

ELIMINACIÓN DE AMOXICILINA ADSORBIDO SOBRE UN SISTEMA FOTOCATALÍTICO FORMADO POR DIÓXIDO DE TITANIO DOPADO POR PLATA Y SOPORTADO EN ALÚMINA

REMOVAL OF AMOXICILLIN BY PHOTOCATALYSIS USING A SILVER-DOPED TITANIUM DIOXIDE SUPPORTED ON ALUMINA

Unidad de Investigación para optar al

Título de Químico Farmacéutico

Anyelo Caimanque Acuña

Director: Dr. Juan Ojeda Herrera

Palabras claves: Aguas residuales, Contaminantes emergentes, Antibióticos, Amoxicilina, Fotocatálisis heterogénea, Dióxido de titanio, Dopaje, Plata.

Keywords: Wastewater, Emerging contaminants, Antibiotics, Amoxicillin, Heterogeneous photocatalysis, Titanium dioxide, Doping, Silver.

DEDICATORIA

A mi familia, a todos mis hermanos Andrea, Iván, Ángel, Sara, María y Paulina, que siempre confiaron en mí y dieron todo de sí para apoyarme, incluso en los peores momentos. Especialmente, a mi padre, Eduardo Caimanque, quien tuvo el valor de criarme a mí y a mis seis hermanos con lo que pudo.

A mi director de Unidad de Investigación, Dr. Juan Ojeda, por guiarme con su conocimiento y experiencia en el campo de la investigación, enseñándome los valores fundamentales de esta línea de la ciencia.

A mis amigos cercanos, Javier, Alejandro, Moisés, Claudio, Ricardo, Joaquín, Zahid, Bryan, Ricardo, Catalina, Camilo, Ignacio y Cristóbal, quienes me ayudaron a crecer como persona y me han brindado muy buenos momentos.

A mi pareja Susana y a nuestra gatita Mojito, quienes me han acompañado en esta etapa de mi vida, regalándome todo su amor y ánimo.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de pregrado.

A mi director de unidad de Investigación, Dr. Juan Ojeda, por su paciencia y disposición para resolver todas mis dudas y problemas a lo largo de la investigación, siendo un guía excelente.

A los Técnicos de Laboratorio de la Facultad de Farmacia, Claudia Santibáñez, Catherine Ramos, Marisol Blanco y César Morgunovsky, por su constante interés en nuestro progreso, sus palabras de aliento y su invaluable apoyo en el uso de los equipos.

A mis compañeros de universidad, especialmente Bryan Maldonado y Zahid Halabi, que siempre estuvieron cuando más necesitaba apoyo, regalándome momentos de alegría y motivación, haciendo todo el trabajo mucho más llevadero.

A las personas del Laboratorio de Catálisis y Adsorción de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, en especial a Camila, por todos los conocimientos y consejos compartidos durante el proceso de caracterización.

Y agradezco a las personas con las que vivo: a mi pareja Susana, nuestra gatita Mojito y a mi hermana María, quienes siempre estuvieron para acompañarme y escucharme cuando más tenía problemas.

RESUMEN

En las últimas décadas, el surgimiento de contaminantes emergentes (CEs), como los antibióticos, en cuerpos de agua ha generado una gran preocupación a nivel global debido a su impacto en el medio ambiente y la salud pública. En este contexto, los procesos de oxidación avanzada (POA) que utilizan dióxido de titanio (TiO_2) han emergido como una de las metodologías más innovadoras y prometedoras para la eliminación de CEs. Esta investigación se centró en la fotodegradación de soluciones de amoxicilina, uno de los antibióticos más recetados y vendidos en Chile, mediante el uso de fotocatalizadores de dióxido de titanio dopados con plata, adsorbidos en alúmina mediante co-impregnación. La caracterización de los sistemas mediante técnicas de Acidez Superficial (AS), Migración Electroforética (ME) y espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR) confirmó la creación de nuevos sitios ácidos de Lewis, la adecuada dispersión de los componentes y la interacción entre los materiales.

La caracterización de los sistemas reveló que la incorporación de TiO_2 y Ag aumentó significativamente el número de sitios ácidos de Lewis, mejorando la capacidad de adsorción de AMX. Al respecto, el sistema fotocatalítico Ti(10)/Al presentó un mayor número de sitios ácidos y una mejor capacidad de adsorción en comparación con Al_2O_3 puro, debido a la mayor superficie específica y la creación de nuevos sitios ácidos proporcionados por el TiO_2 . La eficacia de los sistemas en la adsorción de AMX se debió principalmente a la interacción de los grupos hidroxilos terminales presentes en TiO_2 (Ti-OH) y Al_2O_3 (Al-OH) con los grupos funcionales de AMX, y en menor medida, a la retrodonación. En los sistemas dopados con Ag, una menor concentración de Ag favoreció una mejor dispersión del metal en el soporte, mejorando así la capacidad de adsorción. La plata facilitó interacciones adicionales mediante retrodonación, aumentando la afinidad por AMX.

Los resultados de fotodegradación demostraron que los sistemas combinados de TiO_2 y Ag presentaron una mayor eficiencia en comparación con los sistemas individuales. Bajo irradiación UV-A, los sistemas Ti(10)-Ag(0.5)/Al y Ti(10)-Ag(0.2)/Al mostraron una notable mejora en la fotodegradación debido a la sinergia entre TiO_2 y Ag, que facilitó la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) y mejoró la separación de cargas. El sistema Ti(10)-Ag(0.2)/Al mostró el mayor rendimiento bajo radiación VIS, atribuido a una excelente dispersión de Ag y una fuerte sinergia con TiO_2 , optimizando la eficiencia global del sistema fotocatalítico.

Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran la importancia de optimizar la composición y las propiedades de los fotocatalizadores para maximizar su eficiencia y contribuir a la protección del medio ambiente mediante la eliminación de contaminantes emergentes de medios acuosos.

ABSTRACT

In recent decades, the emergence of emerging contaminants (ECs), such as antibiotics, in water bodies has generated significant global concern due to their impact on the environment and public health. In this context, advanced oxidation processes (AOPs) utilizing titanium dioxide (TiO_2) have emerged as one of the most innovative and promising methodologies for the removal of ECs. This research focused on the photodegradation of amoxicillin solutions, one of the most prescribed and sold antibiotics in Chile, using silver-doped titanium dioxide photocatalysts adsorbed on alumina via co-impregnation. The characterization of the systems using Surface Acidity (SA), Electrophoretic Migration (EM), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) techniques confirmed the creation of new Lewis acid sites, proper dispersion of the components, and interaction between the materials.

The characterization of the systems revealed that the incorporation of TiO_2 and Ag significantly increased the number of Lewis acid sites, enhancing the adsorption capacity of AMX. In this regard, the Ti(10)/Al photocatalytic system exhibited a higher number of acid sites and better adsorption capacity compared to pure Al_2O_3 , due to the larger specific surface area and the creation of new acid sites provided by TiO_2 . The efficacy of the systems in AMX adsorption was mainly due to the interaction of the terminal hydroxyl groups present in TiO_2 (Ti-OH) and Al_2O_3 (Al-OH) with the functional groups of AMX, and to a lesser extent, to back-donation. In Ag-doped systems, a lower concentration of Ag favored better metal dispersion on the support, thus improving adsorption capacity. Silver facilitated additional interactions through back-donation, increasing affinity for AMX.

Photodegradation results demonstrated that combined TiO_2 and Ag systems exhibit greater efficiency compared to individual systems. Under UV-A irradiation, Ti(10)-Ag(0.5)/Al and Ti(10)-Ag(0.2)/Al showed a notable improvement in photodegradation due to the synergy between TiO_2 and Ag, which facilitated the generation of reactive oxygen species (ROS) and improved charge separation. The Ti(10)Ag(0.2)/Al system showed the highest performance under VIS radiation, attributed to excellent Ag dispersion and strong synergy with TiO_2 , optimizing the overall efficiency of the photocatalytic system.

The results obtained in this work demonstrate the importance of optimizing the composition and properties of photocatalysts to maximize their efficiency and contribute to environmental protection by eliminating emerging contaminants from aqueous media.

ABREVIACIONES

- AMX: Amoxicilina
- AS: Acidez superficial
- CEs: Contaminantes Emergentes
- Ci: Concentración inicial de la muestra (mg/L)
- Cm: Concentración de la muestra a un tiempo t (mg/L)
- e-: Electrón
- E: Potencial del electrodo
- EG: Energía GAP o banda prohibida
- Ei: Potencial inicial del electrodo
- H: Hidrógeno
- h+: Ion hidrógeno (catión)
- H₂O₂: Peróxido de hidrógeno
- HCl: Ácido Clorhídrico
- IR: Infrarrojo
- KCl: Cloruro de potasio
- ME: Migración Electroforética
- mg: Miligramos
- mL: Mililitros
- Mn: Manganeso
- mV: Milivoltios
- NaOH: Hidróxido de sodio
- nm: Nanómetros
- NSA: Número de sitios ácidos
- O₂^{•-}: Radical superóxido
- OH: Hidroxilo
- OMS: Organización Mundial de la Salud
- pH: Potencial de hidrógeno
- PIE: Punto isoeléctrico
- POA: Procesos de oxidación avanzada
- ppm: Partes por millón
- PTAR: Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales
- PZ: Potencial Z
- ROS: Especies reactivas de oxígeno
- TiO₂: Óxido de titanio
- UV: Luz ultravioleta
- UV-A: Luz ultravioleta A
- UV-VIS: Ultravioleta visible
- W: Vatios

CONTENIDO

I. INTRODUCCIÓN	1
1.- Contaminantes emergentes (CEs)	1
2.- Fármacos como contaminantes emergentes	1
3.- Antibióticos como CEs	2
4.- Antibióticos betalactámicos	4
4.1- Amoxicilina (AMX)	4
5.- Métodos de tratamiento convencionales para eliminación de fármacos	6
6.- Procesos de Oxidación Avanzada (POAs): fotocátalisis heterogénea	7
7.- TiO ₂ como fotocatalizador	9
8.- Dióxido de titanio dopado con Ag	10
II. OBJETIVOS	12
1. Objetivo general	12
2. Objetivos específicos	12
III. METODOLOGIA	13
1. Preparación de sistemas fotocatalizadores	13
2. Preparación de solución de AMX	13
3. Adsorción de AMX sobre los sistemas fotocatalizadores	13
4. Fotodegradación de AMX adsorbidas en sistemas fotocatalíticos	14
5. Método analítico	14
5.1 Cuantificar soluciones en adsorción	14
5.2 Cuantificar soluciones en Fotodegradación	14
6. Caracterización del fotocatalizador	15
6.1 Acidez superficial (AS)	15
6.2 Migración electroforética (ME)	15
6.3 Espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR)	15
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	16
1.-Caracterización del fotocatalizador	16
1.1.- Acidez superficial	16
1.2.-Migración electroforética (ME)	22
1.3- Espectroscopia infrarroja transformada de Fourier	26
2.- Adsorción de AMX sobre sistemas fotocatalíticos	30
3.- Fotodegradación UV-A de AMX sobre sistemas fotocatalíticos	35
4.- Fotodegradación VIS de AMX sobre sistemas fotocatalíticos	39
V. CONCLUSIONES	43
VI. BIBLIOGRAFIA	44
VII. ANEXOS	50

I. INTRODUCCIÓN

1.- Contaminantes emergentes (CEs)

A medida que la humanidad ha avanzado en el ámbito industrial y tecnológico, ha generado además un alarmante incremento en la contaminación ambiental ^[1]. A pesar de los esfuerzos y campañas para abordar y regular la concentración de contaminantes liberados por las industrias al medio ambiente, existen compuestos que, sorprendentemente, no han sido debidamente considerados. Estas sustancias son conocidas como Contaminantes Emergentes (CEs), entre los cuales se encuentran una amplia variedad de sustancias antropogénicas y naturales, incluyendo productos de cuidado personal, hormonas esteroideas, productos químicos industriales, plaguicidas, tensoactivos y productos farmacéuticos ^{[2] [3] [4]}.

Los CEs no están sujetos a una legislación específica y, frecuentemente, se detectan en bajas concentraciones en fuentes de agua. Su alta estabilidad química suscita preocupaciones debido a su capacidad de bioacumulación en los organismos y su persistencia en el medio ambiente ^[5]. La exposición a CEs puede ocurrir directamente cuando los animales o los humanos consumen agua contaminada. En el ecosistema acuático, una exposición prolongada representa un riesgo significativo para las algas y bacterias fotosintéticas, que desempeñan un papel fundamental en la base de la cadena alimentaria. Cualquier perturbación en el funcionamiento de estos organismos puede tener un impacto considerable en los niveles tróficos superiores ^{[6] [7]}.

Estudios han arrojado luz sobre los efectos de la exposición prolongada a CEs, revelando que incluso a concentraciones bajas pueden provocar diversas anomalías en los seres humanos. Estos efectos incluyen la influencia de compuestos estrogénicos, como el 17 β -estradiol, en la salud, así como la interferencia en las bacterias intestinales y enzimas digestivas debido a sustancias añadidas a alimentos y bebidas, como la sacarina y la sucralosa, lo que puede dar lugar a enfermedades inflamatorias intestinales. Además, se ha observado la inhibición del crecimiento celular y la síntesis de proteínas como resultado de la exposición a retardantes de llama organofosforados. Asimismo, los compuestos farmacológicamente activos pueden generar una variedad de efectos sobre diversos organismos, dada la gran cantidad de familias farmacológicas existentes con diferentes mecanismos de acción y potenciales reacciones adversas ^[7].

Los fármacos son especialmente destacables, ya que se diseñan con la intención de ejercer efectos fisiológicos en humanos y animales, además de poseer una alta estabilidad para preservar su acción terapéutica ^[8]. Sin embargo, esta propiedad también plantea la cuestión de la potencial peligrosidad de su presencia en el medio ambiente, dependiendo de la concentración y del tipo de fármaco ^[9].

2.- Fármacos como contaminantes emergentes

Los fármacos pueden introducirse en el medio ambiente a través de los efluentes de aguas residuales, la industria farmacéutica y la ganadería humana ^[10], lo que resulta en niveles de concentración detectables tanto en suelos como en aguas superficiales y subterráneas. En las aguas residuales es posible encontrar una amplia variedad de medicamentos, tales como antiinflamatorios/analgésicos como el paracetamol, ácido acetilsalicílico, ibuprofeno y diclofenaco; antidepresivos que incluyen benzodiazepinas; antiepilépticos como la carbamazepina; fármacos para el control de lípidos como los

fibratos; β -bloqueadores como el atenolol y propanolol; medicamentos para úlceras y antihistamínicos como la ranitidina y famotidina; antibióticos que abarcan tetraciclinas, macrólidos, β -lactámicos, penicilinas, quinolonas, sulfonamidas, fluoroquinolonas, cloranfenicol y derivados de imidazol; y otros compuestos como cocaína, barbitúricos, metadona, anfetaminas, opiáceos, heroína y otros narcóticos ^[11].

Como se mencionó anteriormente, los Ces tiende a bioacumularse en tejidos animales y vegetales, además de persistir en el medio ambiente, por lo que los fármacos siguen una misma tendencia ^[12]. Se ha documentado que la exposición a una mezcla de 13 fármacos (atenolol, bezafibrato, carbamazepina, ciclofosfamida, ciprofloxacina, furosemida, hidroclorotiazida, ibuprofeno, lincomicina, ofloxacino, ranitidina, salbutamol y sulfametoxazol) a niveles de ng/L tiene la capacidad de inhibir el crecimiento de células embrionarias humanas ^[13]. Asimismo, una exposición prolongada a antibióticos en el medio ambiente puede resultar en la aparición de cepas bacterianas resistentes a este tipo de medicamentos ^[14].

En este sentido, el uso de antibióticos ha experimentado un crecimiento significativo a nivel global en las últimas décadas, debido a su uso en la medicina humana, veterinaria e industrias agrícolas. Este aumento en el consumo ha resultado en una mayor liberación de antibióticos en el medio ambiente, lo que plantea serias preocupaciones sobre el desarrollo de resistencia bacteriana ^[15].

3.- Antibióticos como CEs

Aunque los pacientes pueden usar antibióticos de manera adecuada, algunos estudios han demostrado que una parte significativa de estos medicamentos no se metaboliza en el cuerpo humano y se elimina a través de la orina o las heces, lo que contribuye a la contaminación del sistema de aguas residuales domésticas ^[16]. Además, los antibióticos se utilizan ampliamente en la industria acuícola y la cría intensiva de ganado, lo que resulta en la presencia de residuos de antibióticos en el entorno acuático ^[17]. La contaminación por antibióticos también está relacionada con la liberación de desechos hospitalarios que contienen altas concentraciones de estos compuestos. Como se muestra en la figura 1, los antibióticos pueden ingresar al medio ambiente desde diversas fuentes a las aguas superficiales y subterráneas, incluyendo ríos, lagos, estuarios y océanos, lo que puede afectar la calidad del agua potable y representar además un serio problema de salud pública ^[18].

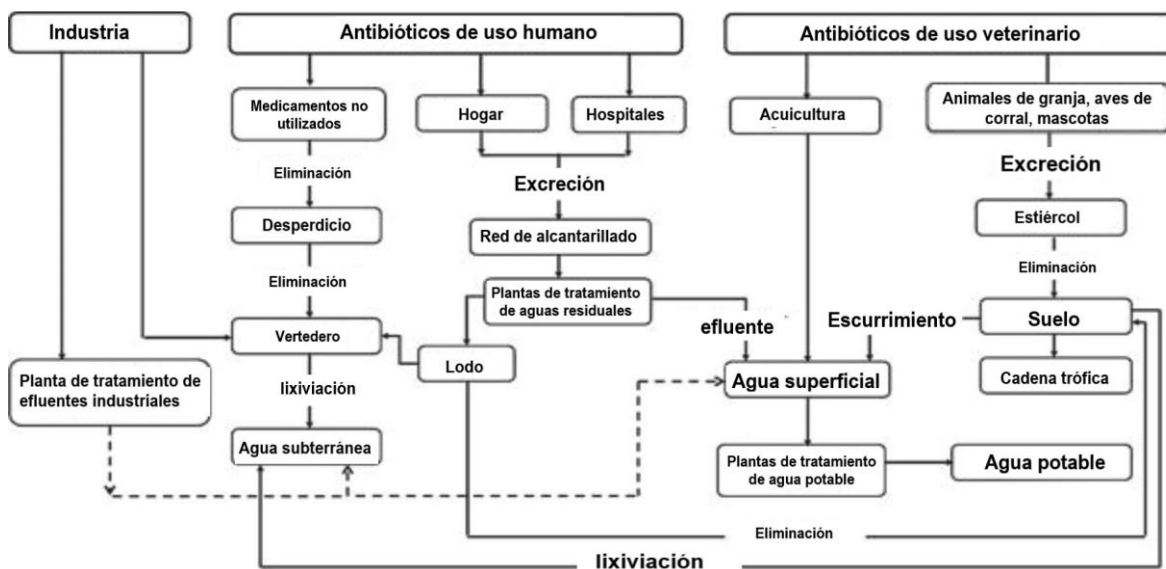


Figura 1: Vías de ingreso de los antibióticos hacia el medio ambiente (Extraído de Faleye et al., 2018. *Antibiotic residue in the aquatic environment: Status in Africa* [19]).

Los efectos de los antibióticos en la vida acuática son variados e incluyen toxicidad, alteraciones en el desarrollo y daño en el ADN. En cuanto a la resistencia bacteriana, esta varía según el mecanismo de acción de la clase de antibiótico en cuestión y la respuesta que puedan dar las bacterias frente a estos medicamentos. Resulta que las bacterias tienen una sorprendente plasticidad genética que les permite responder a una amplia variedad de amenazas ambientales, incluida la exposición a antibióticos [20].

Es posible agrupar los mecanismos de resistencia de la siguiente manera [21]:

1. **Modificación de la molécula antimicrobiana:** Las bacterias pueden producir enzimas que inactivan el antibiótico mediante la adición de grupos químicos específicos a la molécula o que destruyen la molécula misma, lo que impide que el antibiótico interactúe con su objetivo. Un ejemplo es la resistencia a los β -lactámicos, donde las β -lactamasas destruyen estos compuestos.
2. **Prevención de alcanzar el blanco del antibiótico:** Las bacterias pueden disminuir la permeabilidad de sus membranas para evitar que el antibiótico alcance su objetivo intracelular. Esto es especialmente importante en bacterias gramnegativas, que limitan la entrada de sustancias desde el entorno externo. También pueden utilizar bombas de expulsión para eliminar activamente el antibiótico fuera de la célula.
3. **Cambios y/o elusión de los sitios de acción:** Las bacterias pueden interferir con el sitio de acción del antibiótico, evitando que este se una a su objetivo. Esto puede involucrar modificaciones en el sitio de acción que disminuyen la afinidad del antibiótico por la molécula del blanco.

Por otro lado, los antibióticos presentes en el medio ambiente contribuyen a la aparición de bacterias resistentes a los antibióticos, lo que a su vez conduce a la propagación y aparición de genes de resistencia a antibióticos que migran y se propagan a través de la transferencia horizontal de genes. Se ha detectado ampliamente la presencia

de genes de resistencia a tetraciclina, macrólidos, sulfonamidas y fluoroquinolonas en plantas de tratamiento de aguas residuales [22].

4.- Antibióticos betalactámicos

Existen antibióticos con una variedad de mecanismos de acción, entre los que se incluyen los betalactámicos, aminoglucósidos, glucopéptidos, macrólidos y quinolonas. En este sentido, cabe destacar a los betalactámicos, que fueron uno de los primeros tipos de antibióticos descubiertos y que han sido considerados como tratamientos de primera elección para diversas infecciones [23]. Su mecanismo de acción radica en su capacidad para unirse a la proteína de unión a la penicilina (PBP) 1A, la cual es responsable de la síntesis de la pared celular bacteriana. Esto ocurre mediante la apertura del anillo betalactámico para acetilar el dominio C-terminal de la transpeptidasa PBP 1A, lo que impide las reacciones de glicosiltransferasa y transpeptidasa que conducen a la formación de enlaces cruzados entre D-alanina y D-ácido aspártico en las paredes celulares. Cuando la acción de estas proteínas se ve inhibida, las bacterias aumentan la expresión de enzimas autolíticas y, como consecuencia, se vuelven incapaces de mantener la integridad de la estructura celular, lo que resulta en la muerte bacteriana [24].

4.1- Amoxicilina (AMX)

Según un estudio realizado en 2019 por el Instituto de Salud Pública (ISP), la Amoxicilina (AMX) es uno de los antibióticos de la familia de los betalactámicos más consumidos en Chile, tanto en su forma simple como en combinación con ácido clavulánico. AMX ha sido clasificada por la Organización Mundial de la Salud (OMS) como un antibiótico de acceso básico [25]. Exhibe una biodisponibilidad cercana al 60% y una unión a proteínas plasmáticas del 17%. Este medicamento se emplea en el tratamiento de diversas infecciones bacterianas que afectan áreas como el oído, la nariz, la garganta, el tracto genitourinario, la piel y el tracto respiratorio inferior. Además, se utiliza en terapias triples o duales junto con vonoprazán y claritromicina para abordar la infección por *Helicobacter pylori* en adultos. La AMX es un derivado de la penicilina G que comparte una acción muy similar a la ampicilina, pero ofrece una mayor eficacia en el tratamiento oral [23].

A nivel global, el uso de antibióticos es elevado, con un especial énfasis en la amoxicilina debido a su efectividad y costo relativamente bajo. En los últimos años, se ha observado un aumento en la demanda de este antibiótico, impulsado por su eficacia en el tratamiento de infecciones respiratorias y otras infecciones bacterianas comunes. La elevada prescripción de amoxicilina y otros antibióticos en infecciones respiratorias agudas es una práctica común en la atención primaria [26]. No obstante, en Europa se han reportado problemas de desabastecimiento de antibióticos como AMX, especialmente en sus presentaciones pediátricas, lo que ha afectado la disponibilidad de estos medicamentos esenciales [27].

AMX presenta características anfóteras en su estructura química, atribuibles a la presencia de grupos funcionales como $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ y $-\text{OH}$ (ver Tabla 1). Además, con un coeficiente de reparto octanol-agua ($\log K_{ow}$) de 0,87, se evidencia su alta solubilidad en agua, lo que facilita su movimiento hacia acuíferos más profundos [28].

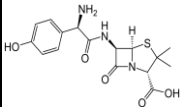
N.º CAS.	Clase de antibióticos	Fórmula química	Peso molecular (g/mol)	Estructura química	pK _{un}	Bitácora K _{ow}
26787-78-0	β-lactámico	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S	365.4		2.68 (–COOH), 7.49 (–NH ₂), 9.63 (ph–OH)	0.87

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de **AMX** (Extraída de National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for Amoxicillin^[29])

Es importante mencionar la combinación de AMX con ácido clavulánico, ya que amplía su eficacia en el tratamiento de infecciones bacterianas y, por lo tanto, aumenta su uso. El ácido clavulánico actúa bloqueando las enzimas β-lactamasas, que algunas bacterias producen para descomponer los antibióticos que disponen de anillo β-lactámico. Esta combinación se recomienda especialmente en casos de infecciones provocadas por gérmenes productores de β-lactamasas, como la sinusitis aguda, neumonía adquirida en la comunidad y otitis media bacteriana aguda. Además, en algunos países, el consumo de amoxicilina-ácido clavulánico está aumentando de manera constante, reflejando una preferencia creciente por este tratamiento, aunque no siempre esté completamente relacionado con el incremento de cepas productoras de β-lactamasa (figura 2)^[24].

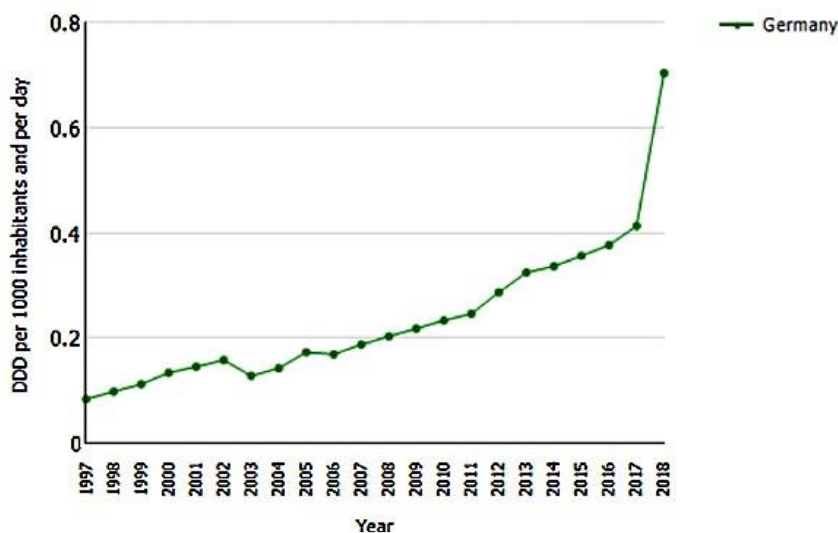


Figura 2. Incremento continuo en el uso de amoxicilina-ácido clavulánico en Alemania desde el año 1997 a 2018. Extraído de Huttner et al, 2020. Oral amoxicillin and amoxicillin-clavulanic acid: properties, indications and usage. Clin Microbiol Infect^[24].

Es relevante destacar que AMX se excreta a través de la vía renal, representando aproximadamente un 70% de su eliminación en forma activa mediante la orina. En este sentido, resulta preocupante que una vez excretada, esta sustancia pueda llegar al sistema de drenaje y, posteriormente, a las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR), donde no se degrada de manera eficiente. Como consecuencia, la AMX y compuestos

similares pueden terminar contaminando fuentes de agua, como ríos, lagos y aguas subterráneas ^[19], por lo que ha sido identificada como uno de los antibióticos más comúnmente encontrados en aguas residuales ^[30].

Al igual que los antibióticos en general, la AMX en ambientes acuáticos podría suponer un riesgo considerable para los peces, ya que puede provocar alteraciones genéticas e histológicas en sus tejidos, incluso a niveles de exposición que se encuentran en el medio ambiente. La capacidad de los antibióticos para causar genotoxicidad en los peces se manifiesta a través de la formación de micronúcleos en los eritrocitos o mediante la regulación transcripcional de las enzimas antioxidantes en el hígado y el músculo ^[31].

5.- Métodos de tratamiento convencionales para eliminación de fármacos

Las aguas residuales domésticas son un componente crítico en la gestión del agua y su tratamiento es esencial para garantizar la devolución segura de agua contaminada al medio ambiente y el cumplimiento de las regulaciones correspondientes. *Según lo establecido en la Ley 21.075 de Chile, que regula la recolección y reutilización de aguas grises*, los sistemas de tratamiento de aguas residuales convencionales están diseñados principalmente para tratar las aguas servidas domésticas. Estas aguas incluyen tanto las aguas grises, que provienen de duchas, lavamanos, lavadoras y otros usos domésticos excluyendo los desechos del inodoro, como las aguas negras, provenientes principalmente de los desechos humanos, como las descargas de inodoros, y que pueden contener patógenos peligrosos ^[32].

El proceso comienza con la descarga de las aguas servidas domésticas en una cámara llamada unión domiciliaria, la cual se conecta a un sistema de colectores y elementos como cámaras de inspección, entre otros. A través de esta red de alcantarillado, las aguas servidas son transportadas hasta las PTAR. Posteriormente, se implementa un proceso de descontaminación para reintegrarlas al medio ambiente, cumpliendo con las regulaciones establecidas en el Decreto Supremo N°90/2000. Este decreto tiene por objeto regular la descarga de contaminantes en cuerpos de agua marinos y continentales superficiales. Como resultado, las aguas residuales deben someterse a una serie de procesos ^{[33][34][35]}:

- Pretratamiento: un sistema mecanizado retira la arena y basura del agua para luego enviarlas a sitios de disposición final.
- Tratamiento secundario: se retira la materia orgánica presente en las aguas mediante la degradación por bacterias, para posteriormente ser separada de la fase acuosa por decantación, obteniendo así lodos que son deshidratados y trasladados a rellenos sanitarios, mono-rellenos, y predios forestales y/o agrícolas para su disposición benéfica.
- Desinfección: el agua obtenida de los procesos anteriores es finalmente desinfectada con gas cloro y descargada en fuentes superficiales como ríos y esteros.

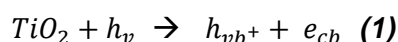
A pesar de estos avances en el tratamiento de aguas residuales, las tecnologías actuales no son selectivas ni eficaces en la eliminación de residuos farmacéuticos, lo que ocasiona una liberación constante de estos compuestos al medio ambiente ^[36]. Por lo tanto, se hace necesario el estudio de metodologías alternativas a los sistemas convencionales.

6.- Procesos de Oxidación Avanzada (POAs): fotocatalisis heterogénea

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) son una solución adecuada para descomponer contaminantes no biodegradables. Estos POAs abarcan una variedad de métodos, como la fotólisis, la fotocatalisis heterogénea, la ozonización, el proceso Fenton y foto-Fenton, la radiación ultrasónica, la sonólisis, la oxidación electroquímica y la oxidación con aire húmedo [37].

Dentro de los POAs, la fotocatalisis heterogénea se destaca como una técnica sobresaliente y ampliamente investigada para la degradación de productos farmacéuticos [9]. Entre sus principales ventajas, los fotocatalizadores en general tienen un bajo costo, muy baja toxicidad y una excelente estabilidad fotoquímica [38]. La fotocatalisis heterogénea puede describirse como la aceleración de la fotorreacción en presencia de un catalizador, se basa en la absorción de energía radiante lo suficientemente intensa como para superar la energía de banda prohibida o brecha GAP (EG) del semiconductor. Esto, a través de una serie de reacciones, da como resultado la generación de especies altamente reactivas que pueden degradar eficazmente los contaminantes circundantes [39].

La fotocatalisis se inicia cuando una fuente de radiación ya sea natural o artificial, incide sobre los electrones posicionados en la banda de valencia, generando un estado excitado que les permite transferirse a la banda de conducción del semiconductor (e-CB). En consecuencia, se forma un hueco positivo en la banda de valencia (h+VB), tal como se observa en la ecuación 1 (Ec.1) [40].



Los electrones que ahora se encuentran en la banda de conducción reaccionarán con las moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, como el agua y el oxígeno, generando radicales superóxido o hidroxilo a través de reacciones redox. La oxidación ocurre en la banda de valencia, a través de los aceptores de electrones h+VB, y la reducción se producirá en la banda de conducción mediante los fotoelectrones elevados e-CB, tal como se observa en la figura 3 [41][42].

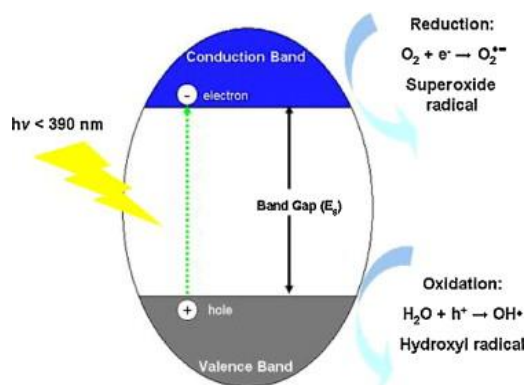
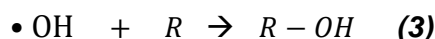
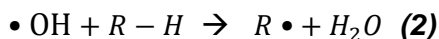


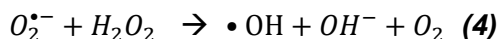
Figura 3. Mecanismo simplificado de generación de especies radicalarias de oxígeno (Extraído de Pelaez et al., 2012. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. Applied Catalysis) [43].

Las ROS generadas, como los radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) y los aniones superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), son altamente reactivas y pueden degradar compuestos orgánicos a través de varios mecanismos ^[40]:

1. **Radicales Hidroxilo ($\bullet\text{OH}$):** Estos radicales son extremadamente reactivos y pueden atacar una amplia gama de moléculas orgánicas. Pueden abstraer átomos de hidrógeno, añadirse a dobles enlaces e iniciar reacciones en cadena que descomponen moléculas orgánicas complejas en fragmentos más pequeños y menos dañinos, como se muestra en la Ec. 2 y 3:



2. **Aniones Superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$):** Estos aniones pueden participar en reacciones adicionales, generando otras ROS a partir de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), formando $\bullet\text{OH}$ a través de procesos como la reacción de Haber-Weiss (Ec. 4):



La amoxicilina es particularmente susceptible a la degradación por ROS debido a su estructura química (figura 4):

1. **Anillo β -lactámico:** La amoxicilina contiene un anillo β -lactámico, que es relativamente reactivo y puede ser abierto por los radicales hidroxilos. La apertura del anillo β -lactámico es un paso crítico en la degradación de antibióticos β -lactámicos como la amoxicilina ^[44].
2. **Anillo Aromático y Cadenas Laterales:** El anillo aromático y las diversas cadenas laterales presentes en la amoxicilina también pueden sufrir ataques oxidativos. Los radicales hidroxilos pueden añadirse al anillo aromático o abstraer átomos de hidrógeno de las cadenas laterales, lo que conduce a la formación de productos intermedios que se degradan aún más ^[45].
3. **Grupos Funcionales:** La amoxicilina tiene varios grupos funcionales (por ejemplo, amina, hidroxilo) que son susceptibles a la oxidación. $\bullet\text{OH}$ puede oxidar estos grupos, lo que conduce a la ruptura de enlaces químicos y a la descomposición de la molécula ^[46].

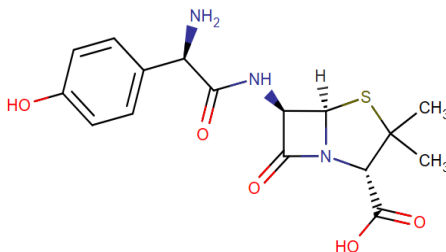


Figura 4: Estructura de Amoxicilina (Extraída de Keşir et al., 2024. Peripherally tetra-substituted zinc (II) phthalocyanine sensitized TiO_2 composite: Monitoring with tandem LC/MS and photocatalytic degradation of amoxicillin) ^[47].

Una de las principales limitaciones en la fotocatalisis de semiconductores, es la recombinación de portadores de carga fotogenerados, ya que disminuye la eficiencia cuántica general. Este fenómeno ocurre cuando el electrón excitado regresa a la banda de valencia sin interactuar con las especies adsorbidas, disipando la energía generada en forma de luz o calor ^[43].

7.- TiO₂ como fotocatalizador

El dióxido de titanio (TiO₂) es el fotocatalizador más estudiado para el tratamiento de productos farmacéuticos debido a su condición de semiconductor de tipo N, resultado de la deficiencia de oxígeno. Ser un semiconductor de tipo n es beneficioso porque facilita la generación de electrones en la banda de conducción bajo irradiación UV, crucial para los procesos fotocatalíticos. Se presenta en varias formas naturales, siendo los polimorfos principales la brookita, la anatasa y el rutilo. TiO₂ se utiliza ampliamente en diversas aplicaciones prácticas y productos comerciales, incluyendo medicamentos, alimentos, cosméticos, pinturas y protectores solares ^[48].

Una de las ventajas notables de la fotocatalisis con TiO₂ es su capacidad para operar en un amplio rango de pH, lo que le da una ventaja sobre el proceso de foto-Fenton ^[49]. Las propiedades que hacen de TiO₂ un excelente fotocatalizador incluyen su alta actividad oxidativa, su inercia química y biológica, su estabilidad ante la fotocorrosión, su capacidad de activarse bajo luz solar y UV, y su naturaleza no tóxica. No obstante, TiO₂ tiene limitaciones como su baja sensibilidad a la radiación de espectro visible y su baja eficiencia en la transferencia de electrones ^[48].

Para mejorar la eficiencia de los fotocatalizadores, se han investigado diversos materiales de soporte. Estos soportes pueden ser orgánicos o inorgánicos, según su naturaleza química, y juegan un papel crucial en la inmovilización del catalizador activo, el incremento de la superficie del material catalítico, la reducción de la sinterización, y la mejora de propiedades como la estabilidad térmica, hidrolítica y química. Ejemplos de estos soportes incluyen el vidrio, las fibras de carbono y alúmina (Al₂O₃). Este último, combinado con TiO₂, mejora significativamente la eficiencia fotocatalítica ^[50].

Se han realizado investigaciones sobre la eficacia de la fotocatalisis mediada con TiO₂ para degradar AMX, sugiriendo dicha técnica como prometedora debido a su eficacia y seguridad. Balarak et al. (2021) evaluaron la degradación de AMX utilizando nanopartículas de dióxido de titanio cargadas en óxido de grafeno (GO/TiO₂) bajo luz ultravioleta (UV). Se encontró que la eficiencia de degradación de AMX superó el 99% en condiciones específicas (pH 6, una dosis de GO/TiO₂ de 0.4 g/L, una concentración de AMX de 50 mg/L y una intensidad de 36 W) ^[51].

Por otro lado, Kanakaraju et al. (2015) estudió la degradación de AMX utilizando adsorbentes fotocatalíticos integrados, compuestos por TiO₂ y zeolita. Los resultados de dicho estudio indicaron que, bajo fotólisis directa con luz visible, se produjo una degradación del 23% después de 240 minutos de irradiación. Por otro lado, el porcentaje de degradación de AMX con TiO₂ puro fue del 79%, mientras que para el sistema TiO₂/zeolita (con varios tratamientos), la degradación promedio aumentó al 88%. Esta mayor tasa de degradación se puede atribuir a la mayor capacidad de adsorción de la zeolita y su naturaleza ácida que podría haber ayudado en la degradación a través de la hidrólisis parcial ^[52].

Si bien el TiO_2 ha sido ampliamente investigado debido a su accesibilidad, bajo costo y seguridad, su principal limitación radica en el alto valor de energía radiante necesaria para su acción fotocatalítica. Esto se debe a que las formas de TiO_2 más comúnmente utilizadas, anatasa y rutilo, poseen brechas de energía de banda de 3.23 eV y 3.06 eV, respectivamente, lo que implica que solo pueden ser excitadas por luz ultravioleta (λ debajo de 387.5 nm). Esta restricción plantea un desafío en cuanto al aprovechamiento de la luz solar como fuente de activación, ya que la radiación solar que llega a la superficie terrestre contiene solo aproximadamente un 3-5% de radiación UV [53], mientras que la radiación visible cubre hasta el 46% del espectro solar con la irradiancia más alta [54]. Para abordar esta restricción, se han desarrollado estrategias avanzadas, como el dopaje con elementos no metálicos (carbono, nitrógeno, azufre y flúor) o dopantes metálicos (hierro, plata, cromo y manganeso) [55].

8.- Dióxido de titanio dopado con Ag

Para aprovechar la luz solar como fuente de activación fotocatalítica, es posible recurrir al dopaje para disminuir la energía de la banda prohibida, que en el caso del TiO_2 es de aproximadamente 3.2 eV [56][57]. En un estudio realizado por Ibukun et al. (2020), los investigadores sintetizaron una serie de sistemas fotocatalíticos compuestos de TiO_2 y Ag a distintas concentraciones y los utilizaron para fotodegradar una solución de azul de metileno bajo radiación UV-VIS. Demostraron que la incorporación de plata (Ag) reduce la diferencia de energía de la banda prohibida en 0.45 eV y mejora significativamente la degradación de sustancias en el espectro visible [58].

El mecanismo de dopaje se basa en que al irradiar el fotocatalizador de TiO_2 dopado con el metal (Ag) con luz visible, solo los electrones de la plata se excitan. Estos electrones se transfieren a la banda de conducción del TiO_2 , lo que ayuda a evitar la rápida recombinación de los pares de carga, mejorando así la eficiencia fotocatalítica. Una cantidad adecuada de Ag aumenta la superficie de contacto con el TiO_2 , facilitando la transferencia de electrones y mejorando la fotocatálisis. Sin embargo, una cantidad excesiva de Ag puede bloquear las áreas activas del TiO_2 , reduciendo su exposición a las moléculas que se quieren degradar y permitiendo que los electrones excitados en el metal se recombinen fácilmente, disminuyendo así la eficiencia fotocatalítica (Figura 5) [58].

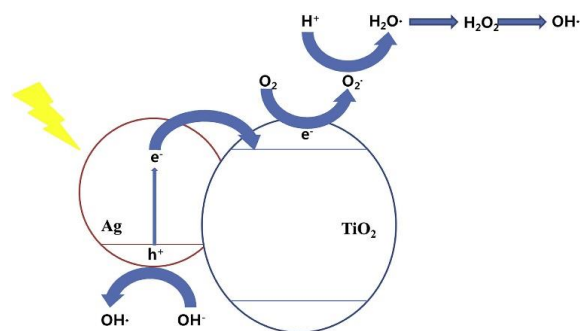


Figura 5: Mecanismo fotocatalítico del sistema TiO_2 -Ag (Extraído de Ibukun et al., 2020. Tailoring titanium dioxide by silver particles for photocatalysis) [58].

Cabe mencionar que el óxido de plata (Ag_2O) por sí sola posee capacidades fotocatalíticas prometedoras, pero no se estudia tanto como TiO_2 por varias razones. En primer lugar, Ag_2O es menos estable químicamente y puede sufrir fotocorrosión bajo irradiación UV, lo que reduce su efectividad a largo plazo [59]. Además, la plata es más

costosa y menos disponible en comparación con los componentes de TiO_2 , lo que limita su uso en aplicaciones a gran escala ^[60]. Debido a estas limitaciones, se prefiere usar Ag_2O como dopante en combinación con otros fotocatalizadores como TiO_2 para mejorar su eficiencia y estabilidad sin los inconvenientes asociados a su uso como material principal. El TiO_2 aporta estabilidad al Ag_2O en sistemas fotocatalíticos, por lo que la combinación de ambos materiales aprovecha las propiedades fotocatalíticas de cada uno, mitigando algunas de las limitaciones individuales. El TiO_2 es conocido por su alta estabilidad química y resistencia a la fotocorrosión, lo que protege al Ag_2O y reduce su degradación durante la fotocatalisis. En conjunto, estas sinergias permiten que la combinación de TiO_2 y Ag_2O sea más efectiva y duradera ^[61].

En vista de la relevancia de establecer enfoques destinados a la eliminación de antibióticos y la prevención del surgimiento de resistencias, el objetivo principal de esta investigación será estudiar una metodología para la eliminación de antibiótico AMX de muestras acuosas, mediante la aplicación de un sistema fotocatalítico de TiO_2 dopado con Ag adsorbidos sobre alúmina e irradiado con luz Visible.

II. OBJETIVOS

1. Objetivo general

Estudiar el proceso de remoción de Amoxicilina de soluciones acuosas utilizando un sistema fotocatalítico activo bajo Luz Visible, formado por dióxido de titanio dopado por plata (Ag) adsorbidos sobre alúmina

2. Objetivos específicos

- Estudiar el proceso de adsorción de los sistemas fotocatalíticos de TiO_2 y Ag adsorbidas sobre alúmina mediante co-impregnación.
- Estudiar el proceso de fotodegradación de los sistemas fotocatalíticos de TiO_2 y Ag adsorbidas sobre alúmina, aplicando luz UV-A y VIS.
- Caracterizar los sistemas fotocatalíticos mediante técnicas de Acidez Superficial, Migración Electroforética y espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR).

III. METODOLOGIA

1. Preparación de sistemas fotocatalizadores

La inmovilización de TiO_2 , Ag sobre Alúmina (Al_2O_3) se realizó de manera simultánea mediante la co-impregnación de una solución etanólica de isopropóxido de titanio $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ al 10% con una solución etanólica de AgNO_3 , cuya concentración final de Ag será del 0.2% (Ti(10)Ag(0.2)/Al) utilizando un rotavapor. Posteriormente, los materiales se sometieron a un proceso de secado a 100°C y una calcinación a 500°C en una mufla. Asimismo, se realizó una co-impregnación utilizando una concentración de Ag del 0.5% (Ti(10)-Ag(0.5)/Al). Finalmente, se prepararon dos sistemas fotocatalíticos sin TiO_2 y con una concentración de Ag de 0.2 % (Ag(0.2)/Al) y 0.5 % (Ag(0.5)/Al). Siguiendo los mismos procedimientos, también se preparó una solución etanólica de isopropóxido de titanio al 10% con 3.0 g de Al_2O_3 (Ti(10)/Al), pero sin Ag. En la tabla 2 se resumen los distintos sistemas y su respectiva composición.

SOPORTE	TiO_2	Ag_2O	Al_2O_3
Alúmina	-	-	Puro
Ti(10)/Al	10%	-	✓
Ag(0.5)/Al	-	0,5%	✓
Ag(0.2)/Al	-	0,2%	✓
Ti(10)-Ag(0.5)/Al	10%	0,5%	✓
Ti(10)-Ag(0.2)/Al	10%	0,2%	✓

Tabla 2. Sistemas fotocatalíticos estudiados y su composición.

2. Preparación de solución de AMX

La solución de AMX, se preparó a partir de la dilución de este fármaco en agua ultrapura (AUP) a pH 4.7, obteniendo concentraciones acuosas de 75mg/L. Para esto se masó en una balanza analítica 125 mg de AMX, luego se aforó en un matraz de 250mL con AUP. Finalmente, se tomó una alícuota de 75 mL y fue diluida nuevamente en un matraz de 500 mL, aforando con AUP, obteniendo la solución acuosa de 75mg/L.

3. Adsorción de AMX sobre los sistemas fotocatalizadores

Para llevar a cabo la adsorción de AMX sobre los fotocatalizadores estudiados, se procedió a masar 500 mg de cada sistema, a los cuales se añadió 50 mL de una solución de AMX con una concentración de 75 mg/L. Posteriormente, las muestras se mantuvieron a temperatura ambiente con agitación constante durante un período de 3 horas, tomando muestras cada 20 minutos. La cantidad de AMX adsorbida se calculó mediante la diferencia entre la concentración inicial y la concentración final en el sobrenadante, y se expresó en mg de AMX adsorbidos por gramo de fotocatalizador.

La capacidad de adsorción fue determinada y expresada en mg de AMX por gramo de adsorbente, de acuerdo con la Ecuación 6 ^[62]:

$$\text{Capacidad de adsorción} = \frac{(C_i - C_m)}{m} * V$$

Ecuación 6. Fórmula que determina la capacidad de adsorción

Donde: C_i : Concentración inicial de la muestra (mg/L); C_m : Concentración de la muestra a un tiempo t (mg/L); V : Volumen de suspensión del sistema (L); m : Masa de adsorbente (g).

4. Fotodegradación de AMX adsorbidas en sistemas fotocatalíticos

Para la fotodegradación de AMX, se masaron 600 mg de cada sistema fotocatalítico (Ti(10)/Al), (Ti(10)-Ag(0.2)/Al), (Ti(10)-Ag(0.5)/Al), Ag(0.2)/Al y Ag(0.5)/Al, y se agregaron 60 mL de una solución de AMX de 37.5 mg/L. Posteriormente, se realizó la fotodegradación de AMX adsorbida utilizando lámparas UVA de 18 W (Philips TL-D ACTINIC BL), con una intensidad de 2.01 mW o utilizando tubos LED 18 W (UV-Visible), los sistemas se mantuvieron en constante agitación y se tomaron muestras cada 10 minutos por 2 horas.

5. Método analítico

5.1 Cuantificar soluciones en adsorción

Para determinar la concentración de AMX en las soluciones utilizadas en el proceso de adsorción se utilizó un cromatógrafo líquido HPLC (JASCO® LC 4000 Series) con detector UV-Visible, las condiciones cromatográficas están indicadas en la Tabla 9 ^{[63][64]}. Las mediciones se realizaron con un blanco que contuvo solamente solvente para evitar errores analíticos.

5.2 Cuantificar soluciones en Fotodegradación

La cuantificación de la concentración fotodegradada de AMX en las soluciones se midió en función de la Absorbancia, para esto se utilizó un Espectrofotómetro UV-VIS Genesys™ 10, THERMO, con detector UV-Visible. La longitud de onda se estableció en 232nm y las cubetas utilizadas para los diferentes tipos de ensayos fueron de cuarzo ^[65].

6. Caracterización del fotocatalizador

6.1 Acidez superficial (AS)

La determinación de la acidez superficial de los sistemas fotocatalíticos se realizó mediante una valoración potenciométrica del adsorbente en suspensión en acetonitrilo, utilizando una solución de N-Butilamina en acetonitrilo como base y un electrodo de vidrio Ag/AgCl. La fuerza ácida correspondió al potencial inicial del electrodo E (mV) en la curva de titulación. Para ello, se utilizaron 0,1 g de cada sistema fotocatalítico y se agregaron a 100 mL de acetonitrilo 0,01 M. Luego, se adicionaron 0,05 mL de solución 0,05 N de N-Butilamina en acetonitrilo, manteniéndolo en agitación constante durante 3 horas. Se realizó una valoración con la misma solución de N-Butilamina a una velocidad de 0,05 mL/min. La variación de potencial se registró mediante un voltímetro digital ^[66].

6.2 Migración electroforética (ME)

Para las mediciones de ME, se utilizó un equipo Zeta Meter Inc. (3.0). para ello se agregaron 30 mg de cada sistema fotocatalítico, a un vaso de precipitado de 350 mL, agregando 3 mL de una solución de KCL 0,1 N y rellenar con agua destilada hasta los 300 mL. Para el ajuste del pH se adicionaron soluciones de NaOH o HCl 0,1 N dependiendo del comportamiento del sistema ^[67].

6.3 Espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR)

Para caracterizar el TiO₂ y determinar la interacción de AMX con los grupos superficiales del fotocatalizador, se utilizó FTIR. Para esto, se tomó 0,1 g de cada sistema fotocatalítico y luego se depositó sobre el cristal, siendo irradiado con un haz de luz infrarroja ^[68]. El equipo utilizado fue un espectrómetro IR Spectrum Two PerkinElmer.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.-Caracterización del fotocatalizador

1.1.- Acidez superficial

Las curvas de valoración potenciométrica realizadas con N-butilamina, permitieron obtener los valores de fuerza ácida (mV) correspondientes al potencial inicial del electrodo (Ei), y la cantidad de sitios ácidos en los sistemas adsorbentes. Esta determinación se hizo a través de la cantidad de miliequivalentes de N-butilamina utilizados para estabilizar la curva por gramos de soporte utilizados.

La acidez superficial de los sistemas fotocatalíticos Al_2O_3 ; Ti(10)/Al; Ag(0.5)/Al; Ag(0.2)/Al; Ti(10)-Ag(0.5)/Al; y Ti(10)-Ag(0.2)/Al se muestra en las figuras 6, 7, 8, 9, 10 y 11, respectivamente.

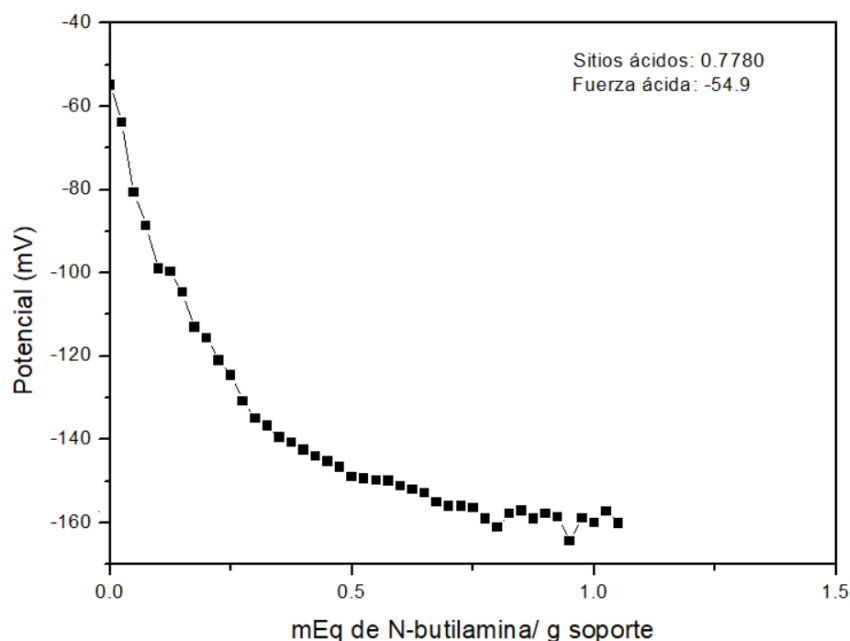


Figura 6. Curva de valoración potenciométrica del sistema Al_2O_3 .

Se puede observar en la curva de valoración potenciométrica de la figura 6, que el Ei en el sistema de Al_2O_3 corresponde a -54.9 mV, y para alcanzar el punto de estabilización de la curva se utilizaron 1.55 mL de N-butilamina, correspondiente a 0.0778 mEq.

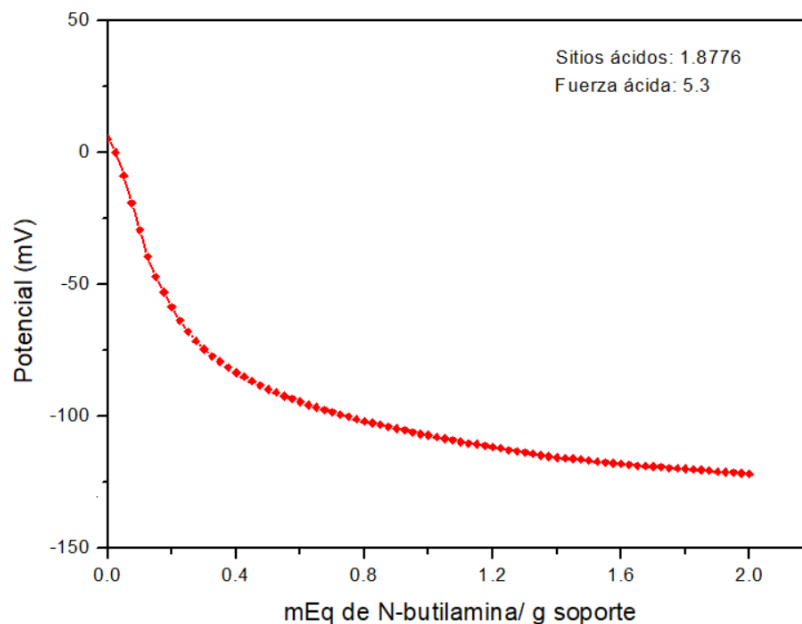


Figura 7. Curva de valoración potenciométrica del sistema Ti(10)/Al.

La curva de valoración potenciométrica de la figura 7 muestra que para el caso del sistema Ti(10)/Al el Ei fue de 5.3 mV, y se necesitaron 3.55 mL de N-butilamina para estabilizar la curva, lo que equivale a 0.1787 mEq.

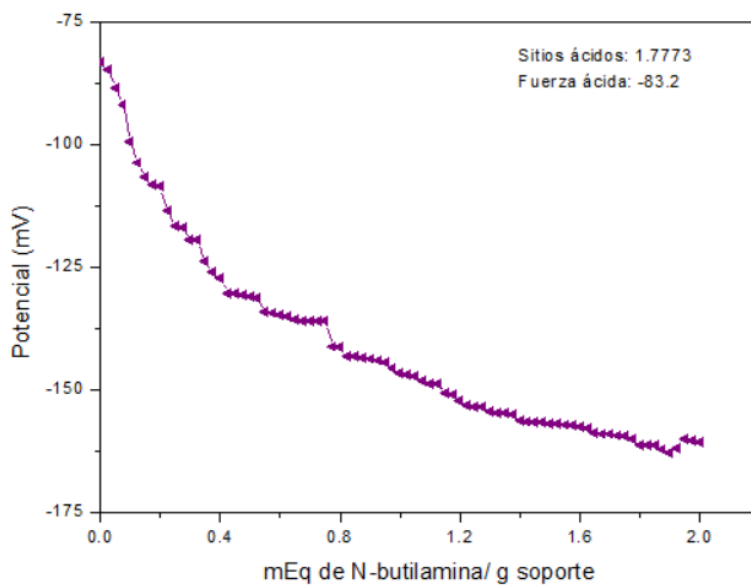


Figura 8. Curva de valoración potenciométrica del sistema Ag(0.5)/Al.

Como se puede ver en la figura 8, la curva de valoración potenciométrica indica que el Ei en el sistema de Ag(0.5)/Al es de -83.2 mV. Para estabilizar la curva, se utilizaron 3.55 mL de N-butilamina, lo que corresponde a 0.1778 mEq.

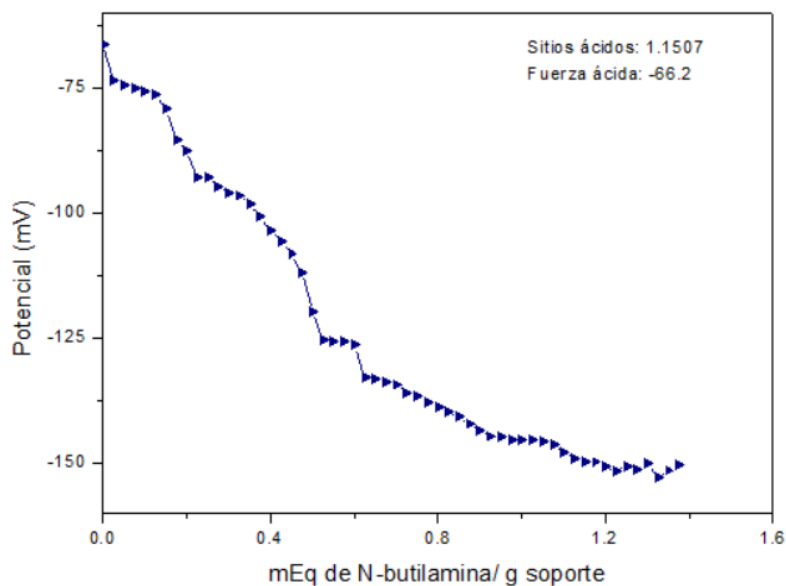


Figura 9. Curva de valoración potenciométrica del sistema Ag(0.2)/Al.

En la curva de valoración potenciométrica de la figura 9, el E_i en el sistema de Ag(0.2)/Al es de -66.2 mV. Para alcanzar el punto de estabilización de la curva, se necesitaron 2.30 mL de N-butilamina, equivalentes a 0.1150 mEq.

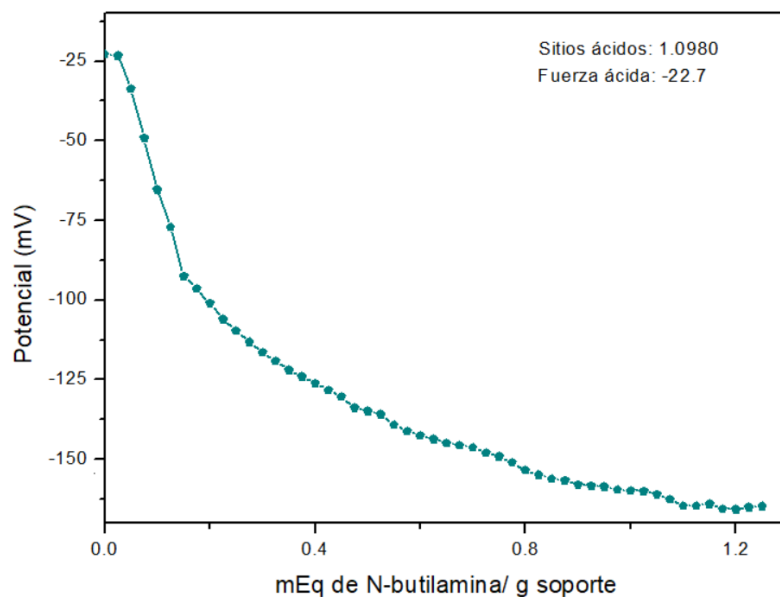


Figura 10. Curva de valoración potenciométrica del sistema Ti(10)-Ag(0.5)/Al.

Según la figura 10, la curva de valoración potenciométrica revela que el E_i en el sistema de Ti(10)-Ag(0.5)/Al es de -22.7 mV. Para estabilizar la curva, se emplearon 2.20 mL de N-butilamina, que corresponden a 0.1098 mEq.

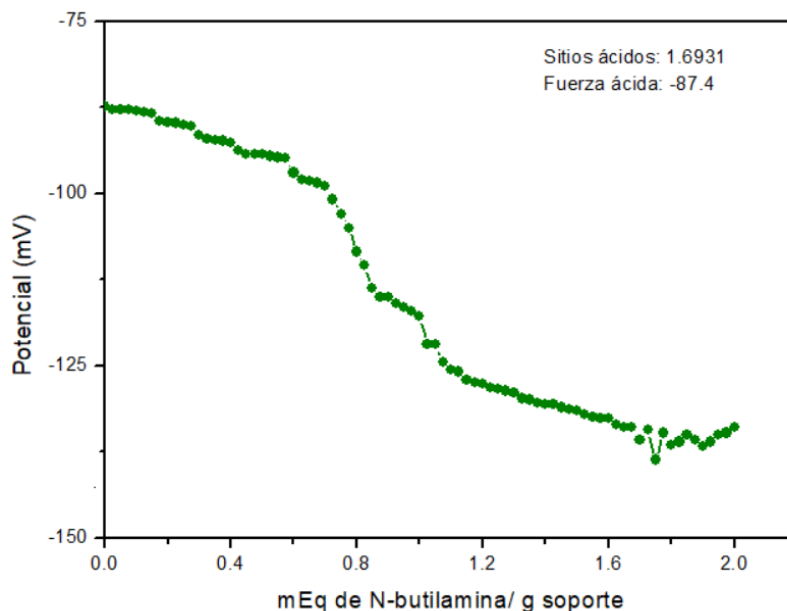


Figura 11. Curva de valoración potenciométrica del sistema Ti(10)-Ag(0.2)/Al.

La figura 11 muestra que en la curva de valoración potenciométrica del sistema de Ti(10)-Ag(0.2)/Al, el E_i es de -87.4 mV. Para alcanzar la estabilización de la curva, se utilizaron 3.40 mL de N-butilamina, correspondientes a 0.1693 mEq.

En la tabla 3 se recopila los valores de fuerza ácida y el número de sitios ácidos obtenidos de los gráficos anteriores. Se incluye además el valor de referencia de fuerza ácida y el número de sitios ácidos (NSA) de TiO_2 .

Tabla 3. Valores de fuerza ácida y número de sitios ácidos de los soportes

Muestra	Fuerza ácida (FA) (mV)	Número de sitios ácidos (NSA)
TiO_2 (*)	-44.3	1.8069
Al_2O_3	-54.9	0.7780
Ti(10)/Al	5.3	1.7869
Ag(0.5)/Al	-83.2	1.7773
Ag(0.2)/Al	-66.2	1.1507
Ti(10)-Ag(0.5)/Al	-22.7	1.0980
Ti(10)-Ag(0.2)/Al	-87.4	1.6931

(*) Quiero Rivera, R. (2023). Eliminación de amoxicilina adsorbido sobre un sistema fotocatalítico formado por dióxido de titanio dopado por cobre y hierro y soportado en alúmina. Universidad de Valparaíso [69].

Al analizar los datos de la tabla 3, se observa que la adición de los metales TiO_2 y Ag modifican los valores de FA y NSA de Al_2O_3 . En el caso de la FA puede ser modificada porque los metales interactúan entre los átomos de aluminio y Oxígeno que están enlazados a los átomos de hidronio, afectando la labilidad de estos últimos. En el caso de los NSA se aprecia un aumento dado a que los metales incorporan una mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis [70].

En relación con el número de sitios ácidos (NSA), se aprecia un incremento en los valores de NSA para el compuesto Ti(10)/Al comparado con el soporte de Al_2O_3 puro. Este aumento

se atribuye a la adición de TiO_2 , que no solo puede ampliar la superficie específica del material compuesto, ofreciendo más sitios para la adsorción, sino también facilita la formación de nuevos sitios ácidos de Lewis. Esto ocurre a través de la interacción estructural entre el TiO_2 y el Al_2O_3 , donde se exponen o se crean nuevos centros de coordinación insaturados, aumentando así la cantidad de sitios ácidos disponibles [71].

En los sistemas $\text{Ag}(0.5)/\text{Al}$ y $\text{Ag}(0.2)/\text{Al}$, se observa un incremento en el NSA debido a la incorporación de plata. Este fenómeno se atribuye a varios mecanismos: la formación de sitios de interfaz metal-soporte, que generan nuevos sitios ácidos; la introducción de defectos en la red cristalina del Al_2O_3 , que actúan como sitios ácidos adicionales; modificaciones en las propiedades electrónicas que ajustan la densidad electrónica en la superficie; y cambios en la distribución de la carga superficial para mejorar la retención y orientación de bases de Lewis. Además, la presencia de plata modifica la distribución de la carga en la superficie de Al_2O_3 , influyendo indirectamente en la adsorción y orientación de las moléculas, incluyendo las bases de Lewis, lo cual puede afectar la eficacia de la interacción superficial en aplicaciones catalíticas. Comparando estos dos sistemas, se nota un mayor aumento de NSA en el sistema $\text{Ag}(0,5)/\text{Al}$, lo que se puede explicar en función de una mayor concentración de plata en el soporte [70].

Respecto a los sistemas $\text{Ti}(10)\text{-Ag}(0.5)/\text{Al}$ y $\text{Ti}(10)\text{-Ag}(0.2)/\text{Al}$, el aumento observado en los NSA respecto a Al_2O_3 , puede atribuirse a las sinergias resultantes de la adición combinada de TiO_2 y Ag al soporte de Al_2O_3 , mejorando las interacciones superficiales y la funcionalidad catalítica de manera similar a los efectos descritos anteriormente. Se observó un mayor incremento en el NSA del sistema $\text{Ti}(10)\text{-Ag}(0.2)/\text{Al}$, lo cual puede explicarse considerando varios factores. Una distribución y dispersión más uniforme de la plata en concentraciones más bajas puede facilitar la interacción sinérgica entre el TiO_2 y el Al_2O_3 , optimizando la formación de sitios ácidos. Esto es contrario a las concentraciones más altas, donde la aglomeración de plata podría bloquear los sitios activos y reducir la eficiencia en la creación de nuevos sitios ácidos. Además, la menor concentración de plata podría permitir una cooperación más efectiva entre el TiO_2 y el Al_2O_3 , mejorando la activación de los centros del Al_2O_3 y optimizando las propiedades electrónicas y de carga superficial, lo que resulta en una mejor capacidad para atraer y retener bases de Lewis y, por tanto, un aumento en los NSA. En cambio, a concentraciones más altas, puede ocurrir una competencia por los sitios de superficie, inhibiendo la formación de nuevos sitios ácidos.

Los resultados de FA recopilados en la tabla 3, pueden ser categorizados según el tipo de sitios activos que contiene cada sistema siguiendo la clasificación establecida por Benhmid et al., que se presenta en la tabla 4 [72].

Tabla 4. Clasificación de la fuerza acida de los sitios superficiales

Rangos (mV)	Tipos de sitios activos
$E > 100$	Muy fuertes
$0 < E < 100$	Fuertes
$-100 < E < 0$	Débiles
$E < -100$	Muy débiles

Extraído de Benhmid, A, et al. (2018). *Surface Acidity of the Supported Molybdenum oxide Catalysts Probed by Potentiometric Titration of n-butylamine.*

Los FA muestran variaciones significativas entre TiO_2 , Al_2O_3 , y sus compuestos modificados con TiO_2 y Ag, reflejando cómo la composición y las interacciones afectan sus propiedades ácidas. El TiO_2 tiene una FA de -44.3 mV y el Al_2O_3 puro -54.9 mV, ambos en el rango de ácidos débiles, lo que sugiere una capacidad moderada para aceptar electrones. La inclusión de TiO_2 en Alúmina, dando lugar a Ti(10)/Al con una FA de 5.3 mV, muestra una mejora notable hacia ácidos fuertes, probablemente debido a nuevos sitios ácidos de Lewis y cambios en la estructura electrónica del soporte, de tal manera que mejora la fuerza de estos sitios ácidos, los cuales aceptarían electrones más eficazmente [73].

Por otro lado, las muestras con plata, específicamente Ag(0.5)/Al y Ag(0.2)/Al con FA de -83.2 mV y -66.2 mV respectivamente, se mantienen en el rango de ácidos débiles. La presencia de plata podría estar incrementando la electronegatividad superficial, afectando negativamente la donación de protones y la eficiencia de los sitios ácidos. En cuanto a las combinaciones de TiO_2 y Ag, Ti(10)-Ag(0.5)/Al muestra una FA de -22.7 mV y Ti(10)-Ag(0.2)/Al una de -87.4 mV, indicando que las interacciones entre los componentes y la concentración de plata son cruciales. Altas concentraciones de plata pueden provocar aglomeración, bloqueando sitios activos y reduciendo la disponibilidad de sitios ácidos efectivos, lo cual resalta la importancia de una dispersión adecuada para mantener o mejorar la acidez del material [74].

1.2.-Migración electroforética (ME)

Las figuras 12,13,14,15,16 y 17 grafican la variación del potencial zeta (PZ) con el pH de los sistemas fotocatalíticos Al_2O_3 ; Ti(10)/Al; Ag(0.5)/Al; Ag(0.2)/Al; Ti(10)-Ag(0.5)/Al; y Ti(10)-Ag(0.2)/Al, respectivamente. De dichos gráficos se puede obtener los puntos isoeléctricos (PIE) de cada sistema fotocatalítico, al establecer el valor de pH a $\text{PZ}=0$. Los resultados obtenidos de los PIE se resumen en la tabla 5. Se incluyen además los valores de PIE de TiO_2 y Ag_2O .

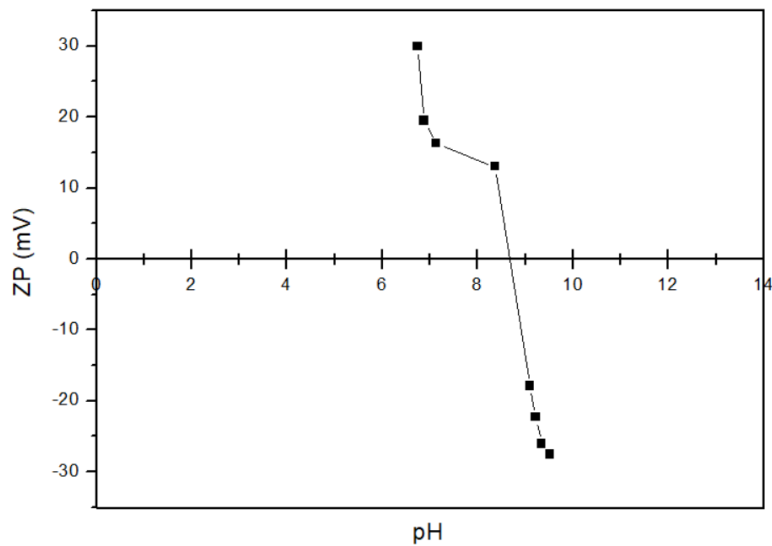


Figura 12. Curva de migración electroforética del sistema Al_2O_3 .

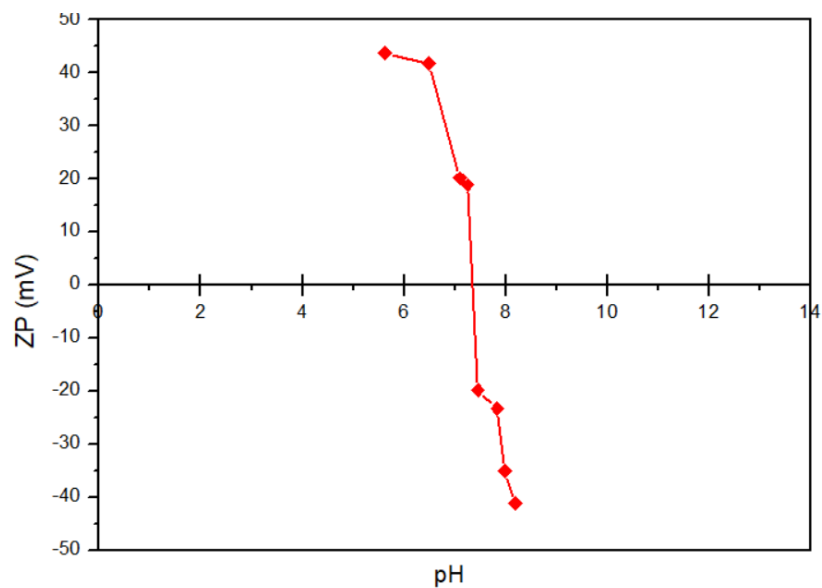


Figura 13. Curva de migración electroforética del sistema Ti(10)/Al.

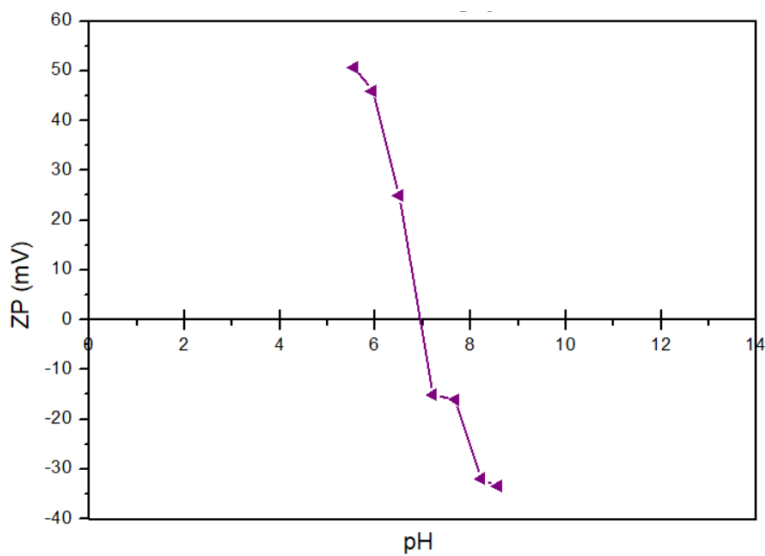


Figura 14. Curva de migración electroforética del sistema Ag(0.5)/Al.

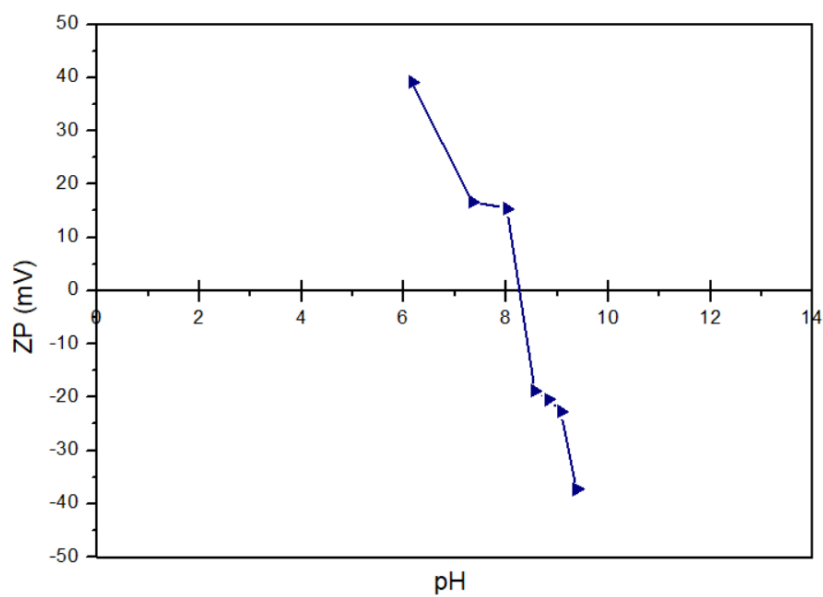


Figura 15. Curva de migración electroforética del sistema Ag(0.2)/Al.

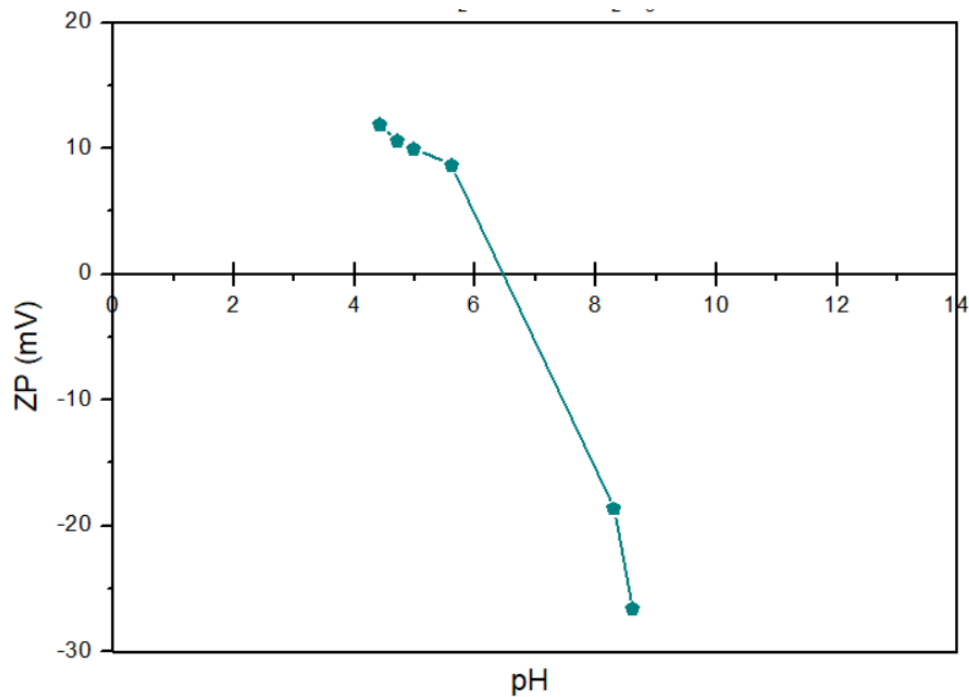


Figura 16. Curva de migración electroforética del sistema Ti(10)-Ag(0.5)/Al.

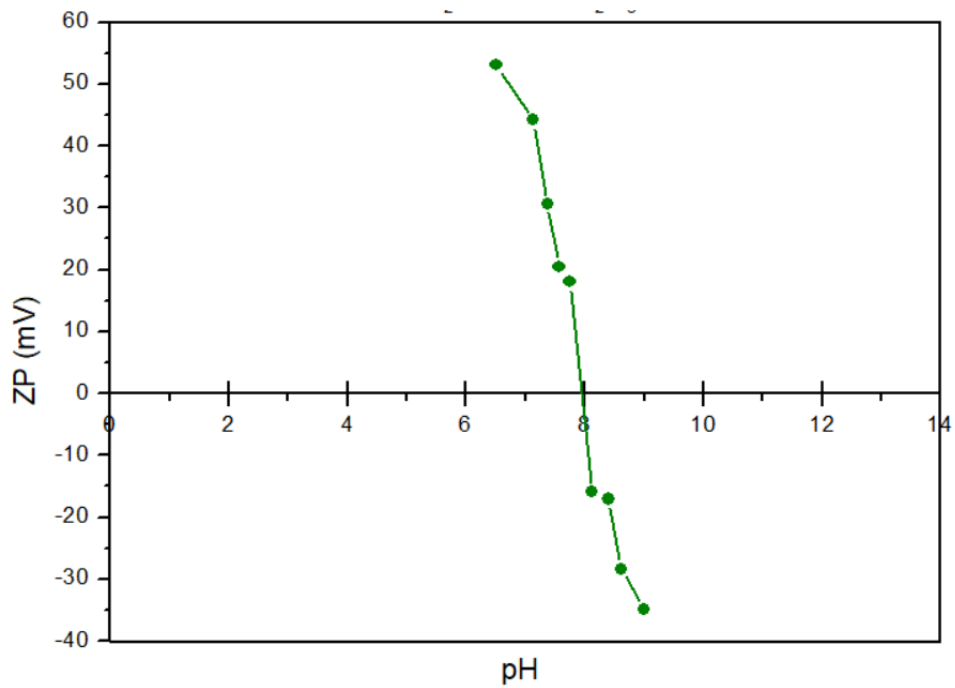


Figura 17. Curva de migración electroforética del sistema Ti(10)-Ag(0.2)/Al.

Tabla 5. Punto isoelectrico (PIE) de los sistemas fotocatalíticos y sus componentes individuales

Muestra	PIE
TiO₂ ^[*]	6.50
Ag₂O ^(x)	5.30
Al₂O₃	8.68
Ti(10)/Al	7.34
Ag(0.5)/Al	6.95
Ag(0.2)/Al	8.26
Ti(10)-Ag(0.5)/Al	6.46
Ti(10)-Ag(0.2)/Al	7.95

^(*) Quiero Rivera, R. (2023). Eliminación de amoxicilina adsorbido sobre un sistema fotocatalítico formado por dióxido de titanio dopado por cobre y hierro y soportado en alúmina. Universidad de Valparaíso ^[69].

^(x) Messaoudi et al, 2022 Green synthesis of Ag₂O nanoparticles using Punica granatum leaf extract for sulfamethoxazole antibiotic adsorption: characterization, experimental study, modeling, and DFT calculation ^[75].

Al analizar los datos de la tabla 5 se aprecia que la adición de TiO₂ y Ag, genera una variación en los valores de PIE de Al₂O₃ por la incorporación de estos metales sobre su superficie en el proceso de co-impregnación.

En el sistema Ti(10)/Al, se observa un valor de PIE de 7.34. Al compararlo con Al₂O₃ y TiO₂ puros, con valores de 8.68 y 6.50 respectivamente, se aprecia un desplazamiento del PIE hacia TiO₂, lo que indica que la impregnación de TiO₂ sobre Al₂O₃ fue efectiva.

Los sistemas Ag(0.5)/Al y Ag(0.2)/Al, con valores de PIE de 6.95 y 8.26 respectivamente, muestran un cambio en el PIE en comparación con Al₂O₃ puro, desplazándose hacia el PIE de Ag₂O (5.30). Esto sugiere una buena distribución de Ag sobre Al₂O₃, y la concentración más alta de Ag indica que no hay formación de aglomerados, permitiendo potencialmente un aumento adicional de Ag sin comprometer la dispersión.

Los sistemas Ti(10)-Ag(0.5)/Al y Ti(10)-Ag(0.2)/Al presentan valores de PIE de 6.46 y 7.95 respectivamente, lo que indica una modificación de la superficie de Al₂O₃ debido a la presencia de TiO₂ y Ag₂O. El valor de PIE de Ti(10)-Ag(0.5)/Al se desplaza a un punto intermedio entre TiO₂ y Ag₂O, sugiriendo una buena dispersión de ambos metales. En el caso de Ti(10)-Ag(0.2)/Al, la menor concentración de Ag resulta en un PIE más cercano al de Al₂O₃, indicando que, aunque TiO₂ modifica considerablemente el PIE, la influencia combinada con una menor cantidad de Ag permite que las características de Al₂O₃ predominen. Esto sugiere que es posible aumentar la concentración de Ag sin formar aglomerados, mejorando aún más las propiedades de la superficie.

1.3- Espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR)

En las figuras 18, 19, 20, 21, 22 y 23 se pueden observar los espectros FTIR de Al_2O_3 ; $\text{Ti}(10)/\text{Al}$; $\text{Ag}(0.5)/\text{Al}$; $\text{Ag}(0.2)/\text{Al}$; $\text{Ti}(10)\text{-Ag}(0.5)/\text{Al}$; y $\text{Ti}(10)\text{-Ag}(0.2)/\text{Al}$, respectivamente.

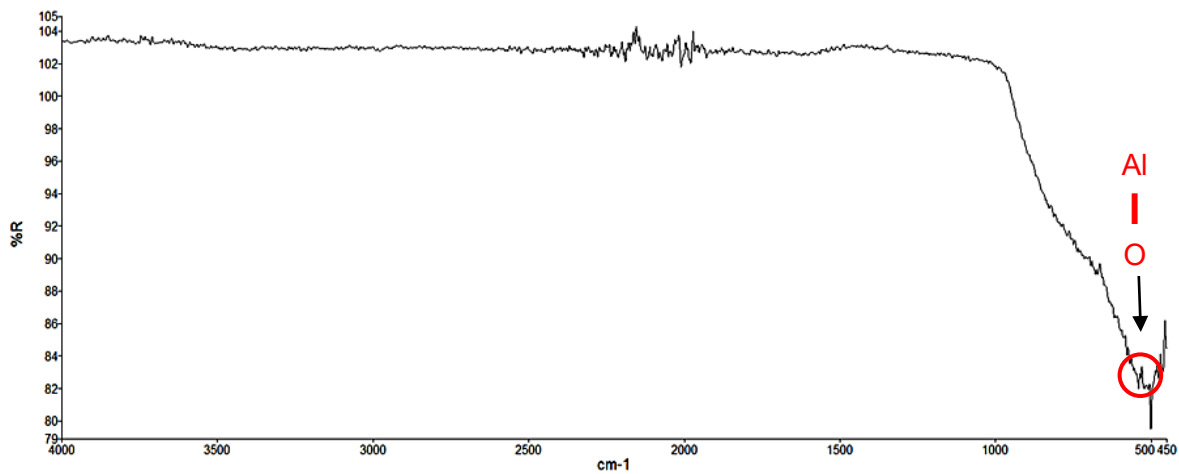


Figura 18. Espectros FTIR del sistema Al_2O_3 .

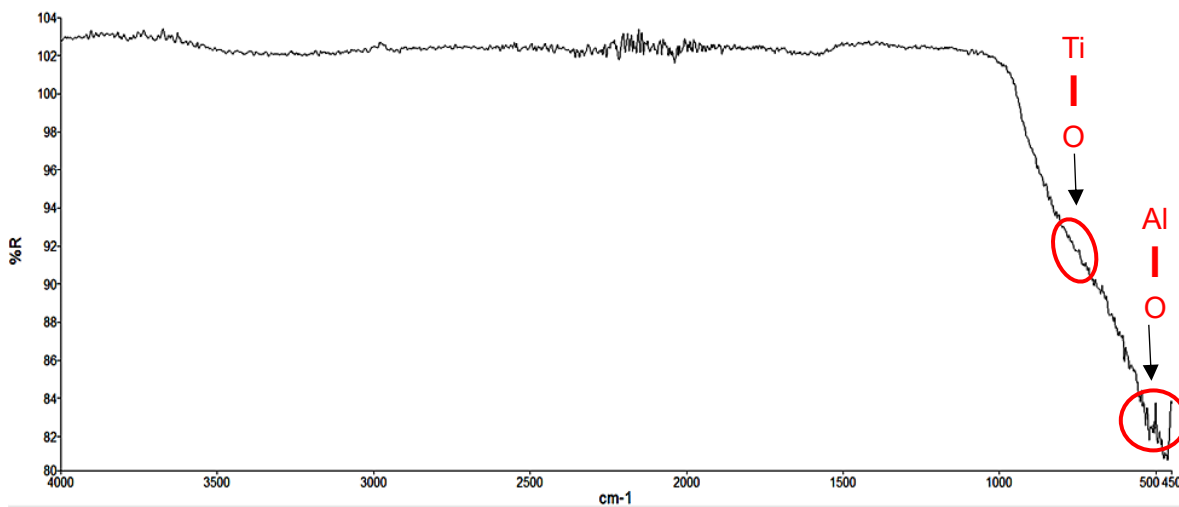


Figura 19. Espectros FTIR del sistema $\text{Ti}(10)/\text{Al}$.

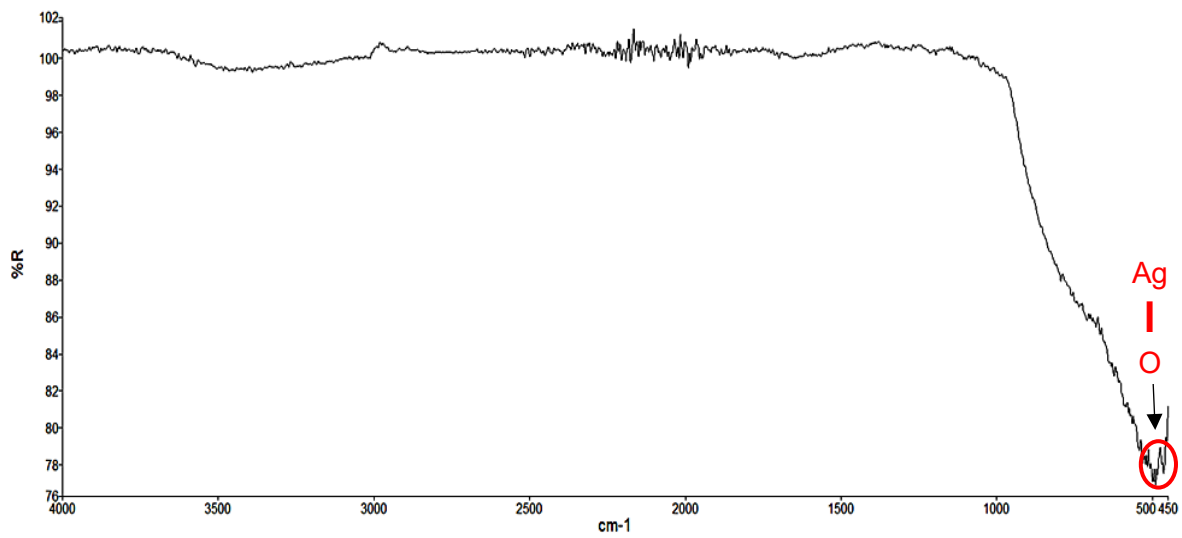


Figura 20. Espectros FTIR del sistema Ag(0.5)/Al.

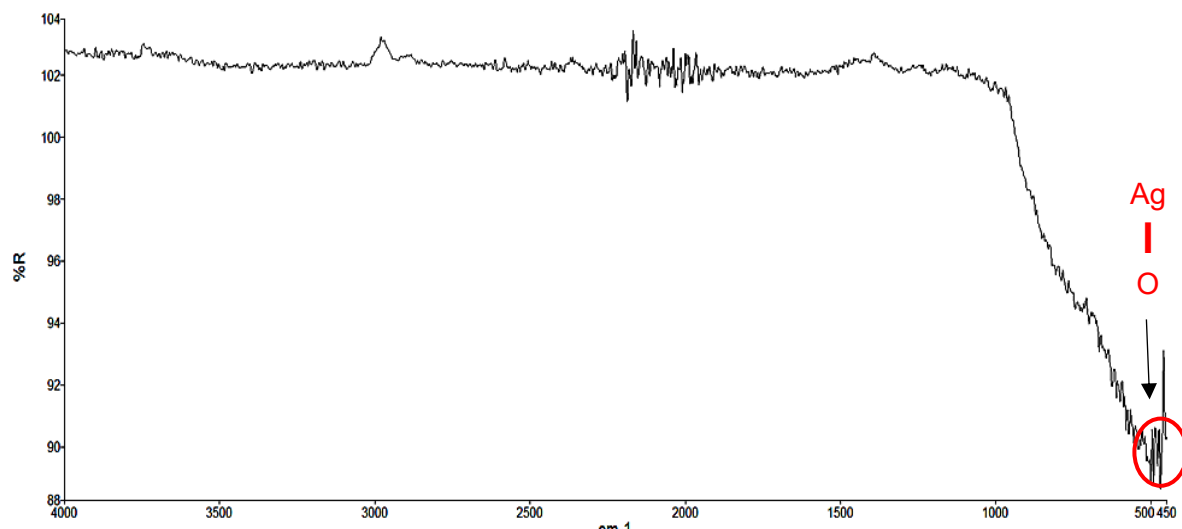


Figura 21. Espectros FTIR del sistema Ag(0.2)/Al.

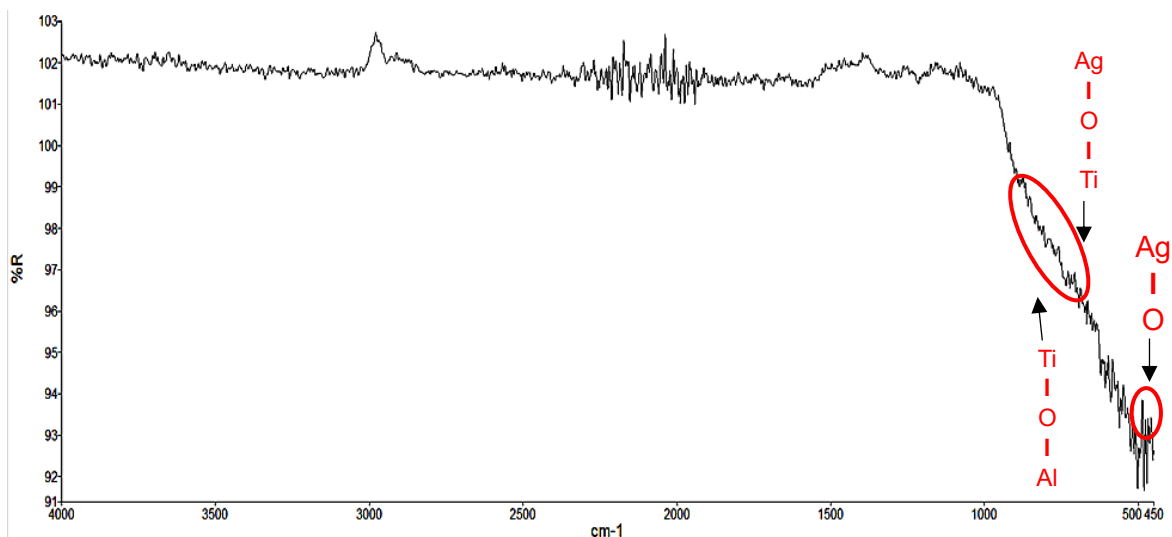


Figura 22. Espectros FTIR del sistema Ti(10)-Ag(0.5)/Al.

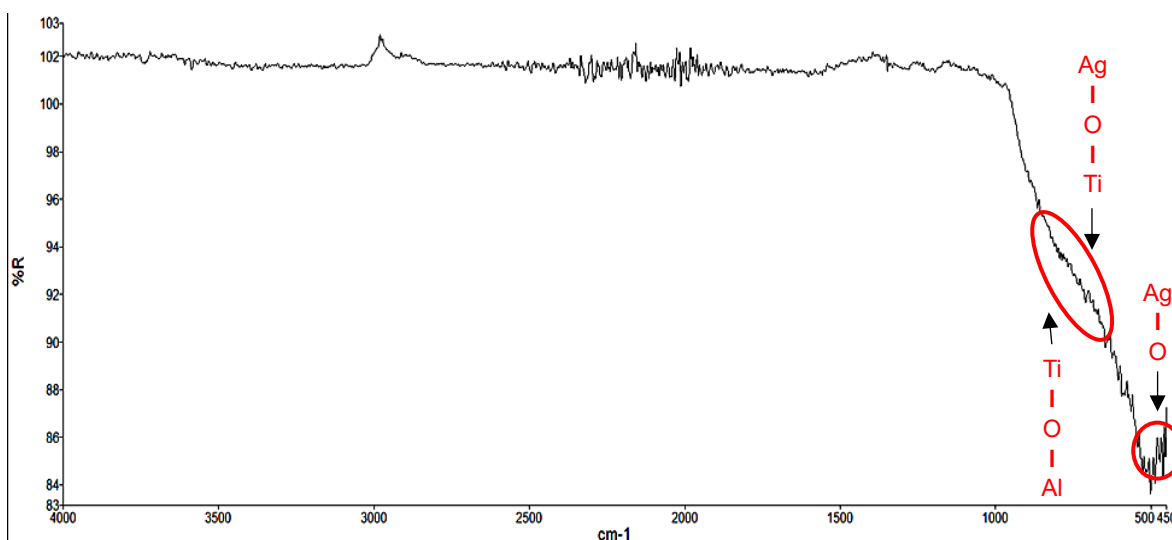


Figura 23. Espectros FTIR del sistema Ti(10)-Ag(0.2)/Al.

A partir de los espectros FTIR de los sistemas dopados con Ti y Ag sobre Al_2O_3 , se pueden identificar picos característicos de los enlaces Metal-Oxígeno (M-O) y Metal-Oxígeno-Metal (M-O-M). En el espectro de Al_2O_3 puro, se observa un pico pronunciado alrededor de 500 cm^{-1} , característico de las vibraciones de estiramiento de los enlaces Al-O ^[76]. En el sistema Ti(10)/Al, se revela mayor actividad en la región de $1000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, con un pico adicional alrededor de 700 cm^{-1} , indicando la presencia de enlaces Ti-O y la interacción entre TiO_2 y Al_2O_3 , confirmando la incorporación efectiva de TiO_2 en la matriz de Al_2O_3 ^[77]. Para el

sistema Ag(0.5)/Al, los picos en la región de 450-500 cm^{-1} son atribuibles a los enlaces Ag-O en Ag_2O [78], junto con los picos característicos de Al-O, confirmando la incorporación de Ag_2O y su interacción con la superficie de Al_2O_3 . De manera similar, en el espectro de Ag(0.2)/Al, se presentan características similares con picos en la región de 450-500 cm^{-1} , indicando la presencia de Ag_2O , aunque con menor intensidad debido a la menor concentración de Ag comparado con Ag(0.5)/Al. En el espectro del sistema Ti(10)-Ag(0.5)/Al, los picos en la región de 1000-500 cm^{-1} , junto con un pico adicional alrededor de 700 cm^{-1} , sugieren la formación de enlaces Ti-O-Al y Ag-O-Ti, indicando una buena dispersión y mezcla de Ti y Ag en la matriz de Al_2O_3 . Finalmente, el espectro del sistema Ti(10)-Ag(0.2)/Al también muestra picos en la región de 1000-500 cm^{-1} , confirmando la presencia de enlaces Ti-O, Al-O y Ag-O, con picos adicionales en 450-500 cm^{-1} y alrededor de 700 cm^{-1} , sugiriendo una buena dispersión de los componentes y la formación de enlaces Ti-O-Al y Ag-O-Ti. Estos resultados son importantes para la caracterización y confirmación de la estructura de los compuestos dopados en estudios de materiales.

2.- Adsorción de AMX sobre sistemas fotocatalíticos

Las figuras 24, 25, 26, 27 y 28 grafican la variación de los valores de concentración de AMX (ppm) en función del tiempo luego del proceso de adsorción de los sistemas fotocatalíticos Al_2O_3 ; $\text{Ti}(10)/\text{Al}$; $\text{Ag}(0.5)/\text{Al}$; $\text{Ag}(0.2)/\text{Al}$; $\text{Ti}(10)\text{-Ag}(0.5)/\text{Al}$; y $\text{Ti}(10)\text{-Ag}(0.2)/\text{Al}$, respectivamente.

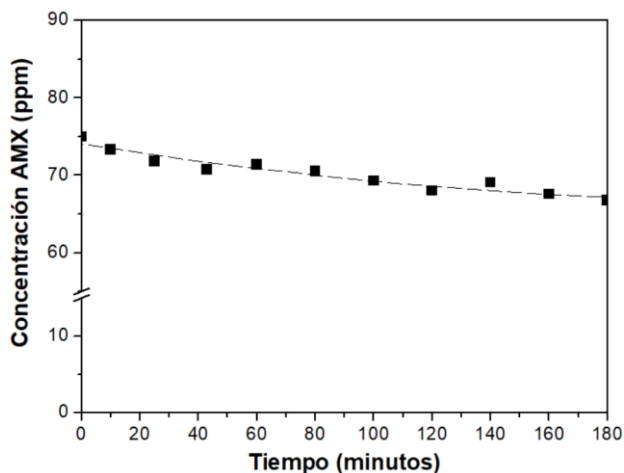


Figura 24. Curva de adsorción de AMX sobre el sistema Al_2O_3 .

Al analizar la curva de adsorción de AMX en la figura 24, se observa que el sistema Al_2O_3 presenta una disminución lineal en la concentración en un tiempo de 180 minutos, alcanzando una concentración máxima de AMX adsorbida de 8.2586 ppm.

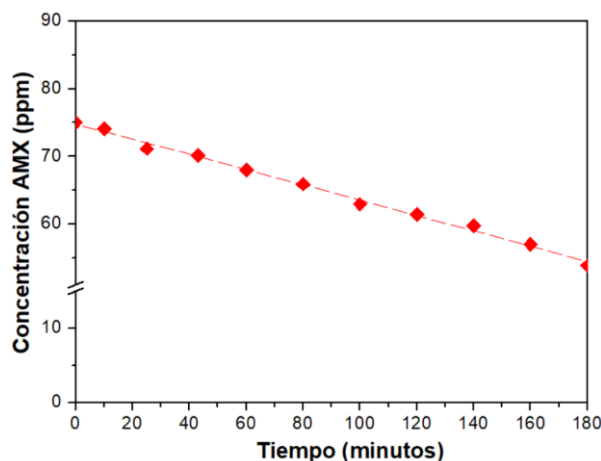


Figura 25. Curva de adsorción de AMX sobre el sistema $\text{Ti}(10)/\text{Al}$.

En la figura 25, la curva de adsorción de AMX muestra que el sistema $\text{Ti}(10)/\text{Al}$ presenta una disminución más pronunciada en la concentración en comparación con el sistema Al_2O_3 , alcanzando una máxima adsorción de 21.1422 ppm a un tiempo de 180 minutos.

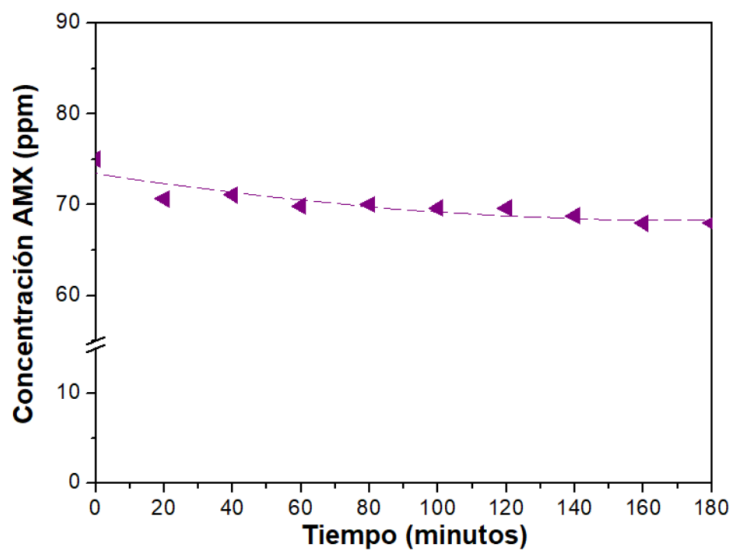


Figura 26. Curva de adsorción de AMX sobre el sistema Ag(0.5)/Al.

La figura 26 revela que el sistema Ag(0.5)/Al también presenta una disminución lineal en la concentración de AMX, con una máxima adsorción de 7.0419 ppm a un tiempo de 180 minutos.

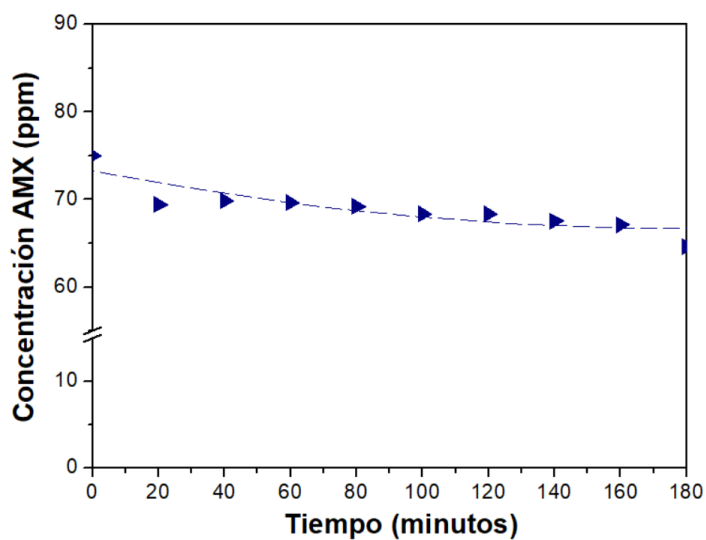


Figura 27. Curva de adsorción de AMX sobre el sistema Ag(0.2)/Al.

Según la figura 27, el sistema Ag(0.2)/Al muestra una disminución lineal en la concentración de AMX a un tiempo de 180 minutos, logrando una máxima adsorción de 10.3671 ppm.

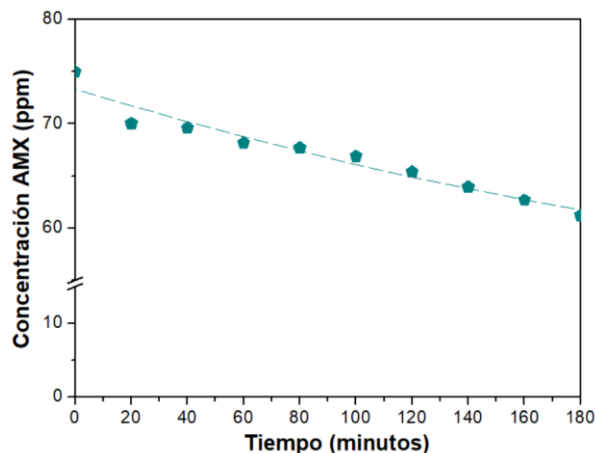


Figura 28. Curva de adsorción de AMX sobre el sistema Ti(10)-Ag(0.5)/Al.

En la figura 28, la curva de adsorción de AMX indica que el sistema Ti(10)-Ag(0.5)/Al presenta una disminución lineal en la concentración a un tiempo de 180 minutos, con una máxima adsorción de 13.7674 ppm.

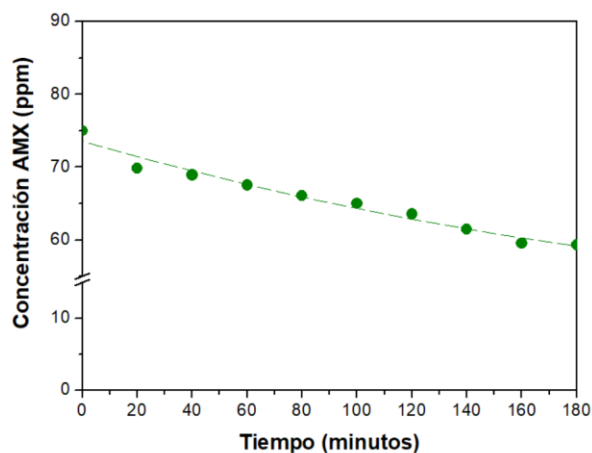


Figura 29. Curva de adsorción de AMX sobre el sistema Ti(10)-Ag(0.2)/Al.

Por último, la figura 29 muestra que el sistema Ti(10)-Ag(0.2)/Al presenta una disminución lineal en la concentración de AMX durante 180 minutos, alcanzando una máxima adsorción de 15.6548 ppm.

Los resultados obtenidos de la concentración total adsorbida, capacidad de adsorción y porcentaje de adsorción de AMX de los sistemas Al_2O_3 ; Ti(10)/Al; Ag(0.5)/Al; Ag(0.2)/Al; Ti(10)-Ag(0.5)/Al; y Ti(10)-Ag(0.2)/Al, se resumen en la tabla 6.

Tabla 6. Datos Capacidad de adsorción de los sistemas fotocatalíticos.

Sistema Fotocatalítico	Masa soporte (g)	Ci (ppm)	Cm (ppm)	Capacidad de adsorción (mg/g)	Adsorción (%)	Volumen sistema (L)
Al ₂ O ₃	0.6000	75.0000	66.7414	0.8258	11.01	0.05
Ti(10)/Al	0.6005	75.0000	53.8578	2.1121	28.19	0.05
Ag(0.5)/Al	0.6004	75.0000	67.9581	0.7036	9.39	0.05
Ag(0.2)/Al	0.6001	75.0000	64.6329	1.0365	13.82	0.05
Ti(10)-Ag(0.5)/Al	0.6005	75.0000	61.2325	1.3754	18.36	0.05
Ti(10)-Ag(0.2)/Al	0.6002	75.0000	59.3452	1.5648	20.87	0.05

Las diferencias en los valores de adsorción de los sistemas fotocatalíticos estudiados pueden explicarse por diversas características moleculares y superficiales que afectan la interacción entre el adsorbente y el adsorbato. Entre estas características se incluyen el área específica del soporte, la carga eléctrica superficial, la naturaleza de los grupos funcionales, el tamaño del adsorbato y las interacciones químicas como π - π o enlaces de hidrógeno. Uno de los factores que más influye en la adsorción de AMX es la interacción electrostática, que depende de la carga eléctrica superficial del catalizador. El punto isoeléctrico (PIE) de los sistemas fotocatalíticos estudiados indica que, al pH de trabajo (4.7), los sistemas se encuentran cargados positivamente. Debido a los valores de pKa de AMX (pKa1 = 2.7, pKa2 = 7.4 y pKa3 = 9.6), a pH 4.70, la AMX se encuentra en su forma zwitteriónica, es decir, eléctricamente neutra, lo que sugiere que las interacciones electrostáticas no tienen un papel predominante en la adsorción bajo las condiciones experimentales.

Los datos de la tabla 6 indican que el sistema fotocatalítico con el mayor porcentaje de adsorción es Ti(10)/Al. Esto se puede justificar ya que el análisis de NSA muestra que los sistemas que incorporan TiO₂ presentan un mayor número de sitios ácidos, lo que favorece la adsorción de AMX. Por ejemplo, Ti(10)/Al tiene un NSA significativamente mayor en comparación con Al₂O₃ puro, lo que se traduce en una mayor capacidad de adsorción. La incorporación de TiO₂ no solo aumenta la superficie específica del material, sino que también genera nuevos sitios ácidos de Lewis, mejorando así la interacción con las moléculas de AMX.

En el caso de los sistemas con Ag, la capacidad de adsorción varía dependiendo de su concentración. En este sentido el sistema Ag(0.2)/Al presenta una capacidad de adsorción de 1.0365 mg/g y un porcentaje de adsorción del 13.82%, mientras que Ag(0.5)/Al muestra una capacidad de adsorción menor de 0.7036 mg/g y un porcentaje de adsorción del 9.39%. Esto sugiere que una menor concentración de Ag favorece una mejor dispersión del metal en el soporte, lo que mejora la capacidad de adsorción. En cambio, una mayor concentración de Ag (0.5%) resulta en una mayor dispersión del metal, pero también en una mayor cobertura de los sitios de anclaje en la superficie del soporte, lo que reduce la capacidad de adsorción debido a la obstrucción de estos sitios activos.

La combinación de TiO_2 y Ag en los sistemas $\text{Ti}(10)\text{-Ag}(0.5)/\text{Al}$ y $\text{Ti}(10)\text{-Ag}(0.2)/\text{Al}$ demuestra una mejora significativa en la capacidad de adsorción de los sistemas que solo contenían Ag con valores de 1.3754 mg/g y 1.5648 mg/g, respectivamente, sin embargo una disminución comparado al sistema $\text{Ti}(10)/\text{Al}$. La mayor eficiencia observada en el sistema $\text{Ti}(10)\text{-Ag}(0.2)/\text{Al}$ puede explicarse por una mejor dispersión de Ag, que minimiza la obstrucción de los sitios de anclaje activos en la superficie del soporte. La fuerza ácida (FA) de los sistemas también influye en la adsorción. Los sistemas con FA más alta tienden a tener mayores capacidades de adsorción debido a la mayor disponibilidad de sitios ácidos fuertes que pueden interactuar con AMX. Por ejemplo, $\text{Ti}(10)/\text{Al}$ muestra una FA positiva, lo que indica la presencia de sitios ácidos fuertes, contribuyendo a su alta capacidad de adsorción.

Un fenómeno adicional que explica la mejora en la adsorción de AMX en los sistemas dopados con Ag es la retrodonación. La interacción entre el óxido de plata (Ag_2O) y AMX puede explicarse mediante este mecanismo. En este proceso, los átomos de oxígeno del Ag_2O donan electrones a los orbitales vacíos de los grupos funcionales de AMX, como el grupo amino protonado ($-\text{NH}_3^+$) y el grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$). Simultáneamente, los electrones de los orbitales d de Ag pueden ser transferidos de vuelta a los orbitales antienlazantes π^* del grupo fenol ($-\text{OH}$) de AMX, estabilizando el complejo y mejorando la adsorción. Esta transferencia de electrones equilibra la densidad electrónica entre el metal y el ligando, aumentando la afinidad de AMX por la superficie de Ag_2O y facilitando su adsorción [79].

3.- Fotodegradación UV-A de AMX sobre sistemas fotocatalíticos

Las figuras 30, 31, 32, 33 y 34 muestran la variación de los valores de concentración de AMX (ppm) en función del tiempo de los sistemas catalíticos Ti(10)/Al, Ag(0.5)/Al, Ag(0.2)/Al, Ti(10)-Ag(0.5)/Al y Ti(10)-Ag(0.2)/Al bajo radiación UV-A, respectivamente.

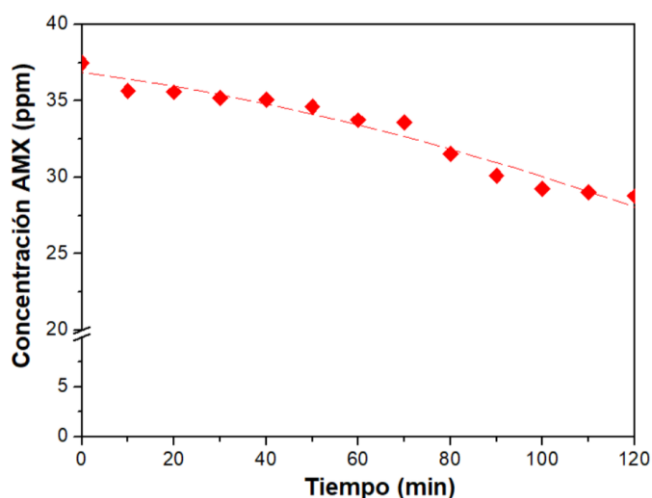


Figura 30. Curva de fotodegradación UV-A de AMX del sistema Ti(10)/Al.

La figura 30 muestra la fotodegradación de AMX sobre el sistema Ti(10)/Al. En dicha figura se observa una disminución constante de la concentración de AMX con el tiempo, alcanzando una concentración final de 28.7659 ppm a un tiempo de 120 minutos.

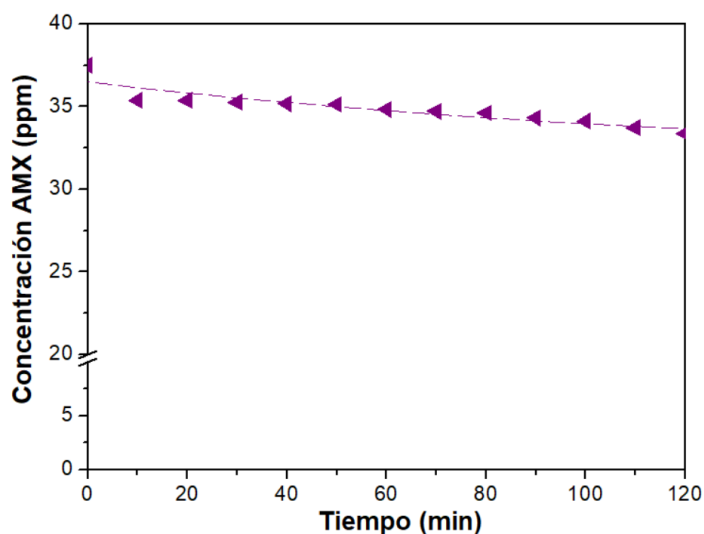


Figura 31. Curva de fotodegradación UV-A de AMX del sistema Ag(0.5)/Al.

La figura 31, muestra una disminución lenta y constante de la concentración de AMX, sobre el sistema Ag(0.5)/Al expuestos a radiación UV-A, alcanzando una concentración final de 33.3859 ppm a un tiempo de 120 minutos.

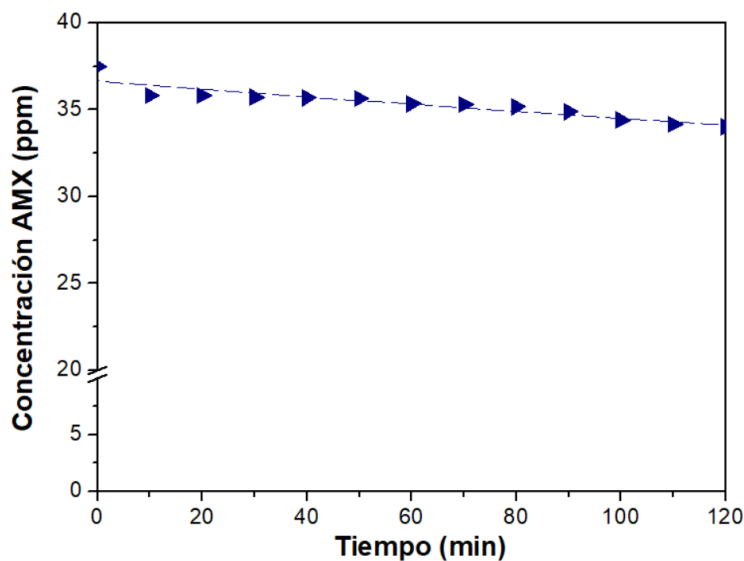


Figura 32. Curva de fotodegradación UV-A de AMX del sistema Ag(0.2)/Al.

Para el sistema Ag(0.2)/Al, que se muestra en la figura 32, la concentración de AMX disminuye de manera gradual, alcanzando un valor final de 34.0324 ppm a los 120 minutos, de exposición a la luz UV-A.

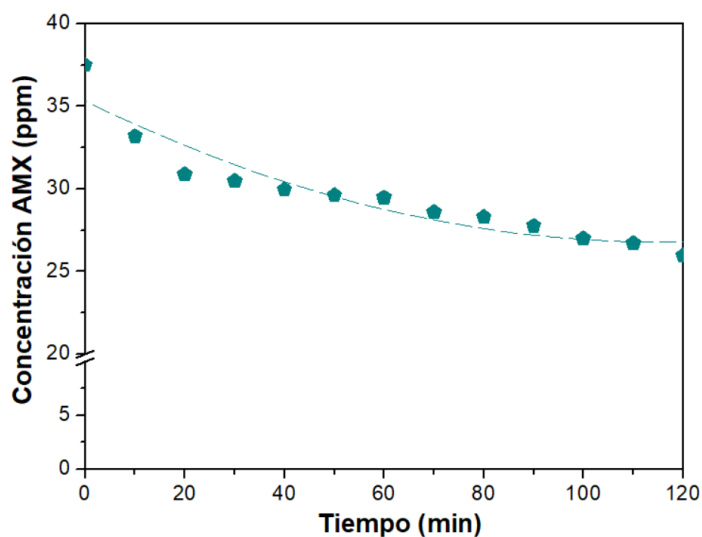


Figura 33. Curva de fotodegradación UV-A de AMX del sistema Ti(10)-Ag(0.5)/Al.

La figura 33 muestra la degradación de AMX del sistema Ti(10)-Ag(0.5)/Al en cual se observa una concentración máxima removida de 25.9721 ppm a los 120 minutos.

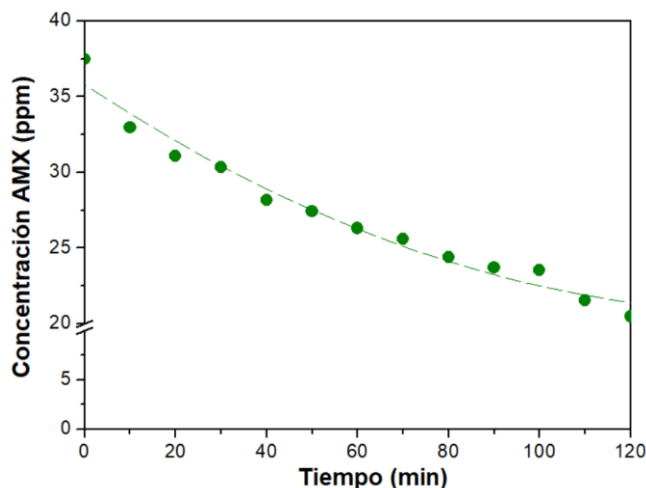


Figura 34. Curva de fotodegradación UV-A de AMX del sistema Ti(10)-Ag(0.2)/Al.

Finalmente, la figura 34 del sistema Ti(10)-Ag(0.2)/Al muestra una rápida disminución de la concentración de AMX en los primeros 40 minutos, seguida de una degradación más constante. La concentración final de AMX alcanzada a los 120 minutos fue de 20.4749 ppm, mostrando la mayor reducción en comparación con los otros sistemas.

Los resultados obtenidos de la concentración máxima fotodegradada, capacidad de fotodegradación de los sistemas Ti(10)/Al, Ag(0.5)/Al, Ag(0.2)/Al, Ti(10)-Ag(0.5)/Al y Ti(10)-Ag(0.2)/Al bajo radiación UVA se resumen en la tabla 7.

Tabla 7. Datos capacidad de fotodegradación UV-A de los sistemas fotocatalíticos

Sistema Fotocatalítico	Masa soporte (g)	Ci (ppm)	Cm (ppm)	Capacidad de fotodegradación (mg/g)	Degradación (%)	Volumen sistema (L)
Ti(10)/Al	0.6003	37.5	28.7659	0.8730	23.29	0.06
Ag(0.5)/Al	0.6000	37.5	33.3859	0.4114	10.97	0.06
Ag(0.2)/Al	0.6000	37.5	34.0324	0.3468	9.25	0.06
Ti(10)-Ag(0.5)/Al	0.6001	37.5	25.9721	1.1526	30.74	0.06
Ti(10)-Ag(0.2)/Al	0.6002	37.5	20.4749	1.7019	45.40	0.06

Al analizar los datos de la tabla 7 de fotodegradación de AMX bajo radiación UV-A para diferentes sistemas fotocatalíticos, se observa que la eficiencia varía significativamente en función de las propiedades físico-químicas como el punto isoeléctrico (PIE), la fuerza ácida (FA), el número de sitios ácidos (NSA) y la capacidad de adsorción.

En el caso del sistema Ti(10)/Al, se observa una disminución constante en la concentración de AMX al ser irradiado con luz UV-A alcanzando una capacidad de fotodegradación de 0.8730 mg/g y un porcentaje de fotodegradación del 23.29%. Estos resultados se pueden atribuir a los altos valores de NSA (1.7869) observados en este sistema y al valor de FA positiva (5.3 mV), que permitieron disponer de especies de TiO₂ altamente dispersas que permitieron la generación de especies reactivas bajo radiación UV-A.

Por otro lado, al analizar los valores de fotodegradación de los sistemas que contienen solo Ag/Al, como Ag(0.5)/Al y Ag(0.2)/Al, se puede observar que tienen valores de porcentajes de fotodegradación de 10.97% y 9.25%, respectivamente. Estas bajas eficiencias pueden explicarse por varios factores. Entre las principales causas se deberían a que los metales como la Ag no son activadas por luz UV-A por lo que no generan especies ROS capaces de degradar las moléculas de AMX. En este sentido, la disminución en los valores del antibiótico se podría deber a un efecto de adsorción más que de degradación.

Por otro lado, los sistemas Ti(10)-Ag(0.5)/Al y Ti(10)-Ag(0.2)/Al, muestran una notable mejora en la eficiencia de fotodegradación. Al respecto, con el sistema Ti(10)-Ag(0.5)/Al se obtuvo un porcentaje de fotodegradación del 30.74%, mientras que con el sistema Ti(10)-Ag(0.2) se observó un porcentaje de fotodegradación del 45.40%. Este alto rendimiento se debería a la alta dispersión de Ag sobre la superficie de Al₂O₃, lo que le permitiría actuar como agentes captadores de electrones, reduciendo la recombinación de cargas generadas por TiO₂ favoreciendo la oxidación al producir más especies reactivas de oxígeno (ROS).

4.- Fotodegradación VIS de AMX sobre sistemas fotocatalíticos

Las figuras 35, 36, 37, 38 y 39 muestran la variación de los valores de concentración de AMX (ppm) en función del tiempo de los sistemas catalíticos Ti(10)/Al, Ag(0.5)/Al, Ag(0.2)/Al, Ti(10)-Ag(0.5)/Al y Ti(10)-Ag(0.2)/Al bajo radiación VIS, respectivamente.

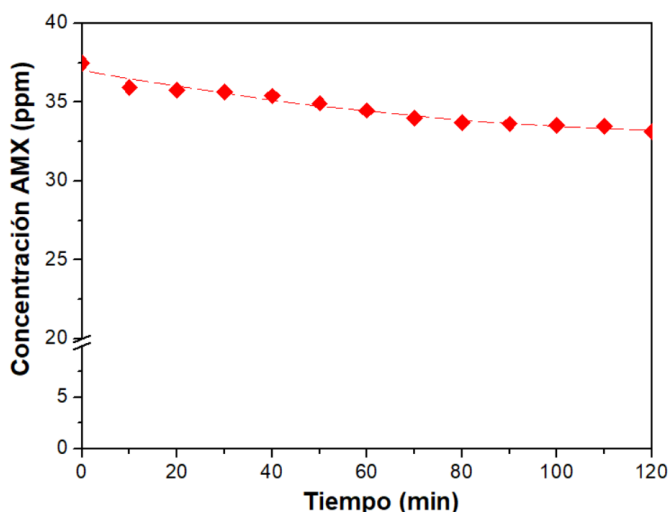


Figura 35. Curva de fotodegradación UV-VIS de AMX del sistema Ti(10)/Al.

La figura 35 muestra la fotodegradación de AMX del sistema Ti(10)/Al bajo radiación VIS, observando una disminución constante de la concentración del antibiótico, hasta alcanzar una mínimo de concentración de 33.1272 ppm a un tiempo de 120 minutos.

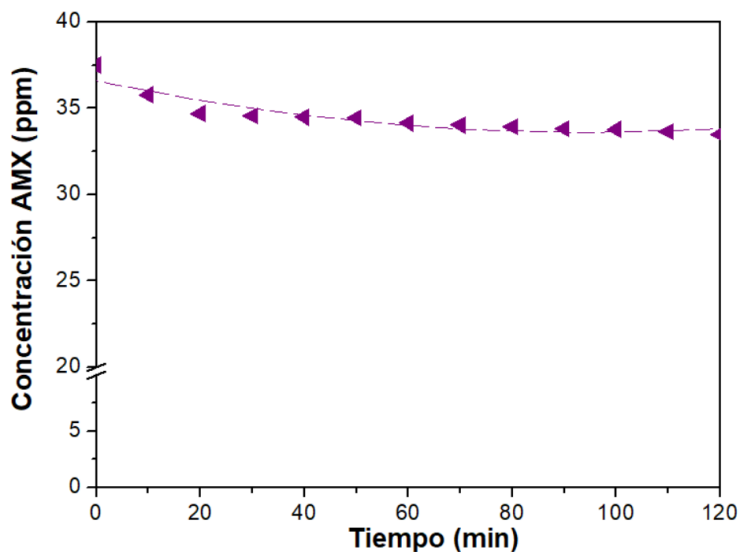


Figura 36. Curva de fotodegradación UV-VIS de AMX del sistema Ag(0.5)/Al.

La figura 36 muestra la fotodegradación de AMX del sistema Ag(0.5)/Al bajo radiación VIS observando una concentración final de 33.4841 ppm en 120 minutos

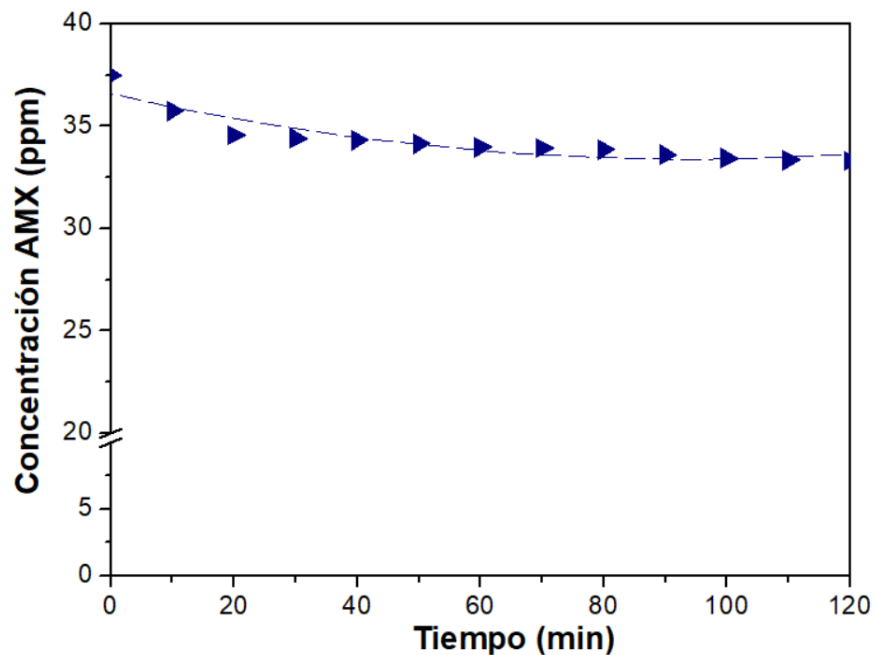


Figura 37. Curva de fotodegradación UV-VIS de AMX del sistema Ag(0.2)/Al.

En la figura 37 se observa la fotodegradación de AMX del sistema Ag(0.2)/Al bajo radiación VIS, observando una concentración de 33.3165 ppm al final a los 120 minutos.

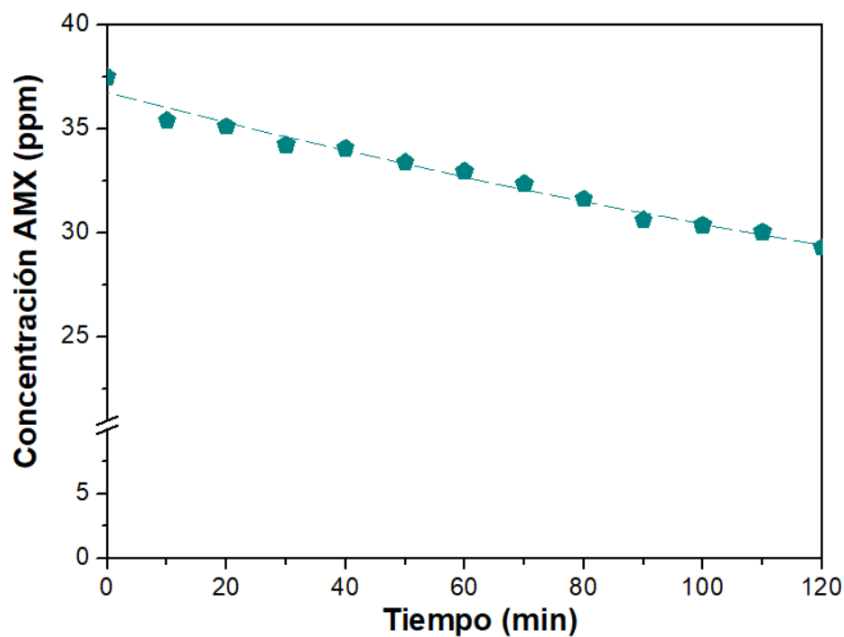


Figura 38. Curva de fotodegradación UV-VIS de AMX del sistema Ti(10)-Ag(0.5)/Al.

En la figura 38, se observa la fotodegradación de AMX del sistema Ti(10)-Ag(0.5)/Al bajo radiación VIS. En dicha figura, se observa que la disminución de la concentración de AMX es más pronunciada, llegando a un valor de 29.3094 ppm a 120 minutos de radiación.

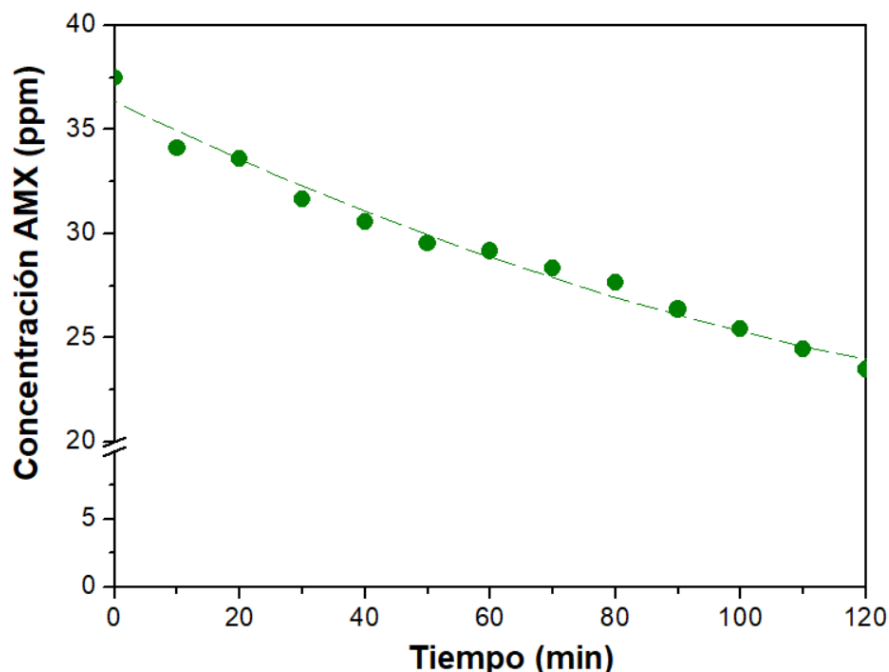


Figura 39. Curva de fotodegradación UV-VIS de AMX del sistema Ti(10)-Ag(0.2)/Al.

Finalmente, la figura 39 muestra la fotodegradación de AMX del sistema Ti(10)-Ag(0.2)/Al bajo radiación VIS. Se observa una rápida disminución de la concentración de AMX en los primeros 40 minutos, seguida de una degradación más constante. La concentración final de AMX después de 120 minutos fue de 23.4880 ppm, mostrando la mayor reducción en comparación con los otros sistemas.

Los resultados obtenidos de la concentración máxima fotodegradada, capacidad de fotodegradación de los sistemas Ti(10)/Al, Ag(0.5)/Al, Ag(0.2)/Al, Ti(10)-Ag(0.5)/Al y Ti(10)-Ag(0.2)/Al bajo radiación UV-VIS se resumen en la tabla 8.

Tabla 8. Datos capacidad de fotodegradación UV-VIS de los sistemas fotocatalíticos

Sistema Fotocatalítico	Masa soporte (g)	Ci (ppm)	Cm (ppm)	Capacidad de fotodegradación (mg/g)	Fotodegradación (%)	Volumen sistema (L)
Ti(10)/Al	0.6003	37.5	33.1272	0.4372	11.66	0.06
Ag(0.5)/Al	0.6000	37.5	33.4841	0.4016	10.71	0.06
Ag(0.2)/Al	0.6000	37.5	33.3165	0.4180	11.15	0.06
Ti(10)-Ag(0.5)/Al	0.6001	37.5	29.3094	0.8189	21.84	0.06
Ti(10)-Ag(0.2)/Al	0.6002	37.5	23.4880	1.4007	37.36	0.06

Según la tabla 8, los sistemas fotocatalíticos evaluados bajo radiación UV-VIS presentan diferencias significativas en su capacidad de fotodegradación de AMX. Los sistemas combinados de TiO₂ y Ag, como Ti(10)-Ag(0.5)/Al y Ti(10)-Ag(0.2)/Al, exhiben una mayor eficiencia en la fotodegradación en comparación con los sistemas que contienen solo TiO₂ o Ag/Al. En el caso del sistema Ti(10)/Al muestra una capacidad de fotodegradación

de 0.4372 mg/g y un porcentaje de fotodegradación del 11.66%, lo cual puede atribuirse a la capacidad de adsorción del sistema, ya que este sistema no es activo a la radiación VIS.

En el caso de los sistemas Ag(0.5)/Al y Ag(0.2)/Al presentan capacidades de fotodegradación de 0.4016 mg/g y 0.4180 mg/g, respectivamente, y porcentajes de fotodegradación de 10.71% y 11.15%. La baja eficiencia de fotodegradación de estos sistemas se debe a la limitada capacidad de Ag₂O para generar ROS de manera efectiva bajo radiación VIS y a la inestabilidad química de Ag₂O, sugiriendo que la disminución de la concentración de AMX se debe principalmente a la adsorción. En contraste, los sistemas combinados como Ti(10)-Ag(0.5)/Al y Ti(10)-Ag(0.2)/Al muestran una notable mejora en la fotodegradación. Ti(10)-Ag(0.5)/Al, con una masa de soporte de 0.6001 g, reduce la concentración de AMX a 29.3094 ppm, logrando una capacidad de fotodegradación de 0.8189 mg/g y un porcentaje de fotodegradación del 21.84%. Esta mejora se debe a la sinergia entre TiO₂ y Ag, que facilita la generación de ROS y mejora la separación de cargas, respaldada por una capacidad de adsorción de 1.1463 mg/g y una FA de -22.7 mV. Ti(10)-Ag(0.2)/Al, con una masa de soporte de 0.6002 g, es el más eficiente, reduciendo la concentración de AMX a 23.4880 ppm, con una capacidad de fotodegradación de 1.4007 mg/g y un porcentaje de fotodegradación del 37.36%. Este alto rendimiento se debe a una excelente dispersión de Ag y una fuerte sinergia con TiO₂, lo que maximiza la generación de ROS y mejora la separación de electrones y huecos, reflejándose en su alta capacidad de adsorción (1.3041 mg/g) y una FA de -87.4 mV.

Estos resultados demuestran que los sistemas TiO₂ dopados con Ag son eficientes para la degradación de AMX bajo radiación VIS, pudiendo proyectar su utilización para tratamientos de muestras de agua residuales que contienen fármacos contaminantes.

V. CONCLUSIONES

Los resultados de caracterización mediante técnicas de Acidez Superficial, Migración Electroforética y espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR), confirmaron que la incorporación de Ti y Ag a la Al_2O_3 genera la creación de nuevos sitios ácidos de Lewis, una adecuada dispersión de los componentes y la interacción entre los materiales. Asimismo, fue demostrada que la incorporación de TiO_2 y Ag a la Al_2O_3 aumentó el número de sitios ácidos de Lewis y mejoró la capacidad de adsorción de AMX. Finalmente, se pudo comprobar que el sistema Ti(10)/Al presenta un mayor número de sitios ácidos y una mejor capacidad de adsorción en comparación con Al_2O_3 puro, debido a la mayor superficie específica y la creación de nuevos sitios ácidos de Lewis proporcionados por el TiO_2 .

Los resultados de adsorción permiten establecer que los sistemas catalíticos estudiados son eficaces en la retención de soluciones de AMX de muestras acuosas. La eficacia del proceso de adsorción de cada sistema depende de la dispersión de los componentes en la superficie, ya que gran parte se produce por la interacción de los grupos hidroxilos terminales presentes en el TiO_2 (Ti-OH) y en la Al_2O_3 (Al-OH) con los grupos funcionales de AMX y, en menor medida, por retrodonación. En el caso de los sistemas dopados con Ag, se observó que una menor concentración de Ag favorece una mejor dispersión del metal en el soporte, mejorando así la capacidad de adsorción. La plata facilita interacciones adicionales mediante retrodonación, lo que contribuye a una mayor afinidad por AMX.

Además, la evaluación de la actividad de fotodegradación de los sistemas estudiados bajo radiación UV-A y UV-VIS, demostraron que los sistemas combinados de TiO_2 y Ag presentan una mayor eficiencia de fotodegradación en comparación con los sistemas individuales. Los sistemas Ti(10)-Ag(0.5)/Al y Ti(10)-Ag(0.2)/Al mostraron una notable mejora en la fotodegradación bajo radiación VIS, debido a la sinergia entre TiO_2 y Ag, que facilita la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) y mejora la separación de cargas. En particular, el sistema Ti(10)-Ag(0.2)/Al mostró el mayor rendimiento, atribuido a una excelente dispersión de Ag y una fuerte sinergia con TiO_2 , optimizando la eficiencia global del sistema fotocatalítico.

VI. BIBLIOGRAFIA

1. Lumami K., Théophile N., Musibono D.-D., Patricia L. A., Njoyim E. B. T., Irene T. y Bart V. d. B. 2020 Análisis cualitativo y cuantitativo de la carga contaminante de los efluentes vertidos al noroeste del lago Tanganica, en la República Democrática del Congo. *Revista Africana de Ciencia y Tecnología Ambiental* 14(11), 361–373. <https://doi.org/10.5897/ajest2020.2903>.
2. Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S., & Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 473 474, 619-641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
3. Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., Van der Ploeg, 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
4. Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 7(2), 52-73. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)01105-1](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01105-1)
5. Chen, Y., Lin, M., & Zhuang, D. (2022). Wastewater treatment and Emerging Contaminants: Bibliometric analysis. *Chemosphere*, 297, 133932. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133932>
6. Li, X., Liu, Y., Yin, Y., Wang, P., & Su, X. (2023). Occurrence of some legacy and emerging contaminants in feed and food and their ranking priorities for human exposure. *Chemosphere*, 321, 138117. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138117>
7. Parida, V. K., Saidulu, D., Majumder, A., Srivastava, A., Gupta, B. R., & Gupta, A. K. (2021). Emerging contaminants in wastewater: A critical review on occurrence, existing legislations, risk assessment, and sustainable treatment alternatives. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 105966. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105966>
8. Ramos Alvarino, Caridad (2006). Los residuos en la industria farmacéutica. *Revista CENIC. Ciencias Biológicas*, 37(1), 25-31f
9. Klavarioti, M., Mantzavinos, D., & Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35(2), 402-417. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.07.009>
10. Petrie, B., Barden, R., & Kasprzyk-Hordern, B. (2015). A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research*, 72, 3-27. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>
11. Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M., Prados-Joya, G., & Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. a review. *Chemosphere*, 93(7), 1268-1287. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>
12. Fanourakis, S. K., Peña-Bahamonde, J., Bandara, P. C., & Rodrigues, D. F. (2020). Nano-based adsorbent and photocatalyst use for pharmaceutical contaminant removal during indirect potable water reuse. *npj Clean Water*, 3(1). <https://doi.org/10.1038/s41545-019-0048-8>
13. Rueda-Márquez, J. J., Palacios-Villarreal, C., Manzano, M. A., Blanco, E., Ramírez-Del-Solar, M., & Levchuk, I. (2020). Photocatalytic degradation of pharmaceutically active

- compounds (PHACs) in urban wastewater treatment plants effluents under controlled and natural solar irradiation using immobilized TiO₂. *Solar Energy*, 208, 480-492. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.08.028>
14. Baralla, E., Demontis, M. P., Dessi, F., & Varoni, M. V. (2021). An overview of antibiotics as emerging contaminants: Occurrence in bivalves as biomonitoring organisms. *Animals*, 11(11), 3239. <https://doi.org/10.3390/ani11113239>
 15. Koch, N., Islam, N. F., Sonowal, S., Prasad, R., & Sarma, H. (2021). Environmental Antibiotics and resistance genes as emerging contaminants: Methods of Detection and Bioremediation. *Current Research in Microbial Sciences*, 2, 100027. <https://doi.org/10.1016/j.crmicr.2021.100027>
 16. Sarmah, A. K., Meyer, M. T., & Boxall, A. B. (2006). A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, 65(5), 725-759. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.026>
 17. Rosi-Marshall, E. J., & Kelly, J. J. (2015). Antibiotic Stewardship Should Consider Environmental Fate of Antibiotics. *Environmental Science & Technology*, 49(9), 5257-5258. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01519>
 18. Okoye, C. O., Nyaruaba, R., Ita, R. E., Okon, S. U., Addey, C. I., Ebido, C. C., Opabunmi, A. O., Okeke, E. S., & Chukwudozie, K. I. (2022). Antibiotic resistance in the aquatic environment: analytical techniques and interactive impact of emerging contaminants. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 96, 103995. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2022.103995>
 19. Faleye, A. C., Adegoke, A. A., Ramluckan, K., Bux, F., & Stenström, T. A. (2018). Antibiotic residue in the aquatic environment: Status in Africa. *Open Chemistry*, 16(1), 890-903. <https://doi.org/10.1515/chem-2018-0099>
 20. Alós, J. (2015). Resistencia bacteriana a los antibióticos: una crisis global. *Enfermedades Infecciosas y Microbiología Clínica*, 33(10), 692-699. <https://doi.org/10.1016/j.eimc.2014.10.004>
 21. Munita, J. M., & Arias, C. A. (2016). Mechanisms of antibiotic resistance. *Microbiology spectrum*, 4(2). <https://doi.org/10.1128/microbiolspec.vmbf-0016-2015>
 22. Ma, J., Cui, Y., Li, A., Zou, X., Ma, C., & Chen, Z. (2022). Antibiotics and antibiotic resistance genes from wastewater treated in constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 177, 106548. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2022.106548>
 23. Beledo, J. F., Simón, J. A. A., & Martínez, Á. M. (2013). *Farmacología humana*. Elsevier España.
 24. Huttner A, Bielicki J, Clements MN, Fridodt-Møller N, Muller AE, Paccaud JP, Mouton JW. Oral amoxicillin and amoxicillin-clavulanic acid: properties, indications and usage. *Clin Microbiol Infect*. 2020 Jul;26(7):871-879. doi: 10.1016/j.cmi.2019.11.028. Epub 2019 Dec 4. PMID: 31811919.
 25. Sharland M, Pulcini C, Harbarth S, Zeng M, Gandra S, Mathur S, Magrini N; 21st WHO Expert Committee on Selection and Use of Essential Medicines. Classifying antibiotics in the WHO Essential Medicines List for optimal use-be AWaRe. *Lancet Infect Dis*. 2018 Jan;18(1):18-20. doi: 10.1016/S1473-3099(17)30724-7. Epub 2017 Dec 20. PMID: 29303731.
 26. Calle-Miguel, L., Carbajo, A. I. I., Riaño, G. M., Méndez, C. P., García, E. G., Nebreda, S. R., & Sánchez, G. S. (2021). Evolución del consumo de antibióticos a nivel

- extrahospitalario en Asturias, España (2005-2018). *Anales De Pediatría*, 95(6), 438–447. <https://doi.org/10.1016/j.anpedi.2020.11.010>
27. Güell, O. (2023, January 30). La escasez de antibióticos obliga a partir las pastillas de adultos para los tratamientos infantiles. *El País*. <https://elpais.com/sociedad/2023-01-30/la-escasez-de-antibioticos-obliga-a-partir-las-pastillas-de-adultos-para-los-tratamientos-infantiles.html>
28. Boy-Roura, M., Mas-Pla, J., Petrovic, M., Gros, M., Soler, D., Brusi, D., & Menció, A. (2018). Towards the understanding of antibiotic occurrence and transport in ground water: Findings from the Baix Fluvià alluvial aquifer (NE Catalonia, Spain). *Science Of The Total Environment*, 612, 1387-1406. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.012>
29. National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 33613, Amoxicillin. Retrieved July 16, 2024 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Amoxicillin>.
30. Rodriguez-Mozaz, S., Vaz-Moreira, I., Della Giustina, S. V., Llorca, M., Barceló, D., Schubert, S., Berendonk, T. U., Michael-Kordatou, I., Fatta-Kassinos, D., Martinez, J. L., Elpers, C., Henriques, I., Jaeger, T., Schwartz, T., Paulshus, E., O'Sullivan, K., Pärnänen, K. M., Virta, M., Thuy, T., DO, . . . Manaia, C. M. (2020). Antibiotic residues in final effluents of European wastewater treatment plants and their impact on the aquatic environment. *Environment International*, 140, 105733. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105733>
31. Yang, C., Song, G., & Lim, W. (2020). A review of the toxicity in fish exposed to antibiotics. *Comparative Biochemistry And Physiology. Part C, Toxicology & Pharmacology/Comparative Biochemistry And Physiology. Toxicology & Pharmacology*, 237, 108840. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2020.108840>
32. *Ley N° 21.075. Regula la recolección, reutilización y disposición de aguas grises. Biblioteca del Congreso Nacional de Chile*
33. Ley 21075 (15-feb-2018) M. de Obras Públicas | Ley Chile. Biblioteca del Congreso Nacional de Chile. (2018, 15 febrero). www.bcn.cl/leychile. <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=1115066>
34. Alianza por el Agua (2008). Manual de depuración de aguas residuales urbanas (Monográficos Agua en Centroamérica). Secretariado de Alianza por el agua, Ecología y Desarrollo.
35. SISS, Superintendencia de Servicios Sanitarios. (2021). Informe de gestión del sector sanitario, SISS Chile. Recuperado de https://www.siss.gob.cl/586/articulos-17283_recurso_1.pdf
36. Mahmood, A. R., Al-Haideri, H. H., & Hassan, F. M. (2019). Detection of Antibiotics in Drinking Water Treatment Plants in Baghdad City, Iraq. *Advances In Public Health*, 2019, 1-10. <https://doi.org/10.1155/2019/7851354>
37. Kanakaraju, D., Glass, B., & Oelgemöller, M. (2013). Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 12(1), 27-47. <https://doi.org/10.1007/s10311-013-0428-0>
38. Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater Treatment – A Critical review. *Water Research*, 139, 118-131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>

39. Dewil, R., Mantzavinos, D., Poullos, I., & Rodrigo, M. A. (2017). New perspectives for advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, 195, 93-99. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>
40. Racovita, A. D. (2022). Titanium dioxide: structure, impact, and toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(9), 5681. <https://doi.org/10.3390/ijerph19095681>
41. Jassal, P. S., Kaur, D., Prasad, R., & Singh, J. (2022). Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles: development and applications. *Journal of Agriculture and Food Research*, 10, 100361. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2022.100361>
42. Gisbertz, S., & Pieber, B. (2020). Heterogeneous photocatalysis in organic synthesis. *ChemPhotoChem*, 4(7), 456-475. <https://doi.org/10.1002/cptc.202000014>
43. Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., Dunlop, P. S., Hamilton, J. W., Byrne, J., O'Shea, K., Entezari, M. H., & Dionysiou, D. D. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis. B, Environmental*, 125, 331–349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>
44. Li Q, Jia R, Shao J, He Y (2019) Photocatalytic degradation of amoxicillin via TiO2 nanoparticle coupling with a novel submerged porous ceramic membrane reactor. *J Clean Prod* 209:755–761
45. Gao Y, Li Y, Zhang L, Huang H, Hu J, Shah SM, Su X (2012) Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *J Colloid Interface Sci* 368(1):540–546
46. Lashkaryani EB, Kakavandi B, Kalantary RR, Jafari AJ (2019) Activation of peroxymonosulfate into amoxicillin degradation using cobalt ferrite nanoparticles anchored on graphene (CoFe2O4@Gr). *Toxin Rev.* <https://doi.org/10.1080/15569543.2019.1582066>
47. Keşir, M. K., & Bıyıklıoğlu, Z. (2024). Peripherally tetra-substituted zinc (II) phthalocyanine sensitized TiO2 composite: Monitoring with tandem LC/MS and photocatalytic degradation of amoxicillin. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1005, 122969. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2023.122969>
48. Armaković, S. J., Savanović, M. M., & Armaković, S. (2022). Titanium dioxide as the most used photocatalyst for water purification: an overview. *Catalysts*, 13(1), 26. <https://doi.org/10.3390/catal13010026>
49. Byrne, C., Subramanian, G., & Pillai, S. C. (2018). Recent advances in photocatalysis for environmental applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(3), 3531-3555. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.080>
50. Camacho-González, M. A., Lijanová, I. V., Reyes-Miranda, J., Sarmiento-Bustos, E., Quezada-Cruz, M., Vera-Serna, P., Barrón-Meza, M. Á., & Garrido-Hernández, A. (2023). High photocatalytic efficiency of AL2O3-TIO2 coatings on 304 stainless steel for methylene blue and wastewater degradation. *Catalysts*, 13(10), 1351. <https://doi.org/10.3390/catal13101351>
51. Balarak, D., Mengelzadeh, N., Periakaruppan, R., & Chandrika, K. (2021). Photocatalytic degradation of amoxicillin from aqueous solutions by titanium dioxide nanoparticles loaded on graphene oxide. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(36), 49743-49754. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13525-1>
52. Kanakaraju, D., Kockler, J., Motti, C. A., Glass, B. D., & Oelgemöller, M. (2015). Titanium dioxide/zeolite integrated photocatalytic adsorbents for the degradation of amoxicillin. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166, 45-55.

53. Lan, Y., Lu, Y., & Ren, Z. (2013). Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nano Energy*, 2(5), 1031-1045. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.04.002>
54. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., & Taga, Y. (2001). Visible-Light photocatalysis in Nitrogen-Doped titanium oxides. *Science*, 293(5528), 269-271. <https://doi.org/10.1126/science.1061051>
55. Ziental, D., Czarczyńska-Goślińska, B., Mlynarczyk, D. T., Glowacka-Sobotta, A., Stanisław, B., Gośliński, T., & Sobotta, Ł. (2020). Titanium dioxide nanoparticles: Prospects and Applications in Medicine. *Nanomaterials*, 10(2), 387. <https://doi.org/10.3390/nano10020387>
56. Seery, M. K., George, R., Floris, P., & Pillai, S. C. (2007). Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189(2-3), 258-263. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.02.010>
57. Vakhrushev, A.Y., Gorbunova, V.V., Boitsova, T.B. et al. Structure and photocatalytic properties of materials based on titanium dioxide and silver nanoparticles. *Russ J Gen Chem* 86, 792–797 (2016). <https://doi-10.1134/S1070363216040058>
58. Ibukun, O., & Jeong, H. K. (2020). Tailoring titanium dioxide by silver particles for photocatalysis. *Current Applied Physics*, 20(1), 23-28. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.10.009>
59. Wang, Y., & Wang, X. (2014). Silver oxide as a new efficient photocatalyst for degradation of organic pollutants. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(18), 7163-7170.
60. Iwase, A., Kato, H., & Kudo, A. (2005). A simple preparation method of Ag₂O-loaded BiVO₄ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 54(1), 9-15.
61. Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238, 37-38.
62. Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems." *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013
63. Krishna AM, Rajesh KS, Sudheer M, Kumar AK, Siva Kumar AVS, Sekhar GR, Nagarjuna S. (2011). New UV spectrophotometric method for the determination of lansoprazole in pharmaceutical dosage form and its application to protein binding study. *Journal of Pharmaceutical Research*, 4, 1586-1587.
64. Robles Fernández, F. (2022). *Influencia de antiinflamatorios no esteroideos sobre la fotoestabilidad de soluciones de amoxicilina expuestas a radiación UV-A. Universidad de Valparaíso*
65. Li, F., Wang, X., Yang, M., Zhu, M., Chen, W., Li, Q., Sun, D., Bi, X., Maletskyi, Z., & Ratnaweera, H. (2022). Detection limits of antibiotics in wastewater by Real-Time UV–VIS spectrometry at different optical path length. *Processes*, 10(12), 2614. <https://doi.org/10.3390/pr10122614>
66. Martín, L., & López, F. (2005). Surface acidity determination of catalysts by n-butylamine titration. *Asian Journal of Applied Sciences*, 8(7), 1275-1278. <https://doi.org/10.3923/ajas.2005.1275.1278>
67. Zhao, H., & Jiang, W. (2020). Characterization of Surface Properties of Nano-Sized TiO₂ by Electrophoretic Mobility and Dynamic Light Scattering. *Materials Science and Engineering: C*, 113, 110994. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110994>
68. Rani, R., & Goyal, P. (2014). Structural, optical and dielectric properties of TiO₂ doped Al₂O₃ nanoparticles synthesized via sol–gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 584, 264-270. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.172>

69. Quiero Rivera, R. (2023). *Eliminación de amoxicilina adsorbido sobre un sistema fotocatalítico formado por dióxido de titanio dopado por cobre y hierro y soportado en alúmina. Universidad de Valparaíso*
70. Jia, Y., Huang, M., Yuan, J., Guo, L., Zeng, Y., Qian, F., & Zhang, S. (2021). Revealing the correlation between surface acid sites and activity of VPO/TiO₂ catalyst. *Catalysis Letters*, 152(7), 2215–2226. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03794-3>
71. Marczewski, M., Jakubiak, A., Marczewska, H., Frydrych, A., Gontarz, M., & Śnieguła, A. (2004). Acidity of sulfated oxides: Al₂O₃, TiO₂ and SiO₂. Application of test reactions. *Physical Chemistry Chemical Physics/PCCP. Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(9), 2513–2522. <https://doi.org/10.1039/b400625a>
72. Benhmid, A., Edbey, K., Bukhzam, A., Alhowari, H., Mekhemer, G., & Zaki, M. (2018). Surface Acidity of the Supported Molybdenum oxide Catalysts Probed by Potentiometric Titration of n-butylamine. *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 16(3), 1–7. <https://doi.org/10.9734/IRJPAC/2018/41667>
73. Barakat, M. A., Kumar, R., & Ali, I. (2017). Photocatalytic activity enhancement of titanium dioxide nanoparticles. In *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications* (pp. 617-642). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813351-4.00035-8>
74. Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., & Bahnemann, D. W. (2014). Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chemical Reviews*, 114(19), 9919-9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>
75. Messaoudi, N. E., Mouden, A. E., Fernine, Y., Khomri, M. E., Bouich, A., Faska, N., Čižeroğlu, Z., Américo-Pinheiro, J. H. P., Jada, A., & Lacherai, A. (2022). Green synthesis of Ag₂O nanoparticles using *Punica granatum* leaf extract for sulfamethoxazole antibiotic adsorption: characterization, experimental study, modeling, and DFT calculation. *Research Square (Research Square)*. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1642752/v1>
76. Mahmoud, S. A., Elsisy, M. E., & Mansour, A. F. (2022). Synthesis and electrochemical performance of α -Al₂O₃ and M-Al₂O₄ spinel nanocomposites in hybrid quantum dot-sensitized solar cells. *Scientific Reports*, 12(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-21186-4>
77. Horti, N., Kamatagi, M., Patil, N., Nataraj, S., Sannaikar, & Inamdar, S. (2019). Synthesis and photoluminescence properties of titanium oxide (TiO₂) nanoparticles: Effect of calcination temperature. *Optik*, 194, 163070. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163070>
78. Tamanna, N. J., Hossain, M. S., Bahadur, N. M., & Ahmed, S. (2024). Green synthesis of Ag₂O & facile synthesis of ZnO and characterization using FTIR, bandgap energy & XRD (Scherrer equation, Williamson-Hall, Size-train plot, Monshi- Scherrer model). *Results in Chemistry*, 7, 101313. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101313>
79. Bhogal S, Sharma G, Kumar A et al (2020) Ag₂O–Al₂O₃–ZrO₂ Trimetallic Nanocatalyst for High Performance Photodegradation of Nicosulfuron Herbicide. *Top Catal* 6311(63):1272–1285. <https://doi.org/10.1007/S11244-020-01381-1>

VII. ANEXOS**Tabla 9- Condiciones para medición de Amoxicilina mediante HPLC-UV**

Columna	Restek Viva 18-C
Fase móvil	Metanol 55% & Agua ultrapura 45%
Flujo	1.0 mL/min
Tiempo	5 minutos
Temperatura de la columna	25°C
Longitud de onda	232nm
Volumen de inyección	25 µL