



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE  
INVESTIGACIÓN PARA EL DESARROLLO  
INTEGRAL REGIONAL, UNIDAD DURANGO**

**Aplicación de procesos de oxidación avanzada en la  
degradación de un compuesto emergente  
antineoplásico: doxorrubicina**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN  
CIENCIAS EN GESTION AMBIENTAL**

**PRESENTA:**

**IBQ. ARELI FRAGOSO ORTIZ**

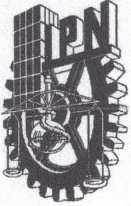
**DIRECTORES:**

**DR. JOSÉ BERNARDO PROAL NÁJERA**

**DR. LUIS ALBERTO GONZÁLEZ BURCIAGA**



Victoria de Durango, Dgo., mayo de 2025



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

## SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

### Dirección de Posgrado

#### ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTOR DE TESIS

Ciudad de México, a  de  del

El Colegio de Profesores de Posgrado de  en su Sesión  
(Unidad Académica)

No.  celebrada el día  del mes  de  conoció la solicitud presentada por el (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	<b>Fragoso</b>	Apellido Materno:	<b>Ortiz</b>	Nombre (s):	<b>Areli</b>
-------------------	----------------	-------------------	--------------	-------------	--------------

Número de boleta:

del Programa Académico de Posgrado:

Referente al registro de su tema de tesis

1.- Se acordó aprobar el tema de tesis:

Objetivo general del trabajo de tesis:

2.- Se designa como Directores de Tesis a los profesores:

Director:  Director:

No aplica:

3.- El Trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente, hasta la aprobación de la versión completa de la tesis por parte de la Comisión Revisora correspondiente.

Director(a) de Tesis

Dr. José Bernardo Proal Nájera

Alumno

Areli Fragoso Ortiz

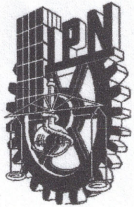
Director de Tesis (en su caso)

Dr. Luis Alberto González Burciaga

Presidente del Colegio

Dr. Eduardo Sánchez Ortiz





**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**  
Dirección de Posgrado

**ACTA DE REVISIÓN DE TESIS**

En la Ciudad de Durango, Dgo. siendo las 14:00 horas del día 28 del mes de Mayo del 2025 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Posgrado de: CIIDIR – DURANGO, IPN para examinar la tesis titulada:

"Aplicación de procesos de oxidación avanzada en la degradación de un compuesto emergente antineoplásico: doxorubicina"

del (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	Fragoso	Apellido Materno:	Ortiz	Nombre (s):	Areli
-------------------	---------	-------------------	-------	-------------	-------

Número de boleta: B 2 3 1 2 2 1

Alumno del Programa Académico de Posgrado: Maestría en Ciencias en Gestión Ambiental

Una vez que se realizó un análisis de similitud de texto, utilizando el software antiplagio, se encontró que el trabajo de tesis tiene 5 % de similitud. **Se adjunta reporte de software utilizado.**

Después que esta Comisión revisó exhaustivamente el contenido, estructura, intención y ubicación de los textos de la tesis identificados como coincidentes con otros documentos, concluyó que en el presente trabajo SI  NO  SE CONSTITUYE UN POSIBLE PLAGIO.

**JUSTIFICACIÓN DE LA CONCLUSIÓN:** *(Por ejemplo, el % de similitud se localiza en metodologías adecuadamente referidas a fuente original)*

El trabajo es original y solo existe una proporción normal de similitud (5%), debido a bases de datos de Internet y de títulos de publicaciones utilizadas para el análisis y discusión de resultados parecidos al tema de tesis.

Finalmente, y posterior a la lectura, revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR**  **SUSPENDER**  **NO APROBAR**  la tesis por **UNANIMIDAD**  o **MAYORÍA**  en virtud de los motivos siguientes:

El trabajo de Tesis es original y cumple con los Objetivos General y Específicos planteados en el documento. La Justificación e Hipótesis son pertinentes. La Introducción y el abordaje del Marco Teórico son muy adecuados y, finalmente, la Metodología y los Resultados son coherentes con los Objetivos planteados. Asimismo, las Conclusiones y las Sugerencias del trabajo son pertinentes.

**COMISIÓN REVISORA DE TESIS**

DR. JOSÉ BERNARDO PROAL  
NÁJERA

Director de Tesis  
Nombre completo y firma

DR. LUIS ALBERTO GONZÁLEZ  
BURCIAGA

2° Director de Tesis (en su caso)  
Nombre completo y firma

DR. ISAIÁS CHAIREZ HERNÁNDEZ

Nombre completo y firma

DR. FELIPE DE JESÚS SILERIO VÁZQUEZ

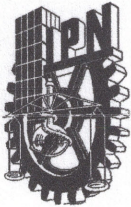
Nombre completo y firma

DRA. VERÓNICA LOERA  
CASTAÑEDA

Nombre completo y firma

DR. EDUARDO SANCHEZ ORTIZ

Nombre completo y firma  
CENTRO INTERDISCIPLINARIO  
DE INVESTIGACIÓN PARA EL  
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE  
PROFESORES DE INVESTIGACIÓN PARA EL  
IPN CIIDIR DURANGO



## INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

### *CARTA DE AUTORIZACIÓN DE USO DE OBRA PARA DIFUSIÓN*

En la Ciudad de México el día 28 del mes de mayo del año 2025, el (la) que suscribe Areli Fragoso Ortiz, alumno(a) del programa Maestría en Ciencias en Gestión Ambiental con número de registro B231221, adscrito(a) a CIIDIR Unidad Durango, Instituto Politécnico Nacional manifiesta que es autor(a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección de Dr. José Bernardo Proal Nájera y Dr. Luis Alberto González Burciaga y cede los derechos del trabajo intitulado Aplicación de procesos de oxidación avanzada en la degradación de un compuesto emergente antineoplásico: doxorubicina, al Instituto Politécnico Nacional, para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expresado del autor y/o director(es). Este puede ser obtenido escribiendo a las siguiente(s) dirección(es) de correo: jproal@ipn.mx; luis.gonzalez.iq@gmail.com; mariaareli@live.com. Si el permiso se otorga, al usuario deberá dar agradecimiento correspondiente y citar la fuente de este.

Areli Fragoso Ortiz

Areli Fragoso Ortiz

Este trabajo fue realizado en:

- Laboratorio de análisis fisicoquímicos de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales Oriente en Durango, Dgo., México.
- Laboratorio de Ingeniería y Ciencia Aplicada al Sector Energético del Semidesierto del Norte del País en el Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Durango.
- Laboratorio de Fitoquímica en el Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Durango.

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por ser siempre mi fortaleza en la vida. Agradezco de todo corazón a mis padres, Zeferino y María de Jesús, por el amor y apoyo incondicional durante toda mi vida, así como confiar en cada uno de mis pasos. A mis hermanos, Elier y Aarón, por ser siempre una inspiración y ejemplo a seguir, proporcionarme sus mejores consejos y ser pilares en mi vida.

Al Dr. José B. Proal Nájera, por ser guía durante la maestría, brindarme sus mejores consejos, ser siempre un apoyo para el cumplimiento de las metas establecidas y orientarme en cada una de las estancias de investigación, es grato haber conocido a una excelente persona e investigador.

Al Dr. Luis A. González Burciaga, por el apoyo y orientación para obtener un trabajo de calidad, y desempeñarme mejor en cada clase y proyecto.

A las personas que fueron un lugar seguro, estuvieron para brindarme su cariño y apoyo, Oscar, Yajaira, Dafne y Omar. A Him por recordarme la importancia de sonreír y disfrutar del proceso.

Al Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Durango (CIIDIR-Dgo), por la formación académica brindada. Al Instituto Politécnico Nacional (IPN) y a la Dirección de Relaciones Exteriores (DRI), por darme la oportunidad y el apoyo de realizar estancias en el extranjero, las cuales fueron experiencias muy enriquecedoras para mi crecimiento profesional y personal.

Al CONAHCYT por el apoyo financiero en el proceso de maestría.

Agradezco a todas las personas que influyeron en el logro de esta meta.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

GLOSARIO.....	i
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS O ACRÓNIMOS .....	iii
RELACIÓN DE FIGURAS .....	viii
RELACIÓN DE TABLAS .....	x
RESUMEN .....	xi
ABSTRACT .....	xii
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. ANTECEDENTES.....	2
2.1 Agua.....	2
2.2 Aguas residuales.....	2
2.3 Contaminantes emergentes .....	2
2.3.1 Contaminantes farmacéuticos .....	3
2.3.2 Antibióticos citostáticos.....	3
2.4 Doxorrubicina .....	4
2.4.1 Doxorrubicina en el ambiente .....	5
2.5 Procesos de oxidación avanzada.....	6
2.5.1 Fotólisis .....	6
2.5.2 Fotocatálisis.....	6
2.5.3 Acción de fotocatalizadores.....	8
2.5.3.1 Dióxido de Titanio.....	8
2.6 Estudios previos de degradación de doxorrubicina.....	8
2.6.1 Degradación de doxorrubicina por medio de métodos biológicos.....	9

2.6.2	Degradación de doxorubicina aplicando procesos de oxidación avanzada .....	9
III.	JUSTIFICACIÓN .....	12
IV.	OBJETIVOS .....	13
4.1	Objetivo general .....	13
4.2	Objetivos específicos .....	13
V.	HIPÓTESIS.....	14
VI.	MATERIALES Y MÉTODOS .....	15
6.1	Muestras de doxorubicina .....	15
6.2	Degradación de doxorubicina mediante fotocátalisis heterogénea solar (estudios preliminares).....	15
6.2.1	Curva de calibración .....	15
6.2.2	Diseño experimental preliminar .....	16
6.2.3	Análisis químicos (absorbancia, pH).....	17
6.3	Caracterización de fotocatalizador TiO <sub>2</sub> -P25 .....	17
6.3.1	Análisis cristalográfico por Difracción de Rayos X.....	17
6.3.2	Estimación de energía de activación por función de Kubelka-Munk.....	19
6.3.3	Análisis morfológico por Microscopía Electrónica de Barrido .....	19
6.4	Degradación de doxorubicina mediante fotólisis y fotocátalisis solar (modelo experimental) .....	20
6.4.1	Experimentos de control .....	20
6.4.2	Análisis químicos .....	21
6.4.3	Demanda química de oxígeno en la degradación de doxorubicina .....	21
6.5	Análisis cinético.....	21
6.6	Análisis estadístico.....	22
6.7	Otros métodos de tratamiento de agua: reactor biológico de nutrientes .....	22

VII. RESULTADOS .....	24
7.1 Aproximación a las condiciones experimentales de degradación de doxorubicina por fotocátalisis heterogénea solar .....	24
7.2 Caracterización de fotocatalizador TiO <sub>2</sub> -P25 .....	26
7.2.1 Análisis de fases cristalinas a partir de Difracción de Rayos para las muestras TiO <sub>2</sub> -P25 .....	26
7.2.2 Determinación de energía de activación a partir de la función de Kubelka- Munk para muestras TiO <sub>2</sub> -P25 .....	28
7.2.3 Análisis morfológico por Microscopía Electrónica de Barrido para muestras TiO <sub>2</sub> -P25 .....	30
7.3 Degradación de doxorubicina mediante fotólisis y fotocátalisis solar .....	31
7.3.1 Experimentos de control .....	34
7.3.2 Demanda química de oxígeno en la degradación de doxorubicina .....	35
7.4 Cinética química de las reacciones de degradación de doxorubicina .....	36
7.5 Análisis estadístico de las reacciones de degradación de doxorubicina .....	37
7.6 Reactor biológico de nutrientes .....	43
7.6.1 Sustrato .....	45
VIII. DISCUSIÓN.....	47
8.1 Influencia del pH en la adsorción y degradación de doxorubicina con TiO <sub>2</sub> .....	47
8.2 Proceso de adsorción y degradación de doxorubicina con TiO <sub>2</sub> .....	47
8.3 Efecto de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en las reacciones de degradación fotocatalíticas y fotolíticas .....	49
8.4 Formación de subproductos de doxorubicina .....	49
8.5 Cinética química de degradación e influencia de radiación solar .....	50
IX. CONCLUSIONES.....	52
X. RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS .....	53

XI.	BIBLIOGRAFÍA CITADA .....	54
XII.	ANEXOS .....	62
Anexo A.	Prueba MEB. CICATA-Legaria .....	62
Anexo B.	Prueba MEB. CEPROBI IPN .....	63
Anexo C.	Resultados estadísticos: interacciones entre factores.....	64
Anexo D.	Resultados estadísticos: evaluación de factores por individual.....	70

## GLOSARIO

### **Adriamicina**

Nombre comercial del fármaco doxorubicina empleado en esquemas de quimioterapia.

### **Antibiótico citostático**

Medicamento que interrumpe la replicación celular.

### **Antineoplásico**

Capacidad de evitar la formación de neoplasias.

### **Antraciclina**

Agentes citostáticos obtenidos de bacterias *Streptomyces*.

### **Carcinogénico**

Sustancias o agentes capaces de generar cáncer.

### **Citotóxico**

Sustancia que provoca el daño o la muerte celular.

### **Compuesto emergente**

Microcontaminantes naturales o sintéticos que provocan efectos adversos en el ambiente y en la salud, y que carecen de una legislación ambiental.

### **Fotocatálisis**

Proceso de oxidación avanzada que emplea radiación en combinación de un catalizador para degradar moléculas.

**Fotólisis**

Proceso de oxidación avanzada que emplea únicamente radiación para degradar moléculas.

**Genotóxico**

Sustancias que afectan el ADN causando mutaciones o defectos congénitos.

**Recalcitrante**

Agentes o sustancias resistentes a tratamientos biológicos o químicos de degradación.

**Teratogénico**

Sustancia que provoca anomalías en el desarrollo de un bebé durante el embarazo.

## LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS O ACRÓNIMOS

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Sulfato de amonio
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Molibdato de amonio tetrahidratado
[cat]	Concentración de fotocatalizador
[DOX]	Concentración de DOX
$\mu\text{g/L}$	Microgramo por litro
$\cdot\text{HO}_2$	Radicales hidroperóxidos
$\cdot\text{O}_2^-$	Radicales superóxidos
$\cdot\text{OH}$	Radicales hidroxilos
$-\text{NH}_2$	Grupo amino
$-\text{NH}_3^+$	Amina protonada
Å	Ángstrom
ADN	Ácido desoxirribonucleico
ANCOVA's	Análisis de covarianzas
Band Gap	Energía de activación
$\text{BiFeO}_3$	Ferrita de bismuto
$\text{CaCl}_2$	Cloruro de calcio
$\text{CeO}_2$	Óxido de cerio
CEPROBI IPN	Centro de Desarrollo de Productos Bióticos, Instituto Politécnico Nacional
CF	Coliformes fecales
CICATA-Legaria	Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria
CIIDIR-Dgo	Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Durango
$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua

CaCl <sub>2</sub>	Cloruro de calcio
Cu-A	Polímero de coordinación de cobre (II) basado en 1,3-bis(3-carboxipropil) tetrametildisiloxano y compuestos de bipyridina
Cu-K $\alpha$	Longitud de onda de la línea K $\alpha$ 1 del cobre
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Sulfato de cobre pentahidratado
DBO <sub>5</sub>	Demanda bioquímica de oxígeno a cinco días
DOX	Doxorrubicina
DQO	Demanda química de oxígeno
DRX	Difracción de rayos X
$e^-$	Electrón
EDS	Espectroscopia de Energía Dispersiva
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
eV	Electrón voltio
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Sulfato de hierro (II) heptahidratado
GO	Óxido de grafeno
$H_0$	Hipótesis nula
$H\alpha$	Hipótesis alternativa
$h^+$	Hueco
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrógeno
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ácido fosfórico
HC <sub>5</sub>	Concentración letal para el 5% de las especies
HePCat	Fotocatálisis heterogénea
hm <sup>3</sup>	Hectómetro cúbico
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
HoPCat	Fotocatálisis homogénea
$h\nu$	Energía de radiación
I	Fuente de radiación

IMSS	Instituto Mexicano del Seguro Social
ITD	Instituto Tecnológico de Durango
<i>K</i>	Coefficiente de absorción molar
K	Kelvin
$K_2HPO_4$	Fosfato dipotásico
$KH_2PO_4$	Fosfato monopotásico
$k_{op}$	Constante de velocidad
kV	Kilovoltio
L	Litros
L/h	Litro por hora
$m^2$	Metro cuadrado
MEB	Microscopia electrónica de barrido
mg/L	Miligramo por litro
$mg/m^2$	Miligramo por metro cuadrado
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Sulfato de magnesio heptahidratado
min	Minutos
mM	Milimolar
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	Cloruro de manganeso (II) tetrahidratado
MOFs	Estructuras organometálicas hidrofóbicas a base de siloxano
N	Nitrógeno
$NaHCO_3$	Bicarbonato de sodio
ng/L	Nanogramo por litro
$NH_4^+$	Amonio
NIR	Luz infrarroja cercana
nM	Nanometros
$NO_2^-$	Nitrito

NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrato
NPs	Nanopartículas
O <sub>2</sub>	Oxígeno molecular
OD %	Porcentaje de saturación de oxígeno disuelto
ONU	Organización de las Naciones Unidas
p	Probabilidad
pKa	Magnitud de grado de disociación de una sustancia
POA's	Procesos de oxidación avanzada
PTAR	Planta de tratamiento de agua residual
PVC	Cloruro de polivinilo
R	Reactor
S	Constante de dispersión
SRNyMA	Secretaría de Recursos Naturales y Medio Ambiente
SST	Sólidos suspendidos totales
SSV	Sólidos suspendidos volumétricos
<i>t</i> <sub>1/2</sub>	Tiempo de vida media
TEMPO	Radical libre de nitróxido orgánico estable
Ti	Titanio
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titanio
TiO <sub>2</sub> - P25	Dióxido de titanio Degussa P-25
TOX	Toxicidad aguda
UNESCO	Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura
USGS	Servicio Geológico de Estados Unidos
UV	Ultravioleta
UV-C	Radiación ultravioleta tipo C
V	Voltio

v/v	Volumen en volumen
Vis	Visible
W/m <sup>2</sup>	Watts por metro cuadrado
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Sulfato de zinc heptahidratado
α	Nivel de significancia
CB	Banda de conducción
VB	Banda de valencia
θ	Theta

## RELACIÓN DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de DOX. (Calza <i>et al.</i> , 2014). .....	5
Figura 2. Reactor de placa plana. Vista lateral (izquierda), vista superior (derecha). 16	
Figura 3. Espectrofotómetro UV-Vis HACH DR 5000TM (izquierda), Orion Star A211 Thermo Scientific (derecha). .....	17
Figura 4. Bruker D8 Advance Eco. ....	18
Figura 5. Preparación de la muestra TiO <sub>2</sub> . ....	18
Figura 6. Espectrofotómetro UV-visible LAMBDA 950 Perkin Elmer. ....	19
Figura 7. Microscopio electrónico de barrido HITACHI ® SU3500, acoplado a detector EDS. ....	20
Figura 8. Espectrofotómetro DR 2010TM HACH Company, CO, USA. ....	21
Figura 9. Curva de calibración de DOX. $y = 0.017778x + 0.003672$ ; $R^2 = 0.998706$ . 24	
Figura 10. Degradación de DOX por fotocatalisis. Condiciones: pH, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM). ....	25
Figura 11. Etapa final de degradación de DOX por fotocatalisis. Condiciones: pH, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM). ....	26
Figura 12. Estructura cristalográfica del TiO <sub>2</sub> : Fase rutilo (izquierda), fase anatasa (derecha). ....	27
Figura 13. Patrón de DRX .....	28
Figura 14. Gráfico de energía de activación requerida para TiO <sub>2</sub> -P25. ....	29
Figura 15. Modelo de Band Gap para TiO <sub>2</sub> -P25. $y = 466.67x - 1,671.72$ ; $R^2 = 0.99412$ . ....	29
Figura 16. Imágenes obtenidas con MEB. X20,000 (izquierda), X100,000 (derecha). ....	30
Figura 17. Radiación promedio en el periodo de marzo-octubre 2024. ....	31
Figura 18. Degradación de DOX por fotocatalisis heterogénea. ....	33
Figura 19. Degradación de DOX por fotólisis. ....	33

Figura 20. Experimentos de control para fotocátalisis heterogénea.....	34
Figura 21. Experimentos de control para fotólisis.....	35
Figura 22. DQO en la degradación de DOX por POA's.....	36
Figura 23. DQO en la degradación de DOX por POA's (Repeticiones).....	36
Figura 24. Medias de concentración de DOX. Proceso (izquierda), pH (derecha). ...	40
Figura 25. Concentración de nitrito y nitrato durante el tiempo de operación. ....	44
Figura 26. Variación de pH durante el tiempo de operación. ....	44
Figura 27. Concentración de compuestos nitrogenados en el reactor. ....	45

## RELACIÓN DE TABLAS

Tabla 1. Degradación de DOX en medio acuoso por procesos de oxidación avanzada.....	10
Tabla 2. Factores y covariables del diseño factorial de experimentos solares.....	22
Tabla 3. Degradación de DOX por fotocátalisis.....	25
Tabla 4. Detalles de la colección de datos para las muestras analizadas.....	27
Tabla 5. Análisis cristalográfico.....	27
Tabla 6. Degradación de DOX por fotocátalisis.....	30
Tabla 7. Degradación de DOX por fotocátalisis solar heterogénea y fotólisis.....	32
Tabla 8. Experimentos de control para fotocátalisis solar heterogénea y fotólisis.....	34
Tabla 9. Cinética química de reacciones de degradación de DOX por fotocátalisis y fotólisis.....	37
Tabla 10. ANCOVA – Factores en la degradación de DOX.....	38
Tabla 11. ANCOVA – Interacciones con el tiempo de degradación de DOX.....	39
Tabla 12. Prueba de Tukey – Proceso.....	41
Tabla 13. Prueba de Tukey – pH.....	41
Tabla 14. Prueba de Tukey - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	41
Tabla 15. Prueba de Tukey - Proceso*pH.....	42
Tabla 16. Prueba de Tukey - Proceso* H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	42
Tabla 17. Prueba de Tukey - pH* H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	42
Tabla 18. Prueba de Tukey - Proceso* pH* H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	43
Tabla 19. Evolución de sólidos suspendidos volumétricos.....	45
Tabla 20. Solución de macronutrientes (V = 5L; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> = 149 mg/L).....	46
Tabla 21. Solución de micronutrientes (V = 4L).....	46
Tabla 22. Comparación de constantes de degradación.....	51

## RESUMEN

El proyecto persiguió optimizar la degradación de un compuesto emergente en solución acuosa, doxorubicina (DOX), clasificado como un fármaco antineoplásico, empleando procesos de oxidación avanzada (POA's), tales como fotólisis y fotocátalisis heterogénea con fuentes de radiación solar. La eficiencia de degradación del compuesto orgánico se alcanzó optimizando los parámetros fisicoquímicos fundamentales de los POA's, principalmente la magnitud del pH y las dosis del agente oxidante, como peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), aprovechando los altos niveles de radiación solar en la ciudad de Durango. Los procesos solares se llevaron a cabo en reactores de placa plana, así mismo, se empleó un fotocatalizador especializado, el cual fue dióxido de titanio Degussa P-25 ( $TiO_2$ - P25). Las máximas degradaciones se obtuvieron en el proceso de fotocátalisis con una concentración de 0.5 mM de  $H_2O_2$ , tanto para un pH ácido como natural, con un porcentaje de degradación del 96.069 % y 95.496 % respectivamente. Ambos tratamientos fueron determinados como reacciones de primer orden, con una constante de velocidad ( $k_{op}$ ) de  $0.026 \text{ min}^{-1}$  y un  $t_{1/2}$  de 26.486 min para el proceso con pH ácido, y una  $k_{op}$  de  $0.027 \text{ min}^{-1}$  y un  $t_{1/2}$  de 25.509 min para el tratamiento con pH natural; demostrando que el proceso de fotocátalisis tiene mayor eficiencia que fotólisis para degradar DOX.

## ABSTRACT

The project aimed to optimize the degradation of an emerging compound in aqueous solution, doxorubicin (DOX), classified as an antineoplastic drug, using advanced oxidation processes (AOPs), such as photolysis and heterogeneous photocatalysis with solar radiation sources. The degradation efficiency of the organic compound was achieved by optimizing the fundamental physicochemical parameters of the AOPs, mainly the magnitude of the pH and the doses of the oxidizing agent, such as hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), taking advantage of the high levels of solar radiation in the city of Durango. The solar processes were carried out in flat plate reactors, and a specialized photocatalyst was used, which was Degussa P-25 titanium dioxide ( $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ). The maximum degradations were obtained in the photocatalysis process with a concentration of 0.5 mM of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , both for an acidic and natural pH, with a degradation percentage of 96.069 % and 95.496 % respectively. Both treatments were determined as first-order reactions, with a rate constant ( $k_{op}$ ) of  $0.026 \text{ min}^{-1}$  and a  $t_{1/2}$  of 26.486 min for the process with acidic pH, and a  $k_{op}$  of  $0.027 \text{ min}^{-1}$  and a  $t_{1/2}$  of 25.509 min for the natural pH treatment; showing that the photocatalysis process is more efficient than photolysis to degrade DOX.

## I. INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua es una problemática ambiental, económica y social a nivel mundial. Existen diversos sitios que sufren estrés hídrico y una fuerte contaminación de cuerpos de agua, aumentando la preocupación de que un recurso tan vital se encuentre cada vez menos disponible.

Los contaminantes en el agua son diversos, así como sus fuentes de origen. Es importante reconocer que existen muchos contaminantes que se ignoran y poseen efectos negativos en la biodiversidad acuática. Prestar atención a aquellos que no cuentan con ninguna legislación o regulación se ha convertido en un foco de interés para la investigación científica, desde la identificación de los compuestos, hasta el empleo de métodos más avanzados que permitan tratar el agua con mejor eficiencia.

La DOX es un ejemplo de los contaminantes descritos anteriormente, el cual, es un antibiótico citostático y antineoplásico, utilizado ampliamente en tratamientos de quimioterapia. Puede llegar a los cuerpos de agua por diferentes rutas. Principalmente, están las aguas residuales provenientes de hospitales, el desecho de principios activos por medio de heces y orina de pacientes, los efluentes de las plantas de tratamiento de agua residual (PTAR), y residuos de la industria farmacéutica.

La degradación de compuestos orgánicos no biodegradables presentes en aguas residuales es un punto central de la fotocatalisis solar debido a la alta eficiencia y aceptables costos de operación. Es por ello, que el presente estudio persigue optimizar la degradación de un compuesto emergente en solución acuosa, la DOX, por fotólisis y fotocatalisis heterogénea con fuente de radiación solar, los cuales pertenecen a POA's.

## II. ANTECEDENTES

### 2.1 Agua

El agua se considera como disolvente universal debido a sus propiedades fisicoquímicas, por ello siempre cuenta con sustancias químicas, minerales y nutrientes, dependiendo de su fuente. La turbidez, temperatura, pH, oxígeno disuelto y conductividad son algunos de los parámetros que permiten medir la calidad del agua.

La cantidad de agua que se encuentra disponible en la superficie de la Tierra en promedio anual es de 1,386 billones de  $\text{hm}^3$ . A pesar de ser un volumen alto, el agua dulce solo representa el 2.5 %, de la cual el 70 % se encuentra en glaciares y 10.5 millones de  $\text{hm}^3$  es agua subterránea (CONAGUA, 2019). El agua disponible en lagos, ríos, y en el ambiente, se conforma tan solo de 0.14 billones de  $\text{hm}^3$  (USGS, 2019).

### 2.2 Aguas residuales

Se le denomina aguas residuales a toda agua que posee materias contaminantes provenientes de las actividades humanas, por ejemplo, domésticas, industriales y comunitarias. Estas alteran su calidad, y con ello, su función ecológica, disminuyendo también, la posibilidad de su uso. En el agua residual se encuentran contaminantes físicos, químicos y biológicos, ya sean orgánicos o inorgánicos, suspendidos o disueltos (Díaz-Cuenca *et al.*, 2012).

Cada etapa perteneciente al ciclo del agua dulce debe gestionarse adecuadamente, desde su extracción, hasta el retorno final al ambiente después de su uso. A nivel mundial se estima que el 80 % de las aguas residuales retornan a los ecosistemas sin ser tratadas o reutilizadas. Además, los efluentes domésticos, humanos, de hospitales e industrias urbanas en pequeña escala, suelen verter productos altamente tóxicos que contribuyen a la contaminación (ONU, 2018).

### 2.3 Contaminantes emergentes

Los compuestos emergentes son todos aquellos compuestos que no están regulados por ningún tipo de legislación, y representan un problema ambiental. Pueden

considerarse como productos nuevos, ya sean sintéticos o naturales, que antes no se les había prestado atención suficiente o bien, se desconocía su presencia en los ecosistemas (Geissen *et al.*, 2015).

Algunos ejemplos de microcontaminantes emergentes son los medicamentos (hormonas, antibióticos, analgésicos, etc.), pesticidas, surfactantes, cosméticos, detergentes y productos de cuidado personal (Tang *et al.*, 2019). Estos se han detectado en afluentes y efluentes de agua en concentraciones que varían en ng/L y µg/L, y tienen tendencia a acumularse (Martín *et al.*, 2014; Souza *et al.*, 2018).

### **2.3.1 Contaminantes farmacéuticos**

Se le denomina fármaco a toda sustancia que tiene la capacidad de modificar la actividad celular en los organismos. Son aplicados para el diagnóstico, cura, tratamiento o prevención de enfermedades (ONU, 2012). Estos, al ser administrados en el ser humano, no son completamente absorbidos por el cuerpo, por lo cual una parte es expulsada por orina y heces con sus metabolitos o productos de transformación (Hashim *et al.*, 2021).

Los compuestos farmacéuticos activos, clasificados como contaminantes emergentes han sido detectados en diversos cuerpos de agua. Su presencia en los ecosistemas acuáticos se atribuye a las aguas residuales provenientes principalmente de hospitales y de las PTAR, donde el tratamiento aplicado no es eficiente para desintegrar en su totalidad dichos compuestos (Pieczyńska *et al.*, 2019).

### **2.3.2 Antibióticos citostáticos**

Los antibióticos citostáticos son medicamentos utilizados ampliamente en tratamientos de quimioterapia y tienen como función principal interrumpir la síntesis y replicación del ADN, evitando la multiplicación de las células. Estos fármacos se caracterizan por tener efectos poco favorables, tales como efectos citotóxicos, carcinogénicos, genotóxicos y/o teratogénicos, teniendo el alcance de impactar negativamente al ser humano y a organismos de vida acuática (como peces, plancton y algas) incluso en concentraciones muy pequeñas (ng/L) (Castellano-Hinojosa *et al.*, 2023).

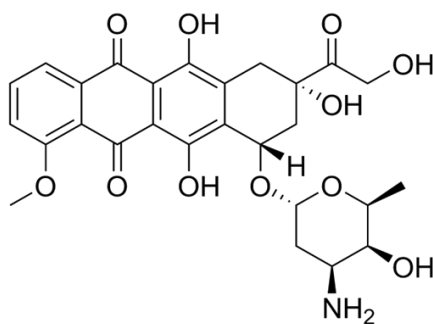
Las aguas residuales tanto hospitalarias como domésticas son fuentes significativas de antibióticos citostáticos en los sistemas de agua debido a que la gran mayoría de estos fármacos no son absorbidos por el cuerpo en su totalidad, y cierto porcentaje (el cual varía dependiendo del medicamento) es expulsado del cuerpo por vía urinaria o heces. Una vez que estos compuestos entran a las PTAR y son tratados por los métodos convencionales, pasan a ambientes acuáticos, ya que los procesos secundarios y terciarios no son capaces de degradarlos en su totalidad, convirtiéndose en orgánicos recalcitrantes, persistentes o pseudo-persistentes (Li *et al.*, 2021).

## 2.4 Doxorubicina

La DOX fue el primer fármaco anticancerígeno encapsulado liposomal en obtener aprobación médica y presenta actividad contra una serie de enfermedades. Anteriormente, estudios médicos se han centrado en el nivel bajo de toxicidad y mejor tolerancia a los medicamentos anticancerígenos liposomales. Su cardiotoxicidad se cree que se debe a daños por radicales libres, ya que el tejido miocárdico es susceptible a estas especies altamente reactivas (Rivankar, 2014).

La DOX consiste en una aglicona quinoide tetracíclica adriamicina (14-hidroxi-daunomicinona) unida al amino azúcar daunosamina. Forma parte del grupo de antraciclina. Se deriva de la molécula antraquinona, conformada por cuatro anillos conectados y una fracción de azúcar en la posición C-7 del primer anillo (figura 1). El perfil espectral de DOX puede leerse a una absorbancia máxima de 486 nm, mientras que 253 y 290 nm corresponden a transiciones del anillo aromático del benceno y la estructura quinoide respectivamente (Orha *et al.*, 2022).

De acuerdo con el Instituto Mexicano del Seguro Social, DOX es administrada en tratamientos oncológicos en dosis de 25-30 mg/m<sup>2</sup> (IMSS, 2018). Se ha empleado en tratamientos para cáncer de leucemia, mama, estómago, pulmón y ovario en los últimos 50 años ( Yadav *et al.*, 2021; Kciuk *et al.*, 2023).



*Figura 1.* Estructura de DOX. (Calza *et al.*, 2014).

### 2.4.1 Doxorrubicina en el ambiente

La presencia de DOX ha sido identificada en aguas residuales provenientes de hospitales, afluentes y efluentes de PTAR, en concentraciones de 0.1 - 4.64  $\mu\text{g/L}$ , 4.5 ng/L y 20.3 – 42.4 ng/L respectivamente (Mahník *et al.*, 2007; Martín *et al.*, 2011; Martín *et al.*, 2014; Souza *et al.*, 2018).

La vida media de este antibiótico citostático es de 180 días en agua, 360 días en suelo y 1620 días en sedimentos; además, la degradación de DOX en suelos y sedimentos es más complicada que en agua, y puede llegar a ellos por medio de su adsorción en sólidos suspendidos presentes en los medios acuáticos (Castellano-Hinojosa *et al.*, 2023; Li *et al.*, 2021).

Siendo uno de los 33 citostáticos encontrados en agua, y ocupando uno de los primeros lugares entre los 17 fármacos que presentan toxicidad en bioensayos con la especie *Daphnia magna*, DOX se considera un problema medioambiental debido a su nivel de riesgo que supone para la vida acuática. Lo anterior se demuestra con pruebas de toxicidad en *Thamnocephalus platyurus*, la cual sufre una disminución del 5 % de su población ( $\text{HC}_5$ ) al ser expuesta con DOX en concentraciones de hasta 76  $\mu\text{g/L}$  (Li *et al.*, 2021).

Así mismo, se ha determinado que es capaz de inhibir el crecimiento del alga *Pseudokirchneriella subcapitata* (Zounková *et al.*, 2007); dañar el ADN de los crustáceos *Ceriodaphnia dubia* y *D. magna* desde concentraciones de 0.05  $\mu\text{g/L}$

(Parrella *et al.*, 2015) y perjudicar la reproducción del rotífero *Brachionus calyciflorus* (Martins *et al.*, 2021).

## **2.5 Procesos de oxidación avanzada**

Los POA's pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilos ( $\bullet\text{OH}$ ) altamente reactivos ya que presentan un elevado potencial de oxidación (2.8 V), característica que los hace de gran efectividad para el proceso de oxidación, ya que genera radicales orgánicos libres, los cuales pueden reaccionar con oxígeno molecular para formar peroxiradicales. Incluso pueden iniciarse reacciones de oxidación en serie que pueden conducir a la mineralización completa de los compuestos orgánicos (Garrido-Cardenas *et al.*, 2019).

Estos procesos de oxidación se han considerado como una de las opciones más eficientes para tratar contaminantes, debido a que facilita la transición entre métodos convencionales fisicoquímicos y biológicos (Kumari & Kumar, 2023).

### **2.5.1 Fotólisis**

La fotólisis (UV-C), ha sido un tratamiento utilizado ampliamente para la degradación de compuestos orgánicos, así como también en las PTAR como proceso de desinfección (Franquet-Griell *et al.*, 2017). La radiación UV-C se lleva a cabo en una longitud de onda de 200 a 280 nm. Su mecanismo consiste en la formación de  $\bullet\text{OH}$  ya sea de forma directa, o indirecta. En el mecanismo indirecto, la generación de  $\bullet\text{OH}$ , parte de la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y su posterior ruptura homolítica (Garcia-Costa *et al.*, 2021).

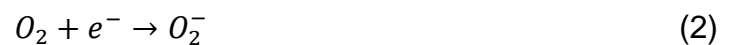
### **2.5.2 Fotocatálisis**

La fotocatálisis heterogénea permite tratar agua residual obteniendo agua libre, en gran medida, de contaminantes. Así mismo es un proceso que permite simular y estudiar la degradación de diferentes compuestos en el ambiente e identificar los subproductos que se forman conforme las moléculas se rompen en otras más simples (Calza *et al.*, 2014). La aplicación del proceso puede llevarse a cabo en diversos reactores, en los cuales se asegura un catalizador en una superficie y se busca

activarlo a través de energía, proveniente de la radiación UV artificial o solar (Zaruma-Arias *et al.*, 2022).

El proceso de fotocatalisis heterogénea comienza cuando un haz de luz incide sobre el fotocatalizador, activándolo (ecuación 1). Para lograr una eficaz activación, el haz de luz debe contener los fotones con una longitud de onda menor (ya que entre más pequeña sea, tendrá mayor energía) o igual a la que cada semiconductor necesita. Es entonces cuando surge el electrón-hueco, donde los electrones migran desde la banda de valencia, hasta la banda de conducción. El hueco ( $h^+$ ) tiene una carga positiva que genera radicales  $\cdot OH$  en la superficie del fotocatalizador que posee moléculas orgánicas adsorbidas. De igual forma, la banda de conducción al cargarse negativamente produce también radicales  $\cdot OH$ , reduciendo el oxígeno en la solución acuosa (ecuaciones 2-6). El  $H_2O_2$  puede ser también un medio de productos intermediarios para generar radicales libres (ecuación 7).

Se produce una serie de reacciones donde intervienen las especies radicales reactivas, las cuales son radicales  $\cdot OH$ , radicales superóxidos ( $\cdot O_2^-$ ), y radicales hidroperóxidos ( $\cdot HO_2$ ). Estas especies llevan a cabo la oxidación y son capaces de degradar los contaminantes de forma rápida y no selectiva, alcanzando la mineralización (ecuación 8) sin producir compuestos tóxicos. Como productos se obtienen principalmente  $CO_2$ , agua, e iones inorgánicos (Lee *et al.*, 2017; Zaruma-Arias *et al.*, 2022).





### 2.5.3 Acción de fotocatalizadores

Las interacciones fisicoquímicas entre catalizadores y contaminantes, en la degradación fotocatalítica, se ve afectada por factores como el pH, fuerza iónica, temperatura y solvente. Además, las mismas estructuras tanto de la molécula a degradar como del catalizador, así como también fuerzas electrostáticas o de van der Waals, pueden convertir al sistema de fotocatálisis heterogénea más complejo (Curry *et al.*, 2018).

#### 2.5.3.1 Dióxido de Titanio

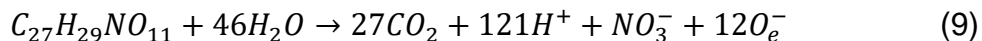
El TiO<sub>2</sub> es un catalizador o semiconductor que se involucra en los POA's, específicamente en la tecnología de la fotocatálisis, la cual hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte del catalizador. El semiconductor es de banda ancha sensible a la luz, no tóxico, económico, estable a la irradiación y es capaz de oxidar contaminantes efectivamente (Kim *et al.*, 2021). Su activación ocurre cuando recibe energía suficiente (3.2 eV) en su superficie, la cual puede alcanzarse por luz UV o solar (Tolić *et al.*, 2022).

Además, posee fases cristalinas: rutilo, anatasa y brookita, de las cuales, la estructura anatasa del TiO<sub>2</sub> es de mayor actividad fotocatalítica, ya que es más reactiva que la fase rutilo (Zhang *et al.*, 2014).

## 2.6 Estudios previos de degradación de doxorrubicina

El interés por la degradación de DOX, ha incentivado a emplear diferentes tratamientos para la mineralización de la molécula. A partir de estudios donde se han aplicado procesos convencionales y POA's, se han determinado parámetros que influyen y vías de reacción posibles en la degradación del fármaco.

Orha *et al.* (2022), en su estudio tomó en consideración la ecuación 9 como reacción de mineralización de DOX:



### **2.6.1 Degradación de doxorrubicina por medio de métodos biológicos**

Dentro de los métodos biológicos que se han utilizado para la remoción de DOX, se encuentra la aplicación de procesos enzimáticos, lodos activados y biorreactores de membrana.

En una investigación, se empleó la enzima lacasa y un radical libre de nitróxido orgánico estable (TEMPO), para degradar DOX. Lacasa es una enzima que se obtiene a partir de una variedad de hongos, plantas y bacterias, capaces de oxidar compuestos como colorantes y medicamentos a partir de oxígeno. Aplicando la enzima y el radical TEMPO simultáneamente se alcanzaron degradaciones del 90-100 %, después de 24 horas. La máxima tasa de degradación se obtuvo desde las 6 horas (Jinga *et al.*, 2022). Por otro lado, en un estudio donde se empleó únicamente la enzima lacasa, se obtuvo una completa desintegración de DOX entre 3 y 4 horas después (Kelbert *et al.*, 2021).

Los hongos han sido también una alternativa para la degradación de citostáticos; la inmovilización de micelo de *Bjerkandera adusta* CCBAS 930, fue aplicada para la remoción de DOX en medio acuoso, obteniendo una degradación máxima de 78.5 % después de 24 horas. Los fármacos tienen la capacidad de cambiar la fisiología de las plantas y sus vías bioquímicas. En este caso, durante la degradación de las antraciclinas utilizando *B. adusta* CCBAS 930, no hay formación de subproductos que alteren a los organismos ni la reacción (Rybczyńska-Tkaczyk, 2021).

En otro sentido, aplicando lodos activados, en experimentos por lotes, se obtuvo una degradación mayor al 90 % en la fase acuosa. La recuperación de DOX en los lodos fue en un rango de 20-40 % (Mahnik *et al.*, 2007).

### **2.6.2 Degradación de doxorrubicina aplicando procesos de oxidación avanzada**

Diversos autores han estudiado la degradación de DOX en medio acuoso, aplicando POA's. La degradación de DOX sigue rutas de transformación como hidroxilación y desmetilación, y trae consigo la formación de subproductos (considerados también tóxicos) ya sea por medio de (poli)hidroxilación y/u oxidación del fármaco. Del otro modo, se puede producir la ruptura de la fracción de azúcar de la molécula, tal como

se demostró en el estudio realizado por Calza *et al.* (2014), donde se identificaron ocho nuevos productos en el proceso de fotólisis y seis moléculas más al aplicar fotocatalisis heterogénea.

De acuerdo con el estudio realizado por Orha *et al.* (2022), la desintegración de la DOX se analizó por medio de espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS, 486 nm) identificando cuatro etapas, comenzando con reacciones provocadas por los radicales hidroxilos en el grupo de los sustituyentes dioxidoderivados. En su segunda etapa se degradó el grupo quinoide. La tercera etapa fue la separación del radical metoxilo. Como última y cuarta etapa se lograron romper los anillos aromáticos.

En la tabla 1 se señalan algunas investigaciones sobre POA's aplicados en la degradación de DOX.

*Tabla 1.* Degradación de DOX en medio acuoso por procesos de oxidación avanzada.

Proceso	Catalizador	Condiciones	Degradación (%)	Referencia
HePCat	TiO <sub>2</sub> -P25	[DOX]= 15 mg/L, [cat]= 200 mg/L, R=Pyrex glass cells, I = TLK/50 lamp 40 W, $\lambda$ =360 nm	100	(Calza <i>et al.</i> , 2014)
HePCat	TiOSO <sub>4</sub>	[DOX]= 5 mg/L, [cat]= 0.5 g/L, R= Self-constructed photoreactor, I = Inner quartz tube with a fluorescent lamp, $\lambda$ = 365 nm	100	(Štenglová <i>et al.</i> , 2017)
HoPCat	CSnCo-0.5	[DOX]= 10 mg/L, [cat]= 25 mg/L, R= Batch reactor, I = Mercury lamp equipped with UV cut-off filter, $\lambda$ > 420 nm	95	(Garg <i>et al.</i> , 2023)
HePCat	MIL-125/TiO <sub>2</sub>	[DOX]= 50 mg/L,	100	(Bahmani <i>et al.</i> , 2020)

---

[cat]= 0.5 g/L, R= Batch tubular quartz, I = UV lamps (30 W), $\lambda = 365$ nm			
Electrodegradación	Ti/SnO <sub>2</sub>	100	(Orha <i>et al.</i> , 2022)

---

(HePCat) Fotocatálisis heterogénea, (HoPCat) Fotocatálisis homogénea, [DOX] Concentración de DOX, [cat] Concentración de fotocatalizador, (R) reactor, (I) Fuente de radiación.

### III. JUSTIFICACIÓN

Los recursos hídricos contaminados con compuestos farmacéuticos han recibido considerable atención pública y científica. Entre las diversas clases de productos farmacéuticos, los fármacos citostáticos, ampliamente utilizados en quimioterapia, son de particular importancia. La demanda de estos medicamentos se verá al alza, ya que, en 2018 se estimaron 18,07 millones de casos nuevos de cáncer, se determinaron 36 nuevos tipos, y se prevé que para el año 2040 la cifra alcance los 29.5 millones (Yadav *et al.*, 2021). Por lo anterior, la preocupación medioambiental de estos fármacos se debe a la alta tasa de consumo, a sus efectos adversos para humanos y al medio ambiente, así como a su baja degradación por las PTAR (Governo *et al.*, 2017).

Las antraciclinas, especialmente la DOX, han sido el pilar de la terapia contra el cáncer desde hace mucho tiempo. Se considera que este fármaco tiene efectos genotóxicos y/o mutagénicos, además, los subproductos de su degradación representan moléculas de mayor toxicidad (Calza *et al.*, 2014; Racles *et al.*, 2019).

Por lo anterior, en este estudio, se plantea la degradación de DOX en medio acuoso, clasificado como contaminante emergente antineoplásico, ya que ha sido detectada su presencia en aguas de descarga residual.

## IV. OBJETIVOS

### 4.1 Objetivo general

Determinar la máxima eficiencia de degradación de DOX en medio acuoso, mediante procesos de fotólisis y fotocátalisis solar, estandarizando los parámetros fisicoquímicos de pH y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 4.2 Objetivos específicos

- Realizar una primera aproximación a las condiciones experimentales para degradar fisicoquímicamente doxorrubicina en ambiente acuoso, aplicando fotocátalisis solar.
- Caracterizar el fotocatalizador de TiO<sub>2</sub>-P25, mediante difracción de rayos X (DRX), espectrofotometría UV/Vis y microscopia electrónica de barrido (MEB).
- Aplicar un modelo experimental en la degradación de doxorrubicina en medio acuoso, empleando fotólisis y fotocátalisis solar.
- Realizar un estudio cinético de las reacciones de degradación de doxorrubicina en solución acuosa para la fotólisis y fotocátalisis solar.
- Realizar un estudio estadístico, que fundamente la comparación de las eficiencias de degradación de doxorrubicina en medio acuoso, empleando fotólisis y fotocátalisis solar.

## V. HIPÓTESIS

Al comparar las eficiencias de degradación de la fotocatalisis heterogénea según parámetros fisicoquímicos como el pH y  $H_2O_2$ , se podrá evaluar con mayor precisión el potencial de degradación para contaminantes emergentes como antibióticos citostáticos en medios acuosos.

## VI. MATERIALES Y MÉTODOS

### 6.1 Muestras de doxorubicina

Se prepararon las muestras de DOX diluyendo el fármaco comercial (ZURICH PHARMA, S.A. DE C.V. Zuclodox 50 mg) en agua destilada hasta alcanzar una concentración de 25 mg/L, la cual fue la concentración inicial del contaminante. Para los experimentos con radiación solar se emplearon 2 L de muestra en un reactor de placa plana de 0.1 m<sup>2</sup>.

Para los ajustes de pH ácido con una magnitud de 5.5, se utilizaron las soluciones HNO<sub>3</sub> al 65 % (v/v) y NaOH al 0.1 M.

### 6.2 Degradación de doxorubicina mediante fotocatalisis heterogénea solar (estudios preliminares)

Los experimentos preliminares para la degradación de DOX en solución acuosa por medio de radiación solar se realizaron en la PTAR Oriente de la ciudad de Durango, Dgo., México. Por otro lado, los análisis químicos se realizaron en el CIIDIR-Dgo.

Para el alcance del primer objetivo específico se partió de la elaboración de una curva de calibración y posteriormente se realizaron los experimentos preliminares con el proceso de fotocatalisis heterogénea.

#### 6.2.1 Curva de calibración

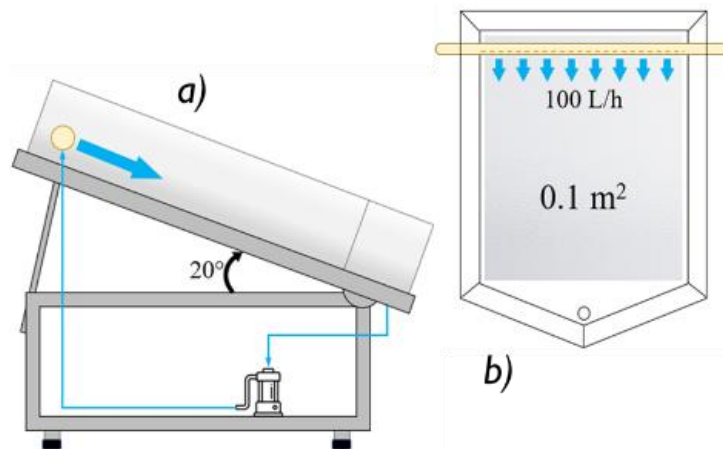
Para seguir la degradación de DOX por medio de absorbancia se realizó la curva de calibración en el equipo Espectrofotómetro UV-Vis HACH DR 5000TM. Como paso inicial, se realizó un barrido del fármaco entre las longitudes de onda de 250 nm y 600 nm. Una vez obtenidos los picos máximos, se procedió a preparar soluciones con concentraciones de 0.5, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 mg/L de DOX. Se midió la absorbancia del fármaco a una longitud de onda de 481 nm en celdas de cuarzo. Una vez registradas cada una de las absorbancias se construyó la curva de calibración en el programa Microsoft Excel, generando así una ecuación de la línea recta, con la cual se calcularon las concentraciones de DOX en los experimentos.

### 6.2.2 Diseño experimental preliminar

Para el diseño experimental preliminar se utilizó un reactor de placa plana ( $0.1 \text{ m}^2$ ), soportado por bases metálicas. Se ajustó un óptimo flujo laminar ( $Re < 1000$ ) y la inclinación de la superficie del reactor a  $20^\circ$ , respecto a la latitud de la Ciudad de Durango, cercana a los  $24^\circ$ . Sobre la superficie se colocó un recipiente acrílico que contuvo placas de vidrio esmerilado impregnadas con  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  (Acros Organics BV. CAS: 13463-67-7) aplicado por medio del método de aspersion de Stintzing (2003), para lo cual se emplearon  $0.2 \text{ g/m}^2$ . La solución de DOX circuló sobre las placas de vidrio y se mantuvo la recirculación con una bomba sumergible Biopro H-330. El fluido contaba con una salida a través de un tubo de cloruro de polivinilo (PVC) con orificios, para caer en un recipiente de vidrio, desde el cual, se recirculó de nuevo al sistema.

La duración de los experimentos fue de 120 min, con un flujo volumétrico de 100 L/h, tomando muestras en los tiempos 0, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 y 120 min de reacción para determinar las variables de respuesta de absorbancia. Se trabajaron dos magnitudes de pH, las cuales fueron 5.5 y el pH natural de la sustancia.

Se realizaron un total de doce experimentos, de los cuales seis fueron con el pH ácido y seis con el pH natural. A cada uno de ellos se le adicionó una dosis diferente de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Las dosis utilizadas fueron 0, 0.5, 1, 2, 3 y 4 mM. En la figura 2 se muestra un esquema que representa los detalles del reactor utilizado en el diseño experimental.



**Figura 2.** Reactor de placa plana. Vista lateral (izquierda), vista superior (derecha).

### 6.2.3 Análisis químicos (absorbancia, pH)

Para la medición de la concentración de DOX se leyeron las muestras a una longitud de onda de 481 nm, por espectrofotometría UV/Vis (Espectrofotómetro UV-Vis HACH DR 5000TM). Por otro lado, la determinación de la magnitud de pH se midió con un potenciómetro Orion Star A211 Thermo Scientific. Los equipos mencionados se muestran en la figura 3.



*Figura 3.* Espectrofotómetro UV-Vis HACH DR 5000TM (izquierda), Orion Star A211 Thermo Scientific (derecha).

### 6.3 Caracterización de fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-P25

La caracterización del fotocatalizador se realizó en el Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria (CICATA-Legaria) en la ciudad de México. El estudio consistió en tres partes fundamentales, las cuales fueron el análisis cristalográfico, la determinación de la energía de activación (Band Gap) y el análisis morfológico del TiO<sub>2</sub>-P25.

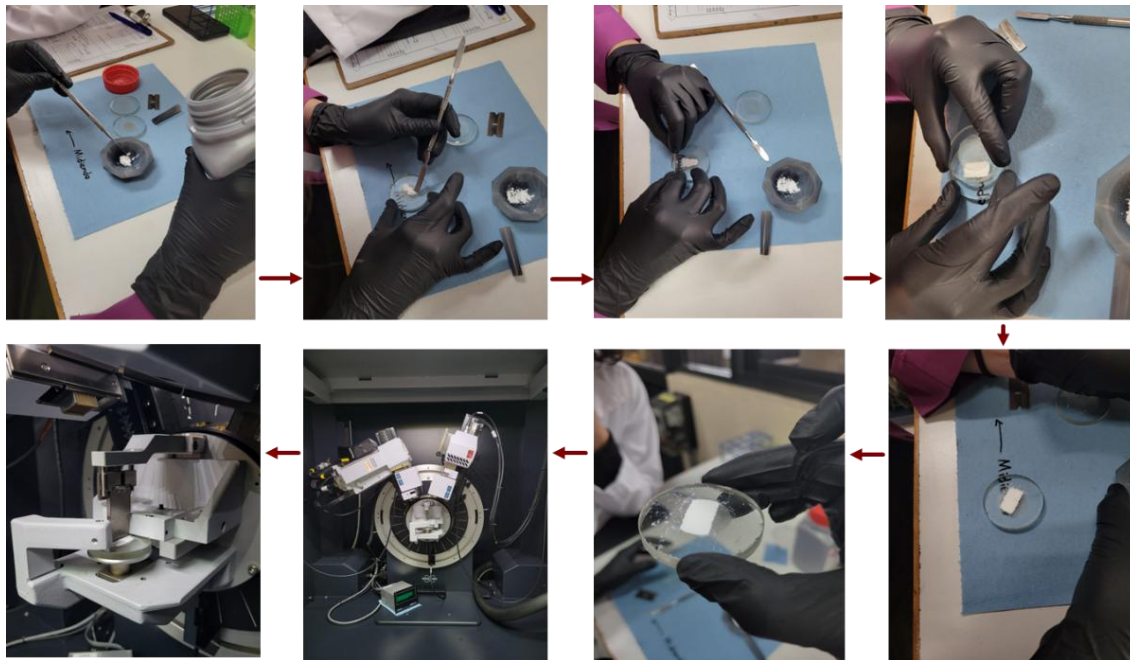
#### 6.3.1 Análisis cristalográfico por Difracción de Rayos X

Para la identificación de las fases cristalinas del fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-P25, se midió el patrón de DRX en un difractómetro Bruker D8 Advance Eco (figura 4), usando la longitud de onda Cu-K $\alpha$ =1.5418 Å. Se utilizó la geometría Bragg-Brentano sin monocromador en el haz primario y un detector LynxEye en el haz secundario.



*Figura 4.* Bruker D8 Advance Eco.

En la figura 5 se muestran la metodología para la preparación de la muestra, donde primero se colocó la muestra en el mortero para triturarla; después se limpió un vidrio con acetona al cual se transfirió la muestra, distribuyéndola verticalmente, en una capa muy fina y compacta.

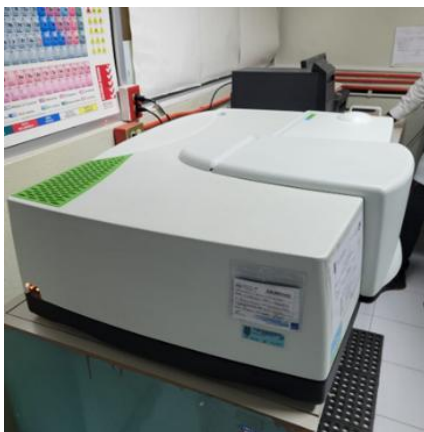


*Figura 5.* Preparación de la muestra TiO<sub>2</sub>.

### 6.3.2 Estimación de energía de activación por función de Kubelka-Munk

Se determinó el Band Gap requerido para el fotocatalizador con el apoyo del equipo de espectrofotometría UV-visible LAMBDA 950 Perkin Elmer con esfera de integración NIR (figura 6). Se obtuvieron los valores de reflectancia difusa en porcentaje, en un rango de longitud de onda de 190 nm a 800 nm. Con dichos valores se calcularon las constantes de  $K$  (coeficiente de absorción molar) y  $S$  (constante de dispersión), para la aplicación de la función de Kubelka-Munk (ecuación 10), para convertir las mediciones de reflectancia difusa en espectros de absorbancia equivalentes.

$$F(\rho_{\infty}) = \frac{K}{S} \quad (10)$$



*Figura 6.* Espectrofotómetro UV-visible LAMBDA 950 Perkin Elmer.

### 6.3.3 Análisis morfológico por Microscopía Electrónica de Barrido

Se aplicó MEB con la finalidad de obtener la morfología del  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ , lo cual permitió caracterizar la superficie específica y tamaño de aglomerado. Se empleó como equipo el microscopio electrónico de barrido HITACHI® SU3500 con detector EDS (figura 7) con un cañón de emisión termoiónica de 30 kV, en modo alto vacío que consta de una resolución 2.0 nm, y en modo bajo vacío que corresponde a una resolución 3.0 nm. Para la medición de la muestra se realizó un tratamiento de recubrimiento de oro por *sputtering* ya que las partículas del polvo eran muy pequeñas.



*Figura 7.* Microscopio electrónico de barrido HITACHI ® SU3500, acoplado a detector EDS.

#### **6.4 Degradación de doxorrubicina mediante fotólisis y fotocátalisis solar (modelo experimental)**

Para el diseño experimental se siguió la misma metodología que para el diseño preliminar, con ligeras modificaciones. Además, se aplicaron procesos de fotólisis, los cuales no requieren de fotocatalizador, por lo tanto, las placas de vidrio esmerilado se colocaron en completa ausencia de TiO<sub>2</sub>-P25.

La duración de los experimentos fue de 120 min, con un flujo volumétrico de 100 L/h, tomando muestras en los tiempos 0, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 y 120 min de reacción para determinar las variables de respuesta de absorbancia y DQO.

Se realizaron un total de dieciséis experimentos, de los cuales ocho conformaron el diseño y ocho fueron repeticiones. Con base a los resultados obtenidos del primer objetivo, se emplearon solo dos dosis diferentes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0 mM y 0.5 mM), las cuales fueron añadidas para ambos POA's en las dos magnitudes de pH trabajadas anteriormente (5.5 y natural).

Para la evaluación de los resultados, se estimó el promedio entre los experimentos del diseño y las repeticiones.

##### **6.4.1 Experimentos de control**

Para descartar la acción individual del semiconductor TiO<sub>2</sub>-P25 y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se realizaron experimentos de control a la sombra tanto para fotólisis como fotocátalisis

heterogénea. Dichas pruebas se llevaron a cabo con la misma metodología mencionada para el tercer objetivo, donde las condiciones fueron la adición de 0 mM y 0.5 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para cada una de las magnitudes de pH y cada uno de los procesos.

#### 6.4.2 Análisis químicos

La medición de la concentración de DOX y la magnitud de pH fueron leídas con la misma metodología descrita para el cumplimiento del primer objetivo, empleando espectrofotometría UV/Vis y potenciómetro.

#### 6.4.3 Demanda química de oxígeno en la degradación de doxorrubicina

Como parte de la metodología para el cumplimiento del tercer objetivo, además de medir la concentración de DOX por medio de absorbancia, se midió la concentración de demanda química de oxígeno (DQO) por el método Hach 2000 con un espectrofotómetro DR 2010TM HACH Company, CO, USA (figura 8).



Figura 8. Espectrofotómetro DR 2010TM HACH Company, CO, USA.

#### 6.5 Análisis cinético

Se calcularon las  $k_{op}$  y tiempos de vida media ( $t_{1/2}$ ) para un orden de reacción 0, 1 y 2, con la finalidad de determinar el orden correspondiente a la degradación de DOX por fotólisis y fotocatalisis. El valor de  $k_{op}$  y  $t_{1/2}$  se obtuvieron a partir de las ecuaciones de la ley de velocidad 11 y 12:

$$v = \frac{-d[A]}{vol dt} \quad (11) \quad v = k[A]^n \quad (12)$$

Donde,  $v$  es la velocidad de la reacción,  $A$  la absorbancia de DOX,  $vol$  es el volumen de la solución,  $k$  representa la constante de la reacción y  $n$  es el orden de reacción.

Así mismo, se aplicó el método gráfico en el programa Microsoft Excel, aplicando las ecuaciones de la ley de velocidad integrada para cada orden, y utilizando los valores de absorbancia de DOX obtenidos en las diferentes alícuotas de los experimentos contra los tiempos de reacción correspondientes a cada concentración.

## 6.6 Análisis estadístico

El análisis estadístico se realizó por medio de los programas de PASW Statistics 18 y STATISTICA 7. Se elaboraron dos diseños factoriales con covariables y mediciones repetidas, aplicando análisis de covarianzas (ANCOVA's). El primer diseño evalúa las interacciones entre factores, mientras que el segundo diseño evalúa los factores por individual. Por otro lado, se aplicó la prueba de Tukey en el modelo estadístico.

Los factores y covariables que se tomaron dentro de los modelos se presentan en la tabla 2.

*Tabla 2.* Factores y covariables del diseño factorial de experimentos solares.

Factores	Covariables
Procesos: fotólisis y fotocatalisis	Radiación (W/m <sup>2</sup> )
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = peróxido de hidrógeno	C <sub>0</sub> DOX = Concentración inicial de DOX
pH = magnitud de pH	
t = tiempos de toma de muestras	

## 6.7 Otros métodos de tratamiento de agua: reactor biológico de nutrientes

Se llevó a cabo en la Universidad de la Frontera, Temuco, Chile, la puesta en marcha de un reactor biológico de nutrientes en escala piloto, para el estudio de tratamientos de aguas residuales con lodos activados. Se utilizó un volumen de 1.5 L, concentrado con 70 % de sustrato elaborado en laboratorio y 30 % de lodo biológico proveniente de la planta de aguas servidas Pucón, Chile. Se suministró oxígeno disuelto entre 0.5

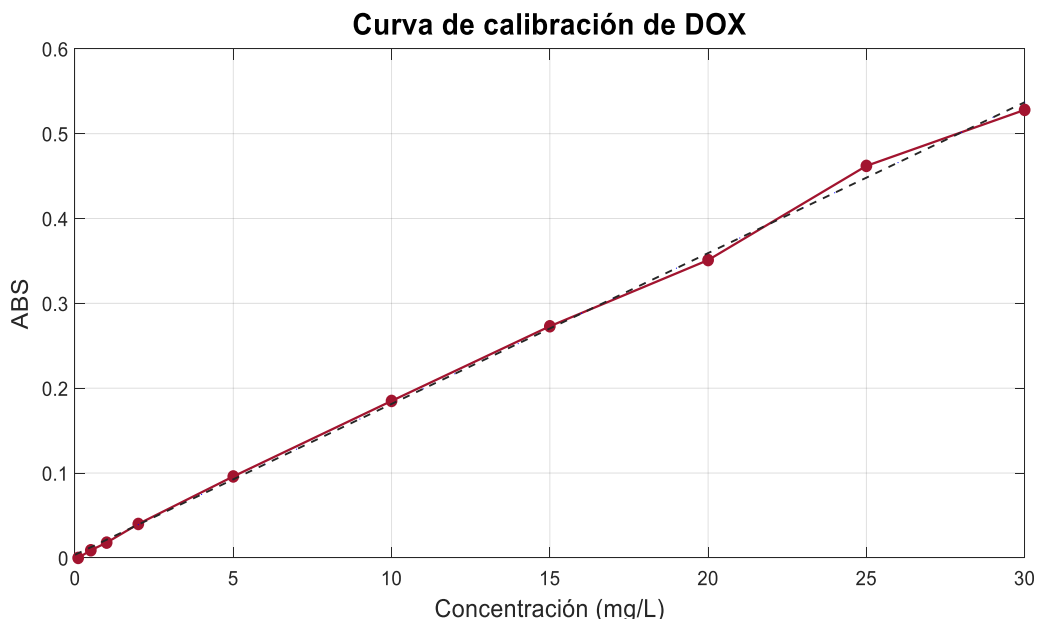
– 2 mg/L. Se realizaron lavados previos a las muestras de lodos obtenidas de la planta para disminuir en mayor medida la cantidad de nitrito al inicio de la inoculación.

Se mantuvo bajo un sistema de control que permitió monitorear el pH. Para la medición de los parámetros de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) y nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), se llevaron a cabo los métodos Hach 8153 (método de sulfato ferroso) y el método 8039 (método de reducción de cadmio) respectivamente, en un DR900 Colorímetro portátil. La medición de sólidos suspendidos volumétricos (SSV) se hizo bajo el método convencional para la determinación de sólidos en lodos. Por último, la concentración de amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) fue determinada por medio de un espectrofotómetro Visible Iris – HI801, bajo el método Amonio HR.

## VII. RESULTADOS

### 7.1 Aproximación a las condiciones experimentales de degradación de doxorubicina por fotocatalisis heterogénea solar

Para el modelo experimental preliminar, se partió de un barrido en el Espectrofotómetro UV-Vis HACH DR 5000 TM en una longitud de onda de 250 nm a 600 nm; del cual se registraron picos entre 479 y 481 nm. A partir del análisis, se decidió seguir la absorbancia de DOX a 481 nm. Con las nueve concentraciones conocidas y midiendo la absorbancia con la longitud de onda antes mencionada, se construyó la curva de calibración, la cual se muestra en la figura 9.



*Figura 9.* Curva de calibración de DOX.  $y = 0.017778x + 0.003672$ ;  $R^2 = 0.998706$ .

Los resultados obtenidos en los experimentos preliminares se muestran en la tabla 3, donde se resalta que los mejores tratamientos están bajo la condición de 0.5 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para ambos niveles de pH, alcanzando una degradación del 95.47 % para el caso del pH natural de la sustancia (7.02) y 96.31 % para el tratamiento con pH ácido (5.53). A partir de estos resultados se estableció que las condiciones con las cuales se trabajaría el modelo experimental comprenden la adición de 0 mM y 0.5 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para cada uno de los pH, empleando fotocatalisis heterogénea y fotólisis.

Tabla 3. Degradación de DOX por fotocátalisis.

Proceso	Condiciones		Degradación (%)
	pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	
Fotocatálisis heterogénea solar	Natural (6.9)	0	94.72
	<b>Natural (7.02)</b>	<b>0.5</b>	<b>95.47</b>
	Natural (6.57)	1	95.42
	Natural (6.4)	2	94.08
	Natural (6.47)	3	93.1
	Natural (6.68)	4	89.48
	Ácido (5.51)	0	93.81
	<b>Ácido (5.53)</b>	<b>0.5</b>	<b>96.31</b>
	Ácido (5.50)	1	95.45
	Ácido (5.55)	2	92.02
	Ácido (5.51)	3	94.28
	Ácido (5.52)	4	95.03

En las figuras 10 y 11 se muestra el comportamiento de degradación de DOX por medio de fotocátalisis, siguiendo todos los experimentos el mismo patrón y alcanzando la mitad de la concentración de la sustancia antes de los 40 minutos de tratamiento.

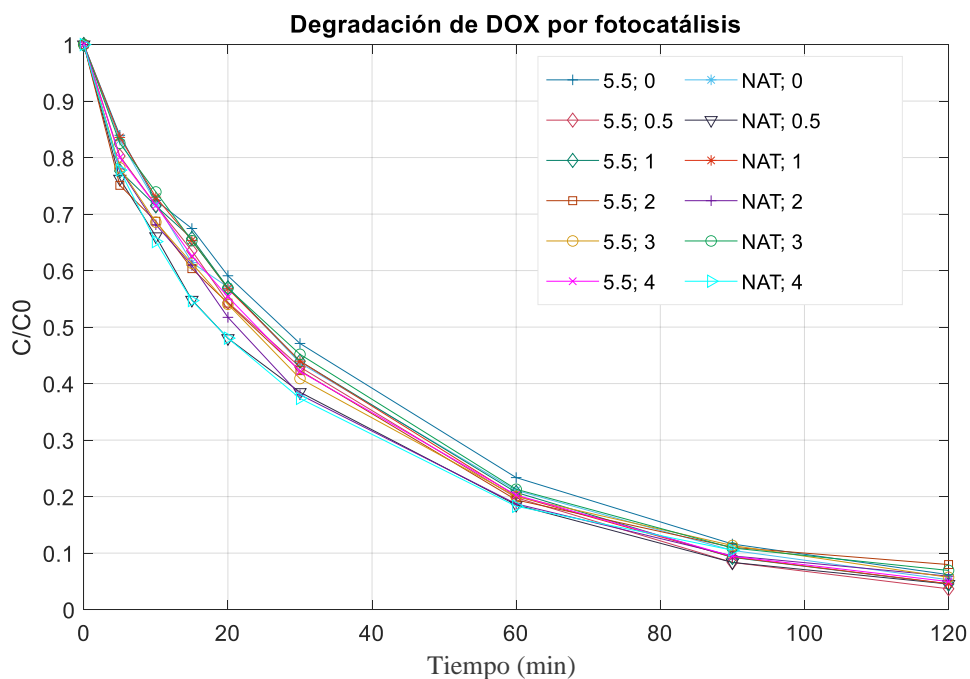
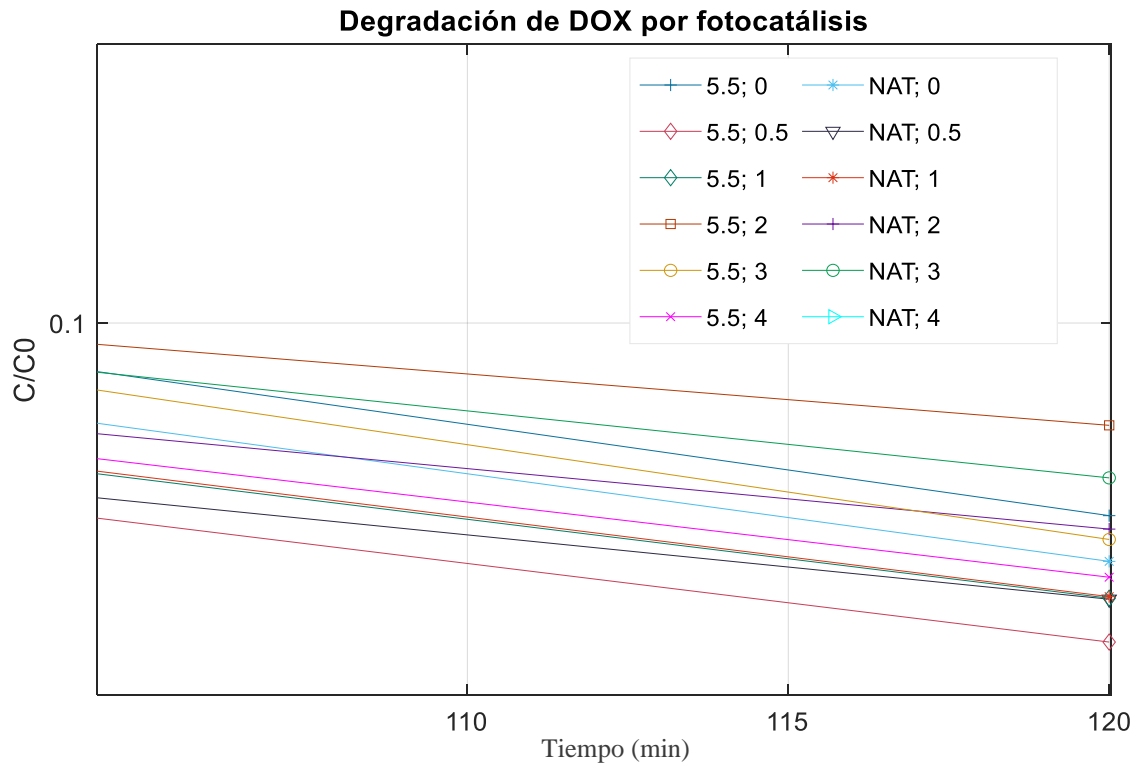


Figura 10. Degradación de DOX por fotocátalisis. Condiciones: pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mM).



*Figura 11.* Etapa final de degradación de DOX por fotocátalisis. Condiciones: pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mM).

## 7.2 Caracterización de fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-P25

Los resultados de la caracterización del fotocatalizador se presentan en tres partes, las cuales están conformadas por el análisis cristalográfico, la determinación del Band Gap y el análisis morfológico del TiO<sub>2</sub>-P25.

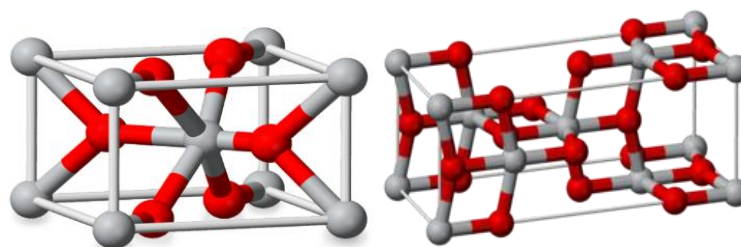
### 7.2.1 Análisis de fases cristalinas a partir de Difracción de Rayos para las muestras TiO<sub>2</sub>-P25

Por medio de la técnica de DRX se analizó TiO<sub>2</sub>-P25 en forma de polvo, con la finalidad de identificar las fases cristalinas presentes. En la tabla 4 se muestran los detalles sobre la colección de los datos para el análisis cristalino, a través del difractómetro Bruker D8 Advance Eco.

**Tabla 4.** Detalles de la colección de datos para las muestras analizadas.

Colección de datos	TiO <sub>2</sub> -P25
Difractómetro	Bruker D8 Advance Eco
Longitud de onda (Å)	1.5418
Temperatura	296(1) K
Rango de 2θ	18.30050 – 145.01868
Tamaño de pasos (°)	0.050084
Puntos experimentales	2532

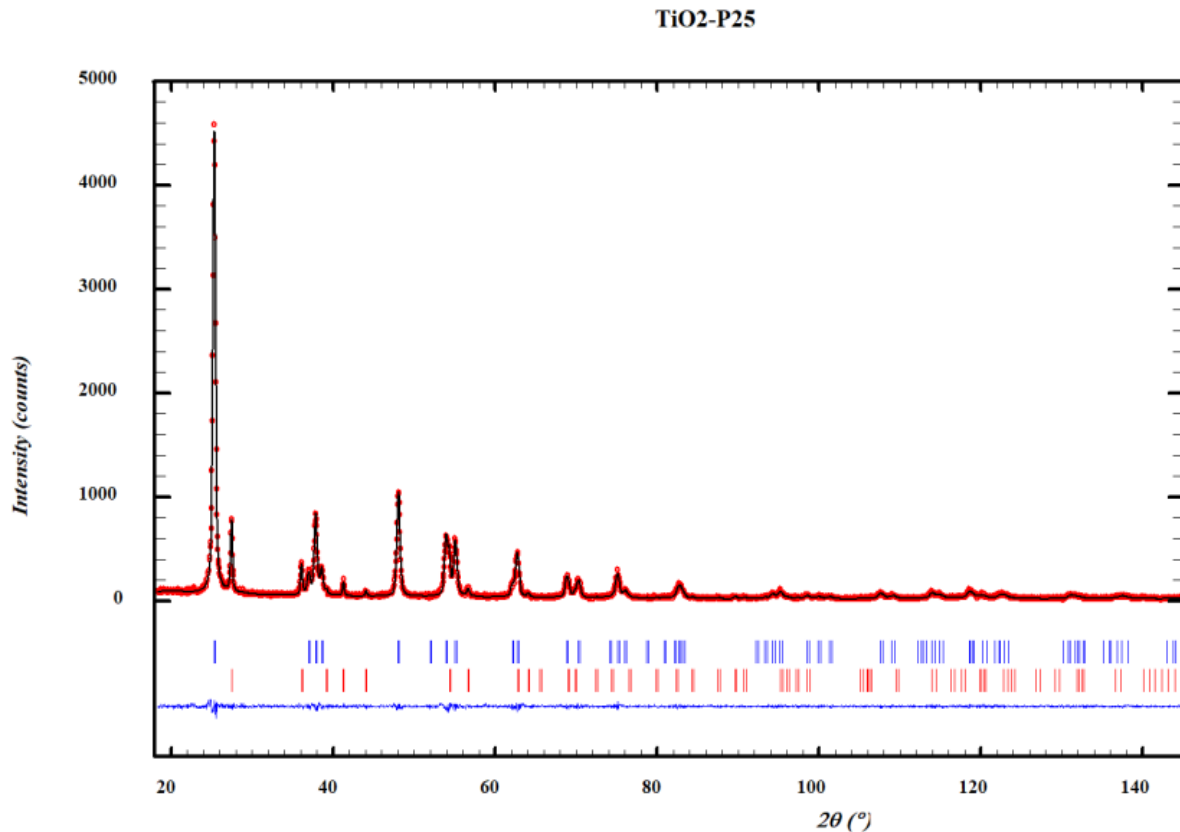
Las fases cristalinas identificadas fueron anatasa en mayor medida y rutilo (figura 12). Los resultados del análisis cristalográfico se encuentran en la tabla 5. La presencia de las fases fue confirmada mediante un ajuste de perfil a los patrones de difracción por el método de Le Bail *et al.* (1988) en el programa FULLPROF (Rodríguez, 2009).

**Figura 12.** Estructura cristalográfica del TiO<sub>2</sub>: Fase rutilo (izquierda), fase anatasa (derecha).**Tabla 5.** Análisis cristalográfico.

Muestra	Composición	Sistema cristalino	Grupo espacial	Fases (%)	Ficha JCPDS
TiO <sub>2</sub> -P25	TiO <sub>2</sub> (anatasa)	Tetragonal	I 4 <sub>1</sub> /a m d [141]	85.08	01-083-5914
	TiO <sub>2</sub> (rutilo)	Tetragonal	P 4 <sub>2</sub> /m n m [136]	14.92	01-079-6031

En la figura 13, se exhibe el patrón de DRX ajustado a partir del método de Le Bail para la muestra analizada. Se obtuvieron ajustes dentro de los valores aceptables, lo

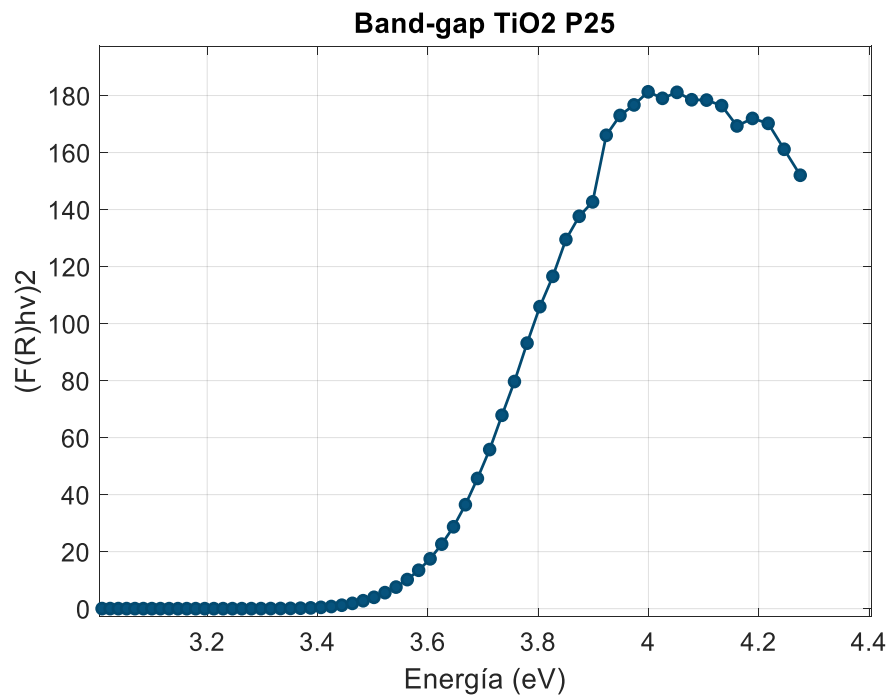
cual confirma la presencia de las fases identificadas a través de la base de datos PDF-2 2021 del International Center for Diffraction Data.



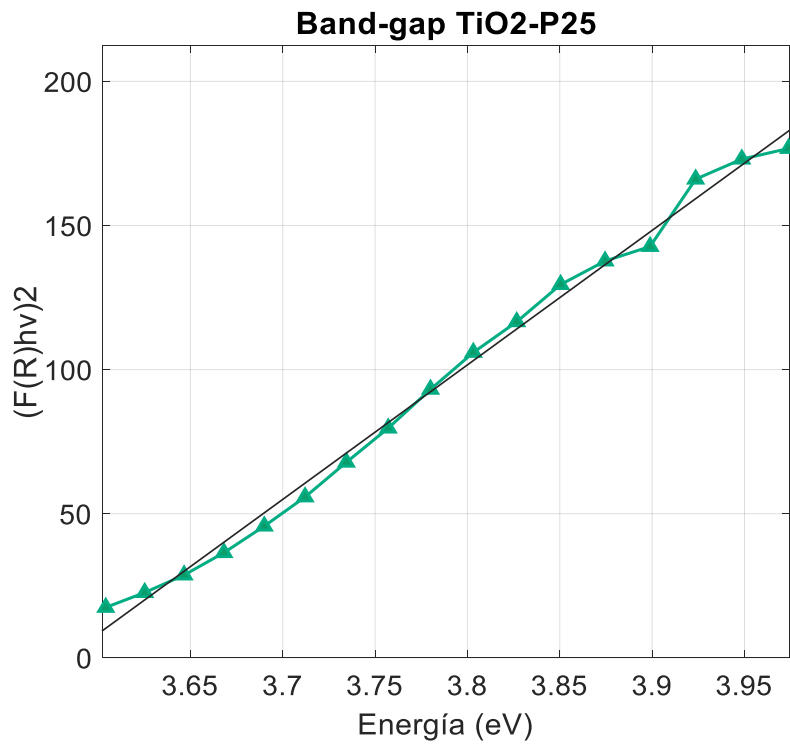
**Figura 13.** Patrón de DRX refinado por el método Le Bail para la muestra TiO<sub>2</sub>-P25. En rojo se exhibe el patrón experimental, en negro el patrón calculado y en azul la diferencia del ajuste de perfil. Las barras verticales azules corresponden a la fase TiO<sub>2</sub> (anatasa), mientras que las barras verticales rojas corresponden a TiO<sub>2</sub> (rutilo).

### 7.2.2 Determinación de energía de activación a partir de la función de Kubelka-Munk para muestras TiO<sub>2</sub>-P25

La medición de la muestra por medio espectrofotometría UV/VIS con esfera de integración NIR permitió obtener los valores de reflectancia difusa en porcentaje para aplicar la función de Kubelka-Munk. La energía de activación obtenida para el TiO<sub>2</sub>-P25 fue de 3.58 eV. En la figura 14 se presenta el gráfico de energía de activación requerida, mientras que en la figura 15 se muestra la recta y la ecuación que describe el modelo.



**Figura 14.** Gráfico de energía de activación requerida para TiO<sub>2</sub>-P25.



**Figura 15.** Modelo de Band Gap para TiO<sub>2</sub>-P25.  $y = 466.67x - 1,671.72$ ;  $R^2 = 0.99412$ .

### 7.2.3 Análisis morfológico por Microscopía Electrónica de Barrido para muestras TiO<sub>2</sub>-P25

El análisis de morfología del TiO<sub>2</sub>-P25 en CICATA-Legaria, permitió obtener el porcentaje en peso y atómico de los elementos de oxígeno (O) y titanio (Ti) que conforman al catalizador (tabla 6). De la misma forma se obtuvieron imágenes en aumentos de X5,000, X10,000, X25,000 y X50,000, a través de los cuáles se determinó un tamaño mínimo de hasta 75.89 nm para el aglomerado, sin embargo, las imágenes no cuentan con la nitidez adecuada. Por lo anterior, se estudiaron en el CEPROBI IPN (Centro de Desarrollo de Productos Bióticos, Instituto Politécnico Nacional). En la figura 16 se muestran algunas de las imágenes obtenidas en los aumentos de X20,000 y X100,000.

Tabla 6. Degradación de DOX por fotocatalisis.

Elemento	Peso (%)	Atómico (%)
O	69.39	87.16
Ti	30.61	12.84
Total	100	100

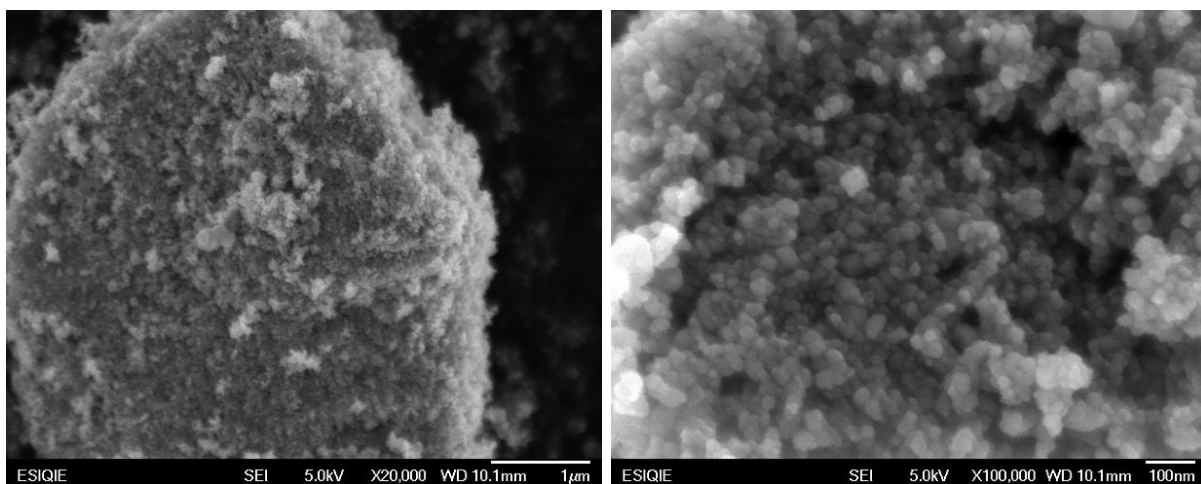
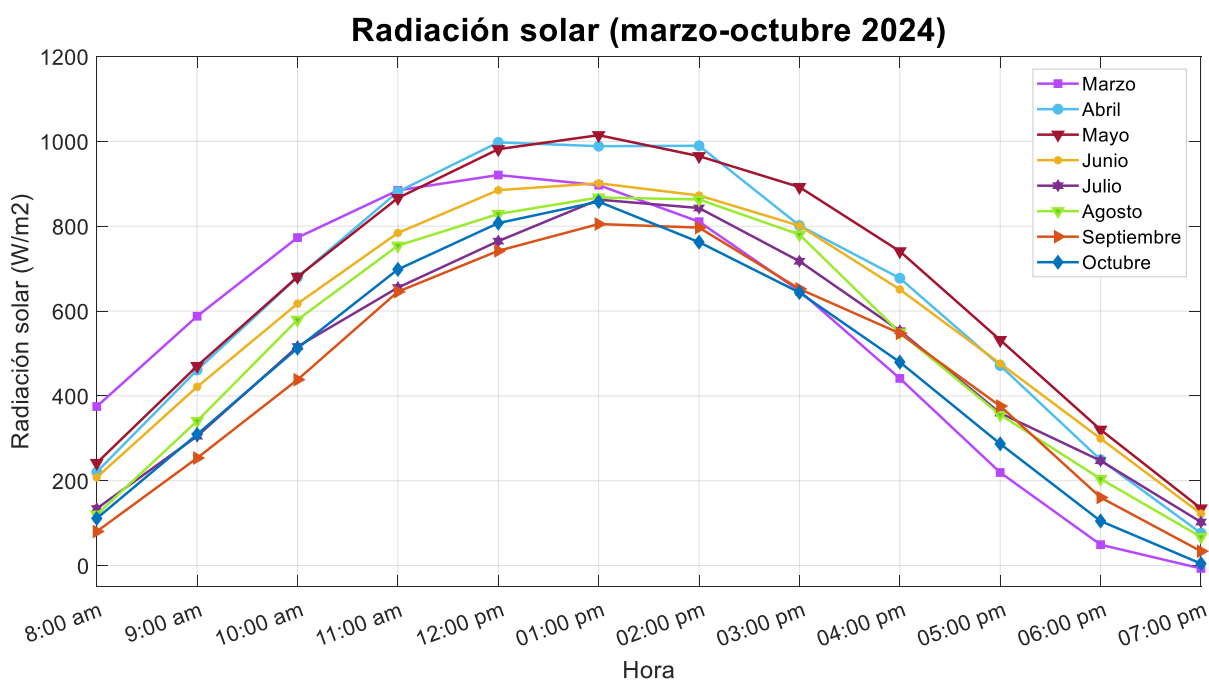


Figura 16. Imágenes obtenidas con MEB. X20,000 (izquierda), X100,000 (derecha).

### 7.3 Degradación de doxorrubicina mediante fotólisis y fotocátalisis solar

Por medio de la base de datos proporcionada por la Secretaría de Recursos Naturales y Medio Ambiente (SRNyMA), en la estación meteorológica del Instituto Tecnológico de Durango (ITD), se obtuvieron los promedios de radiación para cada uno de los experimentos, los cuales se llevaron a cabo entre las 12:00 pm y 02:00 pm del día. El promedio mínimo y máximo de radiación obtenido fue de 827 W/m<sup>2</sup> y 1078 W/m<sup>2</sup> respectivamente.

En la figura 17 se muestra el comportamiento promedio de radiación en el periodo de marzo-octubre 2024 desde las 08:00 am hasta las 07:00 pm, registrando picos máximos de radiación entre 12:00 pm y 02:00 pm.



**Figura 17.** Radiación promedio en el periodo de marzo-octubre 2024.

A partir del diseño experimental para degradar DOX por los procesos de fotocátalisis heterogénea y fotólisis, se alcanzaron los porcentajes de degradación que se muestran en la tabla 7, donde se integran las condiciones de experimentación y la radiación solar a lo largo de cada tratamiento.

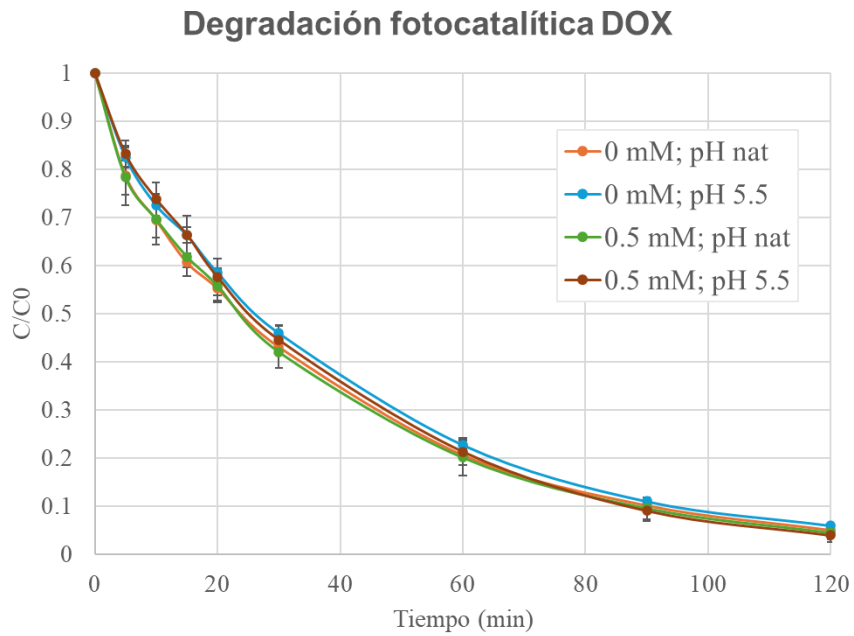
Las máximas degradaciones se obtuvieron en el proceso de fotocatalisis con una concentración de 0.5 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tanto para un pH ácido como natural, con un porcentaje de degradación del 96.069 % y 95.496 % respectivamente. Los valores de radiación fueron de 929.591 W/m<sup>2</sup> para el primer caso y 952.199 W/m<sup>2</sup> para el segundo caso.

Tabla 7. Degradación de DOX por fotocatalisis solar heterogénea y fotólisis.

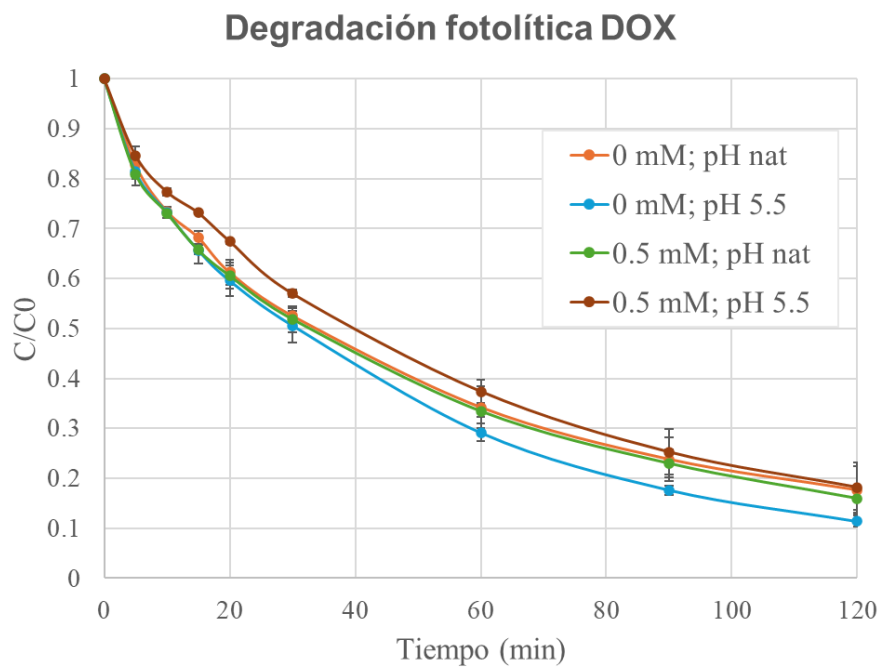
Proceso	pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	Degradación (%)	Radiación (W/m <sup>2</sup> )
Fotocatalisis	Natural (6.76)	0	94.912	919.432
	<b>Natural (6.84)</b>	<b>0.5</b>	<b>95.496</b>	<b>952.199</b>
	Ácido (5.52)	0	94.003	1004.172
	<b>Ácido (5.51)</b>	<b>0.5</b>	<b>96.069</b>	<b>929.591</b>
Fotólisis	Natural (6.53)	0	82.350	941.258
	Natural (6.83)	0.5	84.022	976.243
	Ácido (5.5)	0	88.638	908.164
	Ácido (5.52)	0.5	81.803	991.611

Todos los experimentos realizados con la adición de TiO<sub>2</sub> presentaron degradaciones por encima del 94 %, mientras que para los procesos de fotólisis las degradaciones están entre un 81 % y 88 %, mostrando así una mejor eficiencia en el primer proceso para la degradación del fármaco en medio acuoso.

En las figuras 18 y 19, se muestran las tendencias del comportamiento de las reacciones químicas para ambos POA's; en estos procesos se alcanza el 50 % de degradación antes de los 40 minutos de tratamiento y siguen una tendencia similar. Sin embargo, en el caso de fotocatalisis se aproxima más a la degradación completa de DOX a diferencia de fotólisis.



**Figura 18.** Degradación de DOX por fotocatalisis heterogénea.



**Figura 19.** Degradación de DOX por fotólisis.

### 7.3.1 Experimentos de control

Se descartó la acción individual del semiconductor  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  por medio de los experimentos de control, donde se obtuvieron degradaciones que van desde el 16.655 % al 22.513 % entre ambos procesos (tabla 8). La baja de concentración en los tratamientos en sombra está relacionada con la adsorción de la sustancia en las placas de vidrio esmeriladas, y también a la presencia del fotocatalizador en el caso de fotocatalisis. En la figura 20 se muestra el comportamiento del tratamiento para fotocatalisis heterogénea y en la figura 21 el comportamiento para fotólisis.

Tabla 8. Experimentos de control para fotocatalisis solar heterogénea y fotólisis.

Proceso	pH	$\text{H}_2\text{O}_2$ (mM)	Degradación (%)
Fotocatálisis	Natural (7.0)	0	22.513
	Ácido (5.5)	0.5	16.655
Fotólisis	Natural (6.99)	0.5	18.82
	Ácido (5.51)	0	19.28

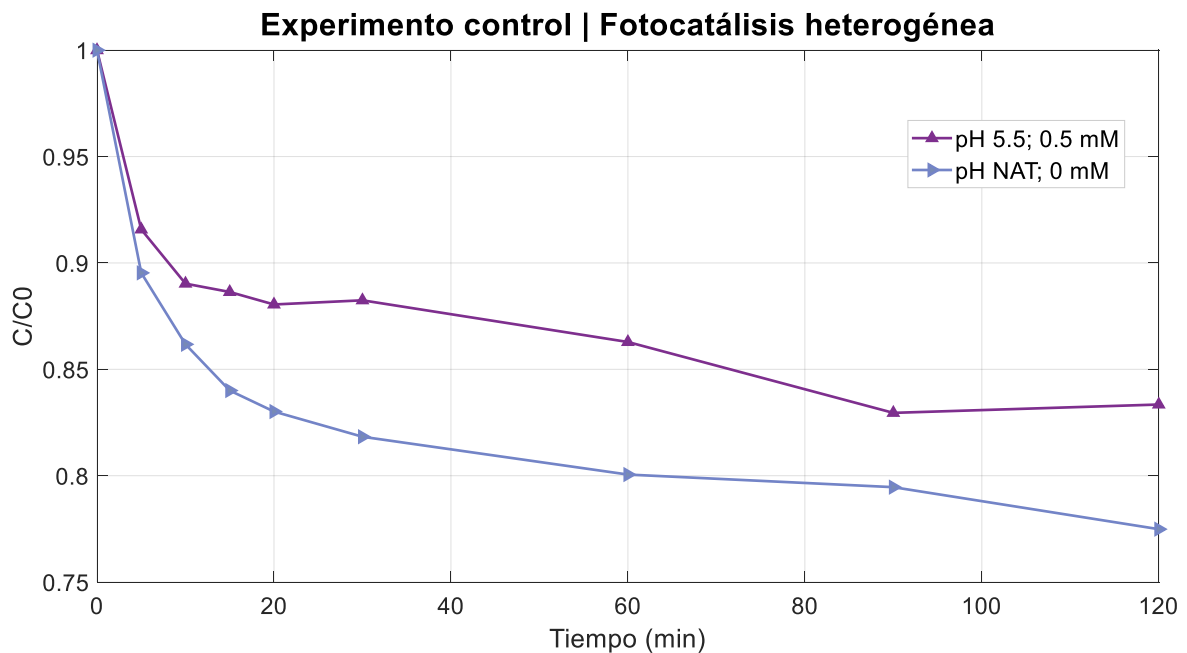
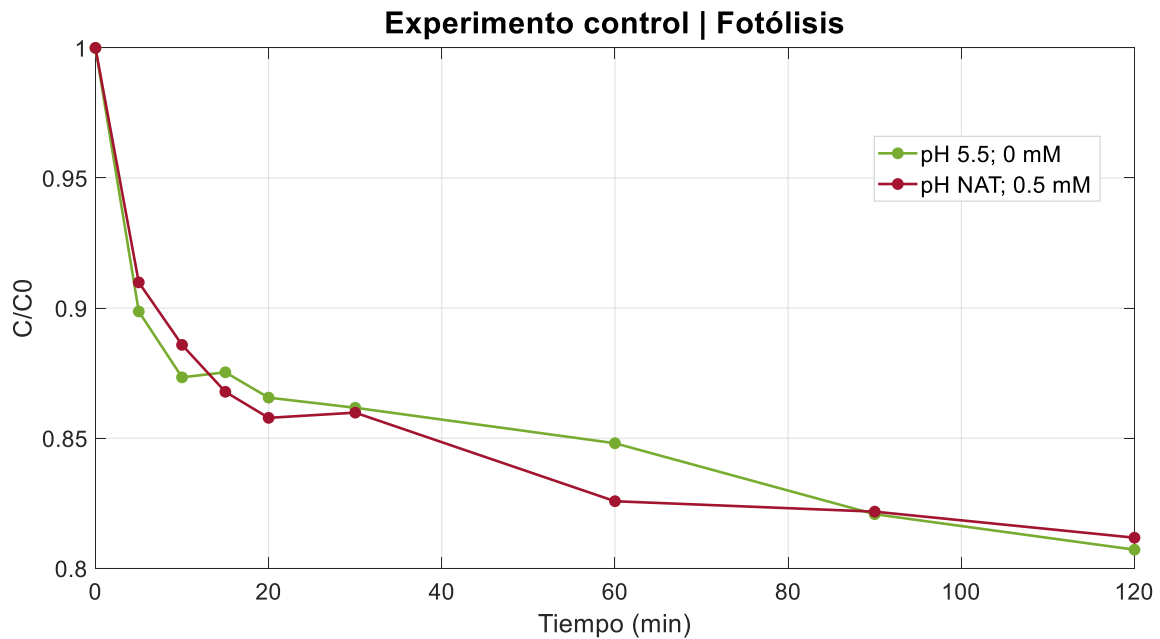


Figura 20. Experimentos de control para fotocatalisis heterogénea.



*Figura 21.* Experimentos de control para fotólisis.

### 7.3.2 Demanda química de oxígeno en la degradación de doxorrubicina

La tendencia de comportamiento de la degradación por DQO se muestra en la figura 22 para el caso de los primeros experimentos realizados, y en la figura 23 para las repeticiones de cada uno de ellos. Los resultados no fueron integrados por promedios debido a la falta de información en las alícuotas de 60 y 90 min en las repeticiones analizadas. Sin embargo, ambos gráficos muestran un alza en las concentraciones de DQO, obteniendo patrones similares para cada tratamiento en fotocatalisis heterogénea y fotólisis. En el caso del experimento realizado con fotólisis, a un pH natural y con 0.5 mM de  $H_2O_2$ , muestra un aumento muy significativo en los primeros minutos de reacción a comparación del resto de los tratamientos.

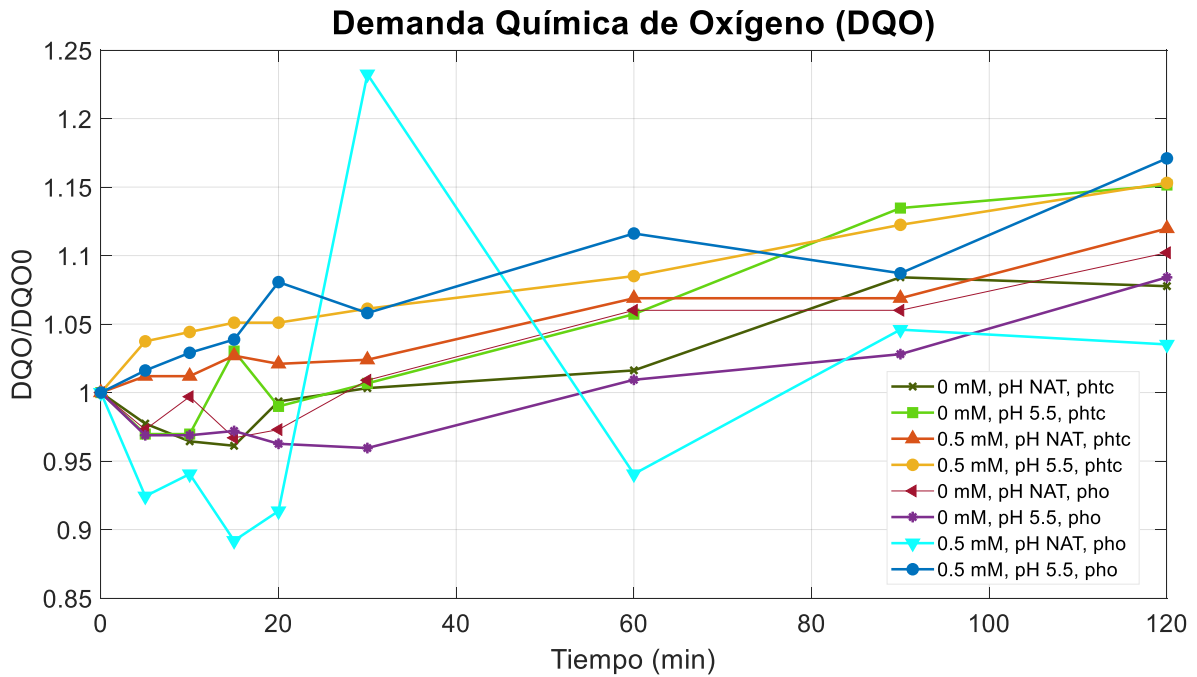


Figura 22. DQO en la degradación de DOX por POA's.

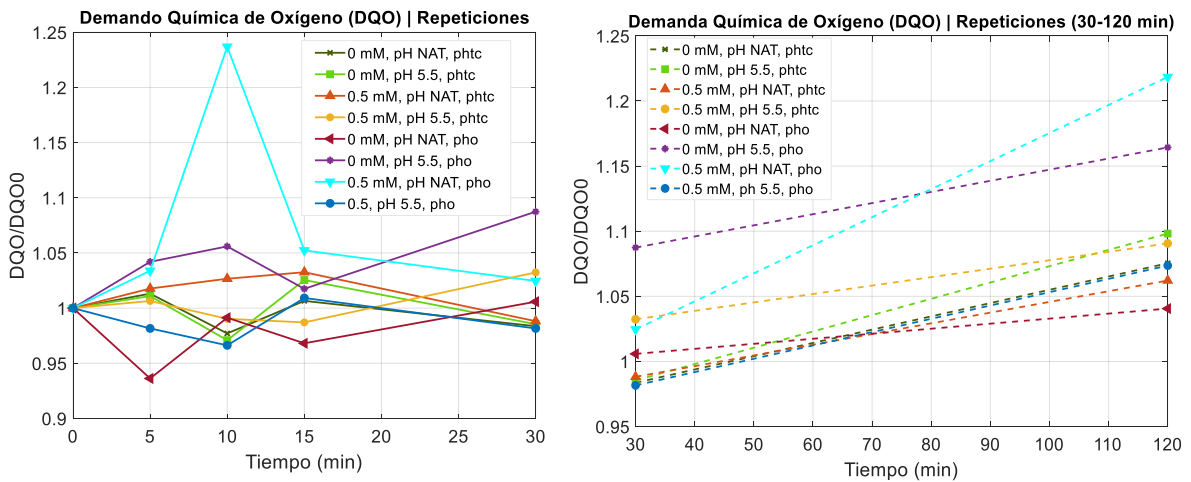


Figura 23. DQO en la degradación de DOX por POA's (Repeticiones).

### 7.4 Cinética química de las reacciones de degradación de doxorrubicina

Como se muestra en la tabla 9, se determinaron los mejores experimentos desde el enfoque de cinética química, los cuales fueron fotocatalisis heterogénea, con una concentración de 0.5 mM para ambos pH; obteniendo una  $k_{op}$  de  $0.027 \text{ min}^{-1}$  y un  $t_{1/2}$

de 25.509 min en el caso de un pH natural, mientras que en el pH ácido se obtuvo una  $k_{op}$  de  $0.026 \text{ min}^{-1}$  y un  $t_{1/2}$  de 26.486 min. Para considerar el mejor dato de  $k_{op}$ , se tomaron en cuenta los valores más altos, ya que entre más alto sea el valor, más rápido ocurre la reacción química, aunado a ello, para el  $t_{1/2}$  deben considerarse los valores más pequeños ya que señalan los tiempos en que se alcanza la mitad de concentración del contaminante.

Tabla 9. Cinética química de reacciones de degradación de DOX por fotocatalisis y fotólisis.

Proceso	pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	Degradación (%)	$k_{op}$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)
Fotocatalisis	Natural (6.74)	0	94.912	0.027	25.914
		<b>0.5</b>	<b>95.496</b>	<b>0.027</b>	<b>25.509</b>
	Ácido (5.51)	0	94.003	0.025	27.853
		<b>0.5</b>	<b>96.069</b>	<b>0.026</b>	<b>26.486</b>
Fotólisis	Natural (6.74)	0	82.350	0.021	33.699
		0.5	84.022	0.021	33.257
	Ácido (5.51)	0	88.638	0.022	31.820
		0.5	81.803	0.018	39.404

pH (Promedios de pH)

## 7.5 Análisis estadístico de las reacciones de degradación de doxorrubicina

El primer análisis que evalúa las interacciones entre factores no demostró ninguna diferencia significativa entre estas, por lo tanto, un factor en combinación con otro no mejora la eficiencia en las reacciones de degradación (anexo C).

En el segundo diseño donde se evalúan los factores por individual (tabla 10), se determinó que el tipo de proceso es importante, ya que la hipótesis  $H_{01}$  se rechaza con un valor de  $p=0.001$ ; por lo cual, las diferentes eficiencias de degradación entre fotocatalisis heterogénea y fotólisis son significativas.

Por otro lado, el nivel de pH y la concentración de  $H_2O_2$  añadida, no tienen un efecto relevante entre tratamientos, debido a que cuentan con valores de probabilidad por encima del nivel de significancia ( $p > 0.059$ ).

Por último, la covariable de radiación no presenta un resultado significativo ( $p = 0.576$ ), es decir, que no hay diferencias importantes entre las radiaciones promedio a las que se llevaron a cabo los experimentos; mientras que la concentración inicial sí influye en los resultados finales de degradación ( $p = 0.002$ ).

Tabla 10. ANCOVA – Factores en la degradación de DOX.

Source	SS	df	Mean square	F	Sig.
Intercepto	3.805	1	3.805	0.869	0.373
$H_2O_2$	1.729	1	1.729	0.395	0.544
Radiación	1.461	1	1.461	0.334	0.576
<b>Proceso</b>	<b>94.444</b>	<b>1</b>	<b>94.444</b>	<b>21.575</b>	<b>0.001</b>
pH	5.964	1	5.964	1.362	0.270
<b><math>C_0</math></b>	<b>71.881</b>	<b>1</b>	<b>71.881</b>	<b>16.421</b>	<b>0.002</b>
Error	43.775	10	4.377		

$\alpha = 0.05$

Las hipótesis evaluadas en este modelo para cada uno de los factores y covariables son las siguientes:

#### Factores

- |                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| ▪ $H_{0_1}: P_1 = P_2$               | $H_{\alpha_1}: P_1 \neq P_2$               |
| ▪ $H_{0_2}: (H_2O_2)_1 = (H_2O_2)_2$ | $H_{\alpha_2}: (H_2O_2)_1 \neq (H_2O_2)_2$ |
| ▪ $H_{0_3}: (pH)_1 = (pH)_2$         | $H_{\alpha_3}: (pH)_1 \neq (pH)_2$         |

#### Covariables

- |                         |                               |
|-------------------------|-------------------------------|
| ▪ $H_{0_4}: \alpha = 0$ | $H_{\alpha_4}: \alpha \neq 0$ |
| ▪ $H_{0_5}: b = 0$      | $H_{\alpha_5}: b \neq 0$      |

El modelo obtenido a partir del segundo diseño estadístico se presenta en la ecuación 13.

$$Y_{ijklm} = \mu + P_i + H_2O_{2j} + pH_k + t_l + \alpha R + bC_0 + \varepsilon_{ijkl} \quad (13)$$

Donde,

$\mu =$  media general

$P_i =$  proceso ;  $i = 1, 2$ ; 1 = fotocatalisis; 2 = fotólisis

$H_2O_{2j} =$  peróxido de hidrógeno;  $j = 1, 2$ ; 1 = 0 mM; 2 = 0.5 mM

$pH_k =$  magnitud de pH;  $k = 1, 2$ ; 1 = 6.47; 2 = 5.51

$t =$  tiempo

$\alpha =$  coeficiente de radiación ;  $b =$  coeficiente de concentración inicial

$\varepsilon =$  errores

Así mismo, se evaluó la interacción de cada factor contra el tiempo. De acuerdo con la tabla 11, las hipótesis  $H_{0,8}$ ,  $H_{0,9}$  y  $H_{0,10}$  se rechazan, es decir hay diferencias significativas entre la interacción del tiempo con el proceso (fotocatalisis heterogénea y fotólisis), con el pH y con la concentración inicial del contaminante. El resto de las interacciones no son relevantes en el proceso de degradación de DOX.

Tabla 11. ANCOVA – Interacciones con el tiempo de degradación de DOX.

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean square	F	Sig.
Tiempo	0.416	1	0.416	0.590	0.460
Tiempo* H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.736E-6	1	3.736E-6	0.000	0.998
Tiempo*Radiación	0.318	1	0.318	0.452	0.517
<b>Tiempo*Proceso</b>	<b>24.717</b>	1	24.717	35.113	<b>0.000</b>
<b>Tiempo*pH</b>	<b>3.791</b>	1	3.791	5.386	<b>0.043</b>
<b>Tiempo*C0</b>	<b>5.847</b>	1	5.847	8.306	<b>0.016</b>
Error (tiempo)	7.039	10	0.704		

$\alpha = 0.05$

Las hipótesis correspondientes a las interacciones con el tiempo se muestran a continuación:

- $H_{0_6}: t \cdot H_2O_2 = 0$                        $H_{\alpha_6}: t \cdot H_2O_2 \neq 0$
- $H_{0_7}: t \cdot R = 0$                                $H_{\alpha_7}: t \cdot R \neq 0$
- $H_{0_8}: t \cdot P = 0$                                $H_{\alpha_8}: t \cdot P \neq 0$
- $H_{0_9}: t \cdot pH = 0$                            $H_{\alpha_9}: t \cdot pH \neq 0$
- $H_{0_{10}}: t \cdot C_0 = 0$                          $H_{\alpha_{10}}: t \cdot C_0 \neq 0$

Como se puede observar en los gráficos (figura 24), el proceso de fotocatalisis alcanza más degradación que el proceso de fotólisis, acercándose más a la concentración de 0 mg/L, por lo cual, está cerca de una completa mineralización del contaminante estudiado.

En cambio, aunque el pH no es significativo en el proceso, en una solución con pH natural, tiene una degradación más rápida en la etapa inicial de degradación, que es la parte más importante desde el punto de vista cinético de una reacción química.

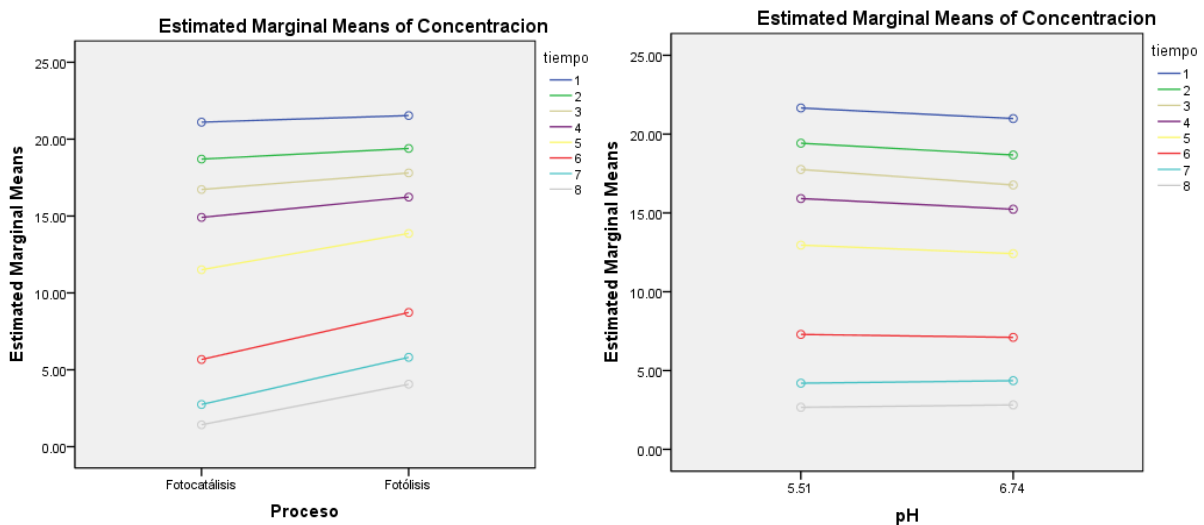


Figura 24. Medias de concentración de DOX. Proceso (izquierda), pH (derecha).

Finalmente, de acuerdo con los datos obtenidos de las pruebas de Tukey (tabla 12-18), no existen diferencias significativas entre los factores de pH y  $H_2O_2$ , únicamente en el proceso, lo cual coincide con los resultados del análisis ANCOVA. Por otro lado,

las interacciones no presentan diferencias significativas, lo que quiere decir que no existe una sinergia entre factores para degradar el contaminante DOX.

*Tabla 12. Prueba de Tukey – Proceso*

Número de celda	Tukey HSD test; Homogenous Groups, $\alpha=0.050$ ; Error: Between MS = 0.51540, df = 6.00			
	Proceso	120 Mean	1	2
1	Fotocatálisis	1.255465	****	
2	Fotólisis	4.230466		****

*Tabla 13. Prueba de Tukey – pH*

Número de celda	Tukey HSD test; Homogenous Groups, $\alpha=0.050$ ; Error: Between MS = 0.51540, df = 6.00			
	pH	120 Mean	1	2
2	5.51	2.596713	****	
1	6.74	2.889219	****	

*Tabla 14. Prueba de Tukey - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*

Número de celda	Tukey HSD test; Homogenous Groups, $\alpha=0.050$ ; Error: Between MS = 0.51540, df = 6.00			
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	120 Mean	1	2
1	0.0	2.660921	****	
2	0.5	2.825010	****	

Tabla 15. Prueba de Tukey - Proceso\*pH

Número de celda	Tukey HSD test; Homogenous Groups, $\alpha=0.050$ ; Error: Between MS = 0.51540, df = 6.00				
	Proceso	pH	120 Mean	1	2
1	Fotocatálisis	6.74	1.234062	****	
2	Fotocatálisis	5.51	1.276868	****	
4	Fotólisis	5.51	3.916557		****
3	Fotólisis	6.74	4.544375		****

Tabla 16. Prueba de Tukey - Proceso\* H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Número de celda	Tukey HSD test; Homogenous Groups, $\alpha=0.050$ ; Error: Between MS = 0.51540, df = 6.00				
	Proceso	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	120 Mean	1	2
2	Fotocatálisis	0.5	1.091376	****	
1	Fotocatálisis	0.0	1.419554	****	
3	Fotólisis	0.0	3.902289		****
4	Fotólisis	0.5	4.558644		****

Tabla 17. Prueba de Tukey - pH\* H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Número de celda	Tukey HSD test; Homogenous Groups, $\alpha=0.050$ ; Error: Between MS = 0.51540, df = 6.00				
	pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	120 Mean	2	
3	5.51	0.0	2.275669	****	
2	6.74	0.5	2.732264	****	
4	5.51	0.5	2.917756	****	
1	6.74	0.0	3.046173	****	

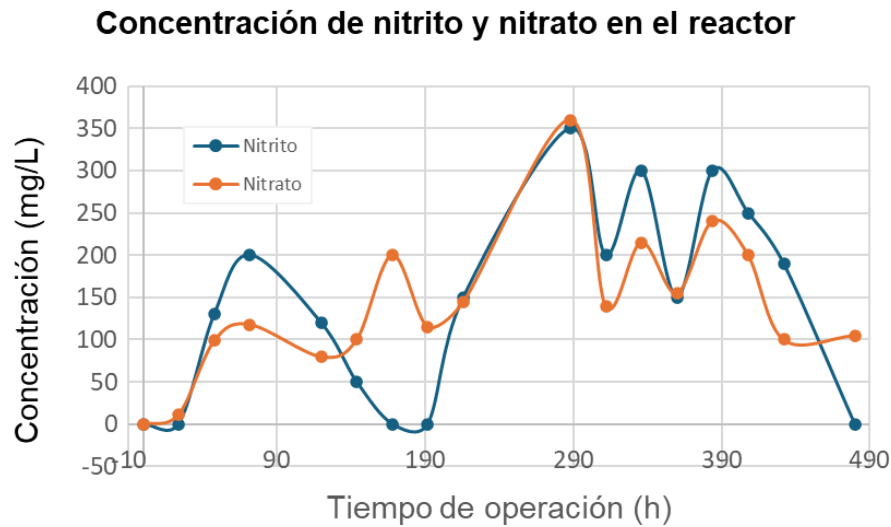
Tabla 18. Prueba de Tukey - Proceso\* pH\* H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Número de celda	Tukey HSD test; Homogenous Groups, $\alpha=0.050$ ; Error: Between MS = 0.51540, df = 6.00					
	Proceso	pH	120 Mean	1	2	3
4	Fotocatálisis	5.51	0.991496	****		
2	Fotocatálisis	6.74	1.191256	****	****	
1	Fotocatálisis	6.74	1.276868	****	****	
3	Fotocatálisis	5.51	1.562240	****	****	
7	Fotólisis	5.51	2.989099	****	****	****
6	Fotólisis	6.74	4.273272		****	****
5	Fotólisis	6.74	4.815479			****
8	Fotólisis	5.51	4.844016			****

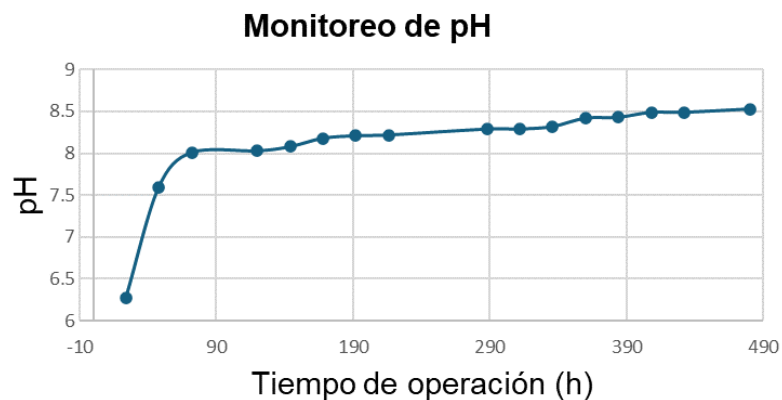
## 7.6 Reactor biológico de nutrientes

La experimentación consistió en tres ciclos diferentes donde se realizaron inoculaciones con lodo biológico y sustrato; en los primeros dos ciclos ocurrió una inhibición de las bacterias debido a una alta concentración inicial de amonio, mientras que en el tercer ciclo se logró buena actividad bacteriana. Se realizaron alimentaciones de amonio cada 5-7 días. En la figura 25 se muestra el monitoreo de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> por al menos 490 horas del tercer ciclo.

Como se observa en la figura 26, el pH se mantuvo entre el rango de 7.5 y 8.5, el cuál es el óptimo para el desarrollo y actividad de bacterias nitrificantes. Para su regulación se emplearon soluciones de bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>) al 10 % y ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) al 1 %. Al contrario de los resultados esperados, el pH fue subiendo conforme avanzaba el tiempo de operación, lo cual puede deberse a la inhibición de bacterias por cambios en el oxígeno disuelto y en la disponibilidad de nutrientes.



**Figura 25.** Concentración de nitrito y nitrato durante el tiempo de operación.



**Figura 26.** Variación de pH durante el tiempo de operación.

Durante la primera etapa del ciclo, el comportamiento de los compuestos nitrogenados fue cercano al ideal; iniciando con valores de  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  en cero, y una alimentación de sustrato con 149 mg/L de amonio. Conforme el sustrato se fue consumiendo las concentraciones de  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  aumentaron, siendo mayor la acumulación de nitrito. Posteriormente ocurre la transformación de nitrito a nitrato que corresponde a la etapa final del proceso de nitrificación.

Por otro lado, se alcanzó un aumento en la biomasa del reactor, con un valor de 6.44 g/L (tabla 19), hecho asociado al proceso de nitrificación y al crecimiento de bacterias.

A pesar de que la biomasa disminuye al final del ciclo monitoreado (factor que pudo verse alterado por las condiciones de alimentación o purgas), se logró el objetivo establecido en la etapa inicial, donde también se observó un buen comportamiento en los compuestos nitrogenados (figura 27).

Tabla 19. Evolución de sólidos suspendidos volumétricos

Horas	SSV (g/L)
144	3.46
312	6.44
480	2.70

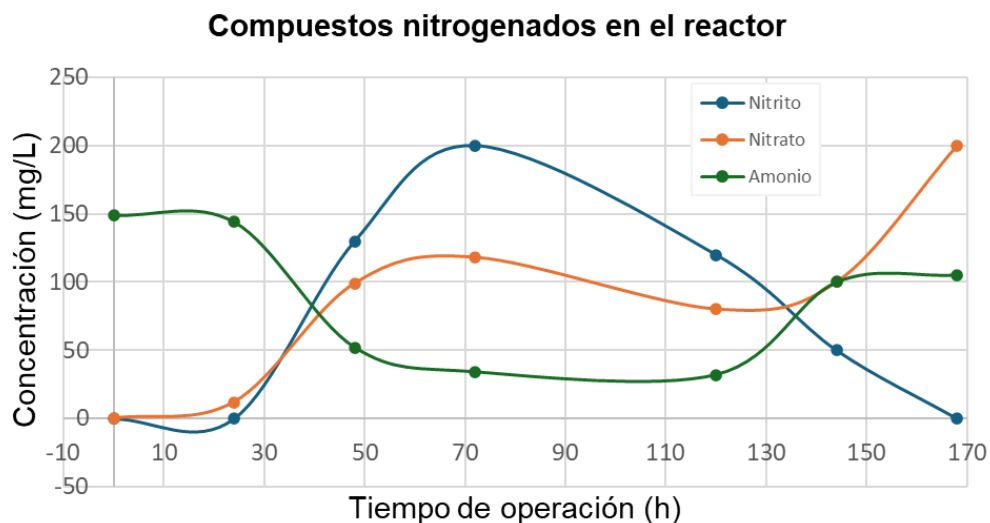


Figura 27. Concentración de compuestos nitrogenados en el reactor.

### 7.6.1 Sustrato

Se preparó un sustrato para el reactor biológico como fuente de alimentación para las bacterias nitrificantes, el cual debía proporcionar cantidad suficiente de amonio para llevar a cabo el proceso de nitrificación e incrementar la biomasa. Por medio de una revisión bibliográfica se determinaron los nutrientes y cantidades necesarias para estimular el crecimiento de las bacterias. El sustrato final (tabla 20) consistió en fosfato monopotásico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), sulfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), sulfato de magnesio

heptahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), fosfato dipotásico ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ),  $\text{NaHCO}_3$  y solución de micronutrientes, obteniendo una concentración de amonio de 149 mg/L.

Para la respectiva solución de micronutrientes (tabla 21) se empleó ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), sulfato de zinc heptahidratado ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ), cloruro de manganeso (II) tetrahidratado ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), sulfato de hierro (II) heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), molibdato de amonio tetrahidratado ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

*Tabla 20.* Solución de macronutrientes ( $V = 5\text{L}$ ;  $\text{NH}_4^+ = 149 \text{ mg/L}$ )

Compuesto	Cantidad
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0.1364 g
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2.36 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.0256 g
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	0.17448 g
$\text{NaHCO}_3$	17.5 g
Solución de micronutrientes	0.625 mL

*Tabla 21.* Solución de micronutrientes ( $V = 4\text{L}$ )

Compuesto	Cantidad
EDTA	2 g
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.088 g
$\text{CaCl}_2$	0.02216 g
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.22024 g
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.02 g
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.044 g
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.00794 g

## VIII. DISCUSIÓN

### 8.1 Influencia del pH en la adsorción y degradación de doxorrubicina con TiO<sub>2</sub>

Curry *et al.* (2018), estudiaron cómo el pH intervenía en las interacciones electrostáticas que facilitan la adsorción entre el fármaco y el catalizador (TiO<sub>2</sub> NPs), encontrando una interacción débil en condiciones ácidas, y una interacción positiva débil en condiciones de pH 7-8. La repulsión electrostática se debe a que ambas sustancias se cargan positivamente en pH bajos, ya que el pKa de DOX es de 8.2 por su grupo amino, mientras que el TiO<sub>2</sub> cuenta con un punto isoeléctrico alrededor de 6.5 (Núñez-Núñez *et al.*, 2018). En el caso de los experimentos realizados, se empleó un pH ácido (5.51 en promedio) y el pH natural de DOX (6.74 en promedio) por lo cual, la interacción entre ambas sustancias se considera positiva débil. Tomando en cuenta que la influencia del pH en el proceso no es significativa desde el punto de vista estadístico, las fuerzas de atracción no juegan un papel relevante en las condiciones experimentales del estudio.

Sin embargo, de acuerdo con Abbasi *et al.* (2022), la eficiencia de degradación de DOX aumentó de forma progresiva de 29 % a 96 % conforme el pH de la solución iba en aumento, comenzando en 3 hasta alcanzar 8.33, demostrando que en condiciones ácidas el proceso de adsorción es inhibido, así como la transferencia de fotoelectrones a la molécula de DOX.

### 8.2 Proceso de adsorción y degradación de doxorrubicina con TiO<sub>2</sub>

Evaluar los resultados obtenidos en la degradación de DOX, en conjunto con lo obtenido en la caracterización del TiO<sub>2</sub>-P25 es importante para determinar la influencia del catalizador en la eficiencia del proceso. El TiO<sub>2</sub> se caracteriza por presentar fases cristalinas con diferentes energías de activación, como anatasa (3.20 eV) y rutilo (3.03 eV) (Al-Mamun *et al.*, 2019). Anatasa presenta la mayor actividad fotocatalítica en comparación con la fase rutilo y brookita (tercera fase de TiO<sub>2</sub>), debido a que posee un tamaño de partícula más pequeño y una vida útil más larga de los electrones y huecos fotoexcitados (Zhang *et al.*, 2014). De acuerdo con la tabla 5, el TiO<sub>2</sub>-P25 empleado cuenta con un 85.08 % de anatasa y 14.92 % de rutilo, es decir, que tiene en mayor

proporción la fase cristalina con mejor actividad fotocatalítica, lo que potencia la degradación de fotocátalisis. Aunado a ello, se determinó que el tamaño de los aglomerados era de hasta 75.89 nm, lo que significa que los tamaños de partículas deben ser aún más pequeños. Entre más pequeña sean las partículas del fotocatalizador, el área superficial del compuesto aumenta, lo cual es un beneficio para la degradación ya que se brindan más sitios activos donde puede reaccionar la DOX tanto en el mecanismo de adsorción como en las reacciones fotocatalíticas.

Curry *et al.* (2018) estudiaron los factores que influyen en la adsorción de DOX en las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en fase anatasa, llegando a la conclusión de que la coordinación entre N-Ti del grupo amino del fármaco y el fotocatalizador respectivamente, juega un papel fundamental en la adsorción de ambas sustancias. Esta coordinación es producto del impacto que tiene la protonación en el grupo amino de DOX con el TiO<sub>2</sub>. Así mismo, en un papel menor, los enlaces de hidrógeno y las interacciones de van der Waals contribuyen a la formación de una monocapa de DOX sobre el TiO<sub>2</sub>. En este sentido, la degradación presentada en los experimentos de control se atribuye al mecanismo de adsorción, la cual va del 16.655 % al 22.513 % entre ambos procesos (tabla 8).

Abbasi *et al.* (2022), realizaron una metodología similar a la utilizada en el presente estudio para descartar la degradación de DOX correspondiente al mecanismo de adsorción en completa oscuridad. La degradación del fármaco se estudió en un proceso fotocatalítico empleando como catalizador nanocompuestos de óxido de grafeno (GO) y óxido de cerio (CeO<sub>2</sub>). De acuerdo con sus resultados, la degradación de DOX por adsorción corresponde del 39 al 41 %, debido a que las moléculas de DOX son hidrofílicas y muestran alta solubilidad en soluciones acuosas por la protonación del grupo amino (-NH<sub>2</sub>) a -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>; además de la gran área superficial del catalizador y la presencia de grupos funcionales oxigenados que interactúan con DOX electrostáticamente. En el caso del fotocatalizador ferrita de bismuto (BiFeO<sub>3</sub>) se alcanzó un 20 % de degradación de DOX en la etapa de adsorción (Dumitru *et al.*, 2019).

### 8.3 Efecto de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en las reacciones de degradación fotocatalíticas y fotolíticas

Las máximas degradaciones de DOX en fotocatálisis fueron con 0.5 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mientras que para fotólisis la máxima fue con ausencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Conforme a los resultados estadísticos, la interacción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con el proceso y el resto de los parámetros como pH y radiación, no es significativa. Lo anterior puede estar ligado a la poca concentración (0.5 mM) que fue añadida a los procesos; ya que, la selección de una concentración baja fue el resultado de la primera etapa de experimentación, donde se determinó que el aumento de las dosis no generaba mayores degradaciones.

La presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ocasiona la formación de diversas especies de radicales, convirtiendo las reacciones de degradación en procesos más complejos. Puede representar una ventaja al favorecer las reacciones de oxidación-reducción en combinación con TiO<sub>2</sub> debido a una mayor afinidad electrónica entre el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el electrón en la banda de conducción del fotocatalizador (Cuervo Lumbaque *et al.*, 2020); o bien, resultar en especies que pueden recombinarse o ciclarse (Racles *et al.*, 2019) y saturar el área superficial. En el presente estudio, el área superficial puede llegar a saturarse por competencia entre el contaminante y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y por ello, un aumento en las dosis del agente oxidante no fue efectivo; de acuerdo con Pablos *et al.* (2013), la adición de concentraciones altas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puede disminuir la eficiencia de degradación debido a que los radicales •OH reaccionan con el exceso de dicha sustancia oxidante, en lugar de que interactúen con los huecos generados en el catalizador para formar •HO<sub>2</sub>.

### 8.4 Formación de subproductos de doxorubicina

De acuerdo con los resultados obtenidos para DQO en los procesos de fotocatálisis y fotólisis, en cada uno de los experimentos aumentó la concentración de DQO. El incremento de dicha concentración puede estar influenciado por la formación de diversos subproductos que son resultado del rompimiento de la molécula a lo largo del tratamiento. De acuerdo con Calza *et al.* (2014), identificaron hasta 14 subproductos de DOX cuando este se expone a degradaciones fotocatalíticas, 8 pertenecientes al proceso de fotólisis y 6 al proceso de fotocatálisis. Las reacciones involucradas en este

fenómeno se conforman por el desprendimiento de una fracción de la molécula de azúcar, reacciones de hidroxilación, la formación de DOX desmetilada, productos oxidados de DOX, la generación de DOX monohidroxilada, dihidroxiderivados, y el desprendimiento total del aminoazúcar del fármaco.

De forma similar, Zhao *et al.* (2023), estudiaron la degradación fotocatalítica de DOX por medio de un reactor fotoquímico (Labsolar 6A, Perfectlight), aplicando un catalizador heteroestructurado 3D. En el estudio se proponen tres vías de degradación para la molécula: reacciones de hidrólisis, reacciones de apertura del anillo aromático (el cual ocurre con el ataque de radicales superóxidos ( $\bullet\text{O}_2^-$ )), e hidrogenólisis por transferencia catalítica. Como resultado identificaron 8 subproductos al final del tratamiento.

Referente al proceso de fotólisis, Kaushik & Bansal (2015), reportaron cuatro subproductos de DOX al final del tratamiento, los cuales son 3-hydroxy-9-desacetyldoxorubicin-9-hydroperoxide, 1-hydroxy-9-desacetyldoxorubicin-9-hydroperoxide, 9-desacetyldoxorubicin-9-hydroperoxide, 9-desacetyldoxorubicin.

Por lo mencionado anteriormente, el tratamiento aplicado fue eficaz para degradar casi en su totalidad DOX, sin embargo, está la posibilidad de que se hayan generado otros subproductos, ocasionando así que la DQO aumente debido a las moléculas orgánicas presentes.

### **8.5 Cinética química de degradación e influencia de radiación solar**

Las  $k_{op}$  obtenidas en la experimentación son altas en comparación con otros estudios (tabla 22), por ejemplo, Dumitru *et al.* (2019), estudiaron DOX empleando como fotocatalizador ( $\text{BiFeO}_3$ ) y como fuente de radiación lámparas UV, donde determinaron las constantes de velocidad para fotocatalisis y fotólisis con valores de  $0.0047 \text{ min}^{-1}$  y  $0.0025 \text{ min}^{-1}$  respectivamente, basándose en la ecuación cinética correspondiente a las reacciones de primer orden.

En el caso de Racles *et al.* (2019) donde llevaron a cabo fotocatalisis homogénea, empleando luz solar como fuente de radiación y como catalizadores estructuras

organometálicas hidrofóbicas a base de siloxano (MOFs), obtuvieron una  $k_{op}$  de 0.16  $\text{min}^{-1}$  y fue catalogada como reacción de pseudo-primer orden, siendo la mejor  $k_{op}$  consultada.

Tomando en cuenta los argumentos anteriores, los resultados obtenidos en la cinética química y en los porcentajes de degradación demuestran que el tratamiento de fotocatalisis empleando  $\text{TiO}_2$  y radiación solar es eficiente para el presente estudio. El empleo de la radiación solar como sustituto de lámparas UV es importante para reducir los costos de operación en POA's, así como el estudio del funcionamiento de catalizadores bajo dichas condiciones de radiación (Lincho *et al.*, 2022).

Tabla 22. Comparación de constantes de degradación.

Contaminante	Fuente de radiación	Catalizador	Proceso	Degradación (%)	$k_{op}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Referencia
DOX	UV lamp 365 nm	$\text{TiO}_2$	Fotocatálisis	100	0.0682	(Štenglová <i>et al.</i> , 2017)
			Fotólisis	> 40	0.0041	
	UV radiation	$\text{BiFeO}_3$	Fotocatálisis	7	0.0047	(Dumitru <i>et al.</i> , 2019)
			Fotólisis	41	0.0025	
	Luz solar	Cu-A	Fotocatálisis	100	0.16	(Racles <i>et al.</i> , 2019)

Cu-A: Polímero de coordinación de cobre (II) basado en 1,3-bis(3-carboxipropil) tetrametildisiloxano y compuestos de biperidina

## IX. CONCLUSIONES

Para degradar DOX, el proceso de fotocatalisis heterogénea solar demostró una mayor eficiencia significativa contra el proceso de fotólisis, obteniendo en fotocatalisis las dos degradaciones y constantes de velocidad más altas con 95.496 % (pH 6.84, 0.5 mM,  $k_{op}$ : 0.027 min<sup>-1</sup>) y 96.0169 % (pH 5.51, 0 mM,  $k_{op}$ : 0.026 min<sup>-1</sup>); mientras que la máxima degradación en fotólisis corresponde a un 88.638 % (pH 5.5, 0 mM, 0.022).

La magnitud de pH y concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no son parámetros significativos en la degradación de la sustancia. A pesar de que existe una atracción electrostática entre la sustancia y el catalizador en condiciones naturales, esta se considera positiva débil. Por otro lado, para el presente estudio el aumento de la dosis de agente oxidante no beneficia la reacción de degradación debido a la saturación de la superficie por competencia entre el contaminante y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o bien, la recombinación de sustancias. Por lo tanto, la naturaleza del contaminante influye en los parámetros óptimos de degradación.

El proceso de fotocatalisis heterogénea solar fue eficiente para la degradación del fármaco, sin embargo, existe la posible formación de subproductos más estables que DOX, dado al aumento de DQO en ambos procesos aplicados.

A pesar de que el TiO<sub>2</sub> alcanza su nivel de activación con radiación UV, el TiO<sub>2</sub>-P25 fue eficaz para eliminar DOX empleando radiación solar, debido que las mejores degradaciones son en fotocatalisis y demostraron ser diferencias significativas.

Además del efecto del catalizador, se demostró que el fenómeno de adsorción influye en el proceso de degradación debido a que se alcanzó hasta un 22.513 % de eliminación de DOX en completa ausencia de luz, por lo tanto, es importante estudiar la capacidad que tiene cada sustancia de adsorber.

## X. RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS

- Se sugiere para futuras investigaciones, realizar el seguimiento de degradación con equipos de mayor sensibilidad como UPLC o HPLC-MS, que además permitan identificar subproductos formados en el tratamiento aplicado.
- Realizar ensayos de toxicidad para las pruebas del modelo acuoso antes y después del tratamiento, para determinar si dichos valores disminuyen después del tratamiento o de lo contrario, aumentan.
- Así mismo, se recomienda trabajar con un pH por encima del nivel natural de la sustancia para poder comparar la influencia de este en diferentes escalas, además de las utilizadas en el presente estudio.
- Realizar los procesos de degradación bajo los parámetros establecidos utilizando reactores con radiación UV, con la finalidad de contrastar la eficiencia entre ambas fuentes de radiación.

## XI. BIBLIOGRAFÍA CITADA

- Abbasi, M. A., Amin, K. M., Ali, M., Ali, Z., Atif, M., Ensinger, W., & Khalid, W. (2022). Synergetic effect of adsorption-photocatalysis by GO – Ce O<sub>2</sub> nanocomposites for photodegradation of doxorubicin. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 107078. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107078>
- Al-Mamun, M. R., Kader, S., Islam, M. S., & Khan, M. Z. H. (2019). Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO<sub>2</sub> photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103248. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103248>
- Bahmani, E., Seyyed Zonouzi, H., Koushkbaghi, S., Keyvani Hafshejani, F., Fassadi Chimeh, A., & Irani, M. (2020). Electrospun polyacrylonitrile/cellulose acetate/MIL-125/TiO<sub>2</sub> composite nanofibers as an efficient photocatalyst and anticancer drug delivery system. *Cellulose*, 27(17), 10029-10045. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03459-1>
- Calza, P., Medana, C., Sarro, M., Rosato, V., Aigotti, R., Baiocchi, C., & Minero, C. (2014). Photocatalytic degradation of selected anticancer drugs and identification of their transformation products in water by liquid chromatography–high resolution mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1362, 135-144. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.08.035>
- Castellano-Hinojosa, A., Gallardo-Altamirano, M. J., González-López, J., & González-Martínez, A. (2023). Anticancer drugs in wastewater and natural environments: A review on their occurrence, environmental persistence, treatment, and ecological risks. *Journal of Hazardous Materials*, 447, 130818. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.130818>
- CONAGUA (2019). Agua en el Mundo. Capítulo 8. Sistema Nacional de Información del Agua (SINA). Recuperado de: <https://www.gob.mx/conagua/acciones-y-programas/agua-en-el-mundo>
- Cuervo Lumbaque, E., Sirtori, C., & Vilar, V. J. P. (2020). Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in synthetic and real matrices using a tube-in-

- tube membrane reactor with radial addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Science of The Total Environment*, 743, 140629. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140629>
- Curry, D. E., Andrea, K. A., Carrier, A. J., Nganou, C., Scheller, H., Yang, D., Youden, B., Zhang, Y., Nicholson, A., Cui, S., Oakes, K. D., MacQuarrie, S. L., Lu, M., & Zhang, X. (2018). Surface interaction of doxorubicin with anatase determines its photodegradation mechanism: Insights into removal of waterborne pharmaceuticals by TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Environmental Science: Nano*, 5(4), 1027-1035. <https://doi.org/10.1039/C7EN01171G>
- Díaz-Cuenca, E., Alavarado-Granados, A. R., & Camacho-Calzada, K. E. (2012). El tratamiento de agua residual doméstica para el desarrollo local sostenible: el caso de la técnica del sistema unitario de tratamiento de aguas, nutrientes y energía (SUTRANE) en San Miguel Almaya, México. Quivera. *Revista de Estudios Territoriales*, 14( 1), 78-97.
- Dumitru, R., Ianculescu, A., Păcurariu, C., Lupa, L., Pop, A., Vasile, B., Surdu, A., & Manea, F. (2019). BiFeO<sub>3</sub>-synthesis, characterization and its photocatalytic activity towards doxorubicin degradation from water. *Ceramics International*, 45(2), 2789-2802. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.298>
- Franquet-Griell, H., Medina, A., Sans, C., & Lacorte, S. (2017). Biological and photochemical degradation of cytostatic drugs under laboratory conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 319-328. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.057>
- Garcia-Costa, A. L., Alves, A., Madeira, L. M., & Santos, M. S. F. (2021). Oxidation processes for cytostatic drugs elimination in aqueous phase: A critical review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104709. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104709>
- Garg, T., Renu, Nitansh, Aggarwal, D., Kumar, V., Tikoo, K., Paulik, C., Kaushik, A., & Singhal, S. (2023). Rational construction of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dual Z-scheme system as a potential scaffold for fluorescence sensing and visible light driven photocatalytic degradation of lethal pollutants. *Journal of Environmental*

- Chemical Engineering*, 11(5), 110744.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110744>
- Garrido-Cardenas, J. A., Esteban-García, B., Agüera, A., Sánchez-Pérez, J. A., & Manzano-Agugliaro, F. (2019). Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(1), 170.  
<https://doi.org/10.3390/ijerph17010170>
- Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., Van Der Ploeg, M., Van De Zee, S. E. A. T. M., & Ritsema, C. J. (2015). Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*, 3(1), 57-65.  
<https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>
- Governo, M., Santos, M. S. F., Alves, A., & Madeira, L. M. (2017). Degradation of the cytostatic 5-Fluorouracil in water by Fenton and photo-assisted oxidation processes. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(1), 844-854.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-016-7827-2>
- Hashim, N., Yuzir, A., Fadhil Al-Qaim, F., & E.M. Yahaya, N. K. (2021). Occurrence and Distribution of 17 Targeted Human Pharmaceuticals in Various Aquatic Environmental Matrices in Southeast Asia with Particular Reference to Malaysia: A Comprehensive Review. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 65(3).  
<https://doi.org/10.29356/jmcs.v65i3.1487>
- IMSS. (2018). Instituto Mexicano del Seguro Social. Guía de Práctica Clínica (GPC). Diagnóstico y tratamiento leucemia linfoblástica aguda en el adulto. *Catálogo Maestro de Guías de Práctica Clínica: GPC-IMSS-142-08*
- Jinga, L. I., Tudose, M., & Ionita, P. (2022). Laccase–TEMPO as an Efficient System for Doxorubicin Removal from Wastewaters. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(11), 6645.  
<https://doi.org/10.3390/ijerph19116645>
- Kaushik, D., & Bansal, G. (2015). Four new degradation products of doxorubicin: An application of forced degradation study and hyphenated chromatographic

- techniques. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 5(5), 285-295. <https://doi.org/10.1016/j.jpha.2015.05.003>
- Kciuk, M., Gielecińska, A., Mujwar, S., Kołat, D., Kałuzińska-Kołat, Ż., Celik, I., & Kontek, R. (2023). Doxorubicin—An Agent with Multiple Mechanisms of Anticancer Activity. *Cells*, 12(4), 659. <https://doi.org/10.3390/cells12040659>
- Kelbert, M., Pereira, C. S., Daronch, N. A., Cesca, K., Michels, C., De Oliveira, D., & Soares, H. M. (2021). Laccase as an efficacious approach to remove anticancer drugs: A study of doxorubicin degradation, kinetic parameters, and toxicity assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 409, 124520. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124520>
- Kim, J. K., Kim, S. D., Lee, J. Y., Kim, C. H., Lee, H.-S., Koo, S. M., Lee, Y., Paik, J.-H., Kim, D. Y., & Kong, S. H. (2021). A Study on TiO<sub>2</sub> Surface Texturing Effect for the Enhancement of Photocatalytic Reaction in a Total Phosphorous Concentration Measurement System. *Micromachines*, 12(10), 1163. <https://doi.org/10.3390/mi12101163>
- Kumari, P., & Kumar, A. (2023). *ADVANCED OXIDATION PROCESS: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant.*
- Le Bail, A. Duroy, H. & Fourquet, J.L. (1988). Ab-initio structure determination of LiSbWO<sub>6</sub> by X-ray powder diffraction. *Mat. Res. Bull.* 23, 447-452.
- Lee, C. M., Palaniandy, P., & Dahlan, I. (2017). Pharmaceutical residues in aquatic environment and water remediation by TiO<sub>2</sub> heterogeneous photocatalysis: A review. *Environmental Earth Sciences*, 76(17), 611. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6924-y>
- Li, D., Chen, H., Liu, H., Schlenk, D., Mu, J., Lacorte, S., Ying, G.-G., & Xie, L. (2021). Anticancer drugs in the aquatic ecosystem: Environmental occurrence, ecotoxicological effect and risk assessment. *Environment International*, 153, 106543. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106543>
- Lincho, J., Zaleska-Medynska, A., Martins, R. C., & Gomes, J. (2022). Nanostructured photocatalysts for the abatement of contaminants by photocatalysis and

- photocatalytic ozonation: An overview. *Science of The Total Environment*, 837, 155776. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155776>
- Mahnik, S. N., Lenz, K., Weissenbacher, N., Mader, R. M., & Fuerhacker, M. (2007). Fate of 5-fluorouracil, doxorubicin, epirubicin, and daunorubicin in hospital wastewater and their elimination by activated sludge and treatment in a membrane-bio-reactor system. *Chemosphere*, 66(1), 30-37. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.051>
- Martín, J., Camacho-Muñoz, D., Santos, J. L., Aparicio, I., & Alonso, E. (2011). Simultaneous determination of a selected group of cytostatic drugs in water using high-performance liquid chromatography–triple-quadrupole mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, 34(22), 3166-3177. <https://doi.org/10.1002/jssc.201100461>
- Martín, J., Camacho-Muñoz, D., Santos, J. L., Aparicio, I., & Alonso, E. (2014). Occurrence and Ecotoxicological Risk Assessment of 14 Cytostatic Drugs in Wastewater. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(3), 1896. <https://doi.org/10.1007/s11270-014-1896-y>
- Martins, N., Pradhan, A., Pascoal, C., & Cássio, F. (2021). Individual and mixed effects of anticancer drugs on freshwater rotifers: A multigenerational approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 227, 112893. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112893>
- Núñez-Núñez, C. M., Chairez-Hernández, I., García-Roig, M., García-Prieto, J. C., Melgoza-Alemán, R. M., & Proal-Nájera, J. B. (2018). UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> heterogeneous photocatalytic inactivation of coliforms in municipal wastewater in a TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> fixed bed reactor: A kinetic and statistical approach. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 125(2), 1159-1177. <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1473-2>
- ONU (2012). Pharmaceuticals in drinking-water. France. Recuperado de: <https://www.who.int/publications/i/item/9789241502085>
- ONU Agua (2018). Water Quality and Wastewater. *Un Water*. Recuperado de: <https://www.un.org/es/global-issues/water>

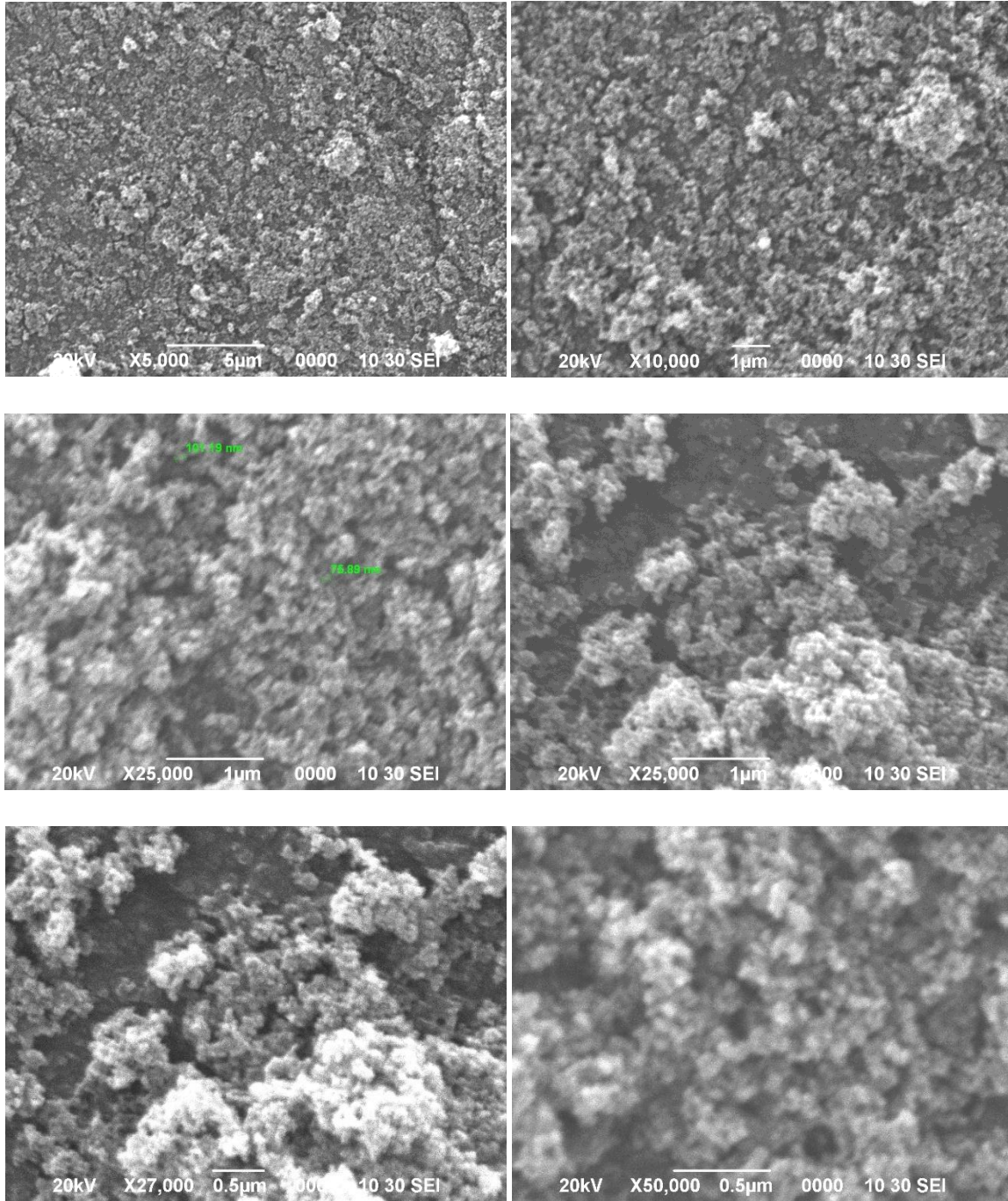
- Orha, C., Bandas, C., Lazau, C., Popescu, M. I., Baciú, A., & Manea, F. (2022). Advanced Electrodegradation of Doxorubicin in Water Using a 3-D Ti/SnO<sub>2</sub> Anode. *Water*, *14*(5), 821. <https://doi.org/10.3390/w14050821>
- Pablos, C., Marugán, J., Van Grieken, R., & Serrano, E. (2013). Emerging micropollutant oxidation during disinfection processes using UV-C, UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV-A/TiO<sub>2</sub> and UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Research*, *47*(3), 1237-1245. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.041>
- Parrella, A., Lavorgna, M., Criscuolo, E., Russo, C., & Isidori, M. (2015). Ecogenotoxicity of six anticancer drugs using comet assay in daphnids. *Journal of Hazardous Materials*, *286*, 573-580. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.012>
- Pieczynska, A., Ochoa-Chavez, S. A., Wilczewska, P., Bielicka-Giełdoń, A., & Siedlecka, E. M. (2019). Insights into Mechanisms of Electrochemical Drug Degradation in Their Mixtures in the Split-Flow Reactor. *Molecules*, *24*(23), 4356. <https://doi.org/10.3390/molecules24234356>
- Racles, C., Zaltariov, M.-F., Silion, M., Macsim, A.-M., & Cozan, V. (2019). Photo-oxidative degradation of doxorubicin with siloxane MOFs by exposure to daylight. *Environmental Science and Pollution Research*, *26*(19), 19684-19696. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05288-7>
- Rivankar, S. (2014). An overview of doxorubicin formulations in cancer therapy. *Journal of Cancer Research and Therapeutics*, *10*(4), 853. <https://doi.org/10.4103/0973-1482.139267>
- Rodríguez-Carvajal, J. (2009). FullProf Suite, Institute Leon Brillouin, Sclay, France.
- Rybczyńska-Tkaczyk, K. (2021). Enhanced Efficiency of the Removal of Cytostatic Anthracycline Drugs Using Immobilized Mycelium of *Bjerkandera adusta* CCBAS 930. *Molecules*, *26*(22), 6842. <https://doi.org/10.3390/molecules26226842>
- Souza, D. M., Reichert, J. F., & Martins, A. F. (2018). A simultaneous determination of anti-cancer drugs in hospital effluent by DLLME HPLC-FLD, together with a risk

- assessment. *Chemosphere*, 201, 178-188.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.164>
- Štenglová Netíková, I. R., Slušná, M., Tolasz, J., Št'astný, M., Popelka, Š., & Štengl, V. (2017). A new possible way of anthracycline cytostatics decontamination. *New Journal of Chemistry*, 41(10), 3975-3985.  
<https://doi.org/10.1039/C6NJ03051C>
- Stintzing, A. (2003). Solar Photocatalytic Treatment of Textile Wastewater at a Pilot Plant in Menzel Temime/Tunisia. [Tesis de licenciatura, Universität Clausthal].
- Tang, Y., Yin, M., Yang, W., Li, H., Zhong, Y., Mo, L., Liang, Y., Ma, X., & Sun, X. (2019). Emerging pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, and risk assessment. *Water Environment Research*, 91(10), 984-991.  
<https://doi.org/10.1002/wer.1163>
- Tolić Čop, K., Mutavdžić Pavlović, D., & Gazivoda Kraljević, T. (2022). Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> for the Degradation of Anticancer Drugs. *Nanomaterials*, 12(19), 3532. <https://doi.org/10.3390/nano12193532>
- USGS (Science for a changing world). Water Properties Information by Topic (2019). Recuperado de: <https://www.usgs.gov/special-topics/water-science-school/science/water-properties-information-topic#overview>
- Yadav, A., Rene, E. R., Mandal, M. K., & Dubey, K. K. (2021). Threat and sustainable technological solution for antineoplastic drugs pollution: Review on a persisting global issue. *Chemosphere*, 263, 128285.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128285>
- Zaruma-Arias, P. E., Núñez-Núñez, C. M., González-Burciaga, L. A., & Proal-Nájera, J. B. (2022). Solar Heterogenous Photocatalytic Degradation of Methylthionine Chloride on a Flat Plate Reactor: Effect of pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Addition. *Catalysts*, 12(2), 132. <https://doi.org/10.3390/catal12020132>
- Zhang, J., Zhou, P., Liu, J., & Yu, J. (2014). New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(38), 20382-20386.  
<https://doi.org/10.1039/C4CP02201G>

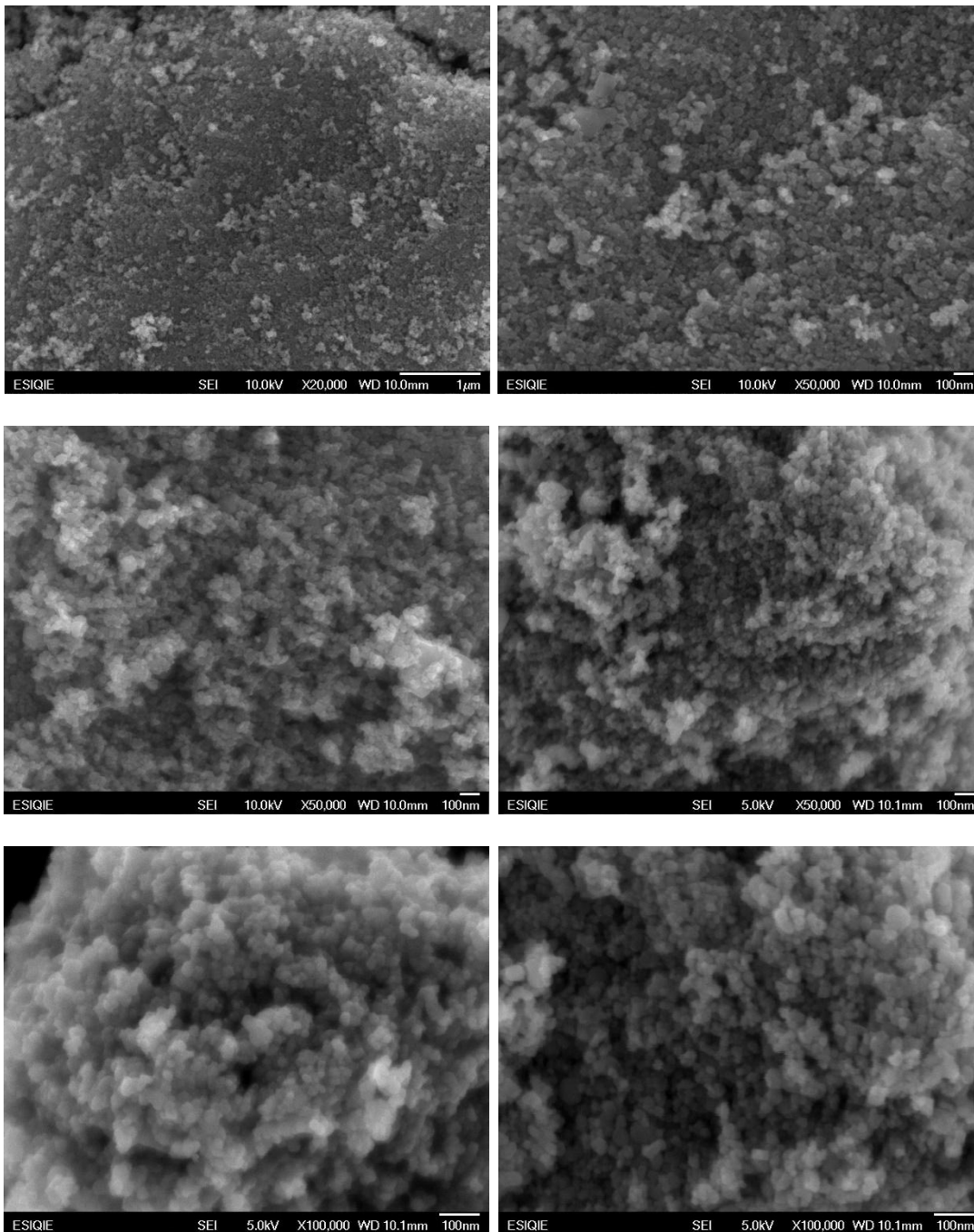
- Zhao, C., Li, C., Chen, M., Niu, T., Zhao, Q., Ni, T., Yan, D., Wu, W., & Liu, D. (2023). Effective removal of antineoplastic doxorubicin by 0D Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> quantum dots embed 3D porous C-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Degradation mechanism, pathway and toxicity assessment. *Applied Surface Science*, 612, 155861. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155861>
- Zounková, R., Odráška, P., Doležalová, L., Hilscherová, K., Maršálek, B., & Bláha, L. (2007). Ecotoxicity and genotoxicity assessment of cytostatic pharmaceuticals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26(10), 2208-2214. <https://doi.org/10.1897/07-137R.1>

## XII. ANEXOS

### Anexo A. Prueba MEB. CICATA-Legaria



### Anexo B. Prueba MEB. CEPROBI IPN



## Anexo C. Resultados estadísticos: interacciones entre factores

### Modelo lineal general

**Within-Subjects Factors**

Measure:Concentracion

tiempo	Dependent Variable
1	t2
2	t3
3	t4
4	t5
5	t6
6	t7
7	t8
8	t9

**Between-Subjects Factors**

		N
Proceso	Fotocatálisis	8
	Fotólisis	8
pH	5.51	8
	6.74	8
H2O2	.00	8
	.50	8

**Multivariate Tests<sup>b</sup>**

Effect		Value	F	Hypothesis df	Error df	Sig.
tiempo	Pillai's Trace	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Wilks' Lambda	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Hotelling's Trace	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Roy's Largest Root	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
tiempo * Radiación	Pillai's Trace	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Wilks' Lambda	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Hotelling's Trace	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Roy's Largest Root	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
tiempo * C0	Pillai's Trace	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Wilks' Lambda	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Hotelling's Trace	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Roy's Largest Root	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
tiempo * Proceso	Pillai's Trace	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Wilks' Lambda	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Hotelling's Trace	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Roy's Largest Root	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
tiempo * pH	Pillai's Trace	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Wilks' Lambda	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Hotelling's Trace	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Roy's Largest Root	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
tiempo * H2O2	Pillai's Trace	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Wilks' Lambda	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Hotelling's Trace	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Roy's Largest Root	. <sup>a</sup>	.	.	.	.

**Multivariate Tests<sup>b</sup>**

Effect		Value	F	Hypothesis df	Error df	Sig.
tiempo * Proceso * pH	Pillai's Trace	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Wilks' Lambda	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Hotelling's Trace	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Roy's Largest Root	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
tiempo * Proceso * H2O2	Pillai's Trace	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Wilks' Lambda	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Hotelling's Trace	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Roy's Largest Root	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
tiempo * pH * H2O2	Pillai's Trace	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Wilks' Lambda	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Hotelling's Trace	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Roy's Largest Root	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
tiempo * Proceso * pH * H2O2	Pillai's Trace	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Wilks' Lambda	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Hotelling's Trace	. <sup>a</sup>	.	.	.	.
	Roy's Largest Root	. <sup>a</sup>	.	.	.	.

a. Cannot produce multivariate test statistics because of insufficient residual degrees of freedom.

b. Design: Intercept + Radiación + C0 + Proceso + pH + H2O2 + Proceso \* pH + Proceso \* H2O2 + pH \* H2O2 + Proceso \* pH \* H2O2  
 Within Subjects Design: tiempo

**Mauchly's Test of Sphericity<sup>b</sup>**

Measure:Concentracion

Within Subjects Effect	Mauchly's W	Approx. Chi-Square	df	Sig.	Epsilon <sup>a</sup>		
					Greenhouse-Geisser	Huynh-Feldt	Lower-bound
tiempo	.000	.	27	.	.262	.937	.143

Tests the null hypothesis that the error covariance matrix of the orthonormalized transformed dependent variables is proportional to an identity matrix.

a. May be used to adjust the degrees of freedom for the averaged tests of significance. Corrected tests are displayed in the Tests of Within-Subjects Effects table.

b. Design: Intercept + Radiación + C0 + Proceso + pH + H2O2 + Proceso \* pH + Proceso \* H2O2 + pH \* H2O2 + Proceso \* pH \* H2O2  
 Within Subjects Design: tiempo

**Tests of Within-Subjects Effects**

Measure:Concentracion

Source		Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
tiempo	Sphericity Assumed	.441	7	.063	.374	.913
	Greenhouse-Geisser	.441	1.833	.241	.374	.679
	Huynh-Feldt	.441	6.560	.067	.374	.904
	Lower-bound	.441	1.000	.441	.374	.563
tiempo * Radiación	Sphericity Assumed	1.061	7	.152	.899	.516
	Greenhouse-Geisser	1.061	1.833	.579	.899	.426
	Huynh-Feldt	1.061	6.560	.162	.899	.512
	Lower-bound	1.061	1.000	1.061	.899	.380
tiempo * C0	Sphericity Assumed	5.439	7	.777	4.608	.001
	Greenhouse-Geisser	5.439	1.833	2.967	4.608	.038
	Huynh-Feldt	5.439	6.560	.829	4.608	.001
	Lower-bound	5.439	1.000	5.439	4.608	.075

## Tests of Within-Subjects Effects

Measure:Concentracion

Source		Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
tiempo * Proceso	Sphericity Assumed	28.025	7	4.004	23.743	.000
	Greenhouse-Geisser	28.025	1.833	15.286	23.743	.000
	Huynh-Feldt	28.025	6.560	4.272	23.743	.000
	Lower-bound	28.025	1.000	28.025	23.743	.003
tiempo * pH	Sphericity Assumed	4.847	7	.692	4.106	.002
	Greenhouse-Geisser	4.847	1.833	2.644	4.106	.049
	Huynh-Feldt	4.847	6.560	.739	4.106	.002
	Lower-bound	4.847	1.000	4.847	4.106	.089
tiempo * H2O2	Sphericity Assumed	.447	7	.064	.378	.910
	Greenhouse-Geisser	.447	1.833	.244	.378	.676
	Huynh-Feldt	.447	6.560	.068	.378	.901
	Lower-bound	.447	1.000	.447	.378	.561
tiempo * Proceso * pH	Sphericity Assumed	.432	7	.062	.366	.917
	Greenhouse-Geisser	.432	1.833	.236	.366	.684
	Huynh-Feldt	.432	6.560	.066	.366	.908
	Lower-bound	.432	1.000	.432	.366	.567
tiempo * Proceso * H2O2	Sphericity Assumed	1.792	7	.256	1.518	.188
	Greenhouse-Geisser	1.792	1.833	.977	1.518	.260
	Huynh-Feldt	1.792	6.560	.273	1.518	.193
	Lower-bound	1.792	1.000	1.792	1.518	.264
tiempo * pH * H2O2	Sphericity Assumed	.262	7	.037	.222	.978
	Greenhouse-Geisser	.262	1.833	.143	.222	.787
	Huynh-Feldt	.262	6.560	.040	.222	.974
	Lower-bound	.262	1.000	.262	.222	.654
tiempo * Proceso * pH * H2O2	Sphericity Assumed	1.149	7	.164	.973	.463
	Greenhouse-Geisser	1.149	1.833	.626	.973	.401
	Huynh-Feldt	1.149	6.560	.175	.973	.461
	Lower-bound	1.149	1.000	1.149	.973	.362
Error(tiempo)	Sphericity Assumed	7.082	42	.169		
	Greenhouse-Geisser	7.082	11.001	.644		
	Huynh-Feldt	7.082	39.363	.180		
	Lower-bound	7.082	6.000	1.180		

## Tests of Within-Subjects Contrasts

Measure:Concentracion

Source	tiempo	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
tiempo	Linear	.085	1	.085	.104	.758
	Quadratic	.161	1	.161	1.345	.290
	Cubic	.001	1	.001	.024	.882
	Order 4	.071	1	.071	.791	.408
	Order 5	.010	1	.010	.201	.669
	Order 6	.006	1	.006	.162	.701
	Order 7	.106	1	.106	3.581	.107
tiempo * Radiación	Linear	.942	1	.942	1.145	.326
	Quadratic	.030	1	.030	.248	.636
	Cubic	.028	1	.028	.882	.384
	Order 4	.033	1	.033	.370	.565
	Order 5	.021	1	.021	.431	.536
	Order 6	.006	1	.006	.169	.695
	Order 7	3.906E-5	1	3.906E-5	.001	.972

## Tests of Within-Subjects Contrasts

Measure:Concentracion

Source	tiempo	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
tiempo * C0	Linear	5.201	1	5.201	6.327	.046
	Quadratic	.007	1	.007	.062	.812
	Cubic	.105	1	.105	3.241	.122
	Order 4	.015	1	.015	.169	.695
	Order 5	.000	1	.000	.006	.942
	Order 6	1.346E-5	1	1.346E-5	.000	.985
	Order 7	.111	1	.111	3.737	.101
tiempo * Proceso	Linear	24.449	1	24.449	29.740	.002
	Quadratic	.696	1	.696	5.800	.053
	Cubic	2.292	1	2.292	71.103	.000
	Order 4	.230	1	.230	2.550	.161
	Order 5	.128	1	.128	2.569	.160
	Order 6	.135	1	.135	3.742	.101
	Order 7	.094	1	.094	3.178	.125
tiempo * pH	Linear	3.673	1	3.673	4.467	.079
	Quadratic	.674	1	.674	5.621	.055
	Cubic	.325	1	.325	10.068	.019
	Order 4	.070	1	.070	.774	.413
	Order 5	.000	1	.000	.010	.924
	Order 6	.061	1	.061	1.698	.240
	Order 7	.044	1	.044	1.473	.271
tiempo * H2O2	Linear	.004	1	.004	.005	.945
	Quadratic	.263	1	.263	2.194	.189
	Cubic	.059	1	.059	1.825	.225
	Order 4	.044	1	.044	.489	.510
	Order 5	.013	1	.013	.262	.627
	Order 6	.010	1	.010	.265	.625
	Order 7	.053	1	.053	1.803	.228
tiempo * Proceso * pH	Linear	.007	1	.007	.008	.932
	Quadratic	.132	1	.132	1.099	.335
	Cubic	.022	1	.022	.690	.438
	Order 4	.031	1	.031	.344	.579
	Order 5	.004	1	.004	.082	.784
	Order 6	.172	1	.172	4.751	.072
	Order 7	.064	1	.064	2.167	.191
tiempo * Proceso * H2O2	Linear	1.544	1	1.544	1.879	.220
	Quadratic	.192	1	.192	1.597	.253
	Cubic	.035	1	.035	1.072	.340
	Order 4	.001	1	.001	.012	.918
	Order 5	.002	1	.002	.045	.839
	Order 6	.002	1	.002	.052	.826
	Order 7	.016	1	.016	.545	.488
tiempo * pH * H2O2	Linear	.136	1	.136	.166	.698
	Quadratic	.001	1	.001	.006	.940
	Cubic	.000	1	.000	.013	.914
	Order 4	.012	1	.012	.132	.728
	Order 5	.012	1	.012	.235	.645
	Order 6	.093	1	.093	2.567	.160
	Order 7	.008	1	.008	.262	.627
tiempo * Proceso * pH * H2O2	Linear	.455	1	.455	.553	.485
	Quadratic	.240	1	.240	2.004	.207
	Cubic	.059	1	.059	1.827	.225
	Order 4	.026	1	.026	.285	.612
	Order 5	.239	1	.239	4.792	.071
	Order 6	.128	1	.128	3.533	.109
	Order 7	.002	1	.002	.065	.807

## Tests of Within-Subjects Contrasts

Measure:Concentracion

Source	tiempo	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
tiempo * Proceso * pH * H2O2	Linear	.455	1	.455	.553	.485
	Quadratic	.240	1	.240	2.004	.207
	Cubic	.059	1	.059	1.827	.225
	Order 4	.026	1	.026	.285	.612
	Order 5	.239	1	.239	4.792	.071
	Order 6	.128	1	.128	3.533	.109
	Order 7	.002	1	.002	.065	.807
Error(tiempo)	Linear	4.933	6	.822		
	Quadratic	.720	6	.120		
	Cubic	.193	6	.032		
	Order 4	.542	6	.090		
	Order 5	.299	6	.050		
	Order 6	.217	6	.036		
	Order 7	.178	6	.030		

## Tests of Between-Subjects Effects

Measure:Concentracion  
Transformed Variable:Average

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Intercept	1.836	1	1.836	.555	.484
Radiación	.008	1	.008	.003	.961
C0	63.844	1	63.844	19.319	.005
Proceso	91.417	1	91.417	27.662	.002
pH	6.508	1	6.508	1.969	.210
H2O2	2.085	1	2.085	.631	.457
Proceso * pH	1.658	1	1.658	.502	.505
Proceso * H2O2	5.303	1	5.303	1.605	.252
pH * H2O2	10.685	1	10.685	3.233	.122
Proceso * pH * H2O2	5.141	1	5.141	1.556	.259
Error	19.829	6	3.305		

## Medias marginales estimadas

## a. Proceso

## Estimates

Measure:Concentracion

Proceso	Mean	Std. Error	95% Confidence Interval	
			Lower Bound	Upper Bound
Fotocatálisis	11.604 <sup>a</sup>	.236	11.026	12.182
Fotólisis	13.425 <sup>a</sup>	.236	12.847	14.003

a. Covariates appearing in the model are evaluated at the following values: Radiación = 952.8335, C0 = 26.1399.

**Pairwise Comparisons**

Measure:Concentracion

(I) Proceso	(J) Proceso	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig. <sup>a</sup>	95% Confidence Interval for Difference <sup>a</sup>	
					Lower Bound	Upper Bound
Fotocatálisis	Fotólisis	-1.821 <sup>*</sup>	.346	.002	-2.669	-.974
Fotólisis	Fotocatálisis	1.821 <sup>*</sup>	.346	.002	.974	2.669

Based on estimated marginal means

\*. The mean difference is significant at the .05 level.

a. Adjustment for multiple comparisons: Least Significant Difference (equivalent to no adjustments).

**Univariate Tests**

Measure:Concentracion

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Contrast	11.427	1	11.427	27.662	.002
Error	2.479	6	.413		

The F tests the effect of Proceso. This test is based on the linearly independent pairwise comparisons among the estimated marginal means.

**Anexo D. Resultados estadísticos: evaluación de factores por individual**

**Within-Subjects Factors**

Measure:Concentracion

tiempo	Dependent Variable
1	t2
2	t3
3	t4
4	t5
5	t6
6	t7
7	t8
8	t9

**Between-Subjects Factors**

		N
Proceso	Fotocatálisis	8
	Fotólisis	8
pH	5.51	8
	6.74	8
H2O2	.00	8
	.50	8

**Descriptive Statistics**

	Proceso	pH	H2O2	Mean	Std. Deviation	N	
t2	Fotocatálisis	5.51	.00	21.5097	.44393	2	
			.50	20.8534	1.53359	2	
			Total	21.1816	.99662	4	
		6.74	.00	19.7690	2.98647	2	
			.50	20.7678	.52465	2	
			Total	20.2684	1.84317	4	
	Total	.00	20.6393	2.01216	4		
		.50	20.8106	.93710	4		
		Total	20.7250	1.45600	8		
		Fotólisis	5.51	.00	21.4241	.00000	2
				.50	22.2517	1.49323	2
				Total	21.8379	.98567	4
6.74	.00		22.2517	2.21967	2		
	.50		21.7380	.76680	2		
	Total		21.9949	1.38790	4		
Total	.00	21.8379	1.36770	4			
	.50	21.9949	1.01351	4			
	Total	21.9164	1.11757	8			
	Total	5.51	.00	21.4669	.26103	4	
			.50	21.5525	1.47614	4	
			Total	21.5097	.98242	8	
6.74		.00	21.0103	2.58263	4		
		.50	21.2529	.77560	4		
		Total	21.1316	1.77008	8		
Total	.00	21.2386	1.71678	8			
	.50	21.4027	1.10332	8			
	Total	21.3207	1.39667	16			

## Descriptive Statistics

Proceso	pH	H2O2	Mean	Std. Deviation	N		
t3	Fotocatálisis	5.51	.00	18.9128	.88787	2	
			.50	18.5133	1.61431	2	
		Total		18.7131	1.08841	4	
	6.74	.00	17.4289	2.17931	2		
		.50	18.4563	1.04930	2		
		Total		17.9426	1.51722	4	
	Total	.00	18.1709	1.60622	4		
		.50	18.4848	1.11210	4		
		Total		18.3278	1.28991	8	
	Fotólisis	5.51	.00	19.2838	.04036	2	
			.50	20.3682	1.97753	2	
			Total		19.8260	1.30233	4
		6.74	.00	19.7690	2.01788	2	
			.50	19.6548	1.29145	2	
			Total		19.7119	1.38476	4
		Total	.00	19.5264	1.19845	4	
.50			20.0115	1.42448	4		
Total				19.7690	1.24596	8	
Total		5.51	.00	19.0983	.55605	4	
			.50	19.4408	1.82184	4	
			Total		19.2696	1.26035	8
	6.74	.00	18.5989	2.18305	4		
		.50	19.0555	1.18398	4		
		Total		18.8272	1.64401	8	
	Total	.00	18.8486	1.49874	8		
		.50	19.2482	1.43724	8		
		Total		19.0484	1.43345	16	
	t4	Fotocatálisis	5.51	.00	17.2862	.36322	2
				.50	16.6584	1.65466	2
			Total		16.9723	1.04307	4
6.74		.00	15.2030	1.37216	2		
		.50	16.4016	.72644	2		
		Total		15.8023	1.13241	4	
Total		.00	16.2446	1.45540	4		
		.50	16.5300	1.05382	4		
		Total		16.3873	1.18617	8	
Fotólisis		5.51	.00	17.2862	.36322	2	
			.50	19.2553	1.77574	2	
			Total		18.2708	1.54514	4
		6.74	.00	18.3706	2.30039	2	
			.50	17.6572	.88787	2	
			Total		18.0139	1.48201	4
		Total	.00	17.8284	1.48320	4	
	.50		18.4563	1.47144	4		
	Total			18.1423	1.40831	8	

## Descriptive Statistics

	Proceso	pH	H2O2	Mean	Std. Deviation	N	
	Total	5.51	.00	17.2862	.29657	4	
			.50	17.9569	2.05223	4	
			Total	17.6215	1.40399	8	
	6.74	.00	.00	16.7868	2.39503	4	
			.50	17.0294	.98194	4	
			Total	16.9081	1.69953	8	
	Total	.00	.00	17.0365	1.60228	8	
			.50	17.4931	1.56971	8	
			Total	17.2648	1.55033	16	
	t5	Fotocatálisis	5.51	.00	15.2601	.48429	2
				.50	14.4610	1.53359	2
				Total	14.8606	1.03681	4
6.74		.00	.00	13.8618	1.65466	2	
			.50	14.8035	.64572	2	
			Total	14.3326	1.16071	4	
Total		.00	.00	14.5609	1.28163	4	
			.50	14.6323	.98084	4	
			Total	14.5966	1.05722	8	
Fotólisis		5.51	.00	15.6881	.52465	2	
			.50	17.7428	1.41252	2	
			Total	16.7155	1.47107	4	
	6.74	.00	.00	16.5157	2.42146	2	
			.50	16.2589	.36322	2	
			Total	16.3873	1.42143	4	
Total	.00	.00	16.1019	1.50816	4		
		.50	17.0009	1.20128	4		
		Total	16.5514	1.35060	8		

**Multivariate Tests<sup>b</sup>**

Effect		Value	F	Hypothesis df	Error df	Sig.
tiempo	Pillai's Trace	.619	.930 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.564
	Wilks' Lambda	.381	.930 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.564
	Hotelling's Trace	1.628	.930 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.564
	Roy's Largest Root	1.628	.930 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.564
tiempo * H2O2	Pillai's Trace	.603	.867 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.593
	Wilks' Lambda	.397	.867 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.593
	Hotelling's Trace	1.518	.867 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.593
	Roy's Largest Root	1.518	.867 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.593
tiempo * Radiación	Pillai's Trace	.375	.342 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.897
	Wilks' Lambda	.625	.342 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.897
	Hotelling's Trace	.599	.342 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.897
	Roy's Largest Root	.599	.342 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.897
tiempo * Proceso	Pillai's Trace	.961	14.036 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.011
	Wilks' Lambda	.039	14.036 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.011
	Hotelling's Trace	24.563	14.036 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.011
	Roy's Largest Root	24.563	14.036 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.011
tiempo * pH	Pillai's Trace	.714	1.429 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.384
	Wilks' Lambda	.286	1.429 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.384
	Hotelling's Trace	2.500	1.429 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.384
	Roy's Largest Root	2.500	1.429 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.384
tiempo * C0	Pillai's Trace	.791	2.165 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.238
	Wilks' Lambda	.209	2.165 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.238
	Hotelling's Trace	3.789	2.165 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.238
	Roy's Largest Root	3.789	2.165 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.238

a. Exact statistic

b. Design: Intercept + H2O2 + Radiación + Proceso + pH + C0  
Within Subjects Design: tiempo**Mauchly's Test of Sphericity<sup>b</sup>**

Measure:Concentracion

Within Subjects Effect	Mauchly's W	Approx. Chi-Square	df	Sig.	Epsilon <sup>a</sup>		
					Greenhouse-Geisser	Huynh-Feldt	Lower-bound
tiempo	.000	60.775	27	.001	.285	.534	.143

Tests the null hypothesis that the error covariance matrix of the orthonormalized transformed dependent variables is proportional to an identity matrix.

a. May be used to adjust the degrees of freedom for the averaged tests of significance. Corrected tests are displayed in the Tests of Within-Subjects Effects table.

b. Design: Intercept + H2O2 + Radiación + Proceso + pH + C0  
Within Subjects Design: tiempo

## Tests of Within-Subjects Effects

Measure:Concentracion

Source		Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
tiempo	Sphericity Assumed	.686	7	.098	.639	.722
	Greenhouse-Geisser	.686	1.994	.344	.639	.538
	Huynh-Feldt	.686	3.736	.184	.639	.628
	Lower-bound	.686	1.000	.686	.639	.443
tiempo * H2O2	Sphericity Assumed	.410	7	.059	.382	.910
	Greenhouse-Geisser	.410	1.994	.206	.382	.687
	Huynh-Feldt	.410	3.736	.110	.382	.808
	Lower-bound	.410	1.000	.410	.382	.550
tiempo * Radiación	Sphericity Assumed	.409	7	.058	.381	.911
	Greenhouse-Geisser	.409	1.994	.205	.381	.688
	Huynh-Feldt	.409	3.736	.109	.381	.809
	Lower-bound	.409	1.000	.409	.381	.551
tiempo * Proceso	Sphericity Assumed	28.408	7	4.058	26.452	.000
	Greenhouse-Geisser	28.408	1.994	14.245	26.452	.000
	Huynh-Feldt	28.408	3.736	7.605	26.452	.000
	Lower-bound	28.408	1.000	28.408	26.452	.000
tiempo * pH	Sphericity Assumed	4.984	7	.712	4.641	.000
	Greenhouse-Geisser	4.984	1.994	2.499	4.641	.022
	Huynh-Feldt	4.984	3.736	1.334	4.641	.005
	Lower-bound	4.984	1.000	4.984	4.641	.057
tiempo * C0	Sphericity Assumed	6.123	7	.875	5.702	.000
	Greenhouse-Geisser	6.123	1.994	3.071	5.702	.011
	Huynh-Feldt	6.123	3.736	1.639	5.702	.001
	Lower-bound	6.123	1.000	6.123	5.702	.038
Error(tiempo)	Sphericity Assumed	10.739	70	.153		
	Greenhouse-Geisser	10.739	19.942	.539		
	Huynh-Feldt	10.739	37.356	.287		
	Lower-bound	10.739	10.000	1.074		

## Tests of Within-Subjects Contrasts

Measure:Concentracion

Source	tiempo	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
tiempo	Linear	.416	1	.416	.590	.460
	Quadratic	.076	1	.076	.583	.463
	Cubic	.000	1	.000	.008	.929
	Order 4	.057	1	.057	.934	.357
	Order 5	.004	1	.004	.064	.805
	Order 6	.037	1	.037	.589	.461
	Order 7	.096	1	.096	3.588	.087
tiempo * H2O2	Linear	3.736E-6	1	3.736E-6	.000	.998
	Quadratic	.234	1	.234	1.804	.209
	Cubic	.058	1	.058	1.815	.208
	Order 4	.047	1	.047	.765	.402
	Order 5	.008	1	.008	.144	.712
	Order 6	.007	1	.007	.104	.754
	Order 7	.056	1	.056	2.097	.178
tiempo * Radiación	Linear	.318	1	.318	.452	.517
	Quadratic	.001	1	.001	.004	.951
	Cubic	.036	1	.036	1.112	.316
	Order 4	.053	1	.053	.866	.374
	Order 5	4.320E-5	1	4.320E-5	.001	.979
	Order 6	.001	1	.001	.014	.907
	Order 7	.000	1	.000	.011	.918
tiempo * Proceso	Linear	24.717	1	24.717	35.113	.000
	Quadratic	.654	1	.654	5.041	.049
	Cubic	2.408	1	2.408	75.136	.000
	Order 4	.258	1	.258	4.193	.068
	Order 5	.164	1	.164	2.890	.120
	Order 6	.123	1	.123	1.946	.193
	Order 7	.084	1	.084	3.120	.108
tiempo * pH	Linear	3.791	1	3.791	5.386	.043
	Quadratic	.673	1	.673	5.189	.046
	Cubic	.336	1	.336	10.487	.009
	Order 4	.074	1	.074	1.208	.297
	Order 5	.001	1	.001	.015	.906
	Order 6	.062	1	.062	.972	.347
	Order 7	.047	1	.047	1.750	.215
tiempo * C0	Linear	5.847	1	5.847	8.306	.016
	Quadratic	1.147E-5	1	1.147E-5	.000	.993
	Cubic	.168	1	.168	5.256	.045
	Order 4	.005	1	.005	.083	.779
	Order 5	.009	1	.009	.165	.693
	Order 6	.003	1	.003	.042	.842
	Order 7	.091	1	.091	3.383	.096
Error(tiempo)	Linear	7.039	10	.704		
	Quadratic	1.297	10	.130		
	Cubic	.320	10	.032		
	Order 4	.614	10	.061		
	Order 5	.566	10	.057		
	Order 6	.634	10	.063		
	Order 7	.268	10	.027		

## Medias marginales estimadas

### a. Proceso

#### Estimates

Measure:Concentracion

Proceso	Mean	Std. Error	95% Confidence Interval	
			Lower Bound	Upper Bound
Fotocatálisis	11.599 <sup>a</sup>	.270	10.997	12.201
Fotólisis	13.429 <sup>a</sup>	.270	12.827	14.032

a. Covariates appearing in the model are evaluated at the following values: Radiación = 952.8335, C0 = 26.1399.

#### Pairwise Comparisons

Measure:Concentracion

(I) Proceso	(J) Proceso	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig. <sup>a</sup>	95% Confidence Interval for Difference <sup>a</sup>	
					Lower Bound	Upper Bound
Fotocatálisis	Fotólisis	-1.830 <sup>*</sup>	.394	.001	-2.708	-.952
Fotólisis	Fotocatálisis	1.830 <sup>*</sup>	.394	.001	.952	2.708

Based on estimated marginal means

\*. The mean difference is significant at the .05 level.

a. Adjustment for multiple comparisons: Least Significant Difference (equivalent to no adjustments).

#### Univariate Tests

Measure:Concentracion

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Contrast	11.805	1	11.805	21.575	.001
Error	5.472	10	.547		

The F tests the effect of Proceso. This test is based on the linearly independent pairwise comparisons among the estimated marginal means.

### b. Tiempo

#### Estimates

Measure:Concentracion

tiempo	Mean	Std. Error	95% Confidence Interval	
			Lower Bound	Upper Bound
1	21.321 <sup>a</sup>	.186	20.906	21.736
2	19.048 <sup>a</sup>	.168	18.674	19.423
3	17.265 <sup>a</sup>	.211	16.794	17.735
4	15.574 <sup>a</sup>	.210	15.105	16.043
5	12.688 <sup>a</sup>	.190	12.265	13.111
6	7.198 <sup>a</sup>	.228	6.690	7.706
7	4.277 <sup>a</sup>	.230	3.764	4.789
8	2.743 <sup>a</sup>	.219	2.255	3.231

a. Covariates appearing in the model are evaluated at the following values: Radiación = 952.8335, C0 = 26.1399.

Pairwise Comparisons

Measure:Concentracion

(I) tiempo	(J) tiempo	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig. <sup>a</sup>	95% Confidence Interval for Difference <sup>a</sup>	
					Lower Bound	Upper Bound
1	2	2.272 <sup>†</sup>	.105	.000	2.039	2.506
	3	4.056 <sup>†</sup>	.151	.000	3.719	4.393
	4	5.747 <sup>†</sup>	.151	.000	5.411	6.083
	5	8.632 <sup>†</sup>	.161	.000	8.274	8.991
	6	14.122 <sup>†</sup>	.202	.000	13.673	14.572
	7	17.044 <sup>†</sup>	.219	.000	16.555	17.533
	8	18.578 <sup>†</sup>	.222	.000	18.083	19.073
2	1	-2.272 <sup>†</sup>	.105	.000	-2.506	-2.039
	3	1.784 <sup>†</sup>	.128	.000	1.499	2.069
	4	3.474 <sup>†</sup>	.141	.000	3.161	3.788
	5	6.360 <sup>†</sup>	.132	.000	6.066	6.655
	6	11.850 <sup>†</sup>	.170	.000	11.471	12.229
	7	14.772 <sup>†</sup>	.198	.000	14.330	15.213
	8	16.305 <sup>†</sup>	.203	.000	15.854	16.757
3	1	-4.056 <sup>†</sup>	.151	.000	-4.393	-3.719
	2	-1.784 <sup>†</sup>	.128	.000	-2.069	-1.499
	4	1.691 <sup>†</sup>	.090	.000	1.490	1.892
	5	4.577 <sup>†</sup>	.080	.000	4.399	4.755
	6	10.066 <sup>†</sup>	.097	.000	9.850	10.283
	7	12.988 <sup>†</sup>	.134	.000	12.689	13.287
	8	14.522 <sup>†</sup>	.138	.000	14.214	14.830
4	1	-5.747 <sup>†</sup>	.151	.000	-6.083	-5.411
	2	-3.474 <sup>†</sup>	.141	.000	-3.788	-3.161
	3	-1.691 <sup>†</sup>	.090	.000	-1.892	-1.490
	5	2.886 <sup>†</sup>	.066	.000	2.738	3.033
	6	8.376 <sup>†</sup>	.109	.000	8.133	8.618
	7	11.297 <sup>†</sup>	.137	.000	10.991	11.603
	8	12.831 <sup>†</sup>	.145	.000	12.507	13.155
5	1	-8.632 <sup>†</sup>	.161	.000	-8.991	-8.274
	2	-6.360 <sup>†</sup>	.132	.000	-6.655	-6.066
	3	-4.577 <sup>†</sup>	.080	.000	-4.755	-4.399
	4	-2.886 <sup>†</sup>	.066	.000	-3.033	-2.738
	6	5.490 <sup>†</sup>	.075	.000	5.323	5.657
	7	8.411 <sup>†</sup>	.096	.000	8.198	8.624
	8	9.945 <sup>†</sup>	.103	.000	9.715	10.175
6	1	-14.122 <sup>†</sup>	.202	.000	-14.572	-13.673
	2	-11.850 <sup>†</sup>	.170	.000	-12.229	-11.471
	3	-10.066 <sup>†</sup>	.097	.000	-10.283	-9.850
	4	-8.376 <sup>†</sup>	.109	.000	-8.618	-8.133
	5	-5.490 <sup>†</sup>	.075	.000	-5.657	-5.323
	7	2.921 <sup>†</sup>	.063	.000	2.781	3.062
	8	4.455 <sup>†</sup>	.077	.000	4.283	4.628
7	1	-17.044 <sup>†</sup>	.219	.000	-17.533	-16.555
	2	-14.772 <sup>†</sup>	.198	.000	-15.213	-14.330
	3	-12.988 <sup>†</sup>	.134	.000	-13.287	-12.689
	4	-11.297 <sup>†</sup>	.137	.000	-11.603	-10.991
	5	-8.411 <sup>†</sup>	.096	.000	-8.624	-8.198
	6	-2.921 <sup>†</sup>	.063	.000	-3.062	-2.781
	8	1.534 <sup>†</sup>	.030	.000	1.467	1.601
8	1	-18.578 <sup>†</sup>	.222	.000	-19.073	-18.083
	2	-16.305 <sup>†</sup>	.203	.000	-16.757	-15.854
	3	-14.522 <sup>†</sup>	.138	.000	-14.830	-14.214
	4	-12.831 <sup>†</sup>	.145	.000	-13.155	-12.507
	5	-9.945 <sup>†</sup>	.103	.000	-10.175	-9.715
	6	-4.455 <sup>†</sup>	.077	.000	-4.628	-4.283
	7	-1.534 <sup>†</sup>	.030	.000	-1.601	-1.467

Based on estimated marginal means

†. The mean difference is significant at the .05 level.

a. Adjustment for multiple comparisons: Least Significant Difference (equivalent to no adjustments).

**Multivariate Tests**

	Value	F	Hypothesis df	Error df	Sig.
Pillai's trace	.999	937.952 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.000
Wilks' lambda	.001	937.952 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.000
Hotelling's trace	1641.416	937.952 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.000
Roy's largest root	1641.416	937.952 <sup>a</sup>	7.000	4.000	.000

Each F tests the multivariate effect of tiempo. These tests are based on the linearly independent pairwise comparisons among the estimated marginal means.

a. Exact statistic

**c. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>****Estimates**

Measure:Concentracion

H2O2	Mean	Std. Error	95% Confidence Interval	
			Lower Bound	Upper Bound
.00	12.397 <sup>a</sup>	.263	11.812	12.982
.50	12.632 <sup>a</sup>	.263	12.046	13.217

a. Covariates appearing in the model are evaluated at the following values: Radiación = 952.8335, C0 = 26.1399.

**Pairwise Comparisons**

Measure:Concentracion

(I) H2O2	(J) H2O2	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig. <sup>a</sup>	95% Confidence Interval for Difference <sup>a</sup>	
					Lower Bound	Upper Bound
.00	.50	-.235	.373	.544	-1.066	.597
.50	.00	.235	.373	.544	-.597	1.066

Based on estimated marginal means

a. Adjustment for multiple comparisons: Least Significant Difference (equivalent to no adjustments).

**Univariate Tests**

Measure:Concentracion

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Contrast	.216	1	.216	.395	.544
Error	5.472	10	.547		

The F tests the effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. This test is based on the linearly independent pairwise comparisons among the estimated marginal means.

**d. pH****Estimates**

Measure:Concentracion

pH	Mean	Std. Error	95% Confidence Interval	
			Lower Bound	Upper Bound
5.51	12.733 <sup>a</sup>	.263	12.146	13.320
6.74	12.295 <sup>a</sup>	.263	11.708	12.882

a. Covariates appearing in the model are evaluated at the following values: Radiación = 952.8335, C0 = 26.1399.

**Pairwise Comparisons**

Measure:Concentracion

(I) pH	(J) pH	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig. <sup>a</sup>	95% Confidence Interval for Difference <sup>a</sup>	
					Lower Bound	Upper Bound
5.51	6.74	.438	.375	.270	-.398	1.274
6.74	5.51	-.438	.375	.270	-1.274	.398

Based on estimated marginal means

a. Adjustment for multiple comparisons: Least Significant Difference (equivalent to no adjustments).

**Univariate Tests**

Measure:Concentracion

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Contrast	.745	1	.745	1.362	.270
Error	5.472	10	.547		

The F tests the effect of pH. This test is based on the linearly independent pairwise comparisons among the estimated marginal means.