ecuación VI. 29. La energía eléctrica consumida por la lámpara UV se expresa en términos de energía eléctrica por orden (EE/ O_{UV}), que se define como la energía eléctrica en kWh requerida para degradar el contaminante objetivo en un orden de magnitud de $1 m^3$ de agua y EE/O representa el consumo de la concentración de oxidante.

$$EE/O_{Total} = EE/O_{UV} + EE/O = \frac{P \cdot t}{V \cdot \log(c_i/c_t)} + \frac{c_{oxidante}}{\log(c_i/c_t)} \quad (VI. 29)$$

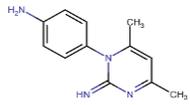
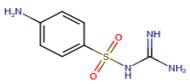
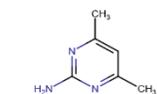
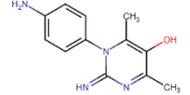
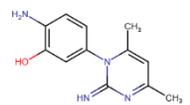
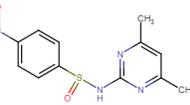
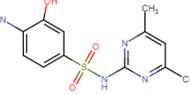
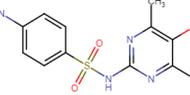
Donde P es la energía de la lámpara de radiación UV (kW), t es el tiempo de radiación (h), V es el volumen del reactor (L), c_i y c_t son la concentración inicial y final de las sulfonamidas, respectivamente y $c_{oxidante}$ es la concentración de H_2O_2 o $S_2O_8^{2-}$.

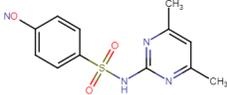
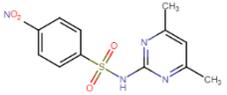
Sustituyendo los valores, el costo energético total para la degradación de la SMZ fue 1.235, 0.257, 0.181 kWhL⁻¹ para UV, UV/ H_2O_2 y UV/ $K_2S_2O_8$, respectivamente. La degradación de la SMZ es potenciada por la adición de especies reactivas, la adición de un oxidante ayuda a disminuir el valor de EE/O [62]. El proceso UV/ $K_2S_2O_8$ presentó menor costo energético que los procesos UV y UV/ H_2O_2 debido a la rápida reactividad de la SMZ con el radical $SO_4^{\bullet-}$.

4.4. Mecanismo de degradación

Con la finalidad de identificar los subproductos de degradación de la SMZ en los diferentes sistemas estudiados, se empleó la técnica de UPLC para mediciones de masas precisas. A partir del cromatograma y el espectro de masas se identificaron un total de 10 subproductos mostrados en la Tabla VI. 6. Esta tabla también presenta la fórmula molecular, peso molecular y estructura química. La mayoría de los subproductos se han corroborado con los mencionados por otros autores.

Tabla VI. 6. Subproductos identificados durante el proceso de degradación de la SMZ mediante diferentes procesos. Condiciones experimentales: [Sulfonamida]₀ = 5.4 × 10⁻⁵ M, pH = 6.5, T = 25 °C.

Proceso	Subproducto identificado	Formula molecular	Peso molecular (g mol ⁻¹)	Estructura química	Ref.
UV UV/H ₂ O ₂ UV/K ₂ S ₂ O ₈	P1-1	C ₁₂ H ₁₄ N ₄	214.25		[63]
UV UV/H ₂ O ₂ UV/K ₂ S ₂ O ₈	P1-2	C ₆ H ₁₀ O ₂ N ₄ S	214.23		[64]
UV UV/K ₂ S ₂ O ₈	P2	C ₆ H ₉ N ₃	123.14		[63, 65]
UV UV/H ₂ O ₂ UV/K ₂ S ₂ O ₈	P3-1	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O	230.25		[66]
UV UV/H ₂ O ₂	P3-2	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O	230.25		[66]
UV/K ₂ S ₂ O ₈	P4	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₂ S	244.24		---
UV/H ₂ O ₂ UV/K ₂ S ₂ O ₈	P5-1	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₃ S	294.32		[64]
UV/H ₂ O ₂	P5-2	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₃ S	294.32		[64]

UV/H ₂ O ₂ UV/K ₂ S ₂ O ₈	P6	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₃ S	292.30		[61]
UV/H ₂ O ₂ UV/K ₂ S ₂ O ₈	P7	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₄ S	308.30		[61]

A partir de los subproductos identificados, las vías de degradación de la SMZ se proponen en la

Figura VI. 6. En primera instancia la eliminación de SO₂ es impulsada por la fotólisis directa de la SMZ mediante radiación UV obteniéndose el subproducto P1, Wan y col. [27] mencionan que los iones sulfato son los principales productos intermedios. Por otro lado, un rompimiento en el enlace -SO₂- y -NH- permite entender la identificación de subproducto P2 de bajo peso molecular como lo mencionan otros autores con vía a la mineralización [67].

Debido a que los radicales HO• y SO₄•⁻ son los principales oxidantes en el proceso, se espera que la hidroxilación sea una reacción común responsable de la degradación de la SMZ, generándose los productos P3-1, P3-2, P5-1 y P5-2. Sági y col. [68] indican que la reacción inicial básica es la adición de radical hidroxilo al anillo de benceno o en algunos casos en los anillos heterocíclicos formando intermedios de radicales ciclohexadieno, acompañada de una caída de pH, debido a la formación de SO₄²⁻ y ácidos orgánicos más pequeños. Los intermediarios hidroxilados son los subproductos que más se forman por el ataque del radical SO₄•⁻ en compuestos aromáticos [69]. Aducción en el grupo NH₂- forman el sustituyente NO- y NO₂- a través de la reacción electrofílica que fue dominada por la vía de K₂S₂O₈, formado los subproductos P4, P6 y P7, los cuales han sido mencionados por otros autores [61].

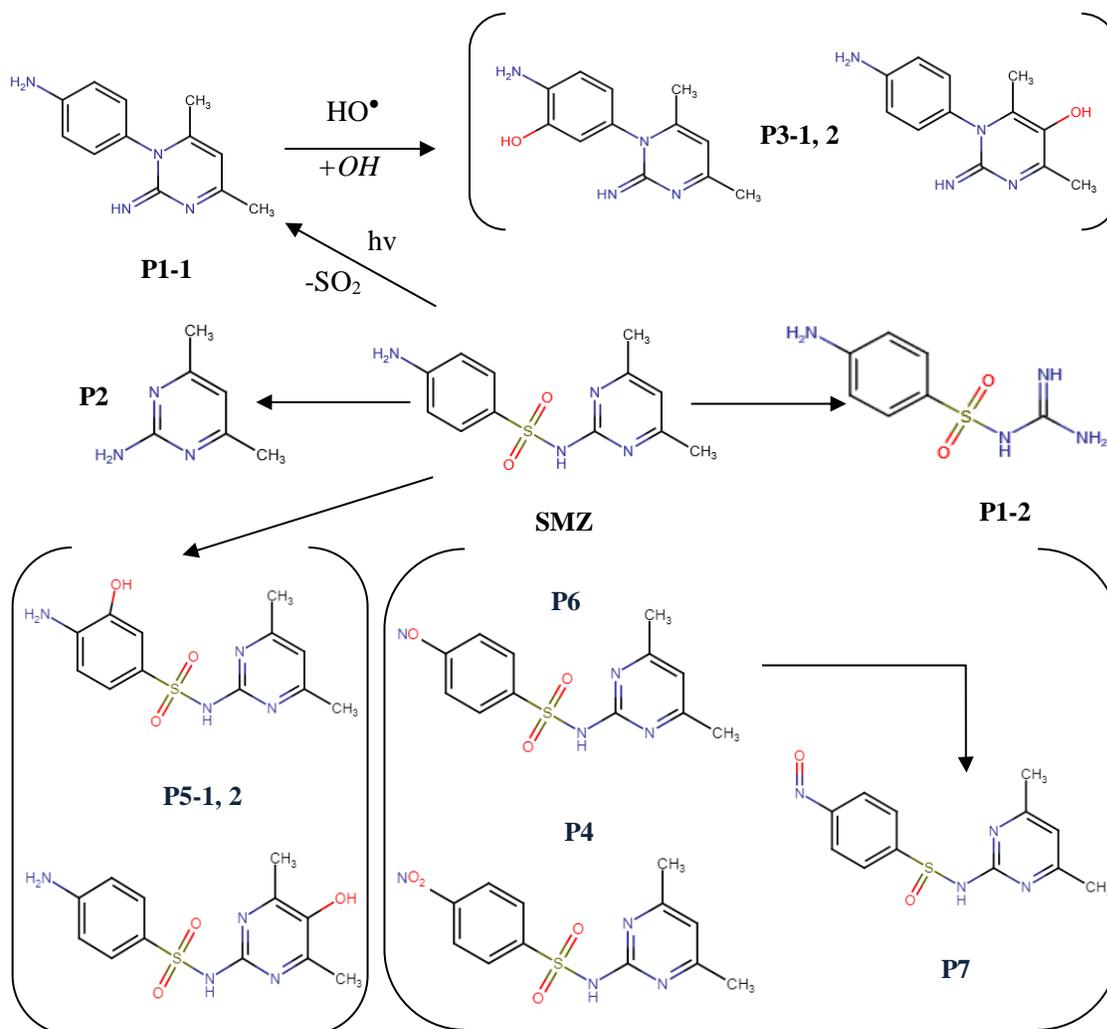


Figura VI. 6. Mecanismo de degradación de la SMZ en los sistemas UV, UV/ H_2O_2 y UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

4.5. Citotoxicidad de los subproductos de degradación

La línea celular HEK-293 se caracteriza por presentar condiciones metabólicas muy cercanas a las células humanas normales. En términos de toxicidad, se considera un efecto tóxico de un compuesto externo a las células, cuando la viabilidad del cultivo es inferior al 75 % y efecto viable, cuando la viabilidad celular es superior al 75 % [40].

Los resultados de citotoxicidad de los subproductos de degradación de la SMZ, SDZ y SML como función del tiempo se presentan en la Figura VI. 7. Se observa que la viabilidad de los cultivos es superior al 75 % en las tres sulfonamidas, incluso por encima del control

se encuentra la SDZ y SML. Al comparar los subproductos con los productos originales (tiempo 0) se observa una mayor viabilidad de los subproductos.

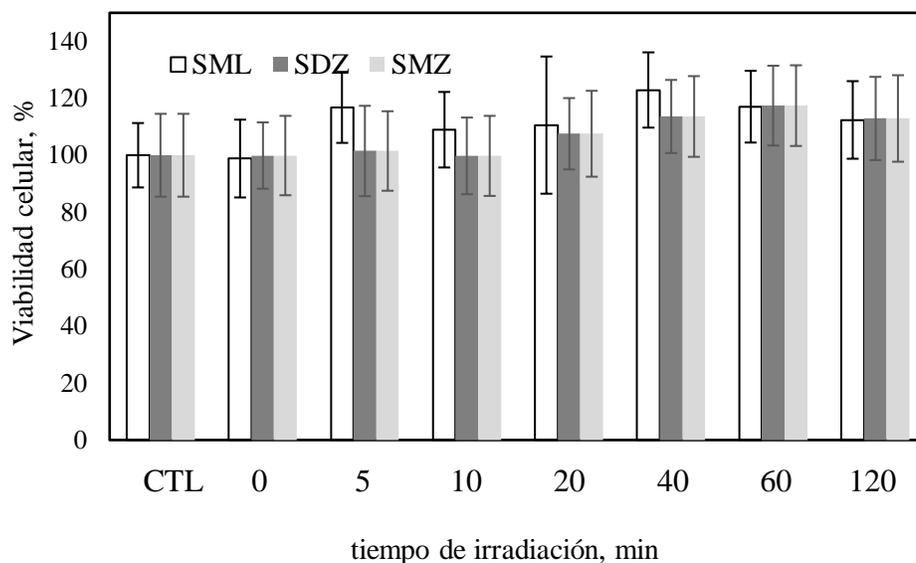


Figura VI. 7. Porcentaje de viabilidad de la célula HEK-293 expuestas a los subproductos de degradación de las SAs obtenidos a diferentes periodos de tiempo de radiación UV. Condiciones experimentales: $[Sulfonamida]_0 = 5.38 \times 10^{-6} M$.

5. CONCLUSIONES

En este estudio se investigó la degradación de tres sulfonamidas SMZ, SDZ y SML con base en la cuantificación de la radiación UV, UV/H₂O₂ y UV/K₂S₂O₈, en la que se concluye lo siguiente:

Los valores de los rendimientos cuánticos para las tres sulfonamidas SMZ, SDZ y SML fueron 1.72×10^{-5} , 3.02×10^{-5} y $6.32 \times 10^{-5} \text{ mol E}^{-1}$ respectivamente, durante 60 min de tratamiento. El SML presenta una velocidad de fotodegradación mayor seguido de la SDZ y SMZ, debido a la presencia del penta-heterociclo en su estructura química. Por otro lado, los valores de R₂₅₄, para la SMZ, SDZ y SML respectivamente, muestran que la dosis usada comúnmente en plantas de tratamiento para desinfección de aguas no es suficiente para eliminar este tipo de antibióticos.

Al estudiar los efectos de las variables de operación, se observó que la concentración inicial tiene un efecto significativo en la tasa de fotodegradación, al aumentar la concentración de las SAs, la velocidad de fotodegradación disminuye. Con respecto al efecto del pH (1.5, 6.5 y 12), se observó que las tasas de degradación fueron mayores a pH 12 para

la SMZ y SML, consistente al presentar un mayor valor del coeficiente de absorción molar (ϵ_λ), sin embargo, para la SDZ la velocidad de degradación disminuye con el incremento de pH y ϵ_λ . Al estudiar la influencia de la matriz acuosa en la fotólisis directa de las sulfonamidas por radiación UV, se observa que el agua de grifo, al presentar carbonatos, sulfatos, nitratos y cloruros pueden ejercer un efecto sinérgico influyendo en la fotodegradación de la SMZ y SML.

Los sistemas UV/H₂O₂ y UV/K₂O₂S₈ muestran una gran dependencia de la concentración inicial de H₂O₂ y S₂O₈²⁻ indicando un efecto potenciador a la concentración de 4.4×10^{-4} M y pH= 6.5. Al determinar la constante de velocidad de reacción de los radicales HO• y SO₄•⁻ con la SMZ, el H₂O₂ presenta un mayor valor, sin embargo, cuando se aumenta la concentración inicial de H₂O₂ o K₂O₂S₈, el radical SO₄•⁻ es más estable y se observa una ligera mayor degradación de la SMZ con dicho radical.

Se identificaron un total de 10 subproductos de degradación de la SMZ en los sistemas UV, UV/H₂O₂ y UV/K₂S₂O₈, lo que ha permitido establecer las vías de degradación. En general, la degradación de SMZ fue causada por eliminación de SO₂, rompimiento de enlaces, reacciones de hidroxilación, aducción del grupo nitro (nitroso) y unión entre los grupos -SO₂- y -NH-.

Además, se evaluó la citotoxicidad de los subproductos en la línea celular HEK-293 y se determinó que no ejercen un efecto tóxico, por lo cual, el sistema de radiación UV para degradar antibióticos como las sulfonamidas es viable en la aplicación de tratamiento de aguas residuales.

6. REFERENCIAS

- [1] J. Wang, S. Wang, Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review, *Journal of environmental management*, 182 (2016) 620-640.
- [2] S.D. Richardson, Water analysis: emerging contaminants and current issues, *Analytical chemistry*, 81 (2009) 4645-4677.
- [3] M. Magureanu, N.B. Mandache, V.I. Parvulescu, Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment, *Water research*, 81 (2015) 124-136.
- [4] W. Baran, J. Sochacka, W. Wardas, Toxicity and biodegradability of sulfonamides and products of their photocatalytic degradation in aqueous solutions, *Chemosphere*, 65 (2006) 1295-1299.
- [5] M. Sánchez-Polo, J. López-Peñalver, G. Prados-Joya, M. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, Gamma irradiation of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, as a new alternative for water treatment, *Water research*, 43 (2009) 4028-4036.

- [6] M.J. Benotti, R.A. Trenholm, B.J. Vanderford, J.C. Holady, B.D. Stanford, S.A. Snyder, Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in US drinking water, *Environmental science & technology*, 43 (2008) 597-603.
- [7] B. Subedi, K. Kannan, Mass loading and removal of select illicit drugs in two wastewater treatment plants in New York State and estimation of illicit drug usage in communities through wastewater analysis, *Environmental science & technology*, 48 (2014) 6661-6670.
- [8] C. Köhler, S. Venditti, E. Igos, K. Klepiszewski, E. Benetto, A. Cornelissen, Elimination of pharmaceutical residues in biologically pre-treated hospital wastewater using advanced UV irradiation technology: a comparative assessment, *Journal of hazardous materials*, 239 (2012) 70-77.
- [9] A. Molinari, E. Sarti, N. Marchetti, L. Pasti, Degradation of emerging concern contaminants in water by heterogeneous photocatalysis with Na₄W₁₀O₃₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 203 (2017) 9-17.
- [10] L.-J. Zhou, Q.L. Wu, B.-B. Zhang, Y.-G. Zhao, B.-Y. Zhao, Occurrence, spatiotemporal distribution, mass balance and ecological risks of antibiotics in subtropical shallow Lake Taihu, China, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 18 (2016) 500-513.
- [11] Y. Ma, M. Li, M. Wu, Z. Li, X. Liu, Occurrences and regional distributions of 20 antibiotics in water bodies during groundwater recharge, *Science of the Total Environment*, 518 (2015) 498-506.
- [12] H. Dong, X. Yuan, W. Wang, Z. Qiang, Occurrence and removal of antibiotics in ecological and conventional wastewater treatment processes: a field study, *Journal of environmental management*, 178 (2016) 11-19.
- [13] T. Zhang, B. Li, Occurrence, transformation, and fate of antibiotics in municipal wastewater treatment plants, *Critical reviews in environmental science and technology*, 41 (2011) 951-998.
- [14] A. Iglesias, C. Nebot, J.M. Miranda, B.I. Vázquez, A. Cepeda, Detection and quantitative analysis of 21 veterinary drugs in river water using high-pressure liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry, *Environmental Science and Pollution Research*, 19 (2012) 3235-3249.
- [15] H. Wu, Y. Shi, X. Guo, S. Zhao, J. Du, H. Jia, L. He, L. Du, Determination and removal of sulfonamides and quinolones from environmental water samples using magnetic adsorbents, *Journal of Separation Science*, 39 (2016) 4398-4407.
- [16] W. Zhu, J. Wang, Y. Wang, H. Wang, Study on sulfadimethoxine removal from aqueous solutions by hydrous ferric oxides, *Water Science and Technology*, 74 (2016) 1136-1142.
- [17] J. Akhtar, N.A.S. Amin, K. Shahzad, A review on removal of pharmaceuticals from water by adsorption, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 12842-12860.
- [18] M.P. Rayaroth, U.K. Aravind, C.T. Aravindakumar, Degradation of pharmaceuticals by ultrasound-based advanced oxidation process, *Environmental Chemistry Letters*, 14 (2016) 259-290.
- [19] S. Yan, B. Yao, L. Lian, X. Lu, S.A. Snyder, R. Li, W. Song, Development of Fluorescence Surrogates to Predict the Photochemical Transformation of Pharmaceuticals in Wastewater Effluents, (2017).
- [20] C. Cui, L. Jin, Q. Han, K. Lin, S. Lu, D. Zhang, G. Cao, Removal of trace level amounts of twelve sulfonamides from drinking water by UV-activated peroxymonosulfate, *Science of the Total Environment*, 572 (2016) 244-251.

- [21] R. Zhang, Y. Yang, C.-H. Huang, L. Zhao, P. Sun, Kinetics and modeling of sulfonamide antibiotic degradation in wastewater and human urine by UV/H₂O₂ and UV/PDS, *Water research*, 103 (2016) 283-292.
- [22] W. Zhu, J. Liu, S. Yu, Y. Zhou, X. Yan, Ag loaded WO₃ nanoplates for efficient photocatalytic degradation of sulfanilamide and their bactericidal effect under visible light irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, 318 (2016) 407-416.
- [23] S. Babić, M. Zrnčić, D. Ljubas, L. Čurković, I. Škorić, Photolytic and thin TiO₂ film assisted photocatalytic degradation of sulfamethazine in aqueous solution, *Environmental science and pollution research*, 22 (2015) 11372-11386.
- [24] J. Li, L. Meng, F. Wang, M. Han, Y. Guo, Z. Wei, X. Shi, C. Sun, Room temperature aqueous synthesis of BiVO₄/NaBiO₃ heterojunction with high efficiency for sulfadiazine removal, *Catalysis Communications*, 86 (2016) 51-54.
- [25] Z. Wan, J. Hu, J. Wang, Removal of sulfamethazine antibiotics using Ce Fe-graphene nanocomposite as catalyst by Fenton-like process, *Journal of environmental management*, 182 (2016) 284-291.
- [26] M. Xu, Y. Zhao, Q. Yan, Efficient visible-light photocatalytic degradation of sulfadiazine sodium with hierarchical Bi₇O₉I₃ under solar irradiation, *Water Science and Technology*, 72 (2015) 2122-2131.
- [27] Z. Wan, J.-L. Wang, Removal of sulfonamide antibiotics from wastewater by gamma irradiation in presence of iron ions, *Nuclear Science and Techniques*, 27 (2016) 1-5.
- [28] S.R. Batchu, V.R. Panditi, P.R. Gardinali, Photodegradation of sulfonamide antibiotics in simulated and natural sunlight: Implications for their environmental fate, *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 49 (2014) 200-211.
- [29] X. Hu, J. Fan, K. Zhang, N. Yu, J. Wang, Pharmaceuticals Removal by Novel Nanoscale Photocatalyst Bi₄VO₈Cl: Influencing Factors, Kinetics, and Mechanism, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 14623-14632.
- [30] G. Prados-Joya, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, M. Ferro-Garcia, Photodegradation of the antibiotics nitroimidazoles in aqueous solution by ultraviolet radiation, *water research*, 45 (2011) 393-403.
- [31] J. Lian, Z. Qiang, M. Li, J.R. Bolton, J. Qu, UV photolysis kinetics of sulfonamides in aqueous solution based on optimized fluence quantification, *Water research*, 75 (2015) 43-50.
- [32] R. Ocampo-Pérez, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, R. Leyva-Ramos, Degradation of antineoplastic cytarabine in aqueous phase by advanced oxidation processes based on ultraviolet radiation, *Chemical Engineering Journal*, 165 (2010) 581-588.
- [33] K. Manoli, G. Nakhla, A.K. Ray, V.K. Sharma, Enhanced oxidative transformation of organic contaminants by activation of ferrate (VI): possible involvement of FeV/FeIV species, *Chemical Engineering Journal*, 307 (2017) 513-517.
- [34] Y. Yang, X. Lu, J. Jiang, J. Ma, G. Liu, Y. Cao, W. Liu, J. Li, S. Pang, X. Kong, Degradation of sulfamethoxazole by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate (PDS): Formation of oxidation products and effect of bicarbonate, *Water Research*, 118 (2017) 196-207.
- [35] R. Zhang, Y. Yang, C.-H. Huang, L. Zhao, P. Sun, Kinetics and modeling of sulfonamide antibiotic degradation in wastewater and human urine by UV/H₂O₂ and UV/PDS, *Water research*, 103 (2016) 283-292.
- [36] B.M. Souza, B.S. Souza, T.M. Guimarães, T.F. Ribeiro, A.C. Cerqueira, G.L. Sant'Anna, M. Dezotti, Removal of recalcitrant organic matter content in wastewater by

means of AOPs aiming industrial water reuse, *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (2016) 22947-22956.

[37] G. Sági, A. Bezsényi, K. Kovács, S. Klátyik, B. Darvas, A. Székács, C. Mohácsi-Farkas, E. Takács, L. Wojnárovits, Radiolysis of sulfonamide antibiotics in aqueous solution: Degradation efficiency and assessment of antibacterial activity, toxicity and biodegradability of products, *Science of The Total Environment*, 622 (2018) 1009-1015.

[38] A. Białk-Bielińska, S. Stolte, J. Arning, U. Uebers, A. Bösch, P. Stepnowski, M. Matzke, Ecotoxicity evaluation of selected sulfonamides, *Chemosphere*, 85 (2011) 928-933.

[39] L. Cizmas, V.K. Sharma, C.M. Gray, T.J. McDonald, Pharmaceuticals and personal care products in waters: occurrence, toxicity, and risk, *Environmental chemistry letters*, 13 (2015) 381-394.

[40] F. Pomati, C. Orlandi, M. Clerici, F. Luciani, E. Zuccato, Effects and interactions in an environmentally relevant mixture of pharmaceuticals, *Toxicological Sciences*, 102 (2007) 129-137.

[41] F. Pomati, S. Castiglioni, E. Zuccato, R. Fanelli, D. Vigetti, C. Rossetti, D. Calamari, Effects of a complex mixture of therapeutic drugs at environmental levels on human embryonic cells, *Environmental science & technology*, 40 (2006) 2442-2447.

[42] M. Kelner, R. Bagnell, K. Welch, Thioureas react with superoxide radicals to yield a sulfhydryl compound. Explanation for protective effect against paraquat, *Journal of Biological Chemistry*, 265 (1990) 1306-1311.

[43] M.S. Elovitz, U. von Gunten, Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The Rct concept, (1999).

[44] W.-D. Oh, Z. Dong, G. Ronn, T.-T. Lim, Surface-active bismuth ferrite as superior peroxymonosulfate activator for aqueous sulfamethoxazole removal: performance, mechanism and quantification of sulfate radical, *Journal of hazardous materials*, 325 (2017) 71-81.

[45] C.M. Sharpless, K.G. Linden, Experimental and model comparisons of low-and medium-pressure Hg lamps for the direct and H₂O₂ assisted UV photodegradation of N-nitrosodimethylamine in simulated drinking water, *Environmental Science & Technology*, 37 (2003) 1933-1940.

[46] I. Velo-Gala, J.J. López-Peñalver, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, Comparative study of oxidative degradation of sodium diatrizoate in aqueous solution by H₂O₂/Fe²⁺, H₂O₂/Fe³⁺, Fe(VI) and UV, H₂O₂/UV, K₂S₂O₈/UV, *Chemical Engineering Journal*, 241 (2014) 504-512.

[47] C. Baeza, D.R. Knappe, Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV photolysis and UV/H₂O₂ advanced oxidation processes, *Water research*, 45 (2011) 4531-4543.

[48] S. Canonica, U. Jans, K. Stemmler, J. Hoigne, Transformation kinetics of phenols in water: photosensitization by dissolved natural organic material and aromatic ketones, *Environmental science & technology*, 29 (1995) 1822-1831.

[49] S. Canonica, U. Jans, K. Stemmler, J. Hoigne, Transformation kinetics of phenols in water: photosensitization by dissolved natural organic material and aromatic ketones, *Oceanographic Literature Review*, 12 (1995) 1061.

[50] Y. Xiao, R. Fan, L. Zhang, J. Yue, R.D. Webster, T.-T. Lim, Photodegradation of iodinated trihalomethanes in aqueous solution by UV 254 irradiation, *Water research*, 49 (2014) 275-285.

- [51] H. Rahmani, M. Gholami, A. Mahvi, M. Alimohammadi, G. Azarian, A. Esrafil, K. Rahmani, M. Farzadkia, Tinidazole removal from aqueous solution by sonolysis in the presence of hydrogen peroxide, *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 92 (2014) 341-346.
- [52] Y. Fan, Y. Ji, D. Kong, J. Lu, Q. Zhou, Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfamethazine in heat-activated persulfate oxidation process, *Journal of hazardous materials*, 300 (2015) 39-47.
- [53] J.J. Pignatello, D. Liu, P. Huston, Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction, *Environmental Science & Technology*, 33 (1999) 1832-1839.
- [54] I. Velo-Gala, J. Pirán-Montaña, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, A.J. Mota, Advanced Oxidation Processes based on the use of UVC and simulated solar radiation to remove the antibiotic tinidazole from water, *Chemical Engineering Journal*, 323 (2017) 605-617.
- [55] T.A. Kurniawan, W.-h. Lo, G. Chan, Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate, *Chemical Engineering Journal*, 125 (2006) 35-57.
- [56] L. Sun, J.R. Bolton, Determination of the quantum yield for the photochemical generation of hydroxyl radicals in TiO₂ suspensions, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 4127-4134.
- [57] Y.-q. Gao, N.-y. Gao, Y. Deng, Y.-q. Yang, Y. Ma, Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water, *Chemical Engineering Journal*, 195 (2012) 248-253.
- [58] D.A. House, Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate, *Chemical reviews*, 62 (1962) 185-203.
- [59] A. Khataee, O. Mirzajani, UV/p peroxydisulfate oxidation of CI Basic Blue 3: modeling of key factors by artificial neural network, *Desalination*, 251 (2010) 64-69.
- [60] Z. Yang, R. Su, S. Luo, R. Spinney, M. Cai, R. Xiao, Z. Wei, Comparison of the reactivity of ibuprofen with sulfate and hydroxyl radicals: An experimental and theoretical study, *Science of The Total Environment*, 590 (2017) 751-760.
- [61] R. Yin, W. Guo, H. Wang, J. Du, X. Zhou, Q. Wu, H. Zheng, J. Chang, N. Ren, Enhanced peroxy monosulfate activation for sulfamethazine degradation by ultrasound irradiation: Performances and mechanisms, *Chemical Engineering Journal*, 335 (2018) 145-153.
- [62] Y. Xiao, L. Zhang, W. Zhang, K.-Y. Lim, R.D. Webster, T.-T. Lim, Comparative evaluation of iodoacids removal by UV/persulfate and UV/H₂O₂ processes, *Water research*, 102 (2016) 629-639.
- [63] A.P.S. Batista, F.C.C. Pires, A.C.S. Teixeira, The role of reactive oxygen species in sulfamethazine degradation using UV-based technologies and products identification, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 290 (2014) 77-85.
- [64] Z. Wan, J. Wang, Fenton-like degradation of sulfamethazine using Fe₃O₄/Mn₃O₄ nanocomposite catalyst: kinetics and catalytic mechanism, *Environmental Science and Pollution Research*, 24 (2017) 568-577.
- [65] Y. Liu, J. Wang, Degradation of sulfamethazine by gamma irradiation in the presence of hydrogen peroxide, *Journal of hazardous materials*, 250 (2013) 99-105.
- [66] H. Dong, Z. Qiang, J. Lian, J. Qu, Degradation of nitro-based pharmaceuticals by UV photolysis: Kinetics and simultaneous reduction on halonitromethanes formation potential, *Water research*, 119 (2017) 83-90.

[67] S.G. Klein, S. Cambier, J. Hennen, S. Legay, T. Serchi, I. Nelissen, A. Chary, E. Moschini, A. Krein, B. Blömeke, Endothelial responses of the alveolar barrier in vitro in a dose-controlled exposure to diesel exhaust particulate matter, *Particle and fibre toxicology*, 14 (2017) 7.

[68] G. Sági, T. Csay, L. Szabó, G. Pátzay, E. Csonka, E. Takács, L. Wojnárovits, Analytical approaches to the OH radical induced degradation of sulfonamide antibiotics in dilute aqueous solutions, *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 106 (2015) 52-60.

[69] R. Yuan, S.N. Ramjaun, Z. Wang, J. Liu, Effects of chloride ion on degradation of Acid Orange 7 by sulfate radical-based advanced oxidation process: implications for formation of chlorinated aromatic compounds, *Journal of hazardous materials*, 196 (2011) 173-179.

CAPÍTULO VII

DEGRADACIÓN DE SULFONAMIDAS MEDIANTE FERRATO(VI)

1. RESUMEN

Se determinó la degradación de sulfonamidas (SAs) a través de la oxidación con Fe(VI). Se investigaron las cinéticas de reacción, identificación de subproductos de degradación y su toxicidad. El 100 % de degradación de SAs se produjo a pH 3.0 con una relación 6: 1 de Fe(VI):SAs en 5 min. La concentración de Fe(VI) y el pH de la solución presentaron efectos significativos en la degradación de SAs. Fe(VI) mostró una reactividad apreciable hacia SAs ($k_{app} = 9.85-19.63 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) a pH 7. La influencia del pH de la solución en los valores de k_{app} puede explicarse considerando la reacción específica del Fe(VI) y SAs. La mayoría de los subproductos de degradación identificados fueron aminas y pirimidinas. La identificación de los subproductos de degradación y las mediciones cinéticas de los antibióticos SAs indicaron que el ataque por Fe(VI) ocurrió en el grupo sulfonilo o en el grupo para-amino sin una definida preferencia. La presencia de iones inorgánicos en el agua subterránea mejoró la degradación de SAs. El ensayo de citotoxicidad de las líneas celulares HEK-293 y J774 expuestas a Fe(VI) indicó que los subproductos de transformación tenían una toxicidad menor que las SAs iniciales. En consecuencia, esta investigación sugiere que el Fe(VI) puede actuar como un oxidante químico para eliminar los antibióticos SAs presentes en aguas contaminadas.

2. INTRODUCCIÓN

El ferrato [ferrato(VI), Fe(VI)] es un desinfectante, oxidante y coagulante emergente respetuoso con el medio ambiente, usado frecuentemente en el tratamiento de aguas residuales [1], se caracteriza por presentar una alta estabilidad y selectividad en presencia de otros compuestos en diferentes matrices de agua [2, 3]. Además, en los procesos de oxidación la aplicación de Fe(VI) reduce el riesgo de generar subproductos de desinfección (p.s.i. DBPs) [4], los cuales en su mayoría se han encontrado con elevado potencial tóxico [5].

El Fe(VI) se encuentra como un ácido diprótico que presenta cuatro diferentes especies: H_3FeO_4^+ , H_2FeO_4 , HFeO_4^- y FeO_4^{2-} [6]. A valores de pH inferior a 1.6, la forma H_3FeO_4^+ está presente, la cual puede ser desprotonada quedando en la forma H_2FeO_4 a pH entre 1.6 y 3.5, entre 3.5-7.23 se encuentra como HFeO_4^- y mayor a 7.23 se encuentra como FeO_4^{2-} de acuerdo con las reacciones (VII. 1)-(VII. 3) [7]:



Como aceptor de electrones, su estabilidad dependerá significativamente del pH [8]. El Fe(VI) presenta un potencial de oxidación mayor en medio ácido (2.20 V) que en medio básico (0.70V) (reacción (VII. 4) y (VII. 5)), además, la descomposición espontánea de Fe(VI) en agua forma oxígeno molecular (reacción (VII. 6)) así como Fe(III), el cual es un subproducto no tóxico químicamente amigable con el medio ambiente, que en la mayoría de los casos es separado por coagulación [9].



La aplicación de Fe(VI) en procesos de oxidación es usualmente desarrollado a valores de pH iguales o mayores a la neutralidad debido a su inestabilidad a pH ácido. HFeO_4^- y FeO_4^{2-} son las especies estables de Fe(VI) que predominan en medio neutro y alcalino, respectivamente. Aunque el poder de oxidación de los sistemas disminuye a medida que el pH aumenta, este tipo de tratamientos ofrece resultados prometedores en la eliminación de contaminantes presentes en solución acuosa [10-12]. La velocidad de descomposición de Fe(VI) es fuertemente dependiente de su concentración, pH, temperatura y características de la superficie de los hidróxidos de hierro generados durante la reacción. Las soluciones diluidas de Fe(VI) son más estables que las soluciones concentradas.

Dentro de los fármacos presentes en aguas contaminadas, las SAs se caracterizan por ser antibióticos que contienen al grupo sulfonamida de amplio uso en humanos y medicina veterinaria [13, 14]. Las SAs presentan un riesgo potencial como contaminante emergente cuando se encuentra presente en aguas residuales incluso a bajas concentraciones [15, 16]. La diversidad de los antibióticos presentes en aguas residuales y su acumulación en el ambiente es una preocupación creciente debido a que causan la proliferación de bacterias resistentes a fármacos [17].

Con la finalidad de disminuir la entrada de microcontaminantes a fuentes de agua, en algunos países alrededor del mundo han renovado sus plantas de tratamiento más allá de métodos convencionales [18-20]. En este contexto, el Fe(VI) ha incrementado la atención debido a su uso como agente oxidante amigable con el ambiente, y numerosos estudios se han llevado a cabo con la finalidad de estudiar el mecanismo de reacción y determinar los subproductos generados durante la reacción del Fe(VI) con una gran variedad de microcontaminantes [2, 21-23]. La efectividad de los procesos de degradación con Fe(VI) depende de las condiciones experimentales y del tipo de molécula a oxidar. Por ejemplo, Zhou y col. [24] reportaron que la degradación de cloranfenicol mediante Fe(VI) es más reactivo a pH neutro. Algunos estudios han sido desarrollados para investigar las cinéticas de degradación y determinación de los subproductos al oxidar SAs. Zhang y col. [25] informaron que la sulfametazina y sulfadiazina fueron degradadas mediante un proceso de cloración después de una pre-oxidación con Fe(VI), la cinética de degradación fue determinada como función de la concentración de Fe(VI), el cual podría reducir los niveles de trihalometanos formados. Sharma y col. [26] mostraron una evaluación cinética de la oxidación del sulfametoxazol. Kim y col. [27] mencionaron que las velocidades de degradación disminuyen con el incremento de pH dentro de condiciones ácidas y básicas y la capacidad de eliminación fue eficiente en presencia de ácido húmico. La sulfapiridina fue eficazmente degradada (86 %) dentro de 1 min mediante 5 mg L^{-1} de Fe(VI) a pH 5.6 [28].

Con respecto al mecanismo de degradación de SAs utilizando Fe(VI), la literatura menciona que el ruptura de enlaces C-S y S-N pueden ser las principales vías de oxidación de las SAs por Fe(VI) [29], la ruptura del enlace S-N predomina en medio ácido y la hidroxilación aparecen para ser la mayor vía de degradación en condiciones de operación básicas [27]. Yu y col. [30] determinaron las vías de degradación por la oxidación de sulfametoxazol con Fe(VI) usando la teoría funcional de densidades (DTF), sus resultados mostraron que un ataque nucleofílico de la especie HFeO_4^- en la mitad del isoxazol del sulfametoxazol inicia la secuencia de degradación y las especies de Fe(VI) proveen los grupos O-átomos para la oxidación del grupo nitro y la división del isoxazol.

En estudios de degradación, además de conocer las condiciones óptimas de operación, y cinéticas de degradación, es necesario conocer la toxicidad de los subproductos generados tras el proceso de oxidación. La mayoría de los estudios toxicológicos proporcionan datos o

cambios en la toxicidad de los subproductos de degradación o en la actividad antibacterial del Fe(VI) mediante ensayos de cepas microbianas, *Escherichia coli* y *Bacillus subtilis* [31-34]. Con respecto a SAs, ciertas evaluaciones toxicológicas han usado la bacteria *vibrio fischeri* [25] o fibroblastos NIH/3T3 [12]. Por otro lado, estudio in vitro se han desarrollado para evaluar el estrés oxidativo y la pérdida de viabilidad celular. La línea celular de riñón de embrión humano (HEK293) ha sido caracterizada por su relevancia en modelos de toxicidad en humanos considerado como el representante del arquetipo humano más sensible [35-37]. Además, los macrófagos representan un tipo de célula principal del sistema inmune de los pulmones y otros tejidos [38], que podría ser aplicado en determinar la viabilidad de subproductos de degradación.

Con estas bases, el principal objetivo de este capítulo fue evaluar el potencial de Fe(VI) en la oxidación de tres SAs; sulfametazina (SMZ), sulfadiazina (SDZ) y sulfametizol (SML). Para ello, primero, se llevó a cabo la degradación de SAs en solución acuosa variando la concentración molar de Fe(VI):SAs a diferentes valores de pH. Segundo, la identificación de subproductos de degradación mediante HPLC/MS permitió determinar las vías de degradación. Tercero, la degradación de SAs mediante Fe(VI) fue también investigada en presencia de aguas reales. Y finalmente, con la finalidad de elucidar la actividad citotóxica del proceso, los efectos de los subproductos de degradación obtenidos fueron evaluado sobre la viabilidad de las líneas celulares HEK293 y J774.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Reactivos

Ferrato de potasio (K_2FeO_4), sulfametazina (SMZ), sulfadiazina (SDZ) y sulfametizol (SML), fueron proporcionados por Sigma-Aldrich. Todos los reactivos usados para las soluciones (buffer, eluyentes, etc.) fueron de grado reactivo. Todas las soluciones fueron preparadas con agua ultrapura usando un equipo Milli-Q® (Milli-pore).

3.2. Cinéticas de degradación

La degradación de SAs mediante Fe(VI) se llevó a cabo en un reactor de lote (1 L) en agitación magnética. La solución patrón de Fe(VI) fue preparada disolviendo una concentración conocida de K_2FeO_4 dentro de una solución buffer (pH \approx 9.2) usada para

estabilizar la solución [8]. Estudios preliminares establecieron el tiempo de reacción de 10 min. Todos los experimentos fueron llevados a cabo a temperatura ambiente. Una concentración conocida de Fe(VI) fue añadida a la sulfonamida en solución acuosa y una muestra inicial fue tomada para verificar la concentración inicial de la sulfonamida. Consecutivamente, muestras fueron retiradas durante el tiempo de reacción, rápidamente se añadió 200 μ L de clorhidrato de hidroxilamina (1000 mg L⁻¹) para detener la reacción. Las muestras fueron analizadas después de centrifugarse a 12000 rpm por 10 min (Eppendorf Centrifuga 5424). Cinéticas de degradación de SAs con Fe(VI) fueron determinadas variando el pH de la solución (3, 7.5 y 12) (el pH fue ajustado con la adición de HCl o NaOH) y la relación molar fue variada de 1:1 a 1:6 (SAs:Fe(VI)).

3.3. Obtención de muestras de matrices de agua

Muestras de agua superficial y subterránea fueron obtenidas de un pozo y río de la ciudad de Granada (España). Las muestras fueron caracterizadas como se describe en la sección 2.5.2., filtradas y mantenidas en refrigeración hasta su posterior uso.

3.4. Métodos analíticos

3.4.1. Determinación de la concentración de Fe(VI)

La concentración de Fe(VI) en solución acuosa fue determinada por la medición de su absorbancia en un espectrómetro UV/Vis (UV-1600PC VWR brand) a una longitud de onda de 510 nm. El coeficiente de adsorción molar de Fe(VI) es 1150 M⁻¹ cm⁻¹ a 510 nm [39]. Las muestras fueron centrifugadas a 12000 rpm por 10 min (eppendorff centrifuge) para eliminar las interferencias de la descomposición de Fe(VI) a Fe(OH)₃.

3.4.2. Determinación de aniones en matrices de agua

La concentración de aniones (Cl, SO₄²⁻ y NO₃⁻) en muestras de agua fueron determinadas por cromatografía iónica mediante el equipo Dionex DX 100, equipado con un autouestreador ASM y un detector de conductividad que incluye una celda de compensación automática de la temperatura y un supresor de conductividad ASRS-ULTRA (4 mm). Las sustancias fueron separadas en una columna de intercambio iónico (IonPac AS4A, 4 × 250 mm) equipada con una precolumna (AG4A, 4 × 50 mm). Las separaciones se llevaron a cabo

con una velocidad de flujo de 2 mL min^{-1} y un volumen de inyección de $25 \text{ }\mu\text{L}$. La corriente aplicada al supresor de conductividad fue 100 mA . La fase móvil fue una mezcla de 1.9 mM de Na_2CO_3 y 0.85 mM de NaHCO_3 en proporciones 1:1 (v/v).

La concentración de $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ se determinó mediante el método de valoración con HCl , usando como indicador verde bromocresol y como indicador de punto final la fenolftaleína.

3.4.3. Determinación de sulfonamidas en solución acuosa

La concentración de sulfonamidas en solución acuosa fue determinada mediante HPLC siguiendo el procedimiento mencionado en el capítulo VI apartado 2.7.1.

3.4.4. Determinación de los subproductos de degradación

Los subproductos de degradación de las sulfonamidas con Fe(VI) fueron determinados siguiendo el procedimiento mencionado en el capítulo VI apartado 2.7.2.

3.5. Citotoxicidad de los subproductos

La citotoxicidad de los subproductos de degradación fue evaluada usando el método de ensayo MTS para determinar la viabilidad de las células embrionarias de riñón humano (HEK293) y en la línea celular macrófagos de monocitos BALB/c de ratón, mediante el procedimiento mencionado en el capítulo VI apartado 2.7.3.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Degradación cinética de SAs mediante Fe(VI)

La degradación cinética de SAs con Fe(VI) fue llevada a cabo considerando tres valores de pH 3, 7.5, y 12, la concentración inicial de las SAs en solución acuosa fue $5.389 \times 10^{-5} \text{ M}$ y la relación molar de SAs: Fe(VI) fue variada, de 1:1 a 1:6. La estabilidad de Fe(VI) en solución fue previamente analizada (Figura VII. 1).

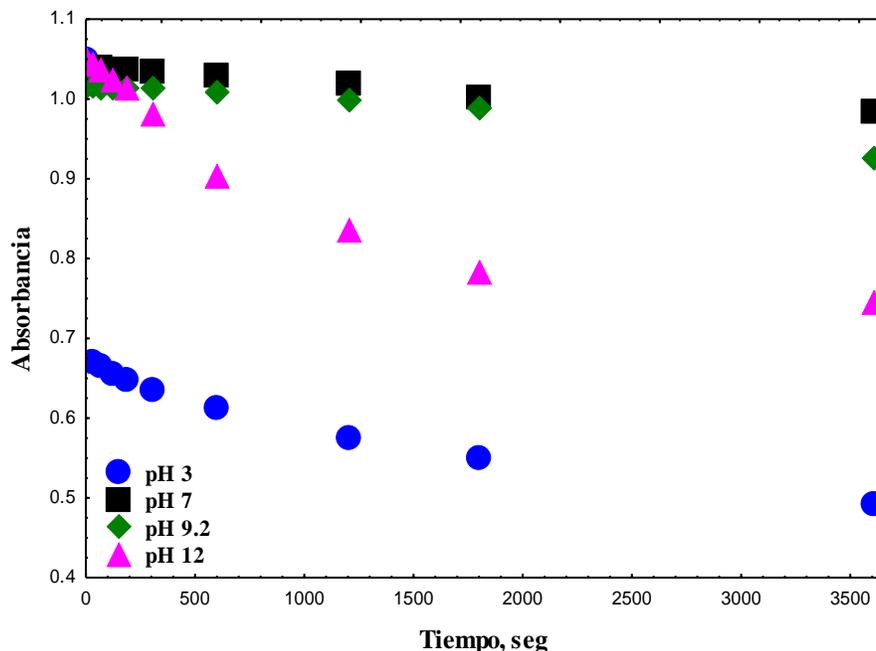


Figura VII. 1. Curvas de decaimiento para el Fe(VI) a partir de la disminución de la absorbanza a 510 nm a diferente pH. $[\text{Fe(VI)}]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Las cinéticas de degradación de SAs mediante Fe(VI) fueron llevadas a cabo obteniendo una correlación entre $-\ln([C_0]/[C]_t)$ vs tiempo de reacción con un coeficiente de correlación $R^2 > 0.98$. La constante de velocidad de pseudo-primer orden (k') obtenida para la degradación de SAs se determinó a partir de experimentos llevados a cabo en condiciones experimentales en el intervalo de pH 3-12 con un exceso de Fe(VI) ($[\text{Fe(VI)}]_0 \gg [\text{SAs}]_0$).

La constante de velocidad aparente de segundo orden (k_{app}) se obtuvo trazando el logaritmo natural de la concentración de la sulfonamida frente a la concentración expuesta de Fe(VI) usando las ecuaciones VII. 7 y VII. 8 [1].

$$-\frac{d[\text{SAs}]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{SAs}] [\text{Fe(VI)}]_{\text{total}} \quad (\text{VII. 7})$$

$$\ln \left(\frac{[\text{SAs}]_t}{[\text{SAs}]_0} \right) = -k_{\text{app}} \int_0^t [\text{Fe(VI)}] dt \quad (\text{VII. 8})$$

Donde k_{app} representa la constante aparente de segundo orden para la reacción de Fe(VI) con SAs. $[SAs]_0$ y $[SAs]_t$ representan la concentración de la sulfonamida a tiempo 0 min y t min, respectivamente.

La constante de velocidad aparente de segundo orden (k_{app}) es mostrada en la Figura VII. 2. Los mayores valores fueron encontrados a pH ácido ($50-227 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y los menores valores a pH básico ($0.46-0.84 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) mientras que a pH neutro, los valores fueron $9.85-19.63 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, Kim y col. [27] encontraron para la sulfametazina valores de k, $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 10^5$ a un pH 3, en un tiempo de 10-200 s . Para este estudio, el factor estequiométrico (η) fue determinado para la reacción de Fe(VI) con SAs. η es el número de moléculas de Fe(VI) necesarias para convertir completamente una molécula de antibiótico. El valor de η obtenido para la oxidación de SMZ mediante Fe(VI) fue 6, Sharma y col. [26] mencionan que el valor puede ser 4 o 5.

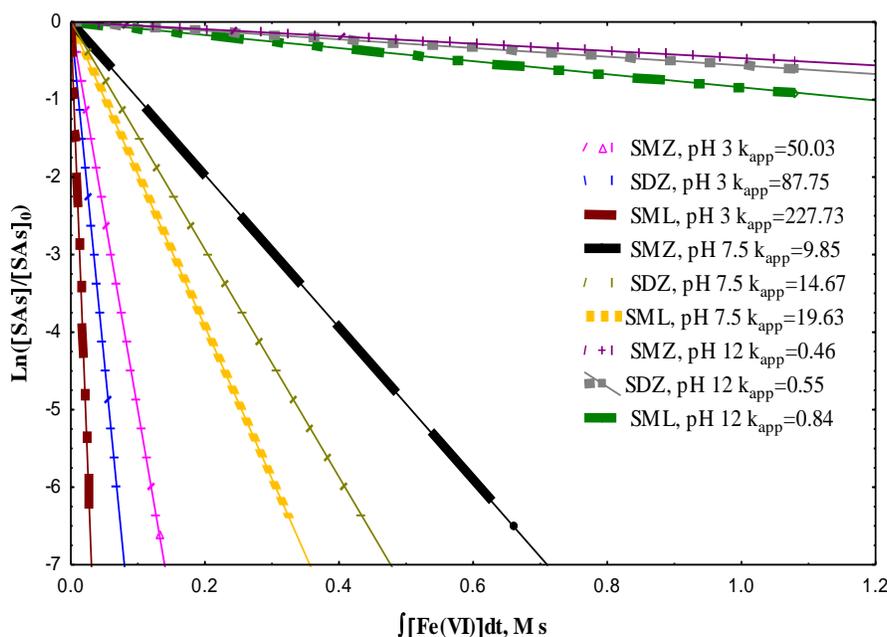


Figura VII. 2. Cinéticas de reacción de Fe(VI) y SAs como función del tiempo de exposición de Fe(VI) bajo diferentes condiciones de pH. $[SAs]_0 = 5.389 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[Fe(VI)] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $k_{app} \times 10^{-2} (\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1})$.

Para todas las relaciones molares y pH estudiados, la degradación de SAs es muy rápida dentro de los primeros 3 min como se observa en la Figura VII. 3 para la SMZ. Debido

al potencial de oxidación de Fe(VI), se espera una constante de velocidad de reacción más alta para la reacción de la forma protonada de Fe(VI) con la forma neutral de SAs que con la SAs cargada negativamente, generando un incremento en la velocidad de degradación de SAs mediante Fe(VI) al disminuir el pH. El incremento en la dosis del oxidante conduce a la mejora en la eficiencia de degradación de la sulfonamida. La eliminación máxima de SAs a pH 3 fue de 100 % para la SMZ y SDZ y 80.5 % para SML, que se relacionó principalmente con el potencial de oxidación del Fe(VI) debido a que a pH 3 el potencial de oxidación del Fe(VI) es 2.2 V, mucho mayor que el que presenta bajo condiciones básicas (0.7V) [40]. Bajos porcentajes de degradación ocurren a pH 12 obteniendo 24 %, 14 %, y 20 % para SMZ, SDZ, y SML, respectivamente (Tabla VII. 1). Por lo tanto, la degradación de los antibióticos SAs dependen del pH y de la relación molar de estas con respecto a Fe(VI), lo cual ha sido mencionado por otros autores [41].

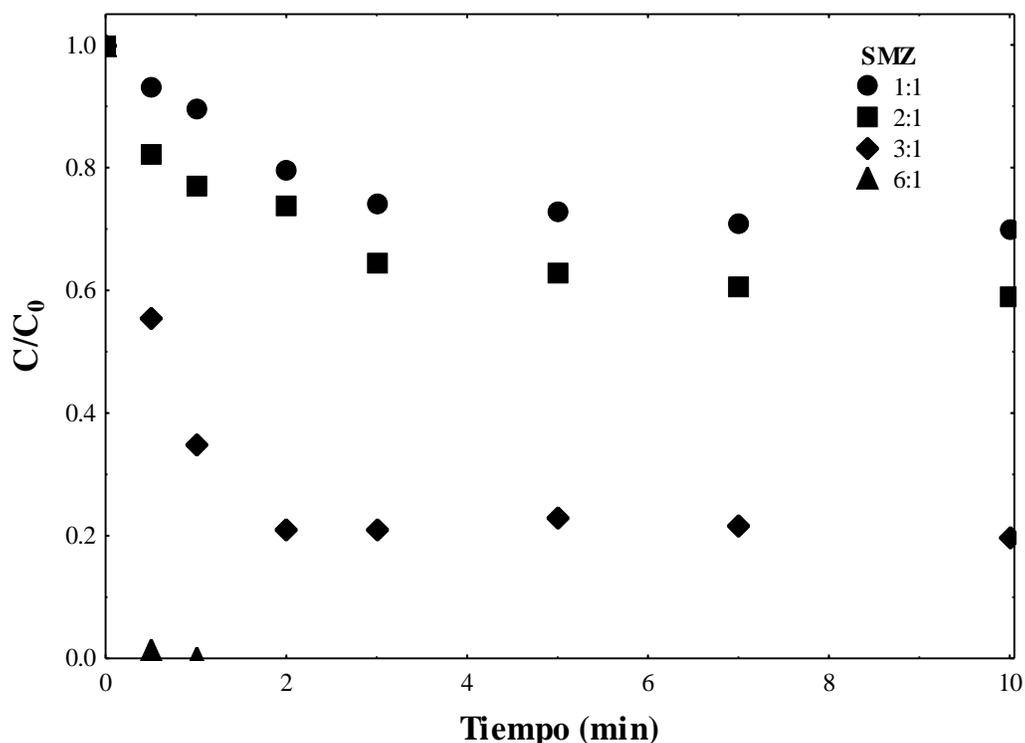


Figura VII. 3. Degradación de SMZ mediante Fe(VI). $[SMZ]_0 = 5.389 \times 10^{-5}$ M, Fe(VI): SMZ = x:1 (mol), pH = 7.5, T = 25 °C.

Tabla VII. 1. Resultados obtenidos en la degradación de SAs mediante Fe(VI). $[\text{SMZ}]_0 = 5.389 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Número de experimento	SA	pH	Relación molar SA: Fe (VI)	$k \times 10^3$ (s^{-1})	Degradación, %
1		3	1:1	1.82	52.92
2		3	1:2	2.58	61.33
3		3	1:3	3.96	79.52
4		3	1:6	72.44	100
5		7.5	1:1	1.08	27.22
6		7.5	1:2	1.08	37.30
7	SMZ	7.5	1:3	3.04	76.96
8		7.5	1:6	145.95	100
9		12	1:1	1.17	45.02
10		12	1:2	0.72	24.81
11		12	1:3	1.30	35.68
12		12	1:6	0.84	32.56
13		3	1:1	1.26	47.64
14		3	1:2	2.35	69.58
15		3	1:3	3.60	83.31
16		3	1:6	61.20	100
17		7.5	1:1	1.51	47.01
18		7.5	1:2	1.16	45.39
19	SDZ	7.5	1:3	4.31	81.81
20		7.5	1:6	120.15	90.02
21		12	1:1	0.34	14.68
22		12	1:2	0.63	25.57
23		12	1:3	0.88	35.81
24		12	1:6	1.63	58.13
25		3	1:1	0.51	23.52
26		3	1:2	1.72	49.30
27		3	1:3	2.99	70.23
28		3	1:6	3.01	80.54
29		7.5	1:1	0.84	33.41
30		7.5	1:2	1.41	43.79
31	SML	7.5	1:3	2.02	58.66
32		7.5	1:6	2.98	63.82
33		12	1:1	0.48	20.26
34		12	1:2	0.83	30.34
35		12	1:3	1.98	53.90
36		12	1:6	2.31	59.46

La influencia del pH puede ser atribuido a la reactividad específica de las especies de Fe(VI) y las SAs. Las SAs presentan dos constantes de disociación, una corresponde a la protonación de la anilina (Ecuación VII. 9) y la otra constante involucra la deprotonación de la sulfonamida (Ecuación VII. 10) [9].



A los pH estudiados (3, 7.5 y 12), tres especies de Fe(VI) son las que reaccionan principalmente con dos especies de SAs (Ecuaciones VII 11-VII 16). La sulfonamida se encuentra en su forma positiva (SA-H_2^+) a $\text{pH} < 2.0$, a $2.0 < \text{pH} < 7.0$ La sulfonamida se presenta en su forma neutra (SA-H) y a $\text{pH} > 7.0$ la sulfonamida se encuentra cargada negativamente (SA^-).



Como se menciona en la introducción, investigaciones previas reportan que HFeO_4^- es la especie más reactiva de Fe(VI) y a una velocidad constante para HFeO_4^- es mucho mayor que FeO_4^{2-} [12]. Es bien sabido que el Fe(VI) reacciona con compuestos orgánicos a través de mecanismos de transferencia de electrones de uno o dos electrones [7, 42]. Soriano-Correa y col. [43] mencionan que la especie de Fe(VI), H_2FeO_4 tiene una mayor densidad de espín en los ligandos oxo que la forma no protonada, lo que aumenta la capacidad de oxidación y una mayor acidez conduce a una mayor actividad en la degradación de las sulfonamidas.

Con base en el cálculo de las ecuaciones aplicando la metodología de la superficie de respuesta (p.s.i RMS) [44], las SAs presentan un comportamiento similar (Figura VII. 4) y de acuerdo con las ecuaciones VII. 17-VII. 19, se puede calcular el porcentaje de degradación de las SAs en el sistema Fe(VI) en función del pH y concentración de Fe(VI).

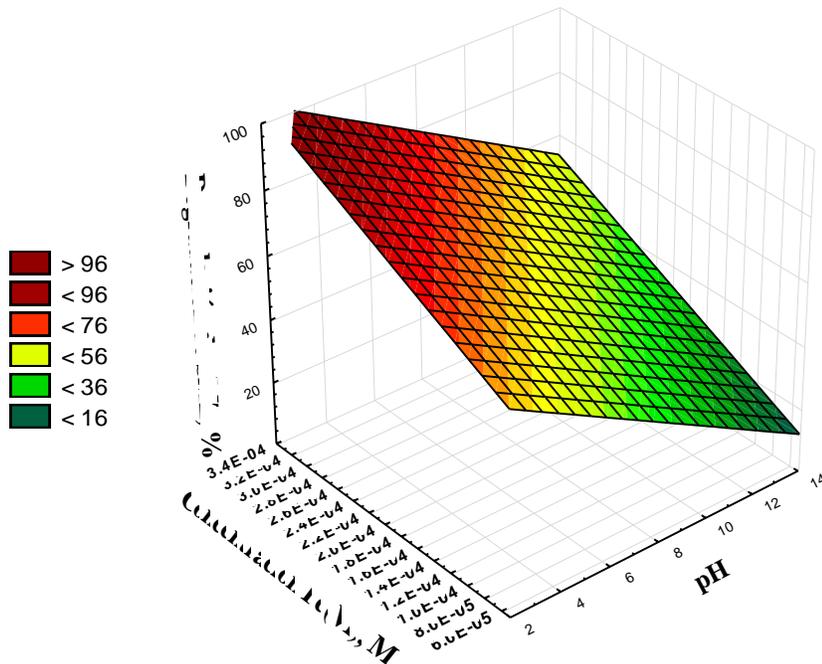
$$\% \text{SMZ} = 65.4104 - 4.325[\text{Fe(VI)}] + 1.43335 \times 10^5 \text{pH} \quad \text{(VII. 17)}$$

$$\% \text{SDZ} = 65.3821 - 4.6806[\text{Fe(VI)}] + 1.7049 \times 10^5 \text{pH} \quad \text{(VII. 18)}$$

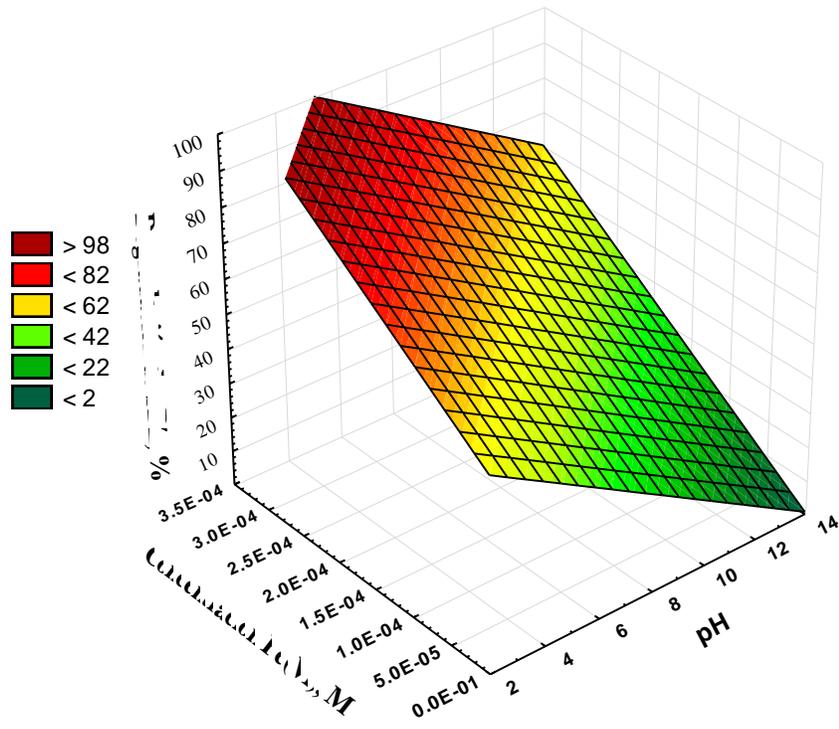
$$\%SML=37.5266-1.6566[Fe(VI)]+1.476 \times 10^5 pH \quad (\text{VII. 19})$$

Donde % SAs = Porcentaje de degradación de la sulfonamida (%), [Fe(VI)]= concentración de Fe(VI), and pH= pH de la solución.

SMZ



SDZ



SML

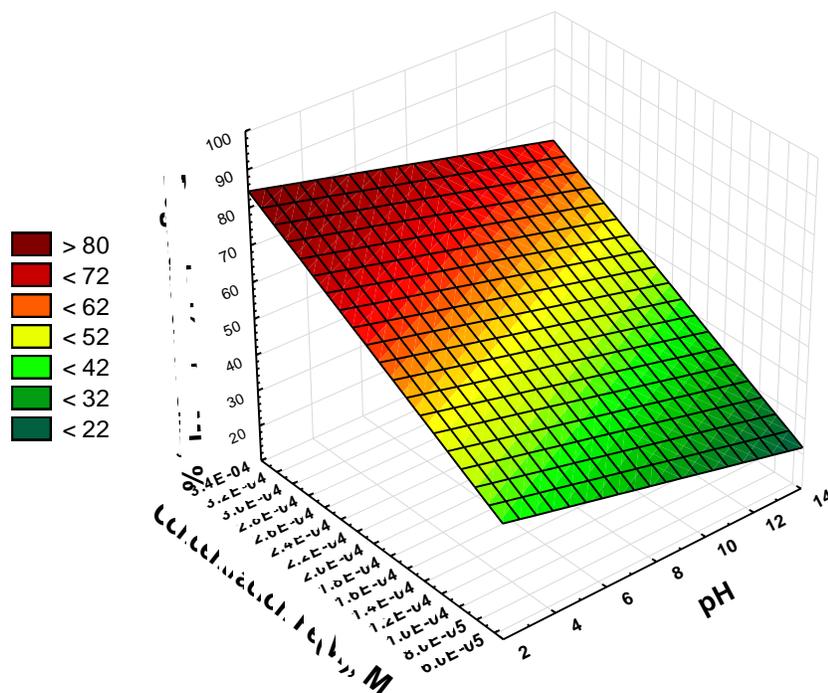


Figura VII. 4. Superficie de respuesta para el porcentaje de degradación de SAs (SMZ, SDZ, y SML) con Fe(VI) en función de la concentración de Fe(VI) y el pH de la solución. $[SAs]_0 = 5.389 \times 10^{-5}$ M, $T = 25$ °C.

4.2. Efecto de la matriz acuosa

La influencia de la matriz de agua en la degradación de SAs mediante Fe(VI) se realizó considerando tres tipos de agua; UW (agua ultrapura), SW (agua superficial) y GW (agua subterránea). La Tabla VII. 2 muestra las características más importantes de los tres tipos de agua utilizadas en este estudio.

Tabla VII. 2. Composición y características químicas de las aguas estudiadas.

Tipo de agua	pH	$[HCO_3^-]$ (mg L ⁻¹)	$[SO_4^{2-}]$ (mg L ⁻¹)	$[Cl^-]$ (mg L ⁻¹)	$[NO_3^-]$ (mg L ⁻¹)	TOC [*] (mg L ⁻¹)
Ultrapura (UW)	6.8	< BDL	< BDL	< BDL	< BDL	< BDL
Superficial (SW)	8.61	143	35.8	< 10	2.50	3.5
Subterránea (GW)	7.34	156	2404	121	< 0.30	2.5

*Carbon orgánico total, BDL = por debajo del límite de detección.

De acuerdo con la Figura VII. 5, el comportamiento de la degradación de SAs en agua superficial y subterránea es diferente con respecto a el agua ultrapura. Estos experimentos se llevaron a cabo sin alterar el pH, es decir las aguas se utilizaron como fueron proporcionadas. En el agua subterránea los porcentajes de degradación de las sulfonamidas fueron 60, 61 y 44 % para SMZ, SDZ y SML, respectivamente. Para las tres SAs, el porcentaje de degradación incrementa en el siguiente orden $UW < SW < GW$. El agua subterránea (GW) la mayor concentración de iones HCO_3^- (156 mg L^{-1}) y SO_4^{2-} (2404 mg L^{-1}) de acuerdo con los datos de la matriz analizada. Algunos estudios sugieren que los iones inorgánicos juegan un papel importante como inhibidores de especies radicalarias [45], Sin embargo, otros autores han encontrado que la presencia de estos iones potencian la degradación de algunos compuestos [12, 46]. Esto depende de ciertos parámetros tales como la estructura molecular del compuesto orgánico, la concentración de los iones, el pH de la solución, etc [47].

Por ejemplo, Jiang y col. [48] mencionan que el bicarbonato puede inhibir los efectos catalíticos del Fe(VI) en la descomposición de productos y estabilizar el Fe(VI) en aguas naturales, Hu y col. [49] observaron que la degradación de SAs fue mejorada por la presencia de carbonato en solución. Además, de acuerdo con los valores de pH que presentan 6.8-8.61, la especie reactiva de Fe(VI) es $HFeO_4^-$ y FeO_4^- .

El SML presenta un 15 % de degradación menos en SW y GW que las otras dos SAs. Este comportamiento es atribuido a la capacidad de oxidación selectiva de Fe(VI), especialmente para fenoles, anilinas y aromáticos policíclicos [50]. La SDZ mostró un mayor porcentaje de degradación comparado con SMZ y SML en SW y GW, esto es debido a que la SDZ es más hidrofílica que la SMZ y SML, lo cual está relacionado con la presencia de grupos metilo alrededor anillo cíclico. El incremento del número de sustituyentes $-CH_3$ en el grupo heterocíclico de SML y SMZ correspondiente al obstáculo estérico a la adición de radicales, lo que resulta en la degradación más lenta en comparación con las observadas en la SDZ [51].

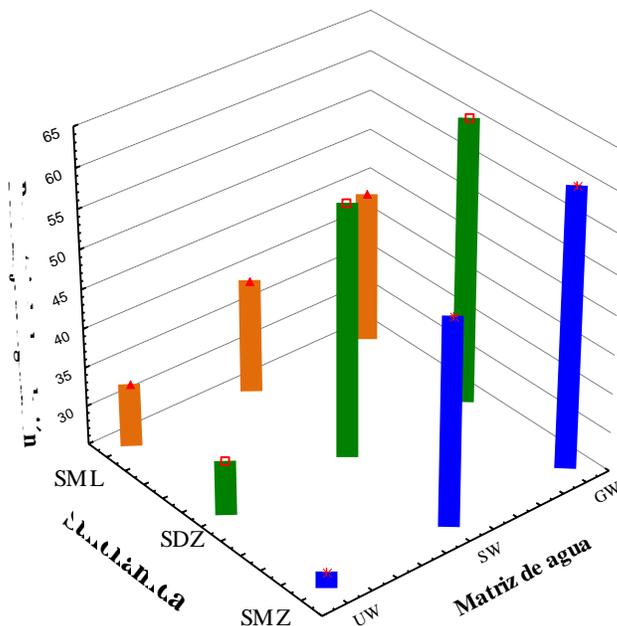
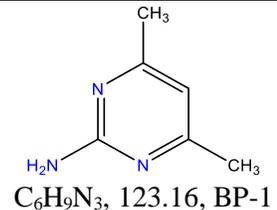
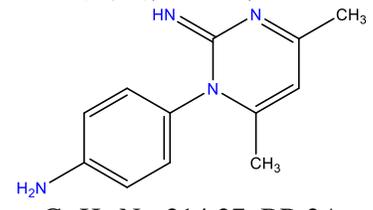


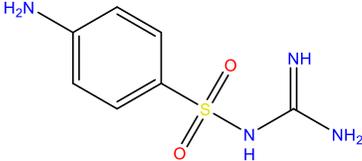
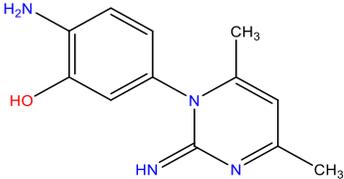
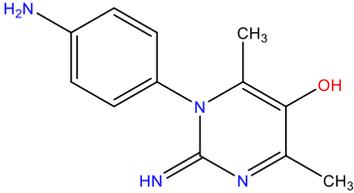
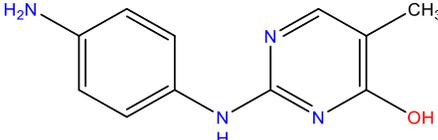
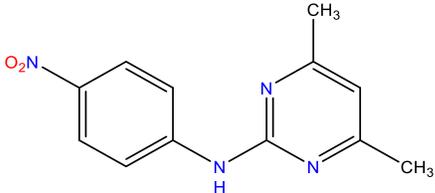
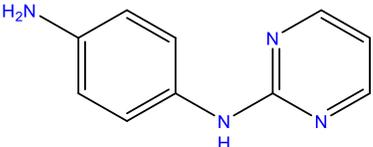
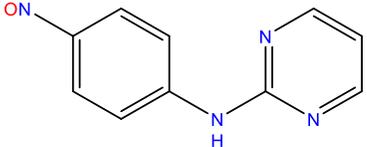
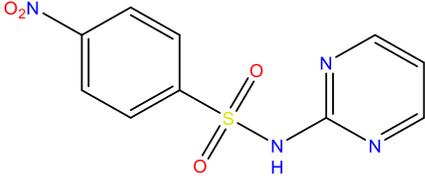
Figura VII. 5. Efecto de la matriz de agua en la degradación de SAs (SMZ, SDZ, y SML) mediante Fe(VI). $[SAs]_0 = 5.389 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Fe(VI):SAs (relación molar) = 6:1.

4.3. Mecanismo propuesto para la degradación de SAs mediante Fe(VI)

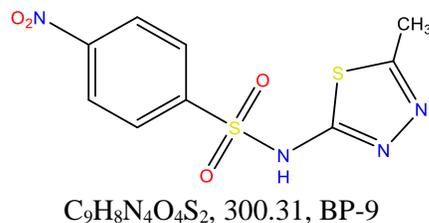
Las vías de degradación de SAs mediante Fe(VI) fueron propuestas al identificar los subproductos de degradación obtenidos para las tres SAs a diferente pH, mencionados en la Tabla VII. 3.

Tabla VII. 3. Subproductos de degradación identificados en la degradación de SAs mediante Fe(VI). Relación molar 6:1 de Fe(VI): SAs.

Sulfonamida	pH	Tiempo de retención (min)	Estructura molecular, fórmula química, peso molecular, y denominación
SMZ	3	3.00	 $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3$, 123.16, BP-1
SMZ	3 7.5	3.55 3.58	
			 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4$, 214.27, BP-2A

SMZ	3	3.62	 <p>$C_7H_{10}N_4O_2S$, 214.24, BP-2B</p>
SMZ	3	3.78	 <p>$C_{12}H_{14}N_4O$, 230.27, BP-3A</p>
SMZ	3	3.78	 <p>$C_{12}H_{14}N_4O$, 230.27, BP-3B</p>
SMZ	3	4.08	 <p>$C_{11}H_{12}N_4O$, 216.24, BP-4</p>
SMZ	3 7.5	4.08	 <p>$C_{12}H_{12}N_4O_2$, 244.25, BP-5</p>
SDZ	3 7.5	1.92	 <p>$C_{10}H_{10}N_4$, 186.22, BP-6</p>
SDZ	3	4.77	 <p>$C_{10}H_8N_4O$, 200.20, BP-7</p>
SDZ	3 7.5	5.060	 <p>$C_{10}H_8N_4O_4S$, 280.26, BP-8</p>

SML 3 5.629
 7.5
 12



Con base en lo mencionado en la literatura, la degradación de SAs incluye hidroxilación, hidroxilaminas, salida de grupos nitroso y nitroderivado de SAs. Las principales reacciones toman lugar en los átomos del grupo NH_2 - del anillo aromático, así como el rompimiento del enlace en los anillos aromáticos y el resto de SO_2NH , que está influenciado por los sustituyentes [43], en los cuales, el $Fe(VI)$ puede oxidar compuestos orgánicos por un electrón o dos electrones en el proceso [52]. Basados en los resultados se proponen los siguientes mecanismos:

Rompimiento en los enlaces C-S y S-N y la hidroxilación de SAs mediante Fe(VI)

Durante la oxidación de SAs por $Fe(VI)$, el rompimiento de los enlaces C-S y S-N conducen a la formación de los subproductos BP-1, BP-2B, BP-4, BP-5, BP-8 y BP-9. En consecuencia, la eliminación de SO_2 se produce inicialmente en la oxidación de las SAs principalmente mediante este proceso de oxidación avanzada [53]. La vía de hidroxilación de SAs por $Fe(VI)$ prevalece en medio neutro y básico, como lo confirman los subproductos BP-3A, BP-3B y BP-4, estos subproductos también fueron identificados por otros autores [2]. Era de esperarse que la hidroxilación sea una reacción común responsable de la degradación de SAs [54, 55]. Además, la reacción inicial corresponde con la adición del radical hidroxilo al anillo de benceno [52].

Oxidación de la anilina mediante Fe(VI)

En las vías de degradación que se muestran en la Figura VII. 6, a pH neutro, el grupo NH_2 del resto de la anilina en la SAs se puede oxidar por la presencia de la especie $HFeO_4^-$, produciendo BP-5, BP-9. En primer lugar, la captación de hidrógeno del grupo NH_2 del complejo se produce a través de un estado de transición y, posteriormente, la transferencia del grupo hidroxilo del átomo de hierro al nitrógeno del resto de la anilina para formar un nuevo enlace N-O. Los enlaces de H- desempeñan un papel importante en la oxidación SAs, las moléculas de agua sirven como donantes de átomos de oxígeno para oxidar el resto de la anilina, donde las especies de hierro atacan principalmente al grupo NH_2 de anilinas

sustituidas [52, 56]. La aducción de los átomos de nitrógeno 7N, pueden formar los grupos nitroso y nitro-sustituyentes a través de la reacción electrofílica, que es la vía dominante del Fe(VI).

Rompimiento del anillo de las SAs mediante Fe(VI)

La oxidación de las SAs con Fe(VI) puede conducir a la apertura del anillo generando el producto BP-2B detectado en este estudio a pH ácido. Este mecanismo fue previamente estudiado por Yu y col. [30], quienes mencionan que la deslocalización de los electrones en el enlace C-O es crucial para la apertura del anillo en la sulfonamida mediante la oxidación con Fe(VI). Esta deslocalización también se ha observado con otros radicales como el hidroxilo y sulfato [57].

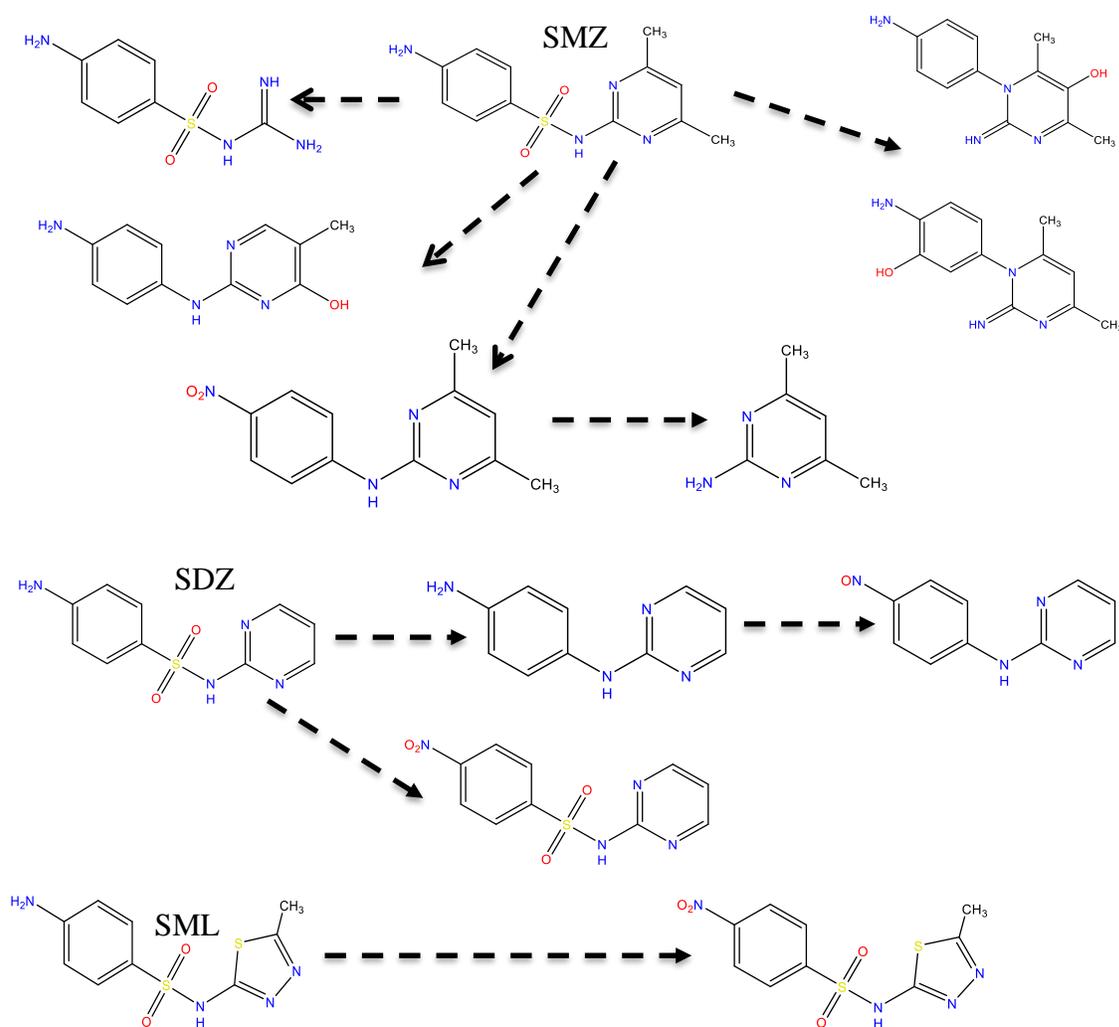


Figura VII. 6. Vías de degradación de SAs (SMZ, SDZ y SML) mediante Fe(VI). $[SAs]_0 = 5.389 \times 10^{-5}$ M, $T = 298$ K. Fe(VI):SAs (relación molar) = 6:1.

4.4. Experimento de citotoxicidad

Las evaluaciones de toxicidad son muy importantes para determinar si un tratamiento puede generar intermedios que son más tóxicos que el compuesto original. Para elucidar el mecanismo de citotoxicidad, se evaluó cuantitativamente la viabilidad celular y se comparó con los controles. La literatura menciona que cuando la viabilidad celular es menor a 75 %, se considera que la sustancia ejerce un efecto tóxico en las células y, si es superior al 75 % la sustancia no ejerce un efecto tóxico a las células.

La Figura VII. 7 muestra el porcentaje de viabilidad de las células HEK-293 y J774 como función del tipo de sulfonamida y relación molar Fe(VI). Como se puede observar, los subproductos de las SAs inhibieron el crecimiento de las células embrionarias humanas HEK-293 con el mayor efecto a una disminución de 24 ± 2 % en la proliferación celular en comparación con los controles. Un estudio previo mostró que una mezcla de fármacos (incluido el sulfametoxazol como SAs) inhibía el 30 % de la proliferación de células HEK-293 en comparación con los controles [58, 59]. De acuerdo con el de viabilidad celular encontrado en este estudio para las tres SAs, se puede mencionar que los subproductos presentan una menor toxicidad que las SAs originales para las células HEK-293. Además, para establecer la toxicidad relativa se los subproductos de la degradación de SAs se utilizaron macrófagos de ratón (J774) como tipo de célula modelo. La línea celular de macrófagos J774 se eligió debido a la aplicabilidad en estudios de citotoxicidad de partículas y eficacia intracelular de fármacos [60]. Para esta línea celular, el porcentaje de viabilidad celular obtenido fue inferior al 75 %, incluso para la muestra de SAs sin proceso de degradación. Por lo tanto, tanto las SAs como los subproductos presentan baja toxicidad para este tipo de células.

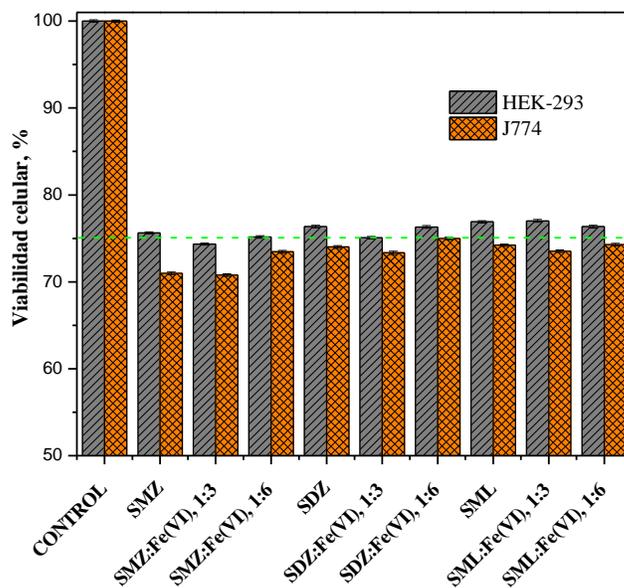


Figura VII. 7. Viabilidad celular de las líneas HEK-293 y J774 en la degradación de SAs (SMZ, SDZ y SML) mediante Fe(VI). $[SAs]_0 = 5.389 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, Fe(VI):SAs (relación molar).

5. CONCLUSIONES

Fe(VI) muestra un buen potencial para ser un oxidante eficiente en la eliminación de sulfonamidas en solución acuosa. Para una relación molar SMZ:Fe(VI) de 1:6, la mayoría de las SAs analizadas en este estudio se degradaron en 5 min a pH 3. Las tasas de degradación obtenidas fueron fuertemente dependientes del pH. Las k_{app} obtenidas en la degradación de SAs mediante Fe(VI) estuvieron en el rango de 50 a $227 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a pH 3, en el cual las especies HFeO_4^- y SA^- controlan la reacción general. Las vías de degradación de las SAs dependen del pH y pueden seguir varias. A pH ácido se producen rompimiento de enlaces C-S y S-N. A pH neutro, los nitroderivados son generados, y a pH básico, la hidroxilación es la principal reacción. La degradación de SAs mediante Fe(VI) en diferentes matrices de agua se vió influenciada por la presencia de iones inorgánicos. Por lo cual, los iones presentes en el agua subterránea ejercieron un efecto sinérgico con las especies de Fe(VI) para incrementar el porcentaje de degradación. Las líneas celulares HEK-293 y J774 ayudaron a establecer que los subproductos de degradación generados en el sistema Fe(VI) no ejercen efectos tóxicos a este tipo de celular. Además, se puede mencionar que la degradación de SAs por Fe(VI) inhibe la proliferación de células J774 más que HEK-293. El Fe(VI) proporciona buenas expectativas para ser aplicado como un sistema de oxidación en el tratamiento de aguas contaminadas por antibióticos a bajo costo.

6. REFERENCIAS

- [1] Q. Han, W. Dong, H. Wang, T. Liu, Y. Tian, X. Song, Degradation of tetrabromobisphenol A by ferrate (VI) oxidation: Performance, inorganic and organic products, pathway and toxicity control, *Chemosphere* 198 (2018) 92-102.
- [2] V.K. Sharma, L. Chen, R. Zboril, Review on high valent FeVI (ferrate): a sustainable green oxidant in organic chemistry and transformation of pharmaceuticals, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4 (2015) 18-34.
- [3] X. Sun, Q. Zhang, H. Liang, L. Ying, M. Xiangxu, V.K. Sharma, Ferrate (VI) as a greener oxidant: Electrochemical generation and treatment of phenol, *Journal of hazardous materials* 319 (2016) 130-136.
- [4] T. Ye, Z. Wei, R. Spinney, D.D. Dionysiou, S. Luo, L. Chai, Z. Yang, R. Xiao, Quantitative structure–activity relationship for the apparent rate constants of aromatic contaminants oxidized by ferrate (VI), *Chemical Engineering Journal* 317 (2017) 258-266.
- [5] L. Sailo, D. Tiwari, S.-M. Lee, Degradation of some micro-pollutants from aqueous solutions using ferrate (VI): Physico-chemical studies, *Separation Science and Technology* (2017).
- [6] P. Zajiček, M. Kolář, R. Pucek, V. Ranc, P. Bednář, R.S. Varma, V.K. Sharma, R. Zbořil, Oxidative degradation of triazine- and sulfonylurea-based herbicides using Fe (VI): The case study of atrazine and iodosulfuron with kinetics and degradation products, *Separation and Purification Technology* 156 (2015) 1041-1046.
- [7] Y. Lee, R. Kissner, U. von Gunten, Reaction of ferrate (VI) with ABTS and self-decay of ferrate (VI): Kinetics and mechanisms, *Environmental science & technology* 48 (2014) 5154-5162.
- [8] Y. Ma, K. Zhang, C. Li, T. Zhang, N. Gao, Oxidation of sulfonamides in aqueous solution by UV-TiO₂-Fe (VI), *BioMed research international* 2015 (2015).
- [9] V.K. Sharma, Oxidative transformations of environmental pharmaceuticals by Cl₂, ClO₂, O₃, and Fe (VI): Kinetics assessment, *Chemosphere* 73 (2008) 1379-1386.
- [10] P.K. Rai, J. Lee, S.K. Kailasa, E.E. Kwon, Y.F. Tsang, Y.S. Ok, K.-H. Kim, A critical review of ferrate (VI)-based remediation of soil and groundwater, *Environmental research* 160 (2018) 420-448.
- [11] V. Sharma, Disinfection performance of Fe (VI) in water and wastewater: a review, *Water science and Technology* 55 (2007) 225-232.
- [12] Y. Liu, L. Wang, Z. Huang, X. Wang, X. Zhao, Y. Ren, S. Sun, M. Xue, J. Qi, J. Ma, Oxidation of odor compound indole in aqueous solution with ferrate (VI): Kinetics, pathway, and the variation of assimilable organic carbon, *Chemical Engineering Journal* 331 (2018) 31-38.
- [13] S.G. Dmitrienko, E.V. Kochuk, V.V. Apyari, V.V. Tolmacheva, Y.A. Zolotov, Recent advances in sample preparation techniques and methods of sulfonamides detection—A review, *Analytica chimica acta* 850 (2014) 6-25.
- [14] A. Ait Lahcen, A. Amine, Mini-review: Recent Advances in Electrochemical Determination of Sulfonamides, *Analytical Letters* 51 (2018) 424-441.
- [15] A. Ait Lahcen, A. Amine, Mini-Review: Recent Advances in Electrochemical Determination of Sulfonamides, *Analytical Letters* (2017).

- [16] W. Ben, J. Wang, R. Cao, M. Yang, Y. Zhang, Z. Qiang, Distribution of antibiotic resistance in the effluents of ten municipal wastewater treatment plants in China and the effect of treatment processes, *Chemosphere* 172 (2017) 392-398.
- [17] B. Piña, J.M. Bayona, A. Christou, D. Fatta-Kassinos, E. Guillon, D. Lambropoulou, C. Michael, F. Polesel, S. Sayen, On the contribution of reclaimed wastewater irrigation to the potential exposure of humans to antibiotics, antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes—NEREUS COST Action ES1403 position paper, *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2018).
- [18] A.R. Ribeiro, O.C. Nunes, M.F. Pereira, A.M. Silva, An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU, *Environment international* 75 (2015) 33-51.
- [19] C. Hofman-Caris, W. Siegers, K. van de Merlen, A. de Man, J. Hofman, Removal of pharmaceuticals from WWTP effluent: Removal of EfOM followed by advanced oxidation, *Chemical Engineering Journal* 327 (2017) 514-521.
- [20] P. Valero, M. Verbel, J. Silva-Agredo, R. Mosteo, M.P. Ormad, R.A. Torres-Palma, Electrochemical advanced oxidation processes for *Staphylococcus aureus* disinfection in municipal WWTP effluents, *Journal of Environmental Management* 198 (2017) 256-265.
- [21] K. Virender, Review on High Valent FeVI (Ferrate): A Sustainable Green Oxidant in Organic Chemistry and Transformation of Pharmaceuticals, *ACS sustainable chemistry* (2016).
- [22] K. Manoli, G. Nakhla, A.K. Ray, V.K. Sharma, Enhanced oxidative transformation of organic contaminants by activation of ferrate (VI): possible involvement of FeV/FeIV species, *Chemical Engineering Journal* 307 (2017) 513-517.
- [23] S. Barışçi, A. Dimoglo, Review on the Stability of Ferrate (VI) Species in Aqueous Medium and Oxidation of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) by Ferrate (VI): Identification of Transformation By-Products, *Ferrites and Ferrates: Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation*, ACS Publications 2016, pp. 287-335.
- [24] J.-h. Zhou, K.-b. Chen, Q.-k. Hong, F.-c. Zeng, H.-y. Wang, Degradation of chloramphenicol by potassium ferrate (VI) oxidation: kinetics and products, *Environmental Science and Pollution Research* 24 (2017) 10166-10171.
- [25] T. Zhang, F. Dong, F. Luo, C. Li, Degradation of sulfonamides and formation of trihalomethanes by chlorination after pre-oxidation with Fe (VI), *Journal of Environmental Sciences* (2018).
- [26] V.K. Sharma, S.K. Mishra, N. Nesnas, Oxidation of sulfonamide antimicrobials by ferrate (VI)[FeVIO₄]²⁻, *Environmental science & technology* 40 (2006) 7222-7227.
- [27] C. Kim, V.R. Panditi, P.R. Gardinali, R.S. Varma, H. Kim, V.K. Sharma, Ferrate promoted oxidative cleavage of sulfonamides: kinetics and product formation under acidic conditions, *Chemical Engineering Journal* 279 (2015) 307-316.
- [28] J. Deng, H. Wu, S. Wang, Y. Liu, H. Wang, Removal of sulfapyridine by ferrate (VI): efficiency, influencing factors and oxidation pathway, *Environmental technology* (2018) 1-7.
- [29] J. Deng, H. Wu, S. Wang, Y. Liu, H. Wang, Removal of Sulfapyridine by Ferrate (VI): Efficiency, Influencing Factors and Oxidation Pathway, *Environmental technology* (2018) 1-16.

- [30] H. Yu, J. Chen, H. Xie, P. Ge, Q. Kong, Y. Luo, Ferrate (VI) initiated oxidative degradation mechanisms clarified by DFT calculations: a case for sulfamethoxazole, *Environmental Science: Processes & Impacts* 19 (2017) 370-378.
- [31] B. Yang, R.S. Kookana, M. Williams, G.-G. Ying, J. Du, H. Doan, A. Kumar, Oxidation of ciprofloxacin and enrofloxacin by ferrate (VI): Products identification, and toxicity evaluation, *Journal of hazardous materials* 320 (2016) 296-303.
- [32] M. Feng, X. Wang, J. Chen, R. Qu, Y. Sui, L. Cizmas, Z. Wang, V.K. Sharma, Degradation of fluoroquinolone antibiotics by ferrate (VI): effects of water constituents and oxidized products, *Water research* 103 (2016) 48-57.
- [33] M. Feng, L. Cizmas, Z. Wang, V.K. Sharma, Activation of ferrate (VI) by ammonia in oxidation of flumequine: Kinetics, transformation products, and antibacterial activity assessment, *Chemical Engineering Journal* 323 (2017) 584-591.
- [34] J. Huang, Y. Wang, G. Liu, P. Chen, F. Wang, J. Ma, F. Li, H. Liu, W. Lv, Oxidation of indometacin by ferrate (VI): kinetics, degradation pathways, and toxicity assessment, *Environmental Science and Pollution Research* 24 (2017) 10786-10795.
- [35] F. Wang, F. Gao, M. Lan, H. Yuan, Y. Huang, J. Liu, Oxidative stress contributes to silica nanoparticle-induced cytotoxicity in human embryonic kidney cells, *Toxicology in vitro* 23 (2009) 808-815.
- [36] A.R.N. Reddy, Y.N. Reddy, D.R. Krishna, V. Himabindu, Multi wall carbon nanotubes induce oxidative stress and cytotoxicity in human embryonic kidney (HEK293) cells, *Toxicology* 272 (2010) 11-16.
- [37] C. de la Fuente-Nunez, P. Brown, M.D. Torres, J. Cao, T.K. Lu, Magnetic Surfactant Ionic Liquids and Polymers With Tetrahaloferrate (III) Anions as Antimicrobial Agents With Low Cytotoxicity, *Colloid and Interface Science Communications* 22 (2018) 11-13.
- [38] D.M. Brown, H.J. Johnston, B. Gaiser, N. Pinna, G. Caputo, M. Culha, S. Kelestemur, M. Altunbek, V. Stone, J.C. Roy, A cross-species and model comparison of the acute toxicity of nanoparticles used in the pigment and ink industries, *NanoImpact* (2018).
- [39] K. Zhang, Z. Luo, T. Zhang, N. Gao, Y. Ma, Degradation effect of sulfa antibiotics by potassium ferrate combined with ultrasound (Fe (VI)-US), *BioMed research international* 2015 (2015).
- [40] Z. Zhou, J.-Q. Jiang, Reaction kinetics and oxidation products formation in the degradation of ciprofloxacin and ibuprofen by ferrate (VI), *Chemosphere* 119 (2015) S95-S100.
- [41] M. Feng, V.K. Sharma, Enhanced oxidation of antibiotics by ferrate (VI)-sulfur (IV) system: Elucidating multi-oxidant mechanism, *Chemical Engineering Journal* (2018).
- [42] V.K. Sharma, Oxidation of nitrogen-containing pollutants by novel ferrate (VI) technology: A review, *Journal of Environmental Science and Health Part A* 45 (2010) 645-667.
- [43] C. Soriano-Correa, C. Barrientos-Salcedo, M. Francisco-Márquez, C.I. Sainz-Díaz, Computational study of substituent effects on the acidity, toxicity and chemical reactivity of bacteriostatic sulfonamides, *Journal of Molecular Graphics and Modelling* (2018).
- [44] K. Gopal, A.P. Sathiyagnanam, B.R. Kumar, S. Saravanan, D. Rana, B. Sethuramasamyraja, Prediction of emissions and performance of a diesel engine fueled with n-octanol/diesel blends using response surface methodology, *Journal of Cleaner Production* (2018).

- [45] M. Feng, V.K. Sharma, Enhanced oxidation of antibiotics by ferrate (VI)-sulfur (IV) system: Elucidating multi-oxidant mechanism, *Chemical Engineering Journal* 341 (2018) 137-145.
- [46] B. Yang, G.-G. Ying, Oxidation of benzophenone-3 during water treatment with ferrate (VI), *Water research* 47 (2013) 2458-2466.
- [47] L. Ismail, C. Ferronato, L. Fine, F. Jaber, J.-M. Chovelon, Effect of water constituents on the degradation of sulfaclozine in the three systems: UV/TiO₂, UV/K₂S₂O₈, and UV/TiO₂/K₂S₂O₈, *Environmental Science and Pollution Research* 25 (2018) 2651-2663.
- [48] Y. Jiang, J.E. Goodwill, J.E. Tobiasson, D.A. Reckhow, Effect of different solutes, natural organic matter, and particulate Fe (III) on ferrate (VI) decomposition in aqueous solutions, *Environmental science & technology* 49 (2015) 2841-2848.
- [49] L. Hu, P.M. Flanders, P.L. Miller, T.J. Strathmann, Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO₂ photocatalysis, *Water Research* 41 (2007) 2612-2626.
- [50] Y. Lee, U. von Gunten, Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrate VI, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical), *Water Research* 44 (2010) 555-566.
- [51] A.P.S. Batista, F.C.C. Pires, A.C.S. Teixeira, Photochemical degradation of sulfadiazine, sulfamerazine and sulfamethazine: relevance of concentration and heterocyclic aromatic groups to degradation kinetics, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 286 (2014) 40-46.
- [52] S. Sun, Y. Liu, J. Ma, S. Pang, Z. Huang, J. Gu, Y. Gao, M. Xue, Y. Yuan, J. Jiang, Transformation of substituted anilines by ferrate (VI): Kinetics, pathways, and effect of dissolved organic matter, *Chemical Engineering Journal* 332 (2018) 245-252.
- [53] Z. Wan, J.-L. Wang, Removal of sulfonamide antibiotics from wastewater by gamma irradiation in presence of iron ions, *Nuclear Science and Techniques* 27 (2016) 1-5.
- [54] G. Sági, T. Csay, L. Szabó, G. Pátzay, E. Csonka, E. Takács, L. Wojnárovits, Analytical approaches to the OH radical induced degradation of sulfonamide antibiotics in dilute aqueous solutions, *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis* 106 (2015) 52-60.
- [55] H. Dong, Z. Qiang, S. Liu, J. Li, J. Yu, J. Qu, Oxidation of iopamidol with ferrate (Fe (VI)): Kinetics and formation of toxic iodinated disinfection by-products, *Water research* 130 (2018) 200-207.
- [56] R. Yin, W. Guo, H. Wang, J. Du, X. Zhou, Q. Wu, H. Zheng, J. Chang, N. Ren, Enhanced peroxymonosulfate activation for sulfamethazine degradation by ultrasound irradiation: Performances and mechanisms, *Chemical Engineering Journal* 335 (2018) 145-153.
- [57] Z. Wan, J. Wang, Fenton-like degradation of sulfamethazine using Fe₃O₄/Mn₃O₄ nanocomposite catalyst: kinetics and catalytic mechanism, *Environmental Science and Pollution Research* 24 (2017) 568-577.
- [58] F. Pomati, S. Castiglioni, E. Zuccato, R. Fanelli, D. Vigetti, C. Rossetti, D. Calamari, Effects of a complex mixture of therapeutic drugs at environmental levels on human embryonic cells, *Environmental science & technology* 40 (2006) 2442-2447.
- [59] L. Cizmas, V.K. Sharma, C.M. Gray, T.J. McDonald, Pharmaceuticals and personal care products in waters: occurrence, toxicity, and risk, *Environmental chemistry letters* 13 (2015) 381-394.

[60] K.D. Weaver, H.J. Kim, J. Sun, D.R. MacFarlane, G.D. Elliott, Cyto-toxicity and biocompatibility of a family of choline phosphate ionic liquids designed for pharmaceutical applications, *Green Chemistry* 12 (2010) 507-513.

CAPÍTULO VIII

DEGRADACIÓN DE SULFONAMIDAS EN SOLUCIÓN ACUOSA MEDIANTE LOS SISTEMAS Fe(0–VI)/SULFITO

1. RESUMEN

En este capítulo se analizó la efectividad de los sistemas de Fe(0)/sulfito, Fe(II)/sulfito, Fe(III)/sulfito y Fe(VI)/sulfito para degradar SAs mediante la generación de radicales de $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Utilizando el sistema Fe(VI)/sulfito, la eliminación completa de SAs se obtuvo en 5 minutos, superando la efectividad de los otros tres sistemas. El sistema Fe(0)/sulfito proporcionó especies de Fe(II)/Fe(III) con buena estabilidad incluso mejor que los sistemas Fe(II)/sulfito o Fe(III)/sulfito. El porcentaje de eliminación de sulfonamidas se vio influenciado notablemente por la concentración de sulfito. El oxígeno disuelto mejoró la generación de radicales oxidantes. El estudio de la influencia de la matriz de agua reveló una inhibición del porcentaje de eliminación de SAs. De acuerdo con los subproductos identificados, se proporcionó las vías de degradación. El ensayo de citotoxicidad con líneas celulares HEK-293 y J774 mostró por primera ocasión que los subproductos inhiben lentamente la proliferación de las células.

2. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se han desarrollado varias técnicas para el tratamiento de aguas contaminadas por compuestos orgánicos, tales como tratamientos biológicos, adsorción, filtración por membrana y tecnologías de oxidación tradicionales y avanzadas [1-3]. Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) se caracterizan comúnmente por la generación de especies oxidantes altamente reactivas, incluidos los radicales hidroxilo, superóxido y sulfato, demostrando ser altamente eficientes en la degradación de compuestos orgánicos [4-6].

Las sulfonamidas (SAs) son antibióticos sintéticos que se han utilizado ampliamente como medicamentos antimicrobianos durante más de 70 años y sus principales ventajas radica en su alta eficacia, bajo costo y un amplio espectro antimicrobiano [7, 8]. Por lo tanto, se utilizan en alimentos formulados, en acuicultura para prevenir el crecimiento de bacterias y tratar infecciones de animales causadas por algunos macroorganismos y protozoarios. Las SAs se han detectado en diversas plantas de tratamiento de aguas municipales y residuales, efluentes de hospitales, aguas superficiales e incluso agua potable [9, 10]. La concentración media de SAs en diferentes ambientes acuáticos generalmente se mantiene en los niveles de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ las cuales pueden mostrar una toxicidad directa o efectos secundarios en

salud humana [11]. Este tipo de antibióticos no pueden eliminarse de manera efectiva mediante métodos de tratamiento convencionales [12-14]. Con la finalidad de controlar la concentración de las SAs en ambientes acuáticos, una vía potencial para su eliminación es la aplicación de tecnologías de oxidación avanzada [15].

El radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) es un oxidante fuerte de un electrón con un potencial redox que oscila entre 2.5-3.1 V en un amplio rango de pH [16, 17]. El potencial redox del radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ es más alto que un gran número de oxidantes como el radical HO^{\bullet} (1.8-2.7 V), y su vida útil ($3-4 \times 10^{-5}$ s) es mayor que la del radical HO^{\bullet} (2×10^{-8} s), por lo cual el radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ tiene más posibilidades de reaccionar con compuestos orgánicos [18]. El radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ se puede generar a través de la activación de peroxidisulfato (PDS) y peroximonosulfato (PMS) mediante fotorradiación, calor o metales de transición [19-23]. Sin embargo, el uso de PDS o PMS en tratamientos de agua podría verse limitado debido a su costo elevado y a la generación de especies de peróxido residual.

Estudios recientes han utilizado Fe(0) [24], Fe(II) [25, 26], Fe(III) [27-29] y Fe(VI) [30, 31] para activar sulfito y producir radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ los cuales son aplicados en la eliminación de contaminantes orgánicos. Los sulfitos a menudo se usan como conservantes o mejoradores de alimentos o vinos para prevenir el deterioro microbiano en la industria [31]. Debido a su bajo costo, baja toxicidad, simple operación y alta eficiencia, el proceso combinado de materiales a base de sulfito y hierro representa métodos potencialmente buenos para producir eficientemente radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ [32].

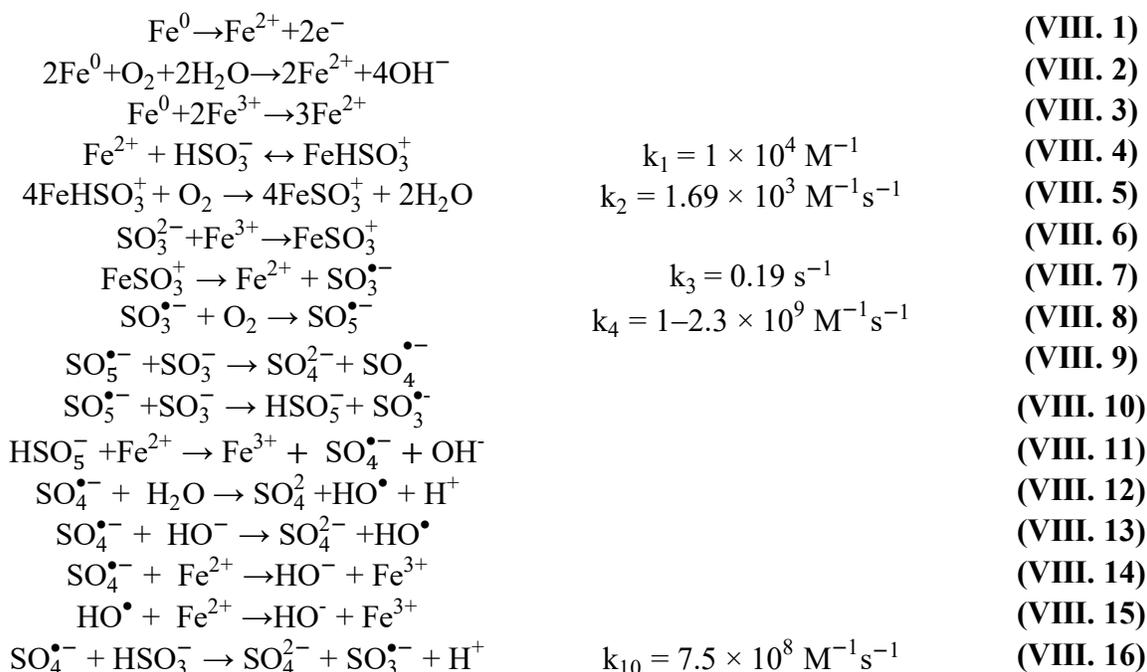
Por ejemplo, en el sistema Fe(0)/sulfito se ha degradado el colorante azoico rojo brillante X-3B (80 %) con 0.5 y 1.0 mM de Fe(0) y sulfito, respectivamente, el bicarbonato y los iones haluro inhibieron el porcentaje de eliminación, y la presencia de oxígeno fue esencial para producir $\text{SO}_4^{\bullet-}$ [24]. El sulfametoxazol (SMX) ha sido degradado usando el sistema Fe(0)/bisulfito/ O_2 [33]. Los resultados obtenidos mostraron un aumento lineal de la tasa de eliminación de SMX a medida que la concentración de Fe(0) incrementaba, indicando una proporción óptima de Fe(0)/bisulfito de 1:1.

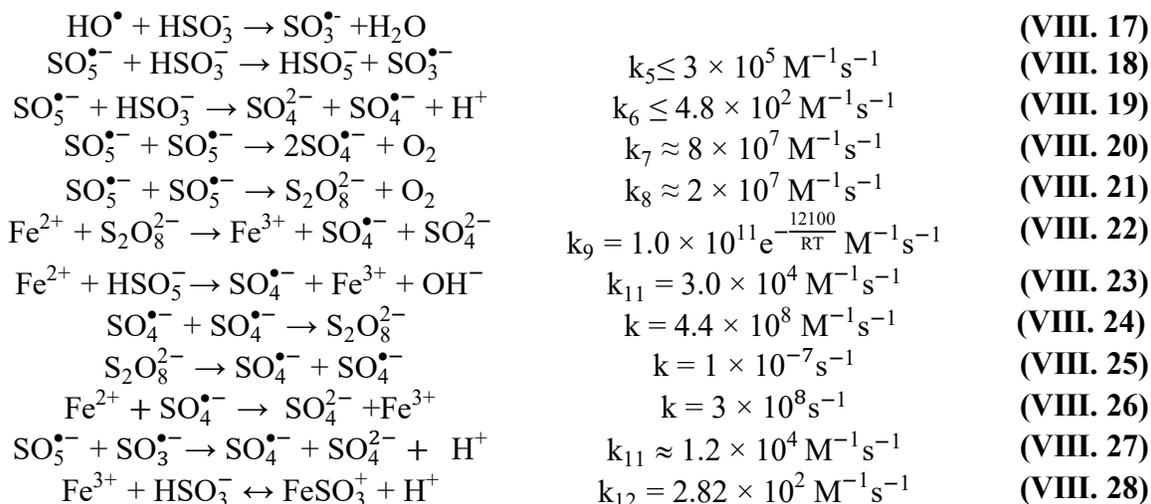
En el sistema Fe(II)/sulfito, la decoloración del naranja II fue efectiva sólo en un 15 % a pH 6.1 en 60 min [26]. Mientras tanto, otros estudios demostraron el éxito del sistema Fe(II)/sulfito contra Fe(II)/persulfato y Fe(II)/ H_2O_2 en la decoloración de una mezcla de colorantes [25]. Con respecto al sistema Fe(III)/sulfito, Zhou y col. [28] mencionan que

aproximadamente un 50 % de colorante naranja 7 fue degradado en 20 min a pH 3. Por otro lado, el As(III) puede oxidarse a As(V) usando el sistema Fe(III)/sulfito bajo luz visible generando radicales HO•, SO₄•⁻ y SO₅•⁻ [27]. El sistema Fe(III)/sulfito fue eficiente para la oxidación de bisfenol a pH neutro [29]. Asimismo, Guo y col. [32] demostraron la degradación eficiente (90 %) de 2,4,6-triclorofenol en 180 min a pH 4 mediante el sistema UV/Fe(III)/sulfito.

Por otro lado, el Fe(VI) por si solo es un oxidante poderoso [34] y lo hemos comprobado en el capítulo anterior, en combinación con el sulfito, potencia la generación de especies oxidantes. Dentro del sistema Fe(VI)/sulfito, el contaminante emergente *N,N*-diethyl-3-toluamida (p.s.i DEET), fue degradado un 78 % en 10 s, también se observó que la presencia de ácido húmico, Cl⁻ y HCO₃⁻/CO₃²⁻ inhiben la oxidación de DEET [30]. Zhang y col. [31] demostraron la eficiencia de Fe(VI)/sulfito en la degradación de una mezcla de contaminantes en 30 s a pH 9.0, mientras que el Fe(VI) sólo logró una eliminación del 61 %. El sulfametoxazol (5 µM), incluido en esta mezcla, se degradó un 70 % con 50 µM de Fe(VI) y 250 µM de sulfito a pH 9.0 en 30 min.

Con base en lo mencionado por otros autores [25-29] las reacciones involucradas en los sistemas complejos de especies de hierro y sulfito se resumen a continuación (ecuación VIII. 1-VIII. 28):





Por lo tanto, el uso de sistemas Fe(II)-Fe(III)/sulfito son buenos candidatos para la descontaminación de aguas [25, 35]. El Fe(0) representa una buena alternativa como activador en la generación de radicales [36], y el uso de Fe(VI) y sulfito produce un efecto sinérgico acelerando la degradación de contaminantes orgánicos [31]. Como se ha mencionado en capítulos anteriores, la efectividad de un proceso de oxidación avanzada aplicado en un tratamiento de aguas también implica que los subproductos degradados sean menos tóxicos que el producto original. En este contexto, la mayoría de los estudios toxicológicos han utilizado ensayos en bacterias *vibrio fischeri* [37, 38], sin embargo, la aplicación de líneas celulares se está volviendo relevante para modelos de toxicidad en humanos [39].

Por lo tanto, con estos antecedentes, tecnologías de oxidación avanzada fueron aplicadas en el presente estudio para degradar sulfonamidas (SMZ, SDZ y SML) usando Fe(0), Fe(II), Fe(III) y Fe(VI) para activar sulfito. Los objetivos principales fueron: (i) comparar las eficiencias de tratamiento de cada sistema para la eliminación de sulfonamida; (ii) investigar los efectos de algunas condiciones de operación tales como la concentración de sulfito, hierro, pH y matriz de agua; (iii) identificar los subproductos de degradación y las vías de degradación de SAs en estos sistemas, y (iv) determinar la citotoxicidad de cada sistema estudiado.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Materiales

Todos los reactivos utilizados en este estudio, nombrados sulfametazina (SMZ), sulfadiazina (SDZ), sulfametizol (SML), Fe(0), sulfato ferroso (FeSO_4), sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), ferrato de potasio (K_2FeO_4), sulfito de sodio (Na_2SO_3), clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$), ácido clorhídrico (HCl), hidróxido de sodio (NaOH) y terbutanol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) fueron de grado analítico y proporcionados Sigma-Aldrich. Todas las soluciones fueron preparadas usando agua ultrapura obtenida de un equipo Milli-Q® (Milli-pore).

3.2. Experimento de degradación

Los experimentos de degradación de SAs con sulfito y diferentes especies de hierro (Fe(0), Fe(II), Fe(III) y Fe(VI)) fueron llevadas a cabo en un reactor cilíndrico con capacidad de un litro. La mayoría de los experimentos se realizaron a pH 3 para garantizar la máxima concentración de radicales en el medio, el ajuste de pH se realizó adicionando gotas de soluciones de HCl o NaOH según fue necesario. Primero la solución de sulfonamida y sulfito fueron colocadas en el reactor en agitación constante a temperatura ambiente (298 K), seguido de la adición de la especie de hierro en solución según sea el caso. Se tomó una alícuota inicial para verificar la concentración inicial de la sulfonamida, después se tomaron alícuotas a diferentes intervalos de tiempo, la reacción se detuvo agregando 1 mL de clorhidrato de hidroxilamina a partir de una solución de 1000 mg L^{-1} . Seguido de centrifugar la muestra tomada a 2000 rpm en una centrifuga Ependorf con la finalidad de eliminar el hierro en forma de precipitado. El tiempo de seguimiento de la reacción se estableció en 60 min. Todas las muestras se almacenaron en frío para su posterior análisis.

3.2.1. Sistemas basados en hierro/sulfito

Para estudiar la influencia de las variables de operación, los experimentos se realizaron variando la concentración de las diferentes especies de hierro para Fe(0) a Fe(VI), mientras que las concentraciones de sulfito y sulfonamidas se fijaron en 5×10^{-3} y 5.38×10^{-5} M, respectivamente, considerando también la presencia y ausencia de oxígeno en el sistema Fe(0)/sulfito. Se estudio la influencia de la concentración de las especies de hierro (5.37×10^{-4} M— 1.79×10^{-3} M) con concentraciones iniciales para SAs y sulfito de 5.38×10^{-5} M y

6.25×10^{-5} M, respectivamente, mientras que la influencia de la concentración del sulfito (3.12×10^{-3} M– 6.25×10^{-5} M) se realizó utilizando 5.38×10^{-5} M en SAs y 1.79×10^{-3} M para las especies de hierro. Además, considerando las diferentes especies de hierro dominantes a pH 3, determinamos las constantes de velocidad de reacción de las SAs en función de las velocidades de reacción en cada caso, de acuerdo con la ecuación VIII. 29:

$$k_{\text{obs}} = k[\text{Fe}(n)] \quad \text{siendo } n = 0, \text{ II, III o VI} \quad \text{(VIII. 29)}$$

Donde k_{obs} es la constante de reacción correspondiente a la pendiente de la línea recta obtenida cuando $\ln \frac{C}{C_0}$ (C y C_0 son las concentraciones inicial y final de la sulfonamida, respectivamente) se presenta en función del tiempo de reacción, k (min^{-1}) es la constante de velocidad de reacción con las diferentes especies de hierro, y $[\text{Fe}(n)]$ es la concentración inicial de las especies de hierro añadidas en cada caso.

3.3. Métodos analíticos

3.3.1. Determinación de Fe (VI) en solución acuosa

La concentración de Fe(VI) fue determinada usando un espectrofotómetro UV-1600PC para asegurar la estabilidad del Fe(VI) en las soluciones preparadas como lo mencionan otros autores [40]. La curva de calibración fue obtenida con diferentes soluciones de Fe(VI) (1–50 ppm) a partir de la solución patrón (500 ppm). La absorbancia fue medida a la máxima longitud de onda de adsorción $\lambda_{\text{max}} = 510$ nm.

3.3.2. Determinación de la concentración de sulfonamidas en solución acuosa

La concentración de sulfonamidas en solución acuosa se realizó siguiendo el procedimiento mencionado en el capítulo VI apartado 2.7.1.

3.3.3. Determinación de los subproductos de degradación

La determinación de los subproductos de degradación para los diferentes sistemas se realizó aplicando la metodología mencionada en el capítulo VI apartado 2.7.2

3.3.4. Determinación de la citotoxicidad de los diferentes procesos

La citotoxicidad de los sistemas estudiados se realizó por el método colorimétrico MTS siguiendo el procedimiento mencionado en el capítulo VI apartado 2.7.3.

3.3.5. Recolección de matrices de agua y su análisis

Agua subterránea (GW) y agua superficial (SW) fueron obtenidas de un pozo y río en Granada (España). Las muestras fueron caracterizadas de acuerdo al procedimiento mencionado por otros autores [38], filtradas y almacenadas para su análisis. Los parámetros más representativos fueron pH, carbono orgánico total (p.s.i. TOC), transmitancia y concentración de iones (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} y HCO_3^-).

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Degradación de sulfonamidas en el sistema Fe(0)/sulfito

La Tabla VIII. 1 muestra los resultados obtenidos en el sistema Fe(0)/sulfito. La degradación no fue significativa para las tres SAs utilizando sólo Fe(0) o sulfito durante el periodo de reacción de 30 min. Sin embargo, en presencia de ambas especies juntas, los porcentajes de degradación fueron 56.3 %, 59.1 % y 62.1 % para la SMZ, SDZ y SML de respectivamente (Tabla VIII. 1, Exp. 10, 20 y 30). Estos experimentos se caracterizan por mantener la misma concentración de Fe(0) y sulfito. Las diferencias en el porcentaje de degradación se deben a la estructura molecular de las SAs, debido a que el SML presenta en su estructura molecular un anillo de cinco átomos a diferencia de la SMZ y SDZ.

El efecto de la concentración de sulfito en la degradación de SAs mostró que a una concentración fija Fe(0) de 1.79×10^{-3} M, un aumento en la dosis de sulfito de 6.25×10^{-5} M a 3.12×10^{-3} M genera un incremento en la degradación de 15, 35 y 30% en la SMZ, SDZ y SML respectivamente (Tabla VIII. 1, Exp. 6-9, 16-19 y 26-29). La degradación leve de SAs por sulfito podría atribuir a la contribución de $\text{SO}_3^{\bullet-}$ ($E^0 = 0.73$ V) y otras especies secundarias que incluyen $\text{SO}_5^{\bullet-}$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y HSO_5^- producto de las reacciones VIII. 1-VIII. 8.

El efecto en la concentración de Fe(0) en la degradación de SAs considerando una concentración fija de sulfito de 6.25×10^{-4} y un incremento en la dosis de Fe(0) proporciona un incremento considerable en la degradación de las SAs. Por ejemplo, para la SDZ, se obtuvo un aumento de 21.65 y 41.37 % para una concentración de Fe(0) de 5.37×10^{-4} y

1.79×10^{-3} , respectivamente (Tabla VIII. 1, Exp. 14 y 18). Esto era de esperarse debido a que el Fe(II) disuelto es liberado del Fe(0) a pH ácido, incrementando su dosis proporcional a la dosis de Fe(0).

Tabla VIII. 1. Resultados experimentales obtenidos para la degradación de SAs en el sistema Fe(0)/sulfito. Condiciones iniciales; [Sulfonamida]₀ = 5.38×10^{-5} M, pH = 3, T = 25 °C.

Exp. Num.	Sulfonamida	[Fe(0)] ₀ (M)	[sulfito] ₀ (M)	% Degradado
1	SMZ	0	5×10^{-3}	0.15
2	SMZ	1.79×10^{-2}	0	0.05
3	SMZ	5.37×10^{-4}	6.25×10^{-5}	3.32
4	SMZ	5.37×10^{-4}	6.25×10^{-4}	17.29
5	SMZ	5.37×10^{-4}	3.12×10^{-3}	1.93
6	SMZ	1.79×10^{-3}	6.25×10^{-5}	10
7	SMZ	1.79×10^{-3}	2.50×10^{-4}	15.27
8	SMZ	1.79×10^{-3}	6.25×10^{-4}	21.84
9	SMZ	1.79×10^{-3}	3.12×10^{-3}	25.61
10	SMZ	1.79×10^{-2}	5×10^{-3}	56.34
11	SDZ	0	5×10^{-3}	0.02
12	SDZ	1.79×10^{-2}	0	0.18
13	SDZ	5.37×10^{-4}	6.25×10^{-5}	2.24
14	SDZ	5.37×10^{-4}	6.25×10^{-4}	21.65
15	SDZ	5.37×10^{-4}	3.12×10^{-3}	13.71
16	SDZ	1.79×10^{-3}	6.25×10^{-5}	5.37
17	SDZ	1.79×10^{-3}	2.50×10^{-4}	18.56
18	SDZ	1.79×10^{-3}	6.25×10^{-4}	41.37
19	SDZ	1.79×10^{-3}	3.12×10^{-3}	41.87
20	SDZ	1.79×10^{-2}	5×10^{-3}	59.14
21	SML	0	5×10^{-3}	0.02
22	SML	1.79×10^{-2}	0	0.12
23	SML	5.37×10^{-4}	6.25×10^{-5}	8.59
24	SML	5.37×10^{-4}	6.25×10^{-4}	21.65
25	SML	5.37×10^{-4}	3.12×10^{-3}	9.62
26	SML	1.79×10^{-3}	6.25×10^{-5}	11.83
27	SML	1.79×10^{-3}	2.50×10^{-4}	18.56
28	SML	1.79×10^{-3}	6.25×10^{-4}	42.15
29	SML	1.79×10^{-3}	3.12×10^{-3}	43.17
30	SML	1.79×10^{-2}	5×10^{-3}	62.11

4.1.1. Influencia del oxígeno disuelto en solución acuosa

Con la finalidad de verificar el papel del oxígeno molecular en la degradación de sulfonamidas, se seleccionó el sistema Fe(0)/sulfito. Se estudio la degradación de la SMZ efectuando cinéticas de degradación en presencia de agua desoxigenada (purgada con

nitrógeno) y agua sin purgar. La Figura VIII. 1 muestra los resultados obtenidos a pH 3. En el agua desoxigenada, la SMZ puede degradarse sólo un 10 %; este valor es mucho más bajo que el obtenido cuando el proceso se lleva a cabo en agua oxigenada (56.3 %). En consecuencia, se confirma el papel clave que desempeña el oxígeno molecular durante los procesos de degradación. Estudios previos mencionan que el Fe(0) en presencia de oxígeno y en condiciones ácidas puede generar especies reactivas como el radical HO• o el radical ferrato a través de las reacciones VIII. 30-VIII. 33 [41]. A su vez el radical sulfato generado puede reaccionar con agua generando radicales HO• (reacción 34).

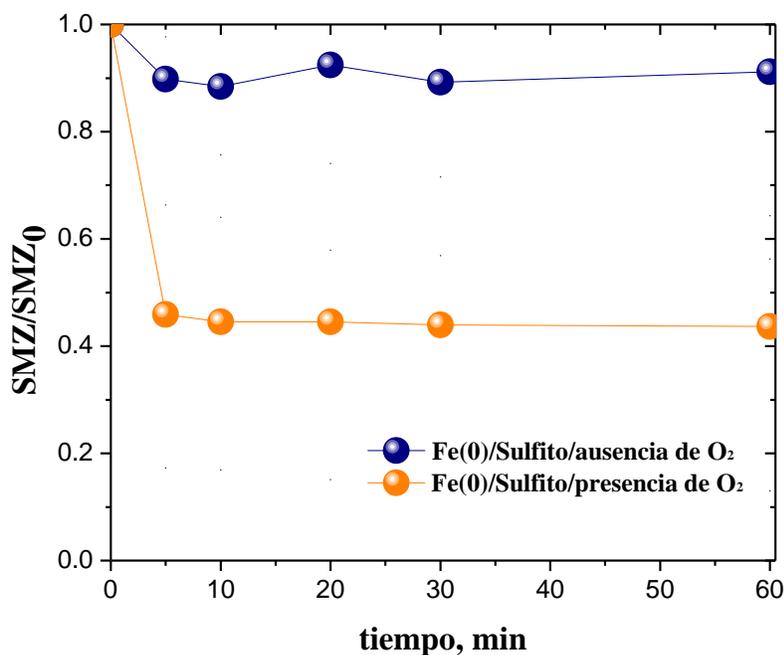
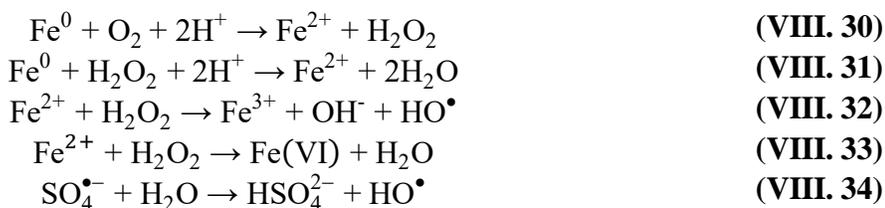


Figura VIII. 1. Cinéticas de degradación de SMZ en el sistema Fe(0)/sulfito en presencia y ausencia de oxígeno molecular. $[\text{SMZ}] = 5.38 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Fe(0)}]_0 = 1.79 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{sulfito}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, pH = 3, T = 25 °C.

4.2. Degradación de sulfonamidas en el sistema Fe(II)/sulfito

Para investigar la degradación de SAs en solución acuosa en el sistema Fe(II)/sulfito, se llevaron a cabo varios experimentos a pH = 3 variando la dosis de Fe(II) y sulfito (Tabla VIII. 2). Se encontró que el sistema puede lograr buena descomposición de las SAs mediante la especie FeSO_3^+ (reacción VIII. 5, VIII. 6 y VIII. 28) (Tabla VIII. 2, Exp. 39, 48 y 57). En medio ácido la oxidación del sulfito es catalizada por el Fe(II), por lo tanto, en presencia de un exceso de Fe(II), se produce una autooxidación simultanea de Fe(II) y sulfito y el Fe(III) generado puede autooxidar a un sulfito.

Por otro lado, en presencia de un exceso de sulfito, la rápida formación de Fe(III) sigue un proceso redox más lento durante el cual la oxidación de Fe(II) es independiente de la concentración de Fe(II) [42]. En presencia de dioxígeno, el Fe (II) se puede oxidar a Fe (III) (reacción 35). El radical $\text{SO}_3\cdot$ se produce por la reacción de Fe (II) y Fe (III) con sulfito, mediante la serie de reacciones VIII. 4-VIII. 28 mostradas en la introducción.



Tabla VIII. 2. Resultados experimentales obtenidos en la degradación de SAs en el sistema Fe(II)/sulfito. Condiciones: $[\text{Sulfonamida}]_0 = 5.38 \times 10^{-5} \text{ M}$, pH = 3, T = 25 °C, tiempo de reacción 60 min.

Exp. Num.	Sulfonamida	$[\text{Fe(II)}]_0$ (M)	$[\text{sulfito}]_0$ (M)	% Degradado
31	SMZ	0	5×10^{-3}	0.0
32	SMZ	1.79×10^{-2}	0	0.96
33	SMZ	5.37×10^{-4}	6.25×10^{-5}	1.47
34	SMZ	5.37×10^{-4}	6.25×10^{-4}	18.24
35	SMZ	5.37×10^{-4}	3.12×10^{-3}	2.3
36	SMZ	1.79×10^{-3}	6.25×10^{-5}	7.29
37	SMZ	1.79×10^{-3}	2.50×10^{-4}	17.36
38	SMZ	1.79×10^{-3}	6.25×10^{-4}	23.25
39	SMZ	1.79×10^{-3}	3.12×10^{-3}	42.15
40	SDZ	1.79×10^{-2}	5×10^{-3}	0.0
41	SDZ	0	5×10^{-3}	1.04
42	SDZ	1.79×10^{-2}	0	2.65
43	SDZ	5.37×10^{-4}	6.25×10^{-5}	15.14
44	SDZ	5.37×10^{-4}	6.25×10^{-4}	4.52
45	SDZ	5.37×10^{-4}	3.12×10^{-3}	7.26
46	SDZ	1.79×10^{-3}	6.25×10^{-5}	15.15
47	SDZ	1.79×10^{-3}	2.50×10^{-4}	17.28
48	SDZ	1.79×10^{-3}	6.25×10^{-4}	30.23

Continuación Tabla VIII. 2

49	SML	1.79×10^{-3}	3.12×10^{-3}	0.01
50	SML	1.79×10^{-2}	5×10^{-3}	0.0
51	SML	0	5×10^{-3}	5.28
52	SML	1.79×10^{-2}	0	18.5
53	SML	5.37×10^{-4}	6.25×10^{-5}	10.12
54	SML	5.37×10^{-4}	6.25×10^{-4}	17.54
55	SML	5.37×10^{-4}	3.12×10^{-3}	45.87
56	SML	1.79×10^{-3}	6.25×10^{-5}	50.81
57	SML	1.79×10^{-3}	2.50×10^{-4}	53.17

4.3. Degradación de sulfonamidas en el sistema Fe(III)/sulfito

La degradación de SAs en el sistema Fe(III)/sulfito es mostrada en la Tabla VIII. 3. Comparando la degradación de SMZ, SDZ y SML en diferentes condiciones, SDZ es el compuesto orgánico más recalcitrante y sólo se degrada el 27.98 % a una concentración de 1.79×10^{-2} M de Fe(III) y 5×10^{-3} M de sulfito (Tabla VIII. 3, Exp. 75). El Fe(III) sirve en primer lugar como un catión metálico de coordinación que conduce a la formación del FeSO_3^+ con SO_3^{2-} , y como activador de la generación de radicales $\text{SO}_3^{\bullet-}$, $\text{SO}_5^{\bullet-}$ y $\text{SO}_4^{\bullet-}$ acompañado de la generación de Fe(II) [32]. La generación continua de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y HO^{\bullet} está en gran parte sujeta al proceso cíclico redox de Fe(II)/Fe(III) (reacciones VIII. 4-VIII. 23) [35], por lo que no es posible estudiarlos por separado. Wang y col. [43] mencionan que la rápida conversión de Fe(II) a Fe(III) puede limitar la capacidad oxidante. Por lo tanto, la concentración de Fe(III) tiene una influencia significativa en la degradación de las SAs [15].

Tabla VIII. 3. Resultados experimentales obtenidos en la degradación de SAs en el sistema Fe(III)/sulfito. Condiciones: $[\text{Sulfonamida}]_0 = 5.38 \times 10^{-5}$ M, pH = 3, T = 25 °C, tiempo de reacción 60 min.

Exp. Num.	Sulfonamida	[Fe(III)] ₀ (M)	[sulfito] ₀ (M)	% Degradado
58	SMZ	0	5×10^{-3}	2.1
59	SMZ	1.79×10^{-2}	0	1.15
60	SMZ	5.37×10^{-4}	6.25×10^{-5}	4.28
61	SMZ	5.37×10^{-4}	6.25×10^{-4}	30.88
62	SMZ	5.37×10^{-4}	3.12×10^{-3}	8.97
63	SMZ	1.79×10^{-3}	6.25×10^{-5}	31.34
64	SMZ	1.79×10^{-3}	2.50×10^{-4}	19.78
65	SMZ	1.79×10^{-3}	6.25×10^{-4}	28.37
66	SMZ	1.79×10^{-3}	3.12×10^{-3}	35.66
67	SDZ	1.79×10^{-2}	5×10^{-3}	0.87
68	SDZ	0	5×10^{-3}	3.1

Continuación Tabla VIII.3

69	SDZ	1.79×10^{-2}	0	3.9
70	SDZ	5.37×10^{-4}	6.25×10^{-5}	28.74
71	SDZ	5.37×10^{-4}	6.25×10^{-4}	10.58
72	SDZ	5.37×10^{-4}	3.12×10^{-3}	27.24
73	SDZ	1.79×10^{-3}	6.25×10^{-5}	20.01
74	SDZ	1.79×10^{-3}	2.50×10^{-4}	25.14
75	SDZ	1.79×10^{-3}	6.25×10^{-4}	27.98
76	SML	1.79×10^{-3}	3.12×10^{-3}	0.00
77	SML	1.79×10^{-2}	5×10^{-3}	0.0
78	SML	0	5×10^{-3}	5.87
79	SML	1.79×10^{-2}	0	19.25
80	SML	5.37×10^{-4}	6.25×10^{-5}	18.24
81	SML	5.37×10^{-4}	6.25×10^{-4}	20.74
82	SML	5.37×10^{-4}	3.12×10^{-3}	32.10
83	SML	1.79×10^{-3}	6.25×10^{-5}	47.19
84	SML	1.79×10^{-3}	2.50×10^{-4}	69.17

4.4. Degradación de sulfonamidas en el sistema Fe(VI)/sulfito

La tasa de degradación de las SAs en el sistema Fe(VI)/sulfito no sólo es la más alta sino también es el sistema más eficiente en comparación con los otros sistemas estudiados. De hecho, las sulfonamidas se pueden degradar en los primeros 5 min como lo menciona el capítulo anterior. Es notable que en los medios ácidos, el potencial redox de las especies de Fe(VI) (2.20 V) es el más alto de los oxidantes comunes utilizados en el tratamiento de aguas [44, 45]. Para determinar la eficiencia del sistema Fe(VI)/sulfito en la degradación de SAs, se realizaron varios experimentos mostrados en la Tabla VIII. 4. El sulfito puede activar el Fe(VI) para degradar completamente las SAs. Por ejemplo, para una concentración fija de Fe(VI) (1.79×10^{-2} M), un incremento en la concentración de sulfito de 5×10^{-3} a 1×10^{-2} M (Exp. 92, 93), se observa un aumento en el porcentaje de degradación de 83 % a 100 %. Zhang y col. [31] mencionan que la relación estequiométrica de sulfito:Fe(VI) es 3:2. La reacción global que se lleva a cabo se representa en la ecuación VIII. 35.

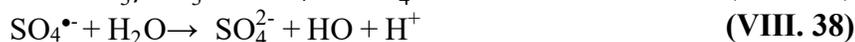
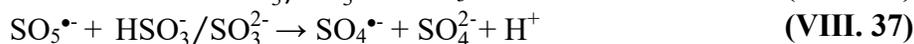


Tabla VIII. 4. Resultados experimentales obtenidos en la degradación de SMZ en el sistema Fe(VI)/sulfito. Condiciones: [Sulfonamida]₀ = 5.38 × 10⁻⁵ M, pH = 3, T = 25 °C.

Exp. Num.	Sulfonamida	[Fe(VI)] ₀ (M)	[sulfito] ₀ (M)	% Degradado
85	SMZ	5 × 10 ⁻⁵	-	32.72
86	SMZ	1 × 10 ⁻⁴	-	42.22
87	SMZ	2 × 10 ⁻⁴	-	53.12
88	SMZ	5 × 10 ⁻⁵	7.8 × 10 ⁻⁴	33.99
89	SMZ	5 × 10 ⁻⁴	5 × 10 ⁻⁴	44.26
90	SMZ	1 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁴	27.35
91	SMZ	1 × 10 ⁻⁴	5 × 10 ⁻⁵	27.91
92	SMZ	1.79 × 10 ⁻²	5 × 10 ⁻³	83.12
93	SMZ	1.79 × 10 ⁻²	1 × 10 ⁻²	100

4.5. Comparación de los diferentes sistemas basados en Fe(0–VI)/sulfito

Con la finalidad de verificar la viabilidad de los sistemas Fe(0–VI)/sulfito como agentes de degradación de las sulfonamidas se utilizó la sulfametazina (SMZ) como compuesto modelo. La oxidación de SMZ mediante sulfito en presencia de diferentes especies de hierro se muestra en la Figura VIII. 2. En presencia de sólo sulfito, la eliminación de SMZ es insignificante. En la mayoría de los sistemas, se logra una degradación casi total en los primeros 10 minutos de reacción y se produce una degradación muy rápida en los primeros 5 min de reacción. Después de 60 min desde el inicio, los porcentajes de degradación fueron 56.3 %, 43.7 %, 35.7 % y 86.9 % para Fe(0)/sulfito, Fe(II)/sulfito, Fe(III)/sulfito y Fe(VI)/sulfito, respectivamente. De los diferentes sistemas estudiados, el Fe(VI)/sulfito presentó el mayor porcentaje de degradación de SAs y además por si es considerado un oxidante viable en el tratamiento de aguas residuales [46, 47]. El potencial redox del Fe(VI) significativamente mayor (2.20 V) en medio ácido que alcalino (0.72V) [48]; entonces, al pH estudiado (pH = 3), SO₄^{•-} puede producirse a través de las reacción VIII. 36-37 [49]. También el SO₃^{•-} se combina con el oxígeno para formar SO₅^{•-} (Reacción VIII. 8-9). La formación de SO₄^{•-} puede reaccionar con el agua y generar radicales hidroxilo (reacción VIII. 38) [30].



Se ha seleccionado $\text{pH} = 3$ en todos los experimentos a excepción de la influencia de la matriz de agua, debido a que a partir de $\text{Fe}(0)$ y en condiciones ácidas en atmósfera de oxígeno, se genera $\text{Fe}(\text{II})$ que es bastante estable en estas condiciones [50-52]. Es decir, ha sido seleccionado para mantener la estabilidad de las especies $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$, que generalmente se encuentran de forma cíclica en el proceso de reacciones.

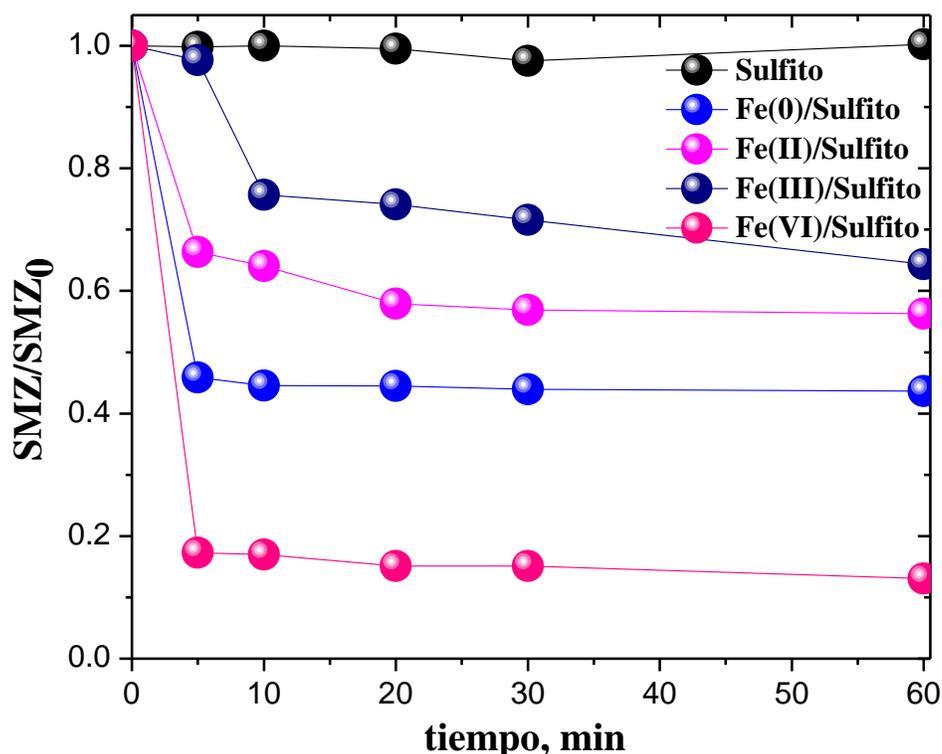
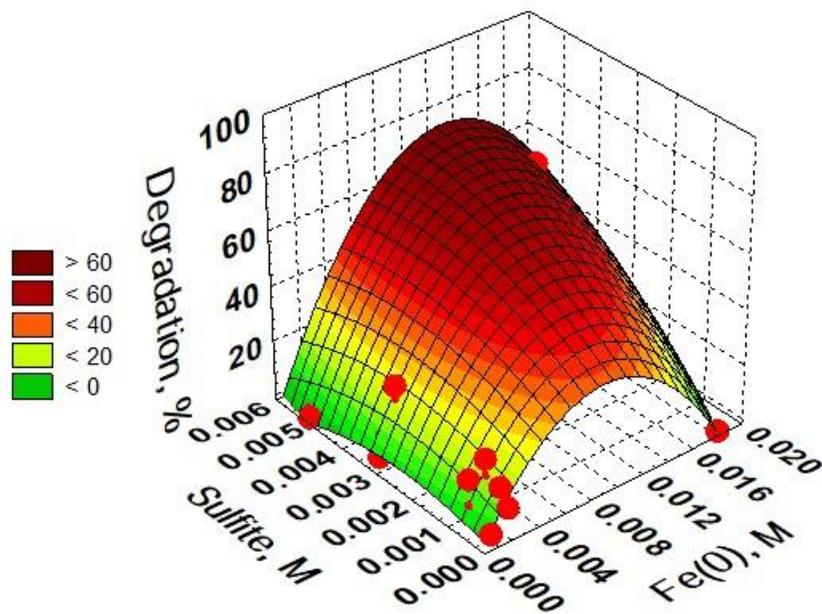


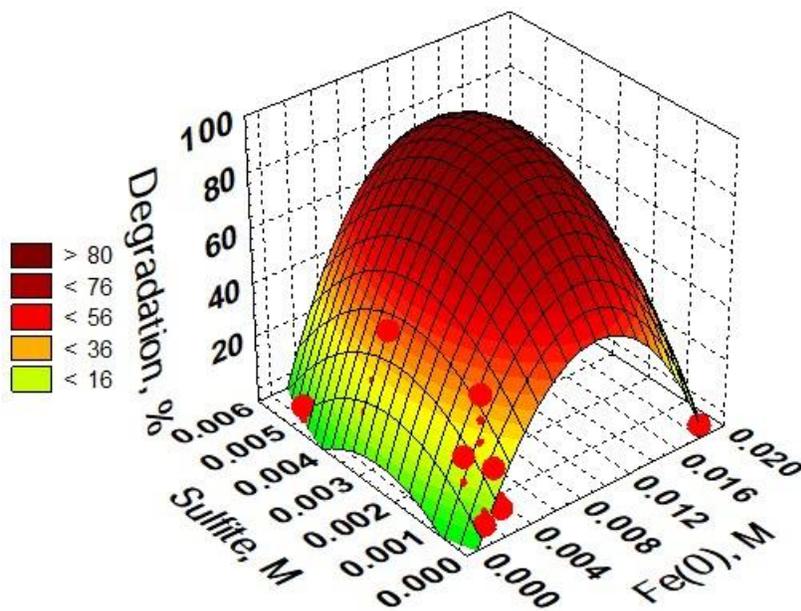
Figura VIII. 2. Cinéticas de degradación de SMZ en los diferentes sistemas de degradación. Condiciones experimentales: $[\text{SMZ}] = 5.38 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Fe}(0)]_0 = [\text{Fe}(\text{II})]_0 = [\text{Fe}(\text{III})]_0 = [\text{Fe}(\text{VI})]_0 = 1.79 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{sulfito}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 3$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Por lo tanto, la eliminación de SMZ podría atribuirse a las diferentes especies radicalarias formadas con diferentes potenciales redox, principalmente $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (2.5–3.1 eV), $\text{SO}_5^{\bullet-}$ (1.1 eV) y $\text{SO}_3^{\bullet-}$ (0.5-0.7 eV) por medio de las reacciones (VIII. 1–VIII. 12) [53, 54]. Estos resultados confirmaron que el sulfito puede ser activado por especies a base de hierro para catalizar la degradación de los contaminantes recalcitrantes a diferencia de sulfito sólo. Se determinó la superficie de respuesta de las tres SAs en los diferentes sistemas, a manera

de ejemplo, la Figura VIII. 3 muestra el comportamiento de las tres SAs en el sistema Fe(0)/sulfito.



SMZ



SDZ

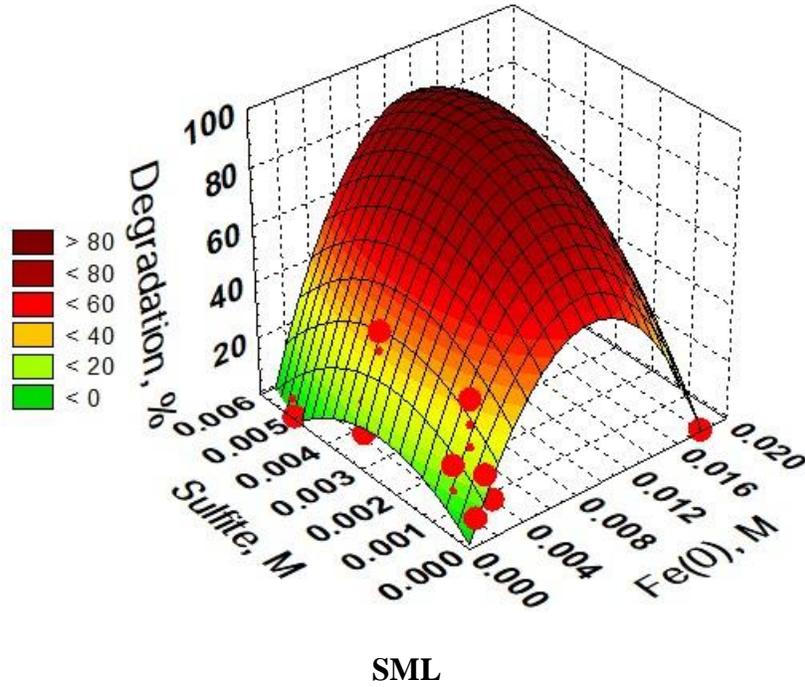


Figura VIII. 3. Superficie de respuesta obtenida para la degradación de SAs como función de la concentración de Fe(0) y sulfito. $[SAs] = 5.38 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[Fe(0)] = 5.37 \times 10^{-4} - 1.79 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[sulfito] = 6.25 \times 10^{-5} - 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 3$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Finalmente, para cada sistema se estableció la ecuación cuadrática (Tabla VIII. 5) con la finalidad de proporcionar una optimización a los procesos de degradación y determinar mediante su aplicación la concentración requerida de especies de hierro o sulfito para lograr un determinado porcentaje de degradación.

Tabla VIII. 5. Ecuaciones cuadráticas que representan el porcentaje de degradación de SAs ($f(x,y)$) como función de la concentración de sulfito (x) y especies de hierro (y). $[SAs] = 5.38 \times 10^{-5} M$, $[Fe(0)]_0 = 5.37 \times 10^{-4} - 1.79 \times 10^{-2} M$, $[sulfito] = 6.25 \times 10^{-5} - 5.0 \times 10^{-3} M$, $pH = 3$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Sistema	Sulfonamida	Ecuación cuadrática
Fe(0)/Sulfito	SMZ	$f(x,y) = 1.7873 + 8222.5935x + 4115.7563y - 4.6514 \times 10^5 x^2 + 6.719 \times 10^5 xy - 9.6766 \times 10^5 y^2$
	SDZ	$f(x,y) = -2.6456 + 11844.4803x + 17401.3848y - 6.5309 \times 10^5 x^2 + 6.6884 \times 10^5 xy - 3.5106 \times 10^6 y^2$
	SML	$f(x,y) = 0.5202 + 12857.1015x + 12609.0029y - 7.201 \times 10^5 x^2 + 7.3557 \times 10^5 xy - 2.6602 \times 10^6 y^2$
Fe(II)/Sulfito	SMZ	$f(x,y) = 1.9683 + 6035.7473x + 5650.1013y - 3.4069 \times 10^5 x^2 + 5.0637 \times 10^5 xy - 1.286 \times 10^6 y^2$
	SDZ	$f(x,y) = 3.708 + 3943.4491x + 4699.7141y - 2.2876 \times 10^5 x^2 + 3.8414 \times 10^5 xy - 1.1442 \times 10^6 y^2$
	SML	$f(x,y) = -15.4697 + 21961.2021x + 46131.8758y - 1.1793 \times 10^6 x^2 + 1.6944 \times 10^6 xy - 1.3147E7y^2$
Fe(III)/Sulfito	SMZ	$f(x,y) = 10.5605 + 10232.1006x - 1166.5745y - 6.0117 \times 10^5 x^2 + 4.5193 \times 10^5 xy + 232.9765y^2$
	SDZ	$f(x,y) = 10.5772 + 8523.559x - 644.7538y - 4.9957 \times 10^5 x^2 + 3.1436 \times 10^5 xy + 128.5625y^2$
	SML	$f(x,y) = -0.3557 + 16567.5905x + 4591.3923y - 9.2501 \times 10^5 x^2 + 5.206 \times 10^5 xy - 918.2642y^2$
Fe(VI)/Sulfito	SMZ	$f(x,y) = -41.9111 + 2.1439 \times 10^6 x - 1.4223 \times 10^6 y - 1.3026 \times 10^{10} x^2 + 1.0794 \times 10^{10} xy + 1.1336 \times 10^9 y^2$

4.6. Influencia de la matriz acuosa en los sistemas basados en hierro/sulfito

La Tabla VIII. 6 muestra la composición química de las matrices utilizadas en este estudio.

Tabla VIII. 6. Características químicas de las matrices de agua.

Agua	pH	$[HCO_3^-]$ ($mg L^{-1}$)	$[SO_4^{2-}]$ ($mg L^{-1}$)	$[Cl^-]$ ($mg L^{-1}$)	$[NO_3^-]$ ($mg L^{-1}$)	TOC* ($mg L^{-1}$)
Ultra pura (UW)	6.8	<BDL	<BDL	<BDL	<BDL	<BDL
Superficial (SW)	8.61	143	35.8	<10	2.50	3.5
Subterránea (GW)	7.34	156	2404	121	<0.30	2.5

*Carbon orgánico total

De acuerdo con la Figura VIII. 4, y lo mencionado por otros autores [40], la presencia de carbonato en SW y GW inhibió la oxidación de las SAs. Esto se puede explicar con base

en las reacciones VIII. 38—VIII. 42, donde se considera que el HCO_3^- , Cl^- actúan como atrapadores de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y HO^\bullet .

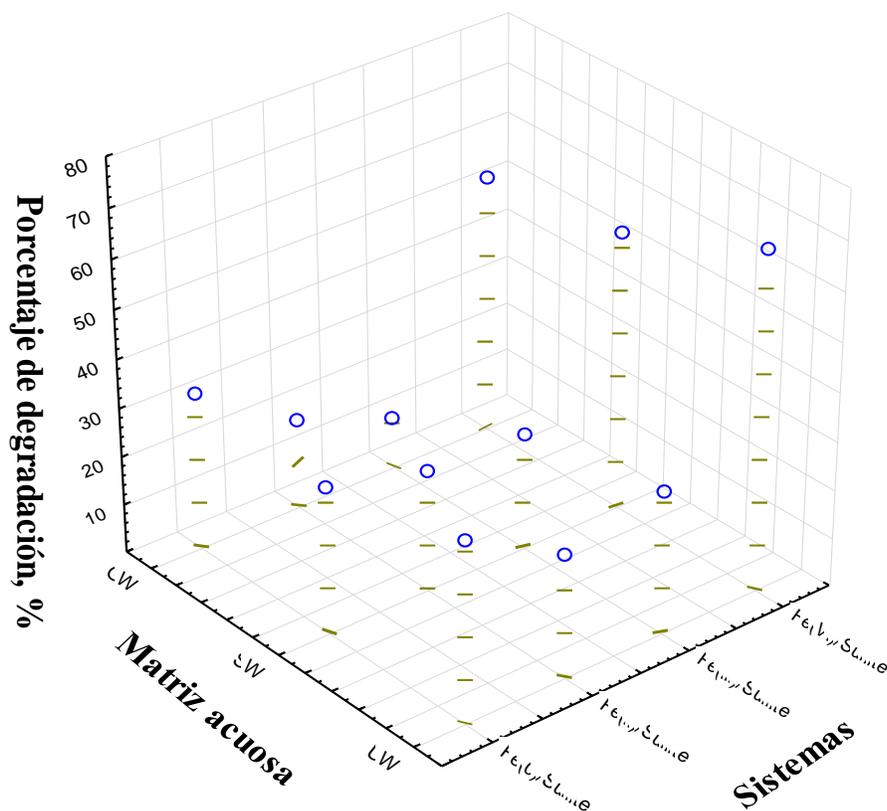
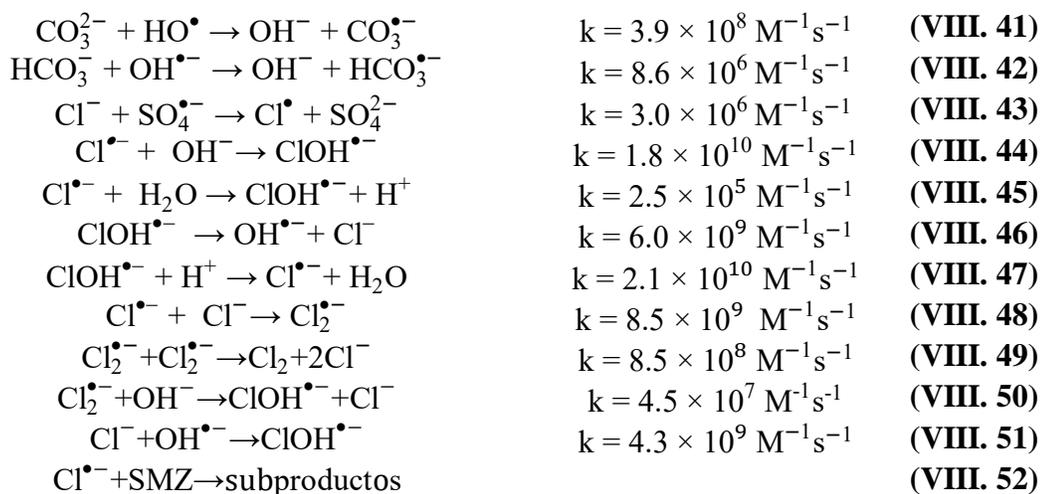


Figura VIII. 4. Porcentaje de degradación de SMZ en los diferentes sistemas de hierro/sulfito en diferentes matrices de agua. $[\text{SMZ}] = 5.38 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Fe(0VI)}] = 1.79 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{sulfito}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

La degradación de las SAs fue inhibida principalmente por la presencia de Cl^- en GW. Por ejemplo, en el sistema Fe(VI)/sulfito, 61 % de SMZ fue degradado en ausencia de Cl^- , mientras que el porcentaje de degradación disminuyó considerablemente a 49 % con una concentración de Cl^- de 121 mg L^{-1} . El Cl^- es un importante atrapador de radicales libres que reacciona con el $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generando especies con baja reactividad (Cl^\bullet , $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ y ClOH^\bullet) (Reacciones VIII. 43-VIII.52) [55].





4.7. Subproductos de degradación y vías de degradación

Se encontraron seis productos principales en el análisis de HPLC/MS después del tratamiento con los sistemas a base de hierro/sulfito (**Error! Reference source not found.**). Debido al hecho de que todos los sistemas generan algún tipo de subproductos, es más adecuado prestar atención a sus tiempos de retención. Por lo tanto, con respecto a los valores de los tiempos de retención (t_r) y las masas correlacionadas encontradas, fue posible encontrar compuestos de degradación más ligeros para SDZ, y el más pesado (producto único detectado también acompañado con el valor de t_r más alto) se encontró para SML. En principio esto podría correlacionarse con una mayor degradación de SDZ, lo que llevaría a moléculas más pequeñas. Casualmente, entre estas sulfonamidas, SDZ tiene la estructura más simple, que probablemente está relacionada con su menor resistencia contra el ataque radical, en vista de las similitudes estructurales entre todas ellas. Además, el resto de tiadiazol aromático presente en SML es relativamente estable en medios ácidos (no en soluciones básicas) en parte debido a su carácter deficiente en π - que mejora la aparición de procesos de sustitución nucleofílica aromática.

Así, los subproductos detectados ordenados por t_r fueron:

i) Para SDZ (masa molecular: 250.28), a los 1.14 min, se detectó un pico con un valor m/z de 209.0780 u en barrido completo modo positivo ESI($M + H^+$) correspondiente con la masa 208.2355 u, lo que significa una pérdida de 42 u. Básicamente, esta masa podría asignarse a la pérdida de un átomo de oxígeno del grupo sulfamida para dar un sulfóxido, y

la ruptura del resto de pirimidina para perder dos átomos de carbono (C_2H_2) seguido de un cierre del anillo para formar una fracción de diazo.

ii) Para la SDZ a 1.90 min, fue detectado un pico m/z de 187.0974 u, correspondiente a una masa de 186.2132 u, lo que significa una pérdida de 64 u. Esta masa podría asignarse a la pérdida de SO_2 , que podría considerarse como un proceso similar a la extrusión, pero debería ser un proceso inusual en estas condiciones, a pesar de la coincidencia con la masa atómica. De hecho, lo más probable es que se rompa el resto pirimidina para dar una *N*-metil sulfonamida.

iii) Para SDZ, a 3.48 min, se detectó un pico m/z con un valor de 189.1124 u, correspondiente a la masa 188.2291 u, lo que significa una pérdida de 62 u. Esta masa podría asignarse a la pérdida del resto pirimidina y la hidroxilación del compuesto restante para dar un derivado de hidroxilamina. Esto explica muy bien el alto cambio en el rt entre este subproducto y el caso anterior, a pesar de que la masa es similar entre ellos.

iv) Para SMZ (masa molecular: 278.33), a los 3.53 min, se detectó un pico m/z con un valor de 215.1283 u, correspondiente a una masa de 214.2664 u, lo que significa una pérdida de 64 u. De nuevo, esta pérdida de masa podría asignarse a la pérdida de SO_2 , o más probablemente, seguir un mecanismo similar al primer caso que involucra la ruptura del anillo de pirimidina para dar un resto de guanidina bastante estable.

v) Para SMZ, a 3.94 min, se detectó un pico m/z con un valor de 359.0470 u, correspondiente a una masa de 358.3934 u, lo que significa una ganancia de 80 u, que corresponde bastante a la incorporación de cinco grupos hidroxilo que llevan a la correspondiente derivado de SMZ perhidroxilado. Esto podría darnos una indicación sobre el mecanismo final que opera con estos derivados en condiciones experimentales, ya que el radical sulfato inicial la formación de radicales en los anillos aromáticos de las sulfamidas, ya que los electrones π son energéticamente más accesibles y, finalmente, los radicales hidroxilo atrapan estos compuestos orgánicos conduciendo a la generación de derivados hidroxilados.

vi) Para SML (masa molar: 270.33), a 5.63 min, se encontró un pico m/z con un valor de 301.0067 u, correspondiente a una masa de 300.3142 u, lo que significa una ganancia de 30 u. Como en el caso anterior, esto podría asignarse a la incorporación de dos átomos de oxígeno en su forma carbonilo, que podría atribuirse al resto fenilo (en este caso el resto

tiazol es más estable) en posiciones opuestas para facilitar la canalización electrónica de la deslocalización a través de la correspondiente forma quinona.

Tabla VIII. 7. Subproductos de degradación propuestos mediante el tiempo de retención de las diferentes sulfonamidas derivadas.

Sulfonamida Especie de hierro/sulfito	Tiempo de retención (min)	Masa detectada m/z (M+H ⁺) (Masa calculada)	Fórmula química	Estructura molecular propuesta
SDZ Fe(0), Fe(II), Fe(VI)	1.14	209.0780 (208.2355)	C ₈ H ₈ N ₄ OS	
SDZ Fe(0), Fe(II)	1.90	187.0974 (186.2132)	C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	
SDZ Fe(0), Fe(III)	3.48	189.1124 (188.2291)	C ₆ H ₈ N ₂ O ₃ S	
SMZ Fe(0), Fe(II), Fe(III)	3.53	215.1283 (214.2664)	C ₇ H ₁₀ N ₄ O ₂ S	
SMZ Fe(VI)	3.94	359.0470 (358.3934)	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₇ S	
SML Fe(0), Fe(II), Fe(VI)	5.63	301.0067 (300.3142)	C ₉ H ₈ N ₄ O ₄ S ₂	

4.8. Citotoxicidad

La Figura VIII. 5 muestra el porcentaje de viabilidad celular en las líneas HEK-293 y J774 en función del tipo de sulfonamida en los diferentes sistemas estudiados. Los subproductos de las sulfonamidas no lograron inhibir el crecimiento de las células embrionarios humanas (HEK-293) en comparación con los controles (100 % de viabilidad). Estudios previos mencionan que una mezcla de fármacos incluido el sulfametoxazol como sulfonamida inhibía un 30 % la proliferación de células HEK-293 en comparación con la muestra control [56, 57]. Con base en el porcentaje de viabilidad, los subproductos en este estudio no presentan citotoxicidad a las células HEK-293. Para establecer la toxicidad relativa de las SAs, también se utilizaron células de macrófagos de ratón (J774) como un tipo de célula modelo. La línea celular de macrófagos J774 se eligió debido a la aplicabilidad en estudios de citotoxicidad de partículas y de su eficiencia intracelular de medicamentos [58]. Para esta línea celular, el porcentaje de viabilidad celular fue no inferior al 75 % para los sistemas SDZ:Fe(VI)/sulfito y SMZ:Fe(III)/sulfito. Por lo tanto, la mayoría de los subproductos no fueron citotóxicos para este tipo de celular y, por lo tanto, los sistemas utilizados en este trabajo son viable para ser aplicados en aguas contaminadas por antibióticos como las sulfonamidas.

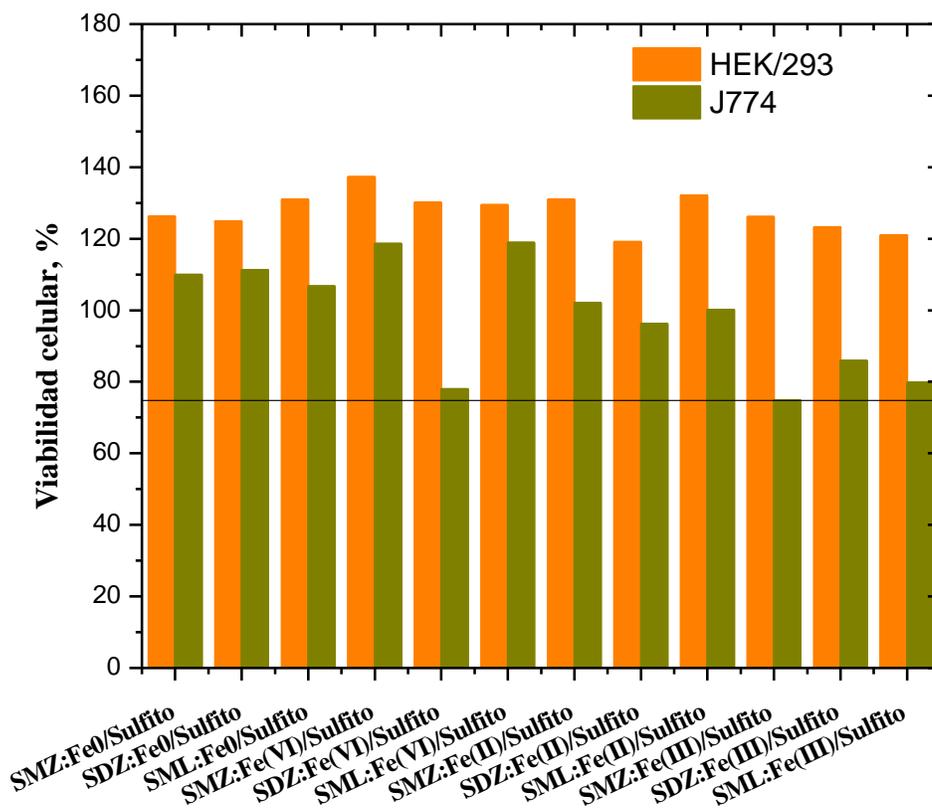


Figura VIII. 5. Viabilidad celular (%) de células HEK-293 y J774 en la degradación de SAs (SMZ, SDZ y SML) basados en los sistemas de hierro/sulfito. [SAs] = 5.389×10^{-5} M, [sulfite] = 5.0×10^{-3} M, pH = 3, T = 25 °C.

5. CONCLUSIONES

Basados en los resultados experimentales, el sistema Fe(VI)/sulfito muestra una degradación completa de las SAs. La eficiencia en la eliminación de SAs incremento como sigue; Fe(III) < Fe(II) < Fe(0) < Fe(VI) para activar sulfito. Con base en las reacciones efectuadas, las especies de hierro que reaccionan con sulfito podrían posteriormente formar $\text{SO}_3^{\bullet-}$ el cual se convierte rápidamente en radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ en atmósfera de oxígeno. El oxígeno juega un papel muy importante para generar especies reactivas.

Las dosis de hierro y sulfito para cierto porcentaje de degradación pueden calcularse mediante ecuaciones cuadráticas que brindan la optimización del proceso de degradación. Bicarbonato, iones haluro y sulfato presentes en aguas superficiales y subterráneas inhiben el proceso de degradación al actuar como atrapadores de radicales o reaccionar con estos. A valores de pH ácido se cuenta con un buen potencial para la aplicación de estos sistemas.

Hidroxilación, rompimiento de enlaces C-N, C-S, extrusión de SO₂ y oxidación fueron las principales vías de degradación. Los subproductos identificados en este estudio no inhibieron el crecimiento de las líneas celulares HEK-293 y J774.

5. REFERENCIAS

- [1] L. Zhao, J. Deng, P. Sun, J. Liu, Y. Ji, N. Nakada, Z. Qiao, H. Tanaka, Y. Yang, Nanomaterials for treating emerging contaminants in water by adsorption and photocatalysis: Systematic review and bibliometric analysis, *Science of The Total Environment*, 627 (2018) 1253-1263.
- [2] B.-J. Shi, Y. Wang, Y.-K. Geng, R.-D. Liu, X.-R. Pan, W.-W. Li, G.-P. Sheng, Application of membrane bioreactor for sulfamethazine-contained wastewater treatment, *Chemosphere*, 193 (2018) 840-846.
- [3] J. Kang, X. Duan, C. Wang, H. Sun, X. Tan, M.O. Tade, S. Wang, Nitrogen-doped bamboo-like carbon nanotubes with Ni encapsulation for persulfate activation to remove emerging contaminants with excellent catalytic stability, *Chemical Engineering Journal*, 332 (2018) 398-408.
- [4] A. Acosta-Rangel, M. Sánchez-Polo, A. Polo, J. Rivera-Utrilla, M. Berber-Mendoza, Tinidazole degradation assisted by solar radiation and iron-doped silica xerogels, *Chemical Engineering Journal*, (2018).
- [5] I. Velo-Gala, J. Pirán-Montaño, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, A.J. Mota, Advanced Oxidation Processes based on the use of UVC and simulated solar radiation to remove the antibiotic tinidazole from water, *Chemical Engineering Journal*, 323 (2017) 605-617.
- [6] H. Niu, Y. Zheng, S. Wang, L. Zhao, S. Yang, Y. Cai, Continuous generation of hydroxyl radicals for highly efficient elimination of chlorophenols and phenols catalyzed by heterogeneous Fenton-like catalysts yolk/shell Pd@ Fe₃O₄@ metal organic frameworks, *Journal of hazardous materials*, 346 (2018) 174-183.
- [7] S.G. Dmitrienko, E.V. Kochuk, V.V. Apyari, V.V. Tolmacheva, Y.A. Zolotov, Recent advances in sample preparation techniques and methods of sulfonamides detection—a review, *Analytica chimica acta*, 850 (2014) 6-25.
- [8] A. Ait Lahcen, A. Amine, Mini-review: Recent Advances in Electrochemical Determination of Sulfonamides, *Analytical Letters*, 51 (2018) 424-441.
- [9] R. Yin, W. Guo, H. Wang, J. Du, X. Zhou, Q. Wu, H. Zheng, J. Chang, N. Ren, Enhanced peroxymonosulfate activation for sulfamethazine degradation by ultrasound irradiation: Performances and mechanisms, *Chemical Engineering Journal*, 335 (2018) 145-153.
- [10] N. Sabri, H. Schmitt, B. Van der Zaan, H. Gerritsen, T. Zuidema, H.H. Rijnaarts, A.A. Langenhoff, Prevalence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a wastewater effluent-receiving river in the Netherlands, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (2018).
- [11] Q.-Q. Zhang, G.-G. Ying, C.-G. Pan, Y.-S. Liu, J.-L. Zhao, Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance, *Environmental science & technology*, 49 (2015) 6772-6782.

- [12] P. Gao, M. Munir, I. Xagorarakis, Correlation of tetracycline and sulfonamide antibiotics with corresponding resistance genes and resistant bacteria in a conventional municipal wastewater treatment plant, *Science of the Total Environment*, 421 (2012) 173-183.
- [13] C. Adams, Y. Wang, K. Loftin, M. Meyer, Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes, *Journal of environmental engineering*, 128 (2002) 253-260.
- [14] J.S. Wallace, E. Garner, A. Pruden, D.S. Aga, Occurrence and transformation of veterinary antibiotics and antibiotic resistance genes in dairy manure treated by advanced anaerobic digestion and conventional treatment methods, *Environmental Pollution*, 236 (2018) 764-772.
- [15] N. Liu, F. Ding, C.-H. Weng, C.-C. Hwang, Y.-T. Lin, Effective degradation of primary color direct azo dyes using Fe⁰ aggregates-activated persulfate process, *Journal of environmental management*, 206 (2018) 565-576.
- [16] J. Rodríguez-Chueca, E. Laski, C. García-Cañibano, M.M. de Vidales, Á. Encinas, B. Kuch, J. Marugán, Micropollutants removal by full-scale UV-C/sulfate radical based Advanced Oxidation Processes, *Science of The Total Environment*, 630 (2018) 1216-1225.
- [17] L.W. Matzek, K.E. Carter, Activated persulfate for organic chemical degradation: a review, *Chemosphere*, 151 (2016) 178-188.
- [18] A. Yazdanbakhsh, A. Eslami, G. Moussavi, M. Rafiee, A. Sheikhmohammadi, Photo-assisted degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol by an advanced reduction process based on sulfite anion radical: Degradation, dechlorination and mineralization, *Chemosphere*, 191 (2018) 156-165.
- [19] Y. Feng, D. Wu, H. Li, J. Bai, Y.-b. Hu, C.-Z. Liao, X.-y. Li, K. Shih, Activation of Persulfates Using Siderite as a Source of Ferrous Ions: Sulfate Radical Production, Stoichiometric Efficiency, and Implications, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, (2018).
- [20] M. Pagano, R. Ciannarella, V. Locaputo, G. Mascolo, A. Volpe, Oxidation of azo and anthraquinonic dyes by peroxymonosulphate activated by UV light, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 53 (2018) 393-404.
- [21] Y.-q. Gao, N.-y. Gao, D.-q. Yin, F.-x. Tian, Q.-f. Zheng, Oxidation of the β -blocker propranolol by UV/persulfate: Effect, mechanism and toxicity investigation, *Chemosphere*, (2018).
- [22] R.J. Watts, M. Ahmad, A.K. Hohner, A.L. Teel, Persulfate activation by glucose for in situ chemical oxidation, *Water research*, 133 (2018) 247-254.
- [23] Y. Bao, T.-T. Lim, R. Wang, R.D. Webster, X. Hu, Urea-assisted One-step Synthesis of Cobalt Ferrite Impregnated Ceramic Membrane for Sulfamethoxazole Degradation via Peroxymonosulfate Activation, *Chemical Engineering Journal*, (2018).
- [24] P. Xie, Y. Guo, Y. Chen, Z. Wang, R. Shang, S. Wang, J. Ding, Y. Wan, W. Jiang, J. Ma, Application of a novel advanced oxidation process using sulfite and zero-valent iron in treatment of organic pollutants, *Chemical Engineering Journal*, 314 (2017) 240-248.
- [25] L. Chen, X. Peng, J. Liu, J. Li, F. Wu, Decolorization of Orange II in aqueous solution by an Fe (II)/sulfite system: replacement of persulfate, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 13632-13638.
- [26] L. Zhang, L. Chen, M. Xiao, L. Zhang, F. Wu, L. Ge, Enhanced decolorization of orange II solutions by the Fe (II)-sulfite system under xenon lamp irradiation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 10089-10094.

- [27] J. Xu, W. Ding, F. Wu, G. Mailhot, D. Zhou, K. Hanna, Rapid catalytic oxidation of arsenite to arsenate in an iron (III)/sulfite system under visible light, *Applied Catalysis B: Environmental*, 186 (2016) 56-61.
- [28] D. Zhou, Y. Yuan, S. Yang, H. Gao, L. Chen, Roles of oxysulfur radicals in the oxidation of acid orange 7 in the Fe (III)–sulfite system, *Journal of Sulfur Chemistry*, 36 (2015) 373-384.
- [29] V. Jegatheesan, B.K. Pramanik, J. Chen, D. Navaratna, C.-Y. Chang, L. Shu, Treatment of textile wastewater with membrane bioreactor: a critical review, *Bioresource technology*, 204 (2016) 202-212.
- [30] S. Sun, S. Pang, J. Jiang, J. Ma, Z. Huang, J. Zhang, Y. Liu, C. Xu, Q. Liu, Y. Yuan, The combination of ferrate (VI) and sulfite as a novel advanced oxidation process for enhanced degradation of organic contaminants, *Chemical Engineering Journal*, 333 (2018) 11-19.
- [31] J. Zhang, L. Zhu, Z. Shi, Y. Gao, Rapid removal of organic pollutants by activation sulfite with ferrate, *Chemosphere*, 186 (2017) 576-579.
- [32] Y. Guo, X. Lou, C. Fang, D. Xiao, Z. Wang, J. Liu, Novel photo-sulfite system: toward simultaneous transformations of inorganic and organic pollutants, *Environmental science & technology*, 47 (2013) 11174-11181.
- [33] J. Du, W. Guo, H. Wang, R. Yin, H. Zheng, X. Feng, D. Che, N. Ren, Hydroxyl radical dominated degradation of aquatic sulfamethoxazole by Fe 0/bisulfite/O₂: Kinetics, mechanisms, and pathways, *Water Research*, (2017).
- [34] P. Li, X. He, Y. Li, G.J.E. Xiang, Health, Occurrence and Health Implication of Fluoride in Groundwater of Loess Aquifer in the Chinese Loess Plateau: A Case Study of Tongchuan, Northwest China, (2018) 1-13.
- [35] Z. Liu, Y. Guo, R. Shang, Z. Fang, F. Wu, Z. Wang, A triple system of Fe (III)/sulfite/persulfate: Decolorization and mineralization of reactive Brilliant Red X-3B in aqueous solution at near-neutral pH values, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 68 (2016) 162-168.
- [36] C. Kim, J.-Y. Ahn, T.Y. Kim, W.S. Shin, I. Hwang, Activation of Persulfate by Nanosized Zero-valent Iron (NZVI): Mechanisms and Transformation Products of NZVI, *Environmental science & technology*, (2018).
- [37] T. Zhang, F. Dong, F. Luo, C. Li, Degradation of sulfonamides and formation of trihalomethanes by chlorination after pre-oxidation with Fe (VI), *Journal of Environmental Sciences*, (2018).
- [38] I. Velo-Gala, J.J. López-Peñalver, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, Comparative study of oxidative degradation of sodium diatrizoate in aqueous solution by H₂O₂/Fe²⁺, H₂O₂/Fe³⁺, Fe (VI) and UV, H₂O₂/UV, K₂S₂O₈/UV, *Chemical Engineering Journal*, 241 (2014) 504-512.
- [39] F. Wang, F. Gao, M. Lan, H. Yuan, Y. Huang, J. Liu, Oxidative stress contributes to silica nanoparticle-induced cytotoxicity in human embryonic kidney cells, *Toxicology in vitro*, 23 (2009) 808-815.
- [40] K. Zhang, Z. Luo, T. Zhang, N. Gao, Y. Ma, Degradation effect of sulfa antibiotics by potassium ferrate combined with ultrasound (Fe (VI)-US), *BioMed research international*, 2015 (2015).
- [41] C. Lee, C.R. Keenan, D.L. Sedlak, Polyoxometalate-enhanced oxidation of organic compounds by nanoparticulate zero-valent iron and ferrous ion in the presence of oxygen, *Environmental science & technology*, 42 (2008) 4921-4926.

- [42] K.B. Reddy, R. Van Eldik, Kinetics and mechanism of the sulfite-induced autoxidation of Fe (II) in acidic aqueous solution, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26 (1992) 661-665.
- [43] S. Wang, J. Wang, Trimethoprim degradation by Fenton and Fe (II)-activated persulfate processes, *Chemosphere*, 191 (2018) 97-105.
- [44] V.K. Sharma, Oxidative transformations of environmental pharmaceuticals by Cl₂, ClO₂, O₃, and Fe (VI): Kinetics assessment, *Chemosphere*, 73 (2008) 1379-1386.
- [45] S. Barışçı, A. Dimoglo, Review on the Stability of Ferrate (VI) Species in Aqueous Medium and Oxidation of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) by Ferrate (VI): Identification of Transformation By-Products, *Ferrites and Ferrates: Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation*, ACS Publications 2016, pp. 287-335.
- [46] H. Dong, Z. Qiang, S. Liu, J. Li, J. Yu, J. Qu, Oxidation of iopamidol with ferrate (Fe (VI)): Kinetics and formation of toxic iodinated disinfection by-products, *Water research*, 130 (2018) 200-207.
- [47] K. Dubrawski, M. Cataldo, Z. Dubrawski, A. Mazumder, D. Wilkinson, M. Mohseni, In-situ electrochemical Fe (VI) for removal of microcystin-LR from drinking water: comparing dosing of the ferrate ion by electrochemical and chemical means, *Journal of Water and Health*, (2018) wh2018187.
- [48] C. Kim, V.R. Panditi, P.R. Gardinali, R.S. Varma, H. Kim, V.K. Sharma, Ferrate promoted oxidative cleavage of sulfonamides: kinetics and product formation under acidic conditions, *Chemical Engineering Journal*, 279 (2015) 307-316.
- [49] V.K. Sharma, Oxidation of inorganic compounds by ferrate (VI) and ferrate (V): one-electron and two-electron transfer steps, *Environmental science & technology*, 44 (2010) 5148-5152.
- [50] X. Guan, Y. Sun, H. Qin, J. Li, I.M. Lo, D. He, H. Dong, The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: the development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994–2014), *water research*, 75 (2015) 224-248.
- [51] J. Schroyer, L. Ockerman, Stability of ferrate (VI) ion in aqueous solution, *Analytical Chemistry*, 23 (1951) 1312-1314.
- [52] S. Giannakis, S. Liu, A. Carratalà, S. Rtimi, M. Bensimon, C. Pulgarin, Effect of Fe (II)/Fe (III) species, pH, irradiance and bacterial presence on viral inactivation in wastewater by the photo-Fenton process: Kinetic modeling and mechanistic interpretation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 204 (2017) 156-166.
- [53] P. Neta, R.E. Huie, A.B. Ross, Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17 (1988) 1027-1284.
- [54] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in aqueous solution), *Journal of physical and chemical reference data*, 17 (1988) 513-886.
- [55] Y. Yang, J. Jiang, X. Lu, J. Ma, Y. Liu, Production of sulfate radical and hydroxyl radical by reaction of ozone with peroxydisulfate: a novel advanced oxidation process, *Environmental science & technology*, 49 (2015) 7330-7339.
- [56] F. Pomati, S. Castiglioni, E. Zuccato, R. Fanelli, D. Vigetti, C. Rossetti, D.J.E.s. Calamari, technology, Effects of a complex mixture of therapeutic drugs at environmental levels on human embryonic cells, 40 (2006) 2442-2447.

- [57] L. Cizmas, V.K. Sharma, C.M. Gray, T.J.J.E.c.l. McDonald, Pharmaceuticals and personal care products in waters: occurrence, toxicity, and risk, 13 (2015) 381-394.
- [58] K.D. Weaver, H.J. Kim, J. Sun, D.R. MacFarlane, G.D. Elliott, Cyto-toxicity and biocompatibility of a family of choline phosphate ionic liquids designed for pharmaceutical applications, Green Chemistry, 12 (2010) 507-513.

CONCLUSIONES GENERALES

Esta investigación abarcó tres principales procesos de tratamiento de aguas con la finalidad de remover aniones y fármacos. Las conclusiones generales de cada proceso se enuncian a continuación:

Adsorción

El tratamiento térmico permitió el incremento de un 30 % en el área específica de óxidos de hierro naturales, solo para el NIOx2 mejoró ligeramente la capacidad de adsorción de Cr(VI). Dicho tratamiento es viable cuando se cuentan con fases hidroxiladas. El tratamiento químico permitió modificar la superficie de los NIOx adicionando iones aluminio en forma de AlOx o gibbsita incrementando su IEP y por lo tanto su capacidad de adsorción incrementó de 3 a 6 mg g⁻¹ y 13 a 24 mg g⁻¹ en NIOx1-MT y NIOx2-MT, respectivamente. La capacidad de adsorción de los NIOx y sus modificaciones fue dependiente del pH, obteniendo la mayor capacidad a un pH 3. La selectividad de los NIOx es mejor para fosfatos que Cr(VI), debido a las propiedades fisicoquímicas de los adsorbatos como especiación y radio iónico. La desorción de aniones en NIOx es parcialmente reversible. Los NIOx-MQ son considerados materiales con buena rentabilidad para ser utilizados en proceso de tratamiento de aguas. La modificación térmica de magnetita natural generó un incremento en su área específica y cambio de fase a hematita triplicando su capacidad de adsorción de fluoruro. Al presentar propiedades magnéticas se facilita su separación de efluentes después del proceso de adsorción.

Fotocatálisis

Los xerogeles de sílice dopados con Fe(III) son una alternativa eficiente para eliminar fármacos como el tinidazol en el tratamiento de aguas. La caracterización sugirió que el Fe(III) se encuentra zonado y que puede encontrarse en su forma cristalina y amorfa de akageneita (β -FeOOH). Los espectros PL mostraron que XGS-Fe(III) puede actuar como fotocatalizador. El Fe(III) redujo el valor de banda prohibida y por lo tanto aumenta el flujo de electrones en presencia de radiación solar. Los XGS-Fe(III) solo necesitan una irradiación previa de 30 min para degradar un 98 % el TNZ en 60 min. Por lo tanto, el XGS-Fe(III) es

y la activación de sulfito se proponen como una alternativa a la degradación de antibióticos para ser aplicados en el tratamiento de aguas.