



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
INSTITUTO DE CIENCIAS (ICUAP)

ADSORCIÓN Y FOTOCATÁLISIS DE CAFEÍNA POR COMPOSITE TiO₂/ZEOLITA Y SUS PRECURSORES

TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO
DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS
(FISICOQUÍMICA)**

PRESENTA:

I. Q. EDITH ALEJANDRA ALVAREZ AGUIÑAGA

ASESORA:

DRA. MARÍA DE LA PAZ ELIZALDE GONZÁLEZ

SEPTIEMBRE 2018

DEDICATORIA

Con todo mi amor a lo más hermoso de mi vida; Sofi, gracias por ser mi mayor motivación, inspiración y felicidad.

A mi mamá por brindarme su apoyo incondicionalmente, por su fortaleza y bondad, por ser mi ejemplo a seguir y sobre todo por su infinito amor.

A Francisco por su maravilloso amor, su comprensión y motivación, por hacerme feliz y apoyarme a cada momento.

A mi papá, hermanos y sobrinos por el ánimo infundido, por su amor, confianza y motivación para continuar con mis proyectos de vida.

AGRADECIMIENTOS

A los integrantes de la comisión revisora y miembros del jurado

- | | |
|--------------------------------------|---|
| 1. Dra. María Ana Pérez Cruz, | FCQ BUAP |
| 2. Dr. Mario González Perea | FCQ BUAP |
| 3. Dra. María Josefina Robles Águila | CIDS-ICUAP |
| 4. Dr. Rigoberto Tovar Gómez | Instituto Tecnológico de Aguascalientes |

A las instituciones y profesores que favorecieron el desarrollo de la tesis

Al CONACyT (México) por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría (Registro: 784175).

A la Dra. María de la Paz Elizalde González, por su dedicación, paciencia, tiempo y esfuerzo durante el desarrollo de este trabajo, así como sus consejos y apoyo en el ámbito académico y personal.

A la Dra. Lidia Esmeralda García Díaz y a la L. Q. Patricia Ruíz Gutiérrez por su asesoría en las técnicas analíticas y cromatográficas.

Al CUVyTT, al CIDS, al DICA y al Dr. Samuel Alejandro Lozano Morales por apoyo en la caracterización de materiales.

A todos los integrantes del cuerpo académico “Química física básica y aplicada” por sus contribuciones en los coloquios internos.

Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por el apoyo otorgado para la conclusión de esta tesis dentro del Programa II. Investigación y Posgrado. Aseguramiento de la calidad en el Posgrado. Indicador establecido en el Plan de Desarrollo Institucional 2013-2017.

**Esta tesis se desarrolló en el Laboratorio de Adsorción y Cromatografía del
Centro de Química del ICUAP.**

COMUNICACIONES DERIVADAS

- Adsorción y fotocátalisis de cafeína por composite TiO_2 /zeolita y sus precursores. XXII Simposio Interno del Posgrado en Ciencias Químicas. Puebla, Puebla. Octubre 2017.
- Adsorción y fotocátalisis de cafeína por composite TiO_2 /zeolita. Congreso Internacional de Ingeniería y Ciencias Químicas. Xalapa, Veracruz. Abril 2018.

RESUMEN

La cafeína es una de las sustancias psicoactivas más usada en el mundo. Su presencia en aguas superficiales se atribuye a descargas domésticas, ya que alrededor del 0.5 al 10% de la ingesta total de cafeína se excreta mediante orina y heces. Actualmente es considerada un contaminante emergente para los efluentes, por lo que el objetivo de esta investigación fue preparar un material compuesto por TiO_2 fijado sobre una toba zeolítica, con la finalidad de evaluar su capacidad para adsorber y fotodegradar la sustancia psicotrópica en sistema acuoso y en matriz de orina sintética. La toba precursora se lavó e intercambió con disoluciones de HCl, NH_4OH , NaCl y FeCl_2 . Los composites TiO_2 /zeolita se prepararon mediante un proceso hidrotérmico, utilizando $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ como precursor de las partículas de dióxido de titanio. En este estudio las tobas precursoras, el TiO_2 y los composites se caracterizaron por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido acoplada a espectrometría de dispersión de energía de rayos X, fluorescencia de rayos X, flamometría, adsorción-desorción de nitrógeno, titulación potenciométrica, análisis termogravimétrico y espectroscopía de reflectancia difusa. Las curvas cinéticas e isothermas de adsorción de cafeína se determinaron mediante espectrofotometría UV-Vis y LC-DAD a 274 nm. La cinética de degradación y la identificación de productos de fotocatalisis de la cafeína se analizaron por LC-QToF-MS/MS.

ABSTRACT

Caffeine is one of the most widely used psychoactive substances in the world. The presence of caffeine in surface waters is largely attributed to discharges of domestic wastewater, because around 0.5 to 10% of the caffeine consumed is excreted through urine and feces. Currently, the caffeine is considered an emerging pollutant for effluents and the aim of this research was preparing a material composed of TiO_2 supported on a natural zeolite, to adsorb and photodegrade the psychotropic substance in aqueous system and in a synthetic urine matrix. The precursor zeolites were washed and exchanged with solutions of HCl, NH_4OH , NaCl and FeCl_2 . The TiO_2 /zeolite composites were prepared by a hydrothermal process, using $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ as a precursor of the titanium dioxide particles. In this study, precursor zeolites, TiO_2 and composites were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy with X-ray energy dispersion spectrometry, X-ray fluorescence, flame spectroscopy, nitrogen adsorption-desorption, potentiometric titration, thermogravimetric analysis and diffuse reflectance spectroscopy. The kinetic and equilibrium curves of caffeine adsorption were determined by UV-Vis spectrophotometry and high-performance liquid chromatography at 274 nm. The degradation kinetics and the identification of photoproducts were performed by LC-QToF-MS/MS analysis.

Abreviaturas

| | |
|---------------|---|
| AFM | Microscopía de fuerza atómica |
| BC | Banda de conducción |
| BET | Brunauer, Emmet y Teller |
| BJH | Barret, Joyner y Halenda |
| BV | Banda de valencia |
| CDE | Compuestos disruptores endocrinos |
| CE | Contaminante emergente |
| CFA | Compuestos farmacéuticos activos |
| DRIFTS | Espectroscopía de reflectancia difusa |
| DTG | Termogravimetría diferencial |
| EDS | Espectrometría de dispersión de energía de rayos X |
| EIC | Extracto del cromatograma de iones |
| FE | Fase estacionaria |
| FM | Fase móvil |
| HLPC | Cromatografía de líquidos de alta eficiencia |
| ICDD | International Centre of Diffraction Data |
| IR | Infrarrojo |
| L | Langmuir |
| Lat. | Latitud |
| LC-DAD | Cromatografía de líquidos con detector de arreglo de diodos |
| LC-QToF-MS | Cromatografía de líquidos con detector de espectrometría de masas con tubo de tiempo de vuelo |
| LC-QToF-MS/MS | Cromatografía de líquidos con detector de espectrometría de masas-masas con tubo de tiempo de vuelo |
| L-F | Langmuir - Freundlich |
| Long. | Longitud |
| MOF | Armazones organometálicos |
| MR | Miembros tetraédricos que conforman los anillos estructurales de la zeolita |
| PCP | Productos de cuidado personal |
| PDF | Powder Diffraction File |
| POA | Procesos de oxidación avanzados |
| REC | Capacidad real de intercambio |
| SEM | Microscopía electrónica de barrido |

| | |
|---------|--|
| SS | Tamaño de apertura |
| T1ZFe10 | Composite TiO ₂ /zeolita férrica con proporción másica 1:10 |
| T1ZH10 | Composite TiO ₂ /zeolita ácida con proporción másica 1:10 |
| TEC | Capacidad teórica de intercambio |
| TGA | Análisis termogravimétrico |
| TIC | Cromatograma de iones totales |
| TTB | Titanato de tetrabutilo |
| TZFe | Composite TiO ₂ /zeolita férrica |
| TZH | Composite TiO ₂ /zeolita ácida |
| TZN | Composite TiO ₂ /zeolita nativa |
| UV | Ultravioleta |
| UV-vis | Ultravioleta visible |
| WD | Distancia de trabajo |
| XRD | Difracción de rayos X |
| XRF | Fluorescencia de rayos X |
| Z | Zeolita |
| ZB | Zeolita básica |
| ZFe | Zeolita férrica |
| ZH | Zeolita ácida |
| ZN | Zeolita nativa |
| ZNa | Zeolita sódica |
| ZNaFe | Zeolita sódica-férrica |
| +ESI | Ionización por electrospray en modo positivo |

Nomenclatura

| | |
|----------------|--|
| b | pendiente de la recta |
| C | concentración |
| C_{D-R} | constante de Dubinin-Radushkevich |
| C_{eq} | concentración de equilibrio |
| cps | cuentas por segundo |
| d | diámetro |
| D-R | Dubinin-Radushkevich |
| e^- | electrón |
| E_g | energía de banda prohibida |
| h | constante de Planck |
| h^+ | hueco |
| K | constante de adsorción |
| k_0 | constante de velocidad de orden cero |
| k_1 | constante de velocidad de <i>pseudo</i> -primer orden |
| k_2 | constante de velocidad de <i>pseudo</i> -segundo orden |
| m | masa |
| n | cantidad adsorbida |
| n_0 | cantidad adsorbida en el valor correspondiente a la concentración inicial más baja |
| n_{eq} | cantidad adsorbida en el equilibrio |
| $n_{eq, calc}$ | cantidad adsorbida en el equilibrio calculada |
| $n_{eq, exp}$ | cantidad adsorbida en el equilibrio experimental |
| n_m | máxima cantidad adsorbida |
| p | peso |
| p/p^0 | presión relativa |
| pH_{pzc} | pH de punto de carga cero |
| R^2 | coeficiente de correlación |
| \bar{r}_p | radio promedio de poro |
| rpm | revoluciones por minuto |
| S_{BET} | superficie específica determinada con la ecuación de BET |
| $S_{D-R, \mu}$ | superficie específica de microporo |
| t | tiempo |
| TO_4 | unidades tetraédricas primarias |
| ua^2 | unidades arbitrarias al cuadrado |

| | |
|----------------|------------------------------|
| ua | unidades arbitrarias |
| V | volumen adsorbido |
| v | volumen |
| V ₀ | volumen de microporo |
| β | parámetro de heterogeneidad |
| λ | longitud de onda |
| v | número de onda |
| χ ² | distribución de probabilidad |

ÍNDICE DE FIGURAS

| Figura | Título | Página |
|---------------|--|---------------|
| 1.1 | Unidades estructurales de la zeolita: a) tetraedro de silicio, b) cadena de aluminosilicatos, c) anillo de 6 unidades tetraédricas, d) red estructural de la zeolita y e) sitios catiónicos en zeolitas: SI, SI', SII y SII'. | 3 |
| 1.2 | Diagrama esquemático de las etapas de la fotocatalisis heterogénea. | 6 |
| 1.3 | Metabolitos principales de la cafeína y porcentaje de abundancia. | 9 |
| 2.1 | Presión y temperatura durante la reacción hidrotermal para la preparación de composites TiO ₂ /zeolita. Línea continua: Temperatura (escala vertical izquierda). Línea punteada: Presión (escala vertical derecha). | 18 |
| 2.2 | Preparación de composites TiO ₂ /zeolita mediante un proceso hidrotérmico. | 18 |
| 2.3 | Pastillas de 40 y 13 mm de diámetro para análisis de XRF. | 20 |
| 2.4 | Curvas de calibración de Na ⁺ y K ⁺ obtenidas por flamometría. | 21 |
| 2.5 | Distribución de tamaño de partícula de la toba zeolítica usada en este trabajo. | 23 |
| 2.6 | Micrografía SEM de polvos de toba zeolítica e imagen de retrodispersión de electrones de la toba que indica tres zonas donde se realizó el análisis EDS. | 24 |
| 2.7 | Composición elemental obtenida por EDS de polvo de toba zeolítica en tres regiones. | 25 |
| 2.8 | A) Toba zeolítica, B) piedras verdes, C) piedras blancas, D) piedras negras y E) piedras rosas. | 25 |
| 2.9 | Difractogramas de la toba zeolítica y fracciones del material separadas por color: piedras blancas, negras, rosas y verdes. | 27 |
| 2.10 | Composición elemental obtenida por XRF de toba zeolítica y piedras verdes. | 29 |
| 2.11 | Difractogramas de materiales precursores y materiales composites, señalando los picos representativos de las fases cristalinas que componen el material. | 30 |
| 2.12 | Composición elemental evaluada por espectroscopía de XRF de zeolitas tratadas con diferentes disoluciones de lavado o intercambio. | 34 |
| 2.13 | Relación Si/Al de zeolitas lavadas e intercambiadas. | 34 |
| 2.14 | Composición elemental del TiO ₂ . Microscopía electrónica de barrido que indica las zonas donde se realizó el análisis elemental y espectro EDS. | 37 |
| 2.15 | Composición elemental del composite TZN. Microscopía electrónica de barrido que indica las zonas donde se realizó el análisis elemental y espectro EDS. | 37 |
| 2.16 | Composición elemental del composite TZH. Microscopía electrónica de barrido que indica las zonas donde se realizó el análisis elemental y espectro EDS. | 38 |
| 2.17 | Composición elemental del composite TZFe. Microscopía electrónica de barrido que indica las zonas donde se realizó el análisis elemental y espectro EDS. | 38 |

| | | |
|------|---|----|
| 2.18 | Micrografías electrónicas de barrido y mapeo elemental de los composites: TZH y T1ZH10. | 39 |
| 2.19 | Espectros DRIFT y gráficos de la función de Kubelka-Munk para TiO ₂ y composites. | 40 |
| 2.20 | Curvas TGA y DTA de TiO ₂ y materiales composites, determinadas bajo atmósfera de nitrógeno en un intervalo de temperatura de 25 a 950 °C. | 42 |
| 2.21 | Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno en zeolitas precursoras y en materiales composites determinadas a 77 K, y distribución de tamaño de poro de zeolitas precursoras y materiales composites. | 43 |
| 2.22 | Gráficos determinados con la ecuación de D-R para materiales precursores y materiales composites. | 45 |
| 2.23 | Isotermas comparativas de volumen adsorbido por las zeolitas precursoras respecto a la zeolita nativa, volumen adsorbido por los composites respecto al TiO ₂ y volumen adsorbido por los composites respecto a las zeolitas precursoras. | 48 |
| 2.24 | Isotermas alpha de materiales precursores y materiales composites. | 48 |
| 2.25 | Curvas de titulación potenciométrica de zeolitas y composites, determinadas a 294 K mediante titulación dinámica. | 50 |
| 3.1 | Curvas de calibración de cafeína en disolución acuosa y matriz de orina sintética, obtenidas por espectroscopía UV-Vis a 274 nm, construidas para la evaluación de los experimentos cinéticos de adsorción con ZN, ZH y ZFe. | 54 |
| 3.2 | Curvas de calibración de cafeína en disolución acuosa y matriz de orina sintética, obtenidas por espectroscopía UV-Vis a 274 nm para la evaluación de los experimentos de equilibrio de adsorción de cafeína en ZN, ZH y ZFe. | 56 |
| 3.3 | Curvas de calibración de cafeína en disolución acuosa y matriz de orina sintética, obtenidas por espectroscopía UV-Vis y LC-DAD, ambas a 274 nm para la evaluación de experimentos de equilibrio de adsorción de cafeína en composites TiO ₂ /zeolita. | 56 |
| 3.4 | Espectros UV de 50 mg L ⁻¹ de cafeína antes y después de 48 horas en contacto con ZN, ZH y ZFe en disolución acuosa y matriz de orina sintética. | 58 |
| 3.5 | Curvas cinéticas de adsorción de 50 mg L ⁻¹ de cafeína sobre ZN, ZH y ZFe en disolución acuosa y matriz de orina sintética. | 59 |
| 3.6 | Isotermas de adsorción de 50 mg L ⁻¹ de cafeína sobre ZN, ZH y ZFe en disolución acuosa y matriz de orina sintética | 61 |
| 3.7 | Isotermas de adsorción de 50 mg L ⁻¹ de cafeína en disolución acuosa y matriz de orina sintética sobre TiO ₂ y materiales composites, determinadas por espectrofotometría UV-vis y B) LC-DAD a 274 nm. | 63 |

| | | |
|------|--|----|
| 3.8 | Distribución de microespecies de cafeína en función del pH. | 63 |
| 3.9 | Isotermas de adsorción de 50 mg L ⁻¹ de cafeína por zeolitas ZN, ZH y ZFe en disolución acuosa y matriz de orina sintética. | 65 |
| 3.10 | Isotermas de adsorción de 50 mg L ⁻¹ de cafeína por el TiO ₂ y los materiales composites en disolución acuosa y matriz de orina sintética. | 65 |
| 4.1 | Curvas de calibración de cafeína en disolución acuosa y matriz de orina sintética, obtenidas por LC-DAD a 274 nm para la evaluación de experimentos de fotodegradación de cafeína. | 70 |
| 4.2 | Diagrama del experimento de degradación fotocatalítica de cafeína. | 71 |
| 4.3 | Curvas de calibración de cafeína en disolución acuosa y matriz de orina sintética, obtenidas por LC-DAD a 274 nm para la identificación de productos de fotodegradación de cafeína. | 72 |
| 4.4 | Curvas cinéticas de fotodegradación de cafeína con TiO ₂ y materiales composites en disolución acuosa y matriz de orina sintética, expuestas a radiación ultravioleta artificial ($\lambda=254$ nm) durante 4 horas, determinadas con LC-DAD a 274 nm. Curvas anamorfias de fotólisis, semiconductor y de materiales composites. | 75 |
| 4.5 | Espectros UV de muestras de fotocatalisis de cafeína sometida a radiación UV artificial durante diferentes tiempos. | 78 |
| 4.6 | TIC, EIC y espectro de masas de producto de fotodegradación de cafeína (m/z = 130.0378) identificado por LC-QToF-MS y LC-QToF-MS/MS. | 83 |
| 4.7 | TIC, EIC y espectro de masas de producto de fotodegradación de cafeína (m/z = 131.0219) identificado por LC-QToF-MS y LC-QToF-MS/MS. | 83 |
| 4.8 | TIC, EIC y espectro de masas de producto de fotodegradación de cafeína (m/z = 180.0647) identificado por LC-QToF-MS y LC-QToF-MS/MS. | 84 |
| 4.9 | TIC, EIC y espectro de masas de producto de fotodegradación de cafeína (m/z = 187.0593) identificado por LC-QToF-MS y LC-QToF-MS/MS. | 84 |
| 4.10 | TIC, EIC y espectro de masas de producto de fotodegradación de cafeína (m/z = 188.0433) identificado por LC-QToF-MS y LC-QToF-MS/MS. | 85 |
| 4.11 | TIC, EIC y espectro de masas de producto de fotodegradación de cafeína (m/z = 210.0753) identificado por LC-QToF-MS y LC-QToF-MS/MS. | 85 |
| 4.12 | TIC, EIC y espectro de masas de producto de fotodegradación de cafeína (m/z = 226.0702) identificado por LC-QToF-MS y LC-QToF-MS/MS. | 86 |
| 4.13 | TIC, EIC y espectro de masas de producto de fotodegradación de cafeína (m/z = 242.0651) identificado por LC-QToF-MS y LC-QToF-MS/MS. | 86 |
| 4.14 | Correlación entre el rendimiento fotocatalítico (degradación de cafeína) de materiales catalizadores y las propiedades fisicoquímicas (pH, conductividad y | 90 |

| | | |
|----|--|-----|
| | concentración de nitratos) evaluadas al finalizar el proceso de oxidación avanzada. | |
| E1 | Cromatograma de iones totales de la muestra TZH/cafeína/agua, expuesta durante 240 minutos a radiación artificial, determinado por LC-QToF-MS. | 106 |
| E2 | Cromatograma de iones extraídos [(M+H) ⁺ = 188.0679] de la muestra TZH/cafeína/agua, expuesta durante 240 minutos a radiación UV artificial, obtenido por LC-QToF-MS. | 110 |
| E3 | Espectro de masas de la muestra TZH/cafeína/agua, expuesta durante 240 minutos a radiación UV artificial, obtenido por LC-QToF-MS/MS a t _R de 1.806 minutos. | 111 |

ÍNDICE DE TABLAS

| Tabla | Título | Página |
|--------------|---|---------------|
| 1.1 | Propiedades fisicoquímicas de la clinoptilolita y mordenita. | 5 |
| 1.2 | Propiedades del TiO ₂ en diferentes fases cristalinas. | 6 |
| 1.3 | Propiedades fisicoquímicas de la cafeína y sus metabolitos. | 10 |
| 2.1 | Procesos de modificación a la toba zeolítica. | 16 |
| 2.2 | Parámetros de la curva de calibración de Na ⁺ y K ⁺ , empleados para cálculos de capacidad de intercambio catiónico en zeolitas. | 21 |
| 2.3 | Método de análisis de adsorción-desorción de nitrógeno en tobas zeolíticas y composites TiO ₂ /zeolitas. | 22 |
| 2.4 | Reflexiones representativas y fórmula química de las fases cristalinas presentes en la toba zeolítica. | 26 |
| 2.5 | Análisis semicuantitativo de ZN por XRD. | 28 |
| 2.6 | Capacidad de intercambio iónico de la zeolita en distintas etapas de modificación. | 35 |
| 2.7 | Energía de banda prohibida de composites y TiO ₂ obtenida por función de Kubelka-Munk. | 41 |
| 2.8 | Parámetros texturales de materiales precursores y composites. | 45 |
| 2.9 | Parámetros estadísticos de la ecuación linealizada de D-R, usados para determinar superficie específica y volumen de microporo. | 46 |
| 2.10 | Valores de pH _{pzc} de zeolitas, dióxido de titanio y materiales composites. | 49 |
| 3.1 | Parámetros de las curvas de calibración de cafeína empleados en cálculos de cinética de adsorción. | 55 |
| 3.2 | Parámetros de las curvas de calibración de cafeína empleados en cálculos de equilibrio de adsorción. | 57 |
| 3.3 | Parámetros cinéticos de adsorción de cafeína sobre ZN, ZH y ZFe en disolución acuosa y matriz de orina sintética. | 60 |
| 3.4 | Parámetros de adsorción de cafeína sobre zeolitas y materiales composites en disolución acuosa y matriz de orina sintética, determinados con la ecuación de Freundlich o Langmuir-Freundlich. | 64 |
| 3.5 | Parámetros de adsorción de 50 mg L ⁻¹ de cafeína en TiO ₂ y materiales composites en disolución acuosa y matriz de orina sintética. | 66 |
| 4.1 | Parámetros de las curvas de calibración de cafeína empleados en cálculos de cinética de fotodegradación de cafeína. | 70 |
| 4.2 | Parámetros de las curvas de calibración de cafeína empleados en la evaluación de la reproducibilidad del método de identificación de productos de | 72 |

| | | |
|--|--|--|
| | <p>fotodegradación de cafeína.</p> <p>4.3 Composición de la matriz de orina sintética Synthetic urine®.</p> <p>4.4 Parámetros cinéticos de fotodegradación de cafeína en disolución acuosa y matriz de orina sintética, utilizando TiO₂ y composites TiO₂/ zeolita.</p> <p>4.5 Productos de fotodegradación de cafeína que han sido reportados con anterioridad.</p> <p>4.6 Valores de pH, conductividad y concentración de NO₃⁻ en muestras de fotocátalisis de cafeína en disolución acuosa y orina sintética por composite TiO₂/zeolita.</p> <p>A1 Reactivos utilizados en los experimentos realizados en esta tesis.</p> <p>B1 Equipos utilizados durante el desarrollo de esta tesis.</p> <p>D1 Porcentaje en peso de los elementos que conforman la ZN.</p> <p>D2 Porcentaje en peso de elementos contenidos en la zeolita en distintas etapas de modificación.</p> <p>D3 Datos experimentales obtenidos mediante flamometría de sodio y potasio.</p> <p>E1 Masas de productos de fotodegradación de cafeína reportados y masas de moléculas de fotodegradación ionizadas en modo positivo.</p> <p>E2 Fragmentos del producto de degradación fotocatalítica de cafeína (M = 187.0593), identificados por LC-QToF-MS/MS.</p> | <p>74</p> <p>76</p> <p>79</p> <p>89</p> <p>92</p> <p>93</p> <p>101</p> <p>103</p> <p>104</p> <p>107</p> <p>112</p> |
|--|--|--|

ÍNDICE

| | Página | |
|--|--|----|
| Dedicatoria | I | |
| Agradecimientos | II | |
| Comunicaciones derivadas | III | |
| Resumen | IV | |
| Abreviaturas | V | |
| Nomenclatura | VII | |
| Índice de figuras | IX | |
| Índice de tablas | XIII | |
| Índice | XV | |
| CAPÍTULO I.- GENERALIDADES | | |
| 1.1 | Introducción | 1 |
| 1.2 | Objetivos | 2 |
| 1.2.1 | Objetivo general | 2 |
| 1.2.2 | Objetivos específicos | 2 |
| 1.3 | Marco teórico | 2 |
| 1.3.1 | Zeolitas | 2 |
| 1.3.2 | Dióxido de titanio | 5 |
| 1.3.3 | Materiales composites TiO ₂ /zeolita | 7 |
| 1.3.4 | Contaminantes emergentes | 8 |
| 1.3.4.1 | Cafeína | 9 |
| 1.4 | Justificación | 10 |
| 1.5 | Hipótesis | 11 |
| 1.6 | Diagrama general de la tesis | 12 |
| CAPÍTULO II.- PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITOS TiO₂/ZEOLITA | | |
| 2.1 | Antecedentes | 13 |
| 2.2 | Metodología | 16 |
| 2.2.1 | Pretratamiento de tobas zeolíticas | 16 |
| 2.2.2 | Preparación de composite TiO ₂ /zeolita | 17 |
| 2.2.3 | Caracterización de materiales | 17 |
| 2.3 | Resultados y discusión | 23 |
| 2.3.1 | Caracterización de la toba zeolítica | 23 |
| 2.3.2 | Caracterización cristalográfica de zeolitas precursoras y composites TiO ₂ /zeolita | 29 |
| 2.3.3 | Caracterización morfológica y elemental de zeolitas y composites | 32 |
| 2.3.4 | Caracterización óptica del TiO ₂ y los composites TiO ₂ /zeolita | 39 |
| 2.3.5 | Caracterización fisicoquímica | 41 |
| 2.3.5.1 | Estabilidad térmica | 41 |
| 2.3.5.2 | Textura | 41 |
| 2.3.5.3 | Punto de carga cero | 49 |
| 2.4 | Conclusiones | 51 |
| CAPÍTULO III.- ADSORCIÓN DE CAFEÍNA SOBRE MATERIALES COMPOSITOS TiO₂/ZEOLITA | | |
| 3.1 | Antecedentes | 52 |
| 3.2 | Metodología | 54 |
| 3.2.1 | Estudio cinético de adsorción de cafeína | 54 |
| 3.2.2 | Estudio del equilibrio de adsorción de cafeína | 55 |
| 3.3 | Resultados y discusión | 57 |

| | | |
|--|---|-----|
| 3.3.1 | Evaluación de la cinética de adsorción de cafeína | 57 |
| 3.3.2 | Isotermas de adsorción de cafeína | 59 |
| 3.4 | Conclusiones | 67 |
| CAPÍTULO IV.- DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CAFEÍNA USANDO MATERIALES COMPOSITOS TiO ₂ /ZEOLITA | | |
| 4.1 | Antecedentes | 68 |
| 4.2 | Metodología | 69 |
| 4.2.1 | Fotodegradación de cafeína por composites TiO ₂ /zeolita | 69 |
| 4.2.2 | Método cromatográfico para la identificación de productos de fotodegradación de cafeína | 70 |
| 4.2.3 | Determinación de NO ₃ ⁻ , pH y conductividad | 72 |
| 4.3 | Resultados y discusión | 73 |
| 4.3.1 | Cinética de degradación fotocatalítica de cafeína | 73 |
| 4.3.2 | Identificación de productos de fotodegradación de cafeína | 77 |
| 4.3.3 | Mineralización de cafeína | 87 |
| 4.4 | Conclusiones | 91 |
| ANEXOS | | |
| A. | Tabla de reactivos | 92 |
| B. | Tabla de equipos | 93 |
| C. | Fichas técnicas de patrones de fases cristalinas en XRD | 94 |
| D. | Cálculos para determinar la TEC y REC de zeolitas precursoras modificadas | 101 |
| E. | Metodología cromatográfica para la identificación de productos de fotodegradación de cafeína por QToF-MS-LC y QToF-MS/MS-LC | 106 |
| F. | Cálculos para determinar la cantidad de NO ₃ ⁻ producida por la mineralización de cafeína, creatinina y urea. | 113 |
| REFERENCIAS | | 115 |

CAPÍTULO I. GENERALIDADES

1.1 Introducción

La problemática ambiental se ha agravado considerablemente en los últimos años, no sólo por el aumento y mal manejo de actividades industriales, sino también por la rápida urbanización y sobrepoblación de diversas zonas.

La disposición de efluentes residuales con productos parcialmente tratados o no tratados, aumenta las concentraciones de compuestos tóxicos como insecticidas, surfactantes, sustancias endocrinas y productos de cuidado personal, comúnmente denominados contaminantes emergentes (CE) en los ecosistemas acuáticos [1].

La cafeína es un componente común de diversos productos ampliamente utilizados como alimentos, bebidas, medicamentos y drogas. Se consume cotidianamente ya que es un estimulante del sistema nervioso central y su ingesta media está entre 80 y 400 mg por persona por día [2]. Aunque se encuentra en varios tipos de plantas, la presencia de cafeína en ríos, lagos y lagunas se atribuye a descargas de aguas domésticas, debido a que alrededor del 0.5 al 10% de la ingesta total de cafeína se excreta en orina y heces. Su alta solubilidad y resistencia a la degradación biológica contribuyen a su persistencia en el ambiente. Es por eso que la cafeína es el compuesto que más frecuentemente se detecta en efluentes de plantas de tratamiento [2, 3].

Los métodos convencionales de tratamiento no son adecuados para la remoción de CE, por lo que es necesario el estudio e implementación de nuevas tecnologías que garanticen la mitigación de contaminación de cuerpos acuáticos [4].

Una técnica eficiente es la adsorción que es un proceso de concentración y separación de uno o más componentes de un sistema sobre una superficie sólida o líquida. Se emplea fundamentalmente para retener contaminantes de naturaleza orgánica presentes en concentraciones bajas, lo que dificulta su eliminación por otros procedimientos [5]. Por otra parte, los procesos de oxidación avanzados (POA) son reconocidos como los métodos más eficaces para la degradación de sustancias

peligrosas y no biodegradables, ya que teóricamente destruyen la estructura de los compuestos químicos y los mineralizan [6]. La combinación de ambas técnicas resulta prometedora para el tratamiento y eliminación de CE en efluentes residuales y cuerpos de agua superficiales.

1.2 Objetivos

1.2.1 General

Estudiar la adsorción y fotodegradación de cafeína en disolución acuosa y en matriz de orina sintética, por el composite TiO₂/zeolita.

1.2.2 Específicos

- Preparar y caracterizar el TiO₂ y la toba, respectivamente.
- Preparar y caracterizar el composite TiO₂/zeolita.
- Determinar la capacidad de adsorción de cafeína por el composite TiO₂/zeolita.
- Estudiar la fotodegradación de la cafeína por el composite TiO₂/zeolita, en disolución acuosa y matriz de orina sintética.
- Identificar sustancias de degradación de cafeína mediante un análisis cromatográfico.

1.3 Marco teórico

1.3.1 Zeolitas

Las zeolitas son materiales microporosos cristalinos pertenecientes al grupo de los aluminosilicatos y pueden ser de origen natural o sintéticos. Por su estructura son consideradas tamices moleculares, materiales adsorbentes, catalíticos e intercambiadores catiónicos, ya que están constituidas por unidades tetraédricas primarias (TO₄; T = Si, Al) en forma de anillos de diferente tamaño ocupadas por cationes y moléculas de agua, los cuales se agrupan originando estructuras poliédricas periódicas (Figura 1.1) [7–9].

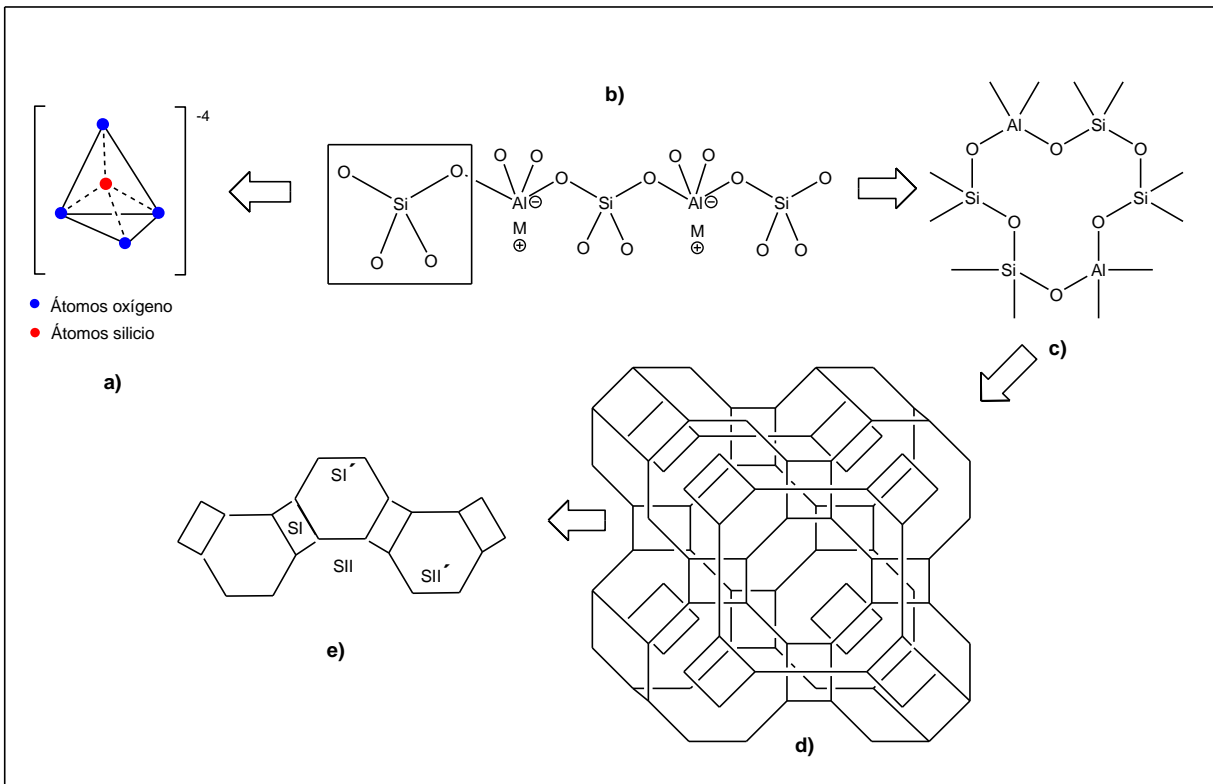


Figura 1.1 Unidades estructurales de la zeolita: a) tetraedro de silicio, b) cadena de aluminosilicatos, c) anillo de 6 unidades tetraédricas, d) red estructural de la zeolita y e) sitios catiónicos en zeolitas: SI, SI', SII y SII'.

Las zeolitas pueden ser representadas con la fórmula $M_{x/n} Al_x Si_y O_{2(x+y)} \cdot mH_2O$, donde M es un catión de valencia n , x y y son el número de átomos de aluminio y silicio respectivamente, y m es un número variable de moléculas de agua [10].

Las zeolitas naturales son los tectosilicatos más abundantes en la corteza terrestre; se localizan en yacimientos y sedimentos de ambientes variados en forma de rocas (tobas) constituidas por una mezcla de minerales como cuarzo, calcita, feldespatos, arcillas, zeolitas, entre otros [11].

Las tobas zeolíticas presentan dos tipos de porosidad; la microporosidad debida a la cristalinidad del material y la meso y/o macro porosidad formada por el material que rodea el almacén de la zeolita. La red de aluminosilicatos estructurales genera una carga negativa en el material que es compensada con cationes que se sitúan en la

red cristalina y que por su movilidad pueden transportarse a través de los canales y cavidades de la zeolita e intercambiarse [12–14].

El intercambio iónico se puede llevar a cabo en sistema continuo y en sistema batch; renovando la disolución de intercambio continuamente o en un paso usando disoluciones altamente concentradas. La efectividad del intercambio se ve afectada por el tamaño y carga del catión, así como la cantidad de moléculas de agua en la estructura y la accesibilidad a las cavidades de la zeolita [15,16].

El intercambio iónico de una toba zeolítica se caracteriza por dos parámetros importantes; la Capacidad Teórica de Intercambio (TEC) y la Capacidad Real de Intercambio (REC). La TEC es el número de cationes intercambiables por cantidad de material intercambiador y se puede calcular con la fórmula empírica de la zeolita; mientras que la REC es la cantidad real de cationes intercambiados y se obtiene con métodos y técnicas experimentales [13].

La clinoptilolita es la zeolita natural más abundante en el mundo. Se han encontrado yacimientos en zonas calcáreas de aguas profundas, cuencas, lagos y zonas volcánicas. Generalmente se forma como resultado de la reacción entre vidrio volcánico y compuestos intersticiales durante la diagénesis [11].

La clinoptilolita pertenece al grupo de la heulandita, tiene un ordenamiento monoclinico, su red estructural contiene anillos formados por 8 ó 10 unidades tetraédricas (MR) y su fórmula empírica es $\text{Ca}_3, \text{Na}_6, \text{K}_6 (\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. En la naturaleza se encuentra en su forma potásica, sódica y cálcica en orden de abundancia [12,17].

Las propiedades fisicoquímicas de la clinoptilolita, su disponibilidad y fácil manejo, permiten su extracción y uso en aplicaciones de intercambio iónico atractivas para la agronomía, horticultura, separación de gases y remediación de suelos, así como en el tratamiento de efluentes que contienen contaminantes radiactivos o metales pesados [18–25].

La mordenita es una zeolita natural, que se forma a partir de la reacción entre sedimentos piroclásticos, rocas y lava. Se extrae de sedimentos lacustres, zonas volcánicas y sistemas hidrotermales activos. La fórmula química ideal de la mordenita es $\text{Na}_8, \text{Ca}_4, \text{K}_8 (\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 28\text{H}_2\text{O}$. Tiene una estructura ortorrómbica, con anillos de 8 y 12 MR. Entre sus aplicaciones destaca el uso en agricultura y construcción, separación de gases, tratamiento de aguas, catalizador y suplementos alimenticios para animales. Sin embargo es necesario analizar la estructura de la roca antes de usarla pues debido a su naturaleza fibrosa puede representar un riesgo para la salud [12,17,26].

En la Tabla 1.1 se presentan propiedades fisicoquímicas importantes de la clinoptilolita y mordenita [13].

Tabla 1.1 Propiedades fisicoquímicas de la clinoptilolita y mordenita.

| Zeolita | TEC, meq g⁻¹ | Si/Al | MR | Diámetro de ventana, nm |
|----------------|--------------------------------|--------------|-----------|--------------------------------|
| Clinoptilolita | 2.16 | 4.2 – 5.25 | 8 | 0.26 x 0.47 |
| | | | | 0.33 x 0.46 |
| | | | 10 | 0.3 x 0.76 |
| Mordenita | 2.19 | 4.4 – 5.0 | 10 | 0.26 x 0.57 |
| | | | | 0.65 x 0.7 |
| | | | 12 | |

1.3.2 Dióxido de titanio

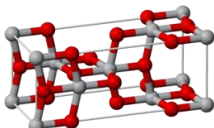
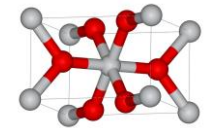
El dióxido de titanio es un semiconductor fotocatalítico, químicamente estable y de baja toxicidad. Es utilizado como aditivo en pigmentos blancos, en la conversión de energía solar en energía química y en la eliminación de contaminantes orgánicos del agua y aire [27].

El TiO_2 se presenta en la naturaleza en tres fases cristalinas; anatasa, rutilo y brookita. Las fases anatasa y rutilo son particularmente atractivas en aplicaciones de fotocatalisis heterogénea, por sus propiedades ópticas y electrónicas. En la Tabla 1.2 se muestran algunas propiedades de las fases anatasa y rutilo [28,29].

La fotocatalisis heterogénea con TiO_2 es un proceso donde el semiconductor absorbe un fotón con energía igual o superior al ancho de banda del semiconductor

(E_g). Después, un electrón pasa de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) generando un hueco (h^+) en la BV y un electrón (e^-) en la BC, los cuales pueden migrar a la región interfacial y participar en reacciones de óxido-reducción (Figura 1.2) [30].

Tabla 1.2 Propiedades del TiO_2 en diferentes fases cristalinas.

| Fase | Sistema cristalino | Parámetros de red, nm ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) | Temperatura de cristalización, K | E_g , eV |
|---------|--------------------|---|----------------------------------|------------|
| Anatasa | Tetragonal |  a = 0.38 b = 0.38 c = 0.95 | 723 | 3.2 |
| Rutilo | Tetragonal |  a = 0.46 b = 0.46 c = 0.30 | 823 | 3 |

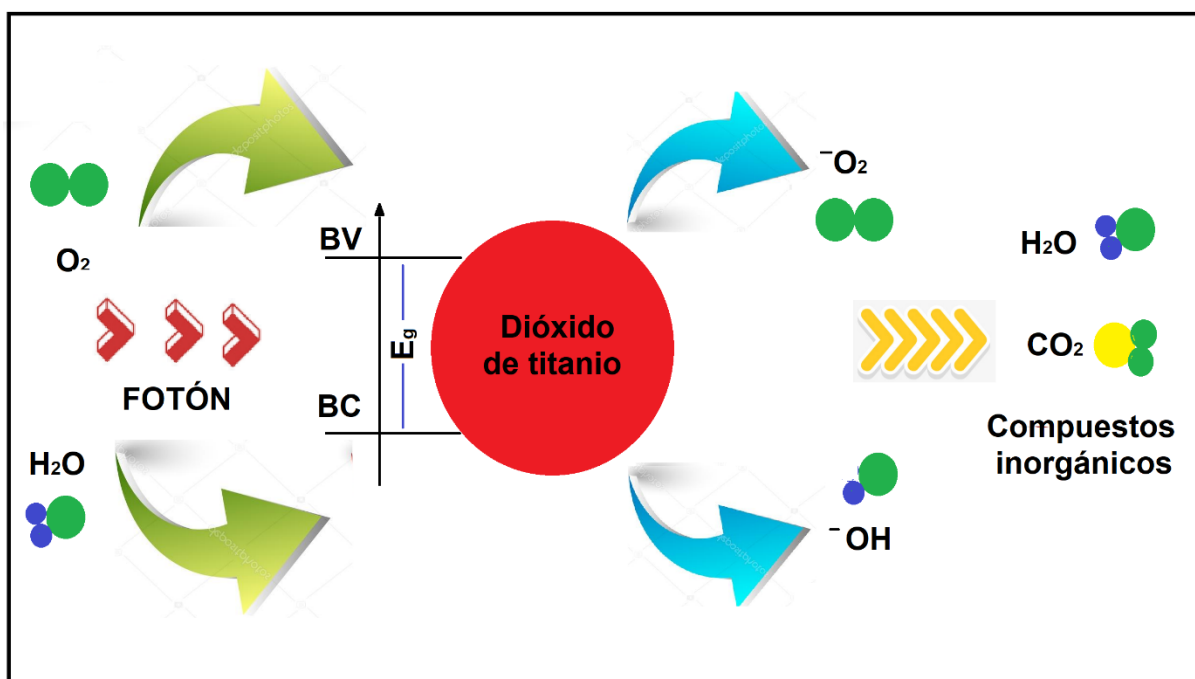


Figura 1.2 Diagrama esquemático de las etapas de la fotocatalisis heterogénea.

1.3.3 Materiales composites TiO₂/zeolitas

Los adsorbentes-fotocatalizadores son materiales bifuncionales que se han desarrollado rápidamente en los últimos años. Estos involucran procesos fotocatalíticos y de adsorción con gran potencial para los procesos de descontaminación [31].

Cuando el TiO₂ y un adsorbente (carbones, zeolitas, arcillas, sílices, etc.) coexisten en un mismo material, las propiedades individuales de los compuestos se combinan y producen un efecto sinérgico. La elección adecuada del soporte puede inducir modificaciones en el espectro de absorción UV del semiconductor, además de evitarse el problema de recuperación del TiO₂ después de su aplicación en sistemas acuosos [32–35].

Estudios diversos se han enfocado al desarrollo de adsorbentes bifuncionales de bajo costo y alta eficiencia. Las zeolitas han sido potencialmente usadas en el tratamiento de agua ya que los procesos para su modificación y aplicación son relativamente sencillos, por lo que son un prometedor soporte para el dióxido de titanio, pues tienen poros y canales del orden de 0.3 a 1 nm que propician la adsorción de sustratos y mejoran la fotocatalisis [11,36].

El uso de zeolitas naturales para la preparación de materiales composites es factible debido a la disponibilidad y propiedades mecánicas de la toba. Los composites TiO₂/toba zeolítica han sido preparados por diversos métodos: impregnación, hidrotérmico, sol-gel, recubrimiento por goteo, entre otros [31,33,37,38]. Uno de los procesos más atractivos es el hidrotérmico, por su rendimiento y la facilidad para controlar las condiciones de reacción para obtener las características deseadas en el material [39].

1.3.4 Contaminantes emergentes

El término contaminante emergente hace referencia a contaminantes cuya presencia ha sido identificada recientemente en el agua y pueden causar efectos graves para la salud y el ecosistema. Sin embargo, no existe una regulación en los estándares de calidad de agua para estos contaminantes y la información sobre su toxicidad aún es desconocida o incompleta; por lo tanto, no hay ninguna medida para controlar la recurrencia de estos compuestos en los efluentes de plantas de tratamiento. Los contaminantes emergentes incluyen disruptores endocrinos (CDE), compuestos farmacéuticamente activos (CFA), productos de cuidado personal (PCP), aditivos industriales y pesticidas [40–44].

Los CDE son compuestos que no son producidos por el cuerpo y dependiendo de su efecto se dividen en hormonas estrogénicas o antiestrogénicas, androgénicas o antiandrogénicas y de tiroides. Informes indican que los CDE causan feminización, intersexualidad y aumento de la producción de huevos en peces [43,45]. Los CFA incluyen analgésicos, antibióticos, antiepilépticos y estimulantes consumidos por humanos o animales. Una parte importante de los productos farmacéuticos ingeridos se excreta del cuerpo y posteriormente se descarga en el agua residual, donde las plantas de tratamiento convencionales son incapaces de eliminarlos y estarán presentes en efluentes de descarga donde los seres humanos, flora y fauna están expuestos a estos compuestos con regularidad. Los PCP son sustancias químicas; generalmente fenoles y parabenos, presentes en cosméticos, pasta de dientes, protectores solares, jabones, lociones y repelentes de insectos [40,41,46,47].

Los principales desafíos que se enfrentan en el tratamiento de CE son su alta solubilidad, alta estabilidad química y baja biodegradabilidad, además de que estos compuestos estarán presentes en efluentes en pequeñas cantidades en el orden de ng L^{-1} , lo que hace el seguimiento de estos compuestos difícil y costoso [41].

1.3.4.1 Cafeína

La cafeína es un alcaloide perteneciente a la familia de la metilxantina, se consume diariamente en café, té, refrescos, chocolates y tabaco. Es un estimulante del sistema nervioso central que puede causar vigilia, aumento de la actividad cerebral y estado de alerta, además facilita el rendimiento del trabajo muscular y se incluye con frecuencia en analgésicos orales [2,44].

El consumo medio mundial de cafeína es de 80 a 400 mg por persona al día, pero el promedio de ingesta en países desarrollados se estima entre 300 y 440 mg. En los seres humanos la cafeína se metaboliza en el hígado, donde la mayor parte se convierte a uno o más metabolitos secundarios (Figura 1.3) y aproximadamente del 0.5% al 10% se excreta en orina y heces [2,48]. En la Tabla 1.3 se presentan algunas propiedades fisicoquímicas de la cafeína y sus metabolitos [49].

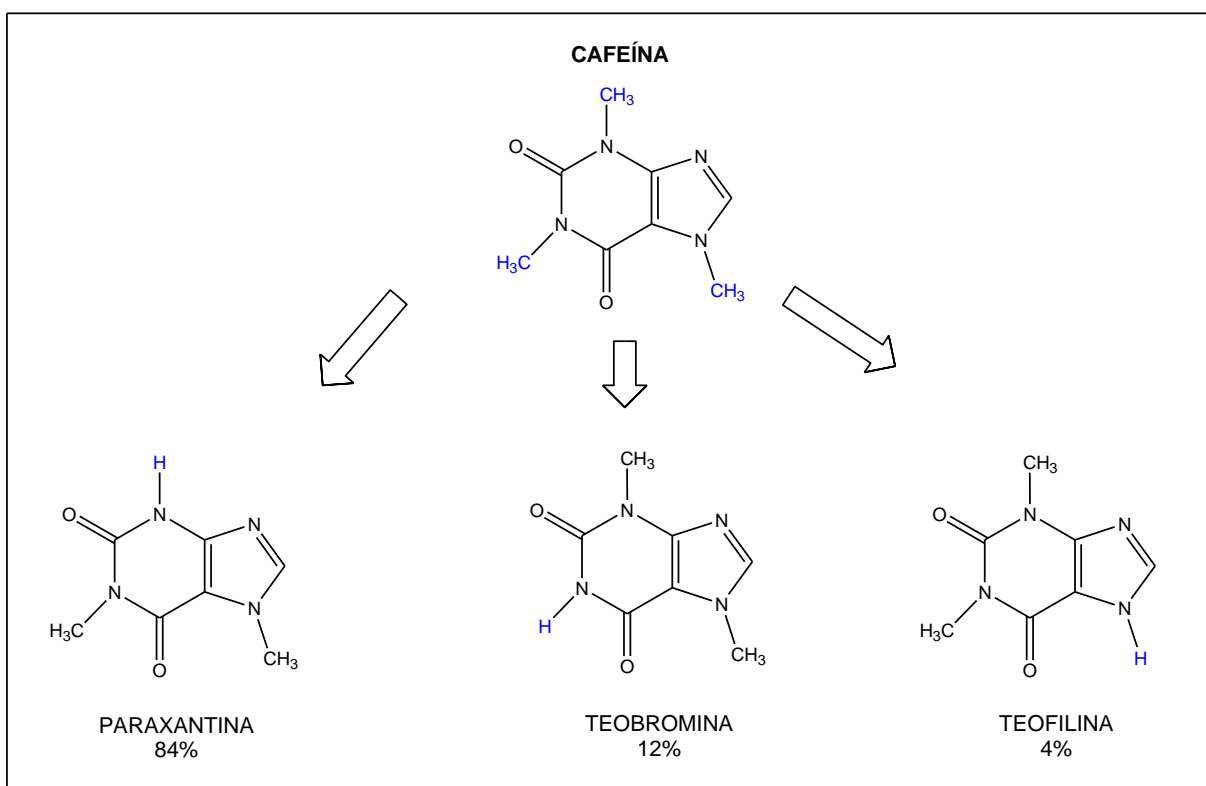


Figura 1.3 Metabolitos principales de la cafeína y porcentaje de abundancia.

Tabla 1.3 Propiedades fisicoquímicas de la cafeína y sus metabolitos.

| Parámetro | Cafeína | Paraxantina | Teobromina | Teofilina |
|-------------------------------------|--|---|---|---|
| Fórmula química | C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂ | C ₇ H ₈ N ₄ O ₂ | C ₇ H ₈ N ₄ O ₂ | C ₇ H ₈ N ₄ O ₂ |
| Masa molecular, g mol ⁻¹ | 194.19 | 180.17 | 180.17 | 180.17 |
| Solubilidad, g L ⁻¹ | 70.9 | 19.7 | 30.8 | 19.7 |
| pK _a | 10.4 | 10.91 | 6.79 | 7.82 |
| | -1.16 | -1.1 | -0.9 | -0.78 |
| Área molecular, nm ² | 2.69 | 2.37 | 2.35 | 2.35 |

La mala disposición de medicamentos que contienen este principio activo es otra fuente de contaminación y a pesar de encontrarse en distintas variedades de plantas, la contaminación fluvial por este psicotrópico es mayoritariamente antropogénica. Algunas investigaciones indican que la cafeína se transporta a estanques y sistemas marinos a través de arroyos y ríos y que los desbordamientos en sistemas de tratamiento contribuyen a la presencia de cafeína en el agua superficial [2].

1.4 Justificación

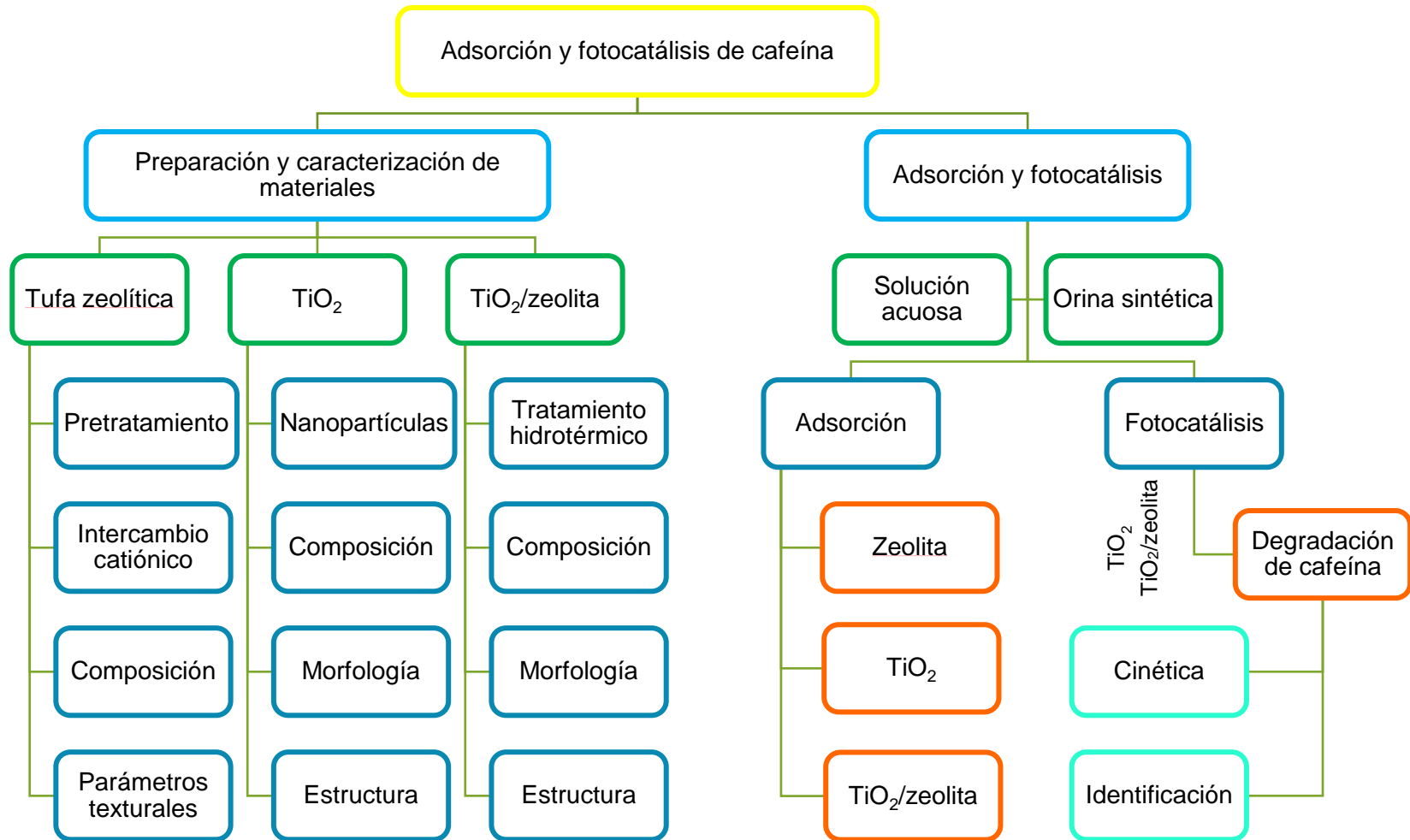
La contaminación del agua causada por contaminantes emergentes es una amenaza patente que deteriora la calidad del medio ambiente y la salud humana. El elevado y creciente consumo de cafeína requiere medidas para la remoción de este contaminante en efluentes de plantas de tratamiento.

El tratamiento de CE con tecnologías combinadas como la adsorción-fotocatálisis, depende de las propiedades del adsorbente y el semiconductor. El dióxido de titanio nanoestructurado ha mostrado resultados alentadores para el desarrollo de fotocatalizadores [50,51]. La fase cristalina anatasa presenta mejor actividad fotocatalítica que el rutilo, ya que la velocidad de recombinación del par e^-/h^+ es más alta en rutilo [52]. Las zeolitas naturales son soportes mecánicamente resistentes que no interfieren con la actividad fotocatalítica del TiO₂ y ofrecen facilidad en el manejo del semiconductor para lograr la recuperación de partículas de TiO₂ del medio acuoso después de su aplicación. Son económicamente accesibles debido a su disponibilidad y abundancia [11,36,38,53–55].

1.5 Hipótesis

La remoción de cafeína en soluciones acuosas y de orina sintética utilizando el composite TiO_2 /zeolita es eficiente, ya que la zeolita actúa como intercambiador de cationes y adsorbente de sustancias orgánicas presentes en la orina sintética; sirviendo al mismo tiempo como soporte para el TiO_2 que degrada fotocatalíticamente a la sustancia psicotrópica.

1.6 Diagrama general de la tesis



CAPÍTULO II. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITOS TiO₂/ZEOLITA

2.1 Antecedentes

La preparación y uso de materiales compuestos de partículas de TiO₂ soportadas en adsorbentes porosos han sido ampliamente estudiados. En 1995 Takeda y col. estudiaron el efecto de diferentes soportes porosos (sílice, carbón activado y zeolitas) en la actividad fotocatalítica del TiO₂ para la degradación de propanal [56,57]. Torimoto y col. degradaron propizamida con TiO₂ soportado en diferentes materiales (sílice, carbón activado y mordenita) [58]. En 2013 Elizalde y col. prepararon composites TiO₂/carbón por el método sol-gel asistido con ultrasonido para degradar el colorante naranja ácido 7 [59]. Cheng y col. también reportaron la degradación del colorante naranja ácido 7 utilizando TiO₂ dopado con nanopartículas de carbono, soportado en una matriz de sílice porosa [60]. An y su grupo de investigación estudiaron la adsorción y degradación fotocatalítica de pesticidas y farmacéuticos con un composite C-TiO₂/zeolita, preparado con el método de dispersión en fase sólida [61]. En 2017 Li y col. prepararon F-TiO₂ soportado en tierras de diatomeas mediante la técnica sol-gel y utilizaron el material para degradar rodamina B [62]. Liu y col. utilizaron sepiolita como soporte de TiO₂, utilizando TiCl₄ como precursor, degradaron formaldehído y también estudiaron la síntesis de composites Ag-TiO₂/sepiolita, mediante un proceso solvotermal para probar la actividad fotocatalítica con naranja de metilo [63,64]. Recientemente Tang y col. prepararon nanopartículas de TiO₂ por el método sol-gel, soportadas en nanofibras porosas de sílice por adhesión y realizaron experimentos fotocatalíticos con rodamina B [65].

Por otra parte, el uso de zeolitas sintéticas como soporte de materiales fotocatalizadores es atractivo por las propiedades, facilidad de síntesis y pureza del material. Yoneyama y Torimoto evaluaron la degradación de sustancias orgánicas a bajas concentraciones con TiO₂ soportado en mordenita [66]. En 2009 Petkowicz y col. estudiaron la degradación de azul de metileno con un TiO₂ soportado en zeolita

NaY [67]. Ilinoiu y su grupo de investigadores estudiaron la fotodegradación del colorante amarillo reactivo 125 con el composite N-TiO₂/Na-clinoptilolita [68]. Faghihian y col. prepararon composites TiO₂/zeolita X para adsorber y degradar safranina, azul de metileno y 2-4-dinitroanilina [69]. Guesh y su grupo utilizaron composites TiO₂/H-mordenita y TiO₂/H-zeolita Y para degradar naranja de metilo y aplicarlos posteriormente en efluentes de industrias textiles [70]. Mobarake y col. utilizaron zeolitas, Pd/TiO₂ y soportes de acero inoxidable para fabricar membranas y separar H₂. Los soportes fueron sumergidos en disoluciones de Na₃PO₄, Na₂CO₃, y NaOH. Después, las nanozeolitas X sintetizadas por el método de calentamiento de microondas fueron recubiertas con disoluciones coloidales de titanio y paladio [71]. Por otra parte, Wang y col. utilizaron el método de dispersión de fase sólida para preparar un composite TiO₂/zeolita SSZ-13 y degradar azul de metileno [72].

Las zeolitas naturales también han sido utilizadas en la preparación de composites adsorbentes-catalizadores, principalmente por la eficiencia y bajo costo del material. En 2015 Sun y col. prepararon un composite TiO₂/stellerita para la remoción de cromo [73]. Liu y col. recubrieron la superficie de una zeolita natural con TiO₂ y utilizaron el material para remover H₂S y evitar emisiones de SO₂ [74]. Zhao y su grupo utilizaron el método de impregnación para preparar TiO₂/zeolita natural y posteriormente degradar azul de metileno [75]. Por otra parte Ramírez y col. sintetizaron TiO₂ por el método sol-gel, después prepararon composites TiO₂/chabacita por dos métodos; ruta ácida y molienda de bolas de alta energía y probaron la actividad fotocatalítica de los composites en la degradación de rodamina B [76]. Zhang y col. prepararon materiales TiO₂/stellerita por dispersión e hidrólisis de los precursores y estudiaron la fotodegradación de formaldehído, rodamina B, naranja de metilo y fenol [77].

En la literatura se encuentran reportadas diversas técnicas para la preparación de composites TiO₂/clinoptilolita y TiO₂/mordenita empleados en el tratamiento de una gran variedad de contaminantes. En 2005 Ming y Wu degradaron tolueno con TiO₂/tufa zeolítica, donde el TiO₂ fue sintetizado a partir de titanato de tetrabutilo (TTB) [53]. Li y col. prepararon composites TiO₂/clinoptilolita y TiO₂/mordenita con un

método asistido con microondas y utilizando TTB y tobas como precursores. Estos composites fueron utilizados para la eliminación de naranja de metilo [37,55]. Wang y col. sintetizaron Cr-TiO₂, usando clinoptilolita como soporte y aplicando el material para degradar naranja de metilo [78]. Khodadoust y col. prepararon nanopartículas de TiO₂ por el método sol-gel, soportaron las partículas en clinoptilolita y degradaron etanolamina [79]. En 2013 Trujillo y col. reportaron la fotodegradación de violeta de metilo y cianuro por el composite TiO₂/clinoptilolita, preparado con el método sol-gel a partir de TiCl₄ y clinoptilolita natural [38]. Bandas y col. inactivaron la bacteria *Enterococcus faecalis*, utilizando composites TiO₂/clinoptilolita y Ag-TiO₂/clinoptilolita [80]. Wang y Li utilizaron clinoptilolita para soportar TiO₂ dopado con azufre y probaron la eficiencia fotocatalítica de su material en la degradación de naranja de metilo [81]. Alshameri y col. removieron fosfatos del agua con un material TiO₂/Na-clinoptilolita preparado a partir de TTB por el método sol-gel [36]. Por otra parte, Saheed y Omoruyi degradaron pentaclorofenol con un material sintetizado a partir de clinoptilolita y Rh-TiO₂ por el método sol-gel [34]. Liu y col. recubrieron zeolita natural con TiO₂ preparado a partir de la hidrólisis de isopropóxido de titanio y utilizaron el composite para remover ácido húmico [82]. Kanakaraju y col. degradaron amoxicilina con un composite TiO₂/clinoptilolita preparado con el método sol-gel [83]. Yener y col. estudiaron la fotodegradación de ácido tereftálico utilizando clinoptilolita como soporte para nanopartículas de rutilo preparadas por hidrólisis de TiCl₄ [54]. En 2018 Amini y col. estudiaron la remoción de SO₂ con clinoptilolita modificada con TiO₂ y polioxipropileno [84]. Özyagci y col. prepararon un catalizador TiO₂/clinoptilolita para la esterificación de 1-octanol [85]. Finalmente Liu y su grupo de investigación reportaron el rendimiento fotocatalítico y de adsorción de sulfadiazina sobre el material TiO₂/zeolita natural preparado por el método sol-gel [86].

Ming y col. caracterizaron su material por SEM, XRD, espectroscopía Raman e IR y la concentración del contaminante durante la fotodegradación se analizó por espectroscopía UV-vis. El espectro IR presenta un error en el intervalo de las unidades de número de onda. En la discusión de los resultados de XRD, las reflexiones representativas de las fases cristalinas son citadas en términos de

distancia interplanar [53]. Li y col. han reportado dos trabajos de preparación y caracterización de composites TiO₂/zeolita, empleando mordenita y clinoptilolita y mostrando la misma imagen TEM [37,55].

2.2 Metodología

2.2.1 Pretratamiento de toba zeolítica

En este trabajo se utilizó una toba zeolítica proveniente del municipio Villa de Reyes, San Luis Potosí (Lat. 21.8000, Long. -100.9333, altitud 1873 m). La zeolita se cribó en un tamizador Retsch para retener partículas entre las mallas 6-8 (d = 2.36 mm). Después, las partículas retenidas fueron analizadas por XRD, XRF y SEM-EDS, métodos mediante los cuales se observó la composición heterogénea del material. La toba fue separada en piedras de distinto color (blanco, rosa, verde y negro). Cada fracción se analizó por XRD y se decidió trabajar con la fracción correspondiente a las piedras verdes, que se componen principalmente de clinoptilolita y mordenita. Esta fracción será considerada zeolita con fines de nomenclatura.

Posteriormente, 10 g de zeolita se pusieron en contacto con 100 mL de una disolución de lavado y/o intercambio (Tabla 2.1), durante 8 horas a temperatura ambiente^a con un agitador magnético de barra a velocidad constante (posición 5) en una parrilla Corning. Después del tratamiento correspondiente, la zeolita se lavó con agua desionizada y se secó a 423 K en una estufa Lab Instruments.

Tabla 2.1 Procesos de modificación de la toba zeolítica.

| Toba precursora | Disolución de lavado/intercambio | Concentración de la disolución, mol L ⁻¹ | Clave de zeolita modificada |
|-----------------|----------------------------------|---|-----------------------------|
| Zeolita | Agua desionizada | | ZN |
| Zeolita | HCl | 1 | ZH |
| ZH | NaCl | 1.18 | ZNa |
| Zeolita | NH ₄ OH | 1 | ZB |
| ZNa | FeCl ₂ | 2.5 x 10 ⁻⁴ | ^b ZNaFe |
| ZB | FeCl ₂ | 2.5 x 10 ⁻⁴ | ^b ZFe |

^a El lavado de ZH se realizó a 333 K.

^b Las zeolitas ZNaFe y ZFe se sometieron a cuatro intercambios catiónicos con Fe²⁺, cada vez con una disolución a la misma concentración indicada en la Tabla 2.1.

2.2.2 Preparación de composites TiO₂/zeolita

Las nanopartículas de TiO₂ se obtuvieron a través de un proceso hidrotérmico en un reactor Berghof de alta presión. El procedimiento fue el siguiente: se preparó TiOSO₄ (10% p/v), la disolución blanquecina se sometió a dos períodos de agitación. En el primero se utilizó un agitador de barra y una parrilla^a (posición 7) y en el segundo un baño ultrasónico, donde la disolución se tornó incolora. Al finalizar, la disolución se colocó nuevamente en la parrilla con agitador magnético y se ajustó el pH añadiendo NH₄OH (30% v/v) gota a gota. La disolución adquirió nuevamente un color blanquecino e incrementó su viscosidad. Se colocaron 20 mL de la solución resultante en el reactor y se colocó un agitador magnético de barra. La reacción se llevó a cabo a 400 kPa, 600 rpm y se monitorearon las condiciones las primeras 4 horas cada 30 minutos (Figura 2.1). El producto resultante se lavó con agua desionizada hasta obtener pH neutro, se decantó y dejó secar a 423 K en una estufa. Finalmente, el TiO₂ se calcinó en un horno tubular durante 3 horas. Para la preparación de composites TiO₂/zeolita el procedimiento fue el mismo (Figura 2.2), colocando las zeolitas precursoras (ZN, ZH y ZFe) en proporción másica TiO₂/zeolita, 1:1 (para TZN, TZH y TZFe) y 1:10 (para T1ZH10 y T1ZFe10). La masa de TiO₂ formado se consideró a partir de la cantidad de TiOSO₄ añadida, suponiendo su total conversión.

2.2.3 Caracterización de materiales

Las tobas zeolíticas, las nanopartículas de TiO₂ y los materiales composites TiO₂/zeolita fueron caracterizados cristalográfica, morfológica, textural y fisicoquímicamente para conocer su naturaleza y propiedades. Las condiciones de análisis y la guía metodológica de la preparación de muestras para su análisis se describen a continuación.

^a La disolución se encontraba en un recipiente con hielos.

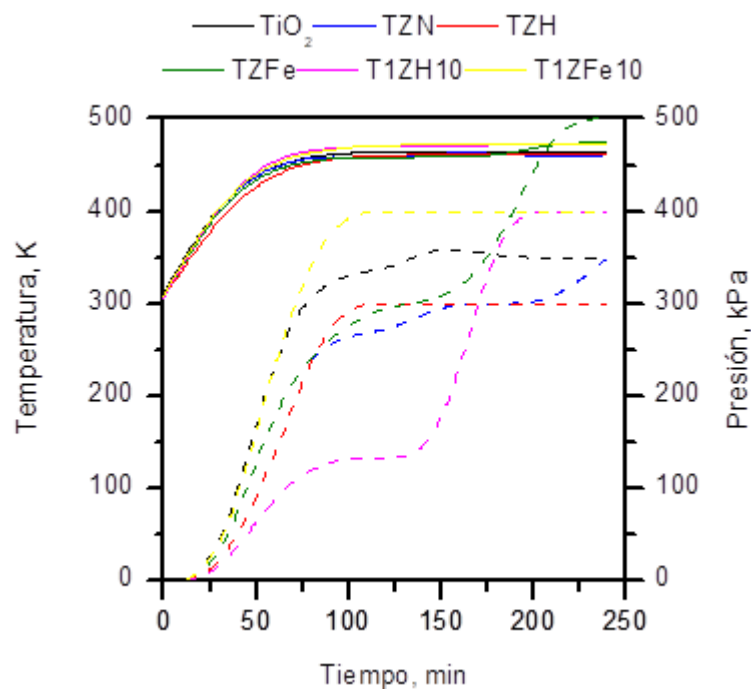


Figura 2.1 Presión y temperatura durante la reacción hidrotérmica para la preparación de composites TiO_2 /zeolita. Línea continua: Temperatura (escala vertical izquierda). Línea punteada: Presión (escala vertical derecha).

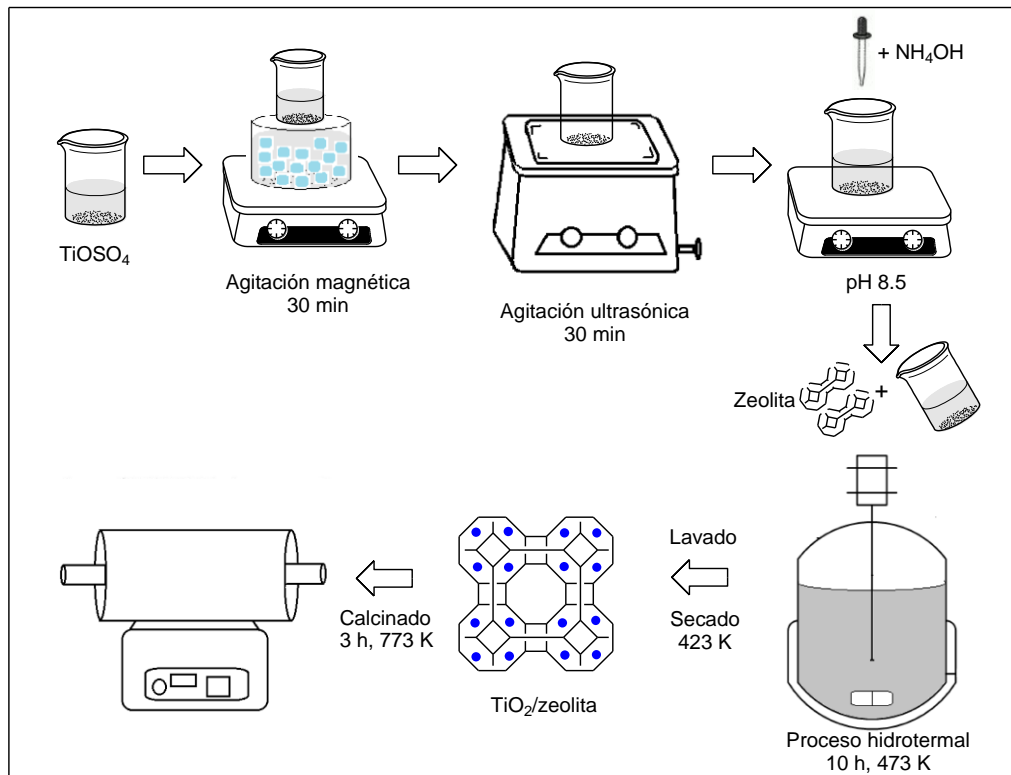


Figura 2.2 Preparación de composites TiO_2 /zeolita mediante un proceso hidrotérmico.

a) Difracción de rayos X (XRD)

La muestra se trituró en un molino de discos IKA. Después, se molió en un mortero de mármol hasta obtener polvos finos que fueron tamizados para obtener partículas de tamaño homogéneo entre las mallas 029 y 021 ($d = 0.053$ mm). En una lámina rectangular de acrílico con una hendidura en el centro, se colocó aproximadamente 0.1 g de muestra y se compactó con una espátula de acero inoxidable para evitar que los polvos se dispersaran durante el análisis. Las mediciones se realizaron en un difractómetro Bruker con fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda_{\alpha_1} = 1.5406$ Å) y detector Lynxeye. La lámina de acrílico con la muestra se colocó en el portamuestras del equipo y los difractogramas se registraron en un intervalo angular 2θ de 5 a 90 °. La identificación de fases se realizó con la base de datos PDF (Powder Diffraction File) de la ICDD (International Centre of Diffraction Data).

b) Microscopía electrónica de barrido acoplada a espectrometría de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDS)

La muestra fue molida^a en un mortero de ágata hasta obtener un polvo homogéneo. En un portamuestras cilíndrico se adhirió cinta de carbono y se colocó sobre la cinta aproximadamente 0.1 g del material. El portamuestras se sacudió fuertemente para retirar cualquier exceso de material. Después, la muestra se introdujo en una evaporadora DESK y se recubrió con oro durante 1 minuto a 6.9 Pa y 25 mA, hasta formar una película de 2 nm de espesor. Finalmente, el portamuestras se ensambló con un disco metálico que se ajustó a un anillo y se introdujo al puerto del microscopio JEOL que automáticamente generó vacío y se calibró. Una vez que el equipo se estabilizó, la muestra se analizó a 20 kV, SS 40 y WD 10 mm.

c) Fluorescencia de rayos X (XRF)

La muestra fue molida en un mortero de mármol y después en uno de ágata; los polvos obtenidos se tamizaron para retener partículas entre las mallas 029 y 021 ($d = 0.053$ mm). Se prepararon pastillas de 40 y 13 mm de diámetro de 5 y 1 g,

^a Los composites TiO_2 /zeolita se analizaron sin molienda previa.

respectivamente (Figura 2.3), mezclando homogéneamente la muestra tamizada y cera aglomerante ($C_{38}H_{76}N_2O_2$), en una relación másica 4:1. La pastilla se preparó en una prensa Chemplex y se analizó en un espectrómetro de onda dispersiva WDXRF Tiger 8 Bruker.

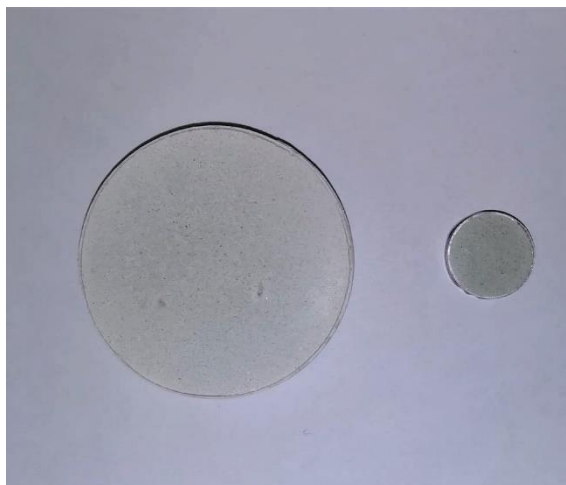


Figura 2.3 Pastillas de 40 y 13 mm de diámetro para análisis de XRF.

d) Flamometría de sodio y potasio

Las disoluciones de intercambio catiónico utilizadas en el pretratamiento de las tobas zeolíticas fueron analizadas en un espectrómetro de flama Corning. El procedimiento fue el siguiente: se construyeron curvas de calibración de sodio y potasio (Figura 2.4). Para el sodio se utilizó agua mineral ViO[®] como estándar y a partir de éste se prepararon disoluciones a 2, 4, 6, 8 y 11 mg L⁻¹ de Na⁺. Para el potasio se prepararon 200 mL de una disolución de KNO₃ a 10 mg L⁻¹ de potasio y a partir de ésta se prepararon disoluciones a 2, 4, 6, 8 y 10 mg L⁻¹ de K⁺. Las disoluciones de intercambio fueron lo suficientemente diluidas para obtener 25 mL de disoluciones a una concentración menor a 10 mg L⁻¹ de cada catión. Para la cuantificación de sodio, el equipo se calibró con 100 mL de una disolución de Na⁺ a 11 mg L⁻¹. Las muestras se analizaron por duplicado y entre cada lectura se hizo pasar agua desionizada para limpiar el capilar del instrumento. Para la cuantificación de potasio el procedimiento fue el mismo, utilizando una disolución de K⁺ a 10 mg L⁻¹ como estándar de calibración.

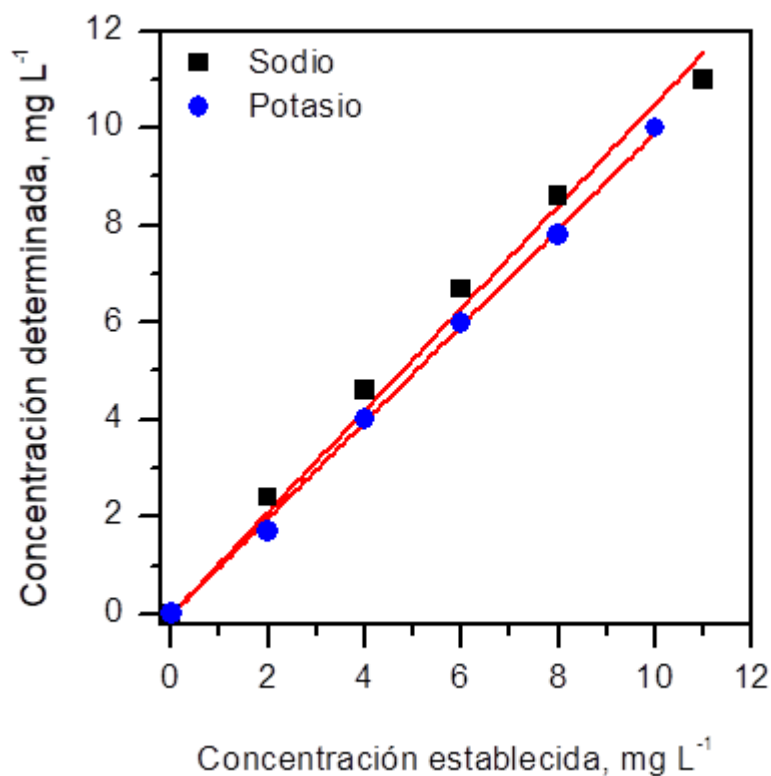


Figura 2.4 Curvas de calibración de Na⁺ y K⁺ obtenidas por flamometría.

Tabla 2.2 Parámetros de la curva de calibración de Na⁺ y K⁺, empleados para cálculos de capacidad de intercambio catiónico en zeolitas.

| Cation | Ecuación ^{a)} A = bC | |
|---------|-------------------------------|----------------|
| | b | R ² |
| Sodio | 1.05062 | 0.99662 |
| Potasio | 0.99 | 0.9994 |

e) Adsorción-desorción de nitrógeno

El análisis se realizó en un equipo de adsorción volumétrica AUTOSORB 1. Primero se pesó 0.5 g de muestra y se secó a 423 K durante 16 horas, después la muestra se dejó enfriar en un desecador durante 30 minutos. La muestra se vació a una celda de bulbo ancho de 9 mm de diámetro^b y se volvió a pesar. Posteriormente se desgasificó durante 12 horas a 573 K y se analizó con el método que se presenta en la Tabla 2.3.

^a A: concentración determinada, b: pendiente de la recta y C: concentración establecida.

^b El análisis de adsorción-desorción de nitrógeno en las nanopartículas de TiO₂ se realizó en una celda de 6 mm de diámetro.

Tabla 2.3 Método de análisis de adsorción-desorción de nitrógeno en tobas zeolíticas y composites TiO₂/zeolitas.

| Etapas del análisis | Valores de presión reducida p/p₀ |
|---|--|
| Adsorción | 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.15, 0.17, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.6, 0.65, 0.7, 0.75, 0.8, 0.85, 0.9 y 0.95 |
| Desorción | 0.95, 0.9, 0.85, 0.8, 0.75, 0.7, 0.65, 0.6, 0.55, 0.5, 0.45, 0.4, 0.35, 0.3, 0.25, 0.2, 0.17, 0.15, 0.1 y 0.05 |
| Condiciones de análisis: Tolerancia: 3, Tiempo de equilibrio: 4 minutos | |

f) Titulación potenciométrica

La muestra (0.2 g) se lavó en 200 mL de agua desionizada durante 24 horas, se decantó y se dejó secar a temperatura ambiente. Posteriormente se prepararon disoluciones de KNO₃ (2.2×10^{-2} mol L⁻¹) y NaOH (1 mol L⁻¹) para obtener una solución stock. También se preparó una disolución titulante de HNO₃ (0.5 mol L⁻¹).

La valoración de las muestras se realizó con un titulador Metrohm a 294 K usando el método de titulación dinámica por punto de equivalencia DET_LENTA. El electrodo del instrumento se calibró con disoluciones buffer de pH 2, 4, 7, 10 y 13. Después, en una celda de vidrio se colocó un agitador magnético de barra y se adicionó la disolución estándar (45 mL de KNO₃ y 300 µL de NaOH). Sobre la celda se puso una tapa de teflón con dos orificios; en uno se colocó una manguera para suministrar nitrógeno y en el otro se colocó el electrodo. Finalmente, el estándar se tituló con la disolución de HNO₃.

La muestra lavada se colocó en otra celda de vidrio con un agitador magnético de barra y estándar sin valorar. Se agitó durante 4 horas y se pasó un flujo de nitrógeno durante 1 hora. Al terminar el tiempo de agitación, la disolución que estuvo en contacto con la muestra y la muestra se titularon con HNO₃.

g) Análisis termogravimétrico y espectroscopía de reflectancia difusa (TGA y DRIFTS)

El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo NETZSCH, bajo atmósfera de nitrógeno y en un intervalo de temperatura de 293 a 1223 K. Los espectros de reflectancia difusa fueron obtenidos en un espectrómetro Avantes. En ambos análisis se requirió de 0.1 g de muestra previamente molida en mortero de ágata y tamizada entre las mallas 029 y 021 ($d = 0.053$ mm).

2.3 Resultados y discusión

2.3.1 Caracterización de la toba zeolítica

Después de tamizar la toba zeolítica, se construyó la curva de distribución de tamaño de partícula que se muestra en la Figura 2.5.

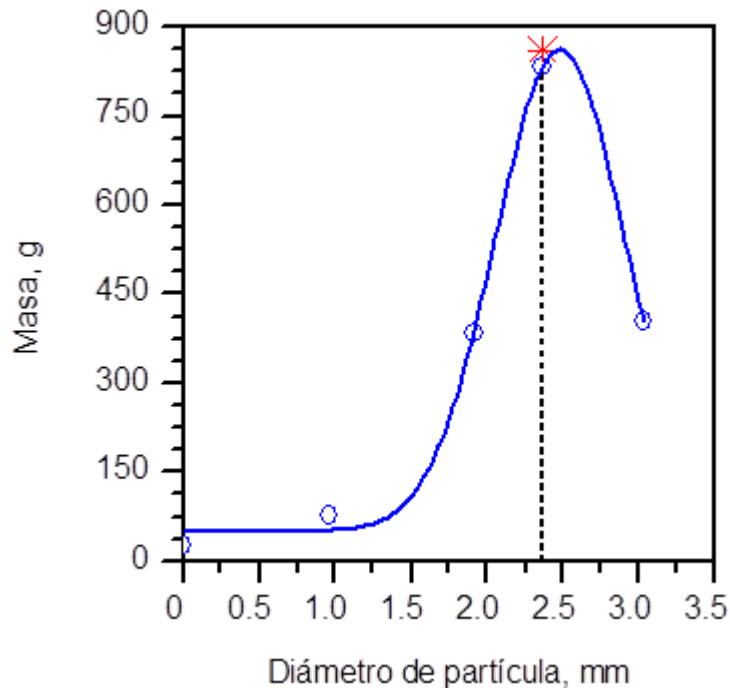


Figura 2.5 Distribución de tamaño de partícula de la toba zeolítica usada en este trabajo.

Las partículas de 2.36 mm de diámetro fueron la fracción más abundante, por lo que se decidió trabajar con ella. La toba se caracterizó por SEM-EDS, XRD y XRF con el fin de determinar su morfología, composición y estructura.

La microscopía SEM de los polvos de toba zeolítica y la imagen que indica las regiones donde se realizó el análisis elemental por EDS se muestran en la Figura 2.6. En la Figura 2.7 se presentan los resultados de composición elemental obtenidos por EDS.

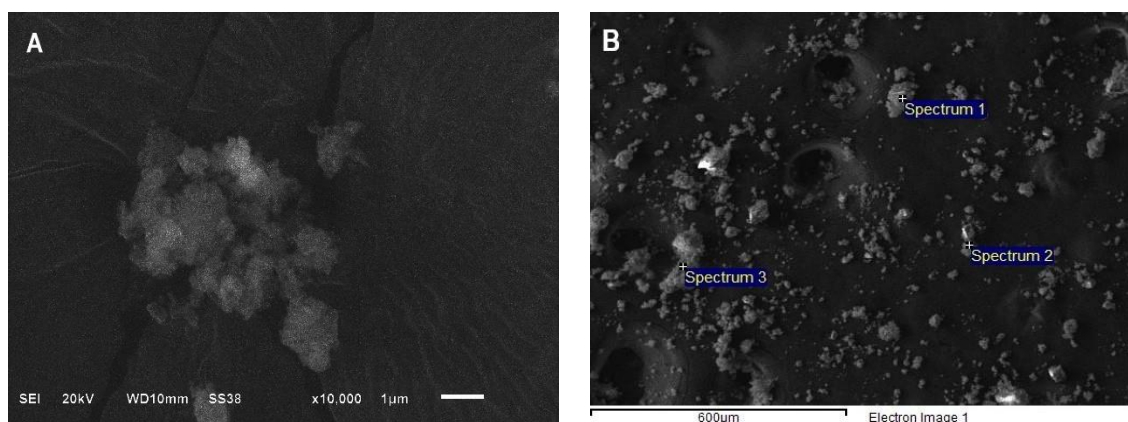


Figura 2.6 A) Micrografía SEM de polvos de toba zeolítica y B) imagen de retrodispersión de electrones de la toba que indica tres zonas donde se realizó el análisis EDS.

En la micrografía de la toba zeolítica se observa una superficie relativamente lisa, con algunas hendiduras y estrías, además de un conglomerado de material rugoso en forma de racimo. En la imagen de retrodispersión de electrones se aprecia una superficie similar a la descrita con anterioridad y algunas cavidades, también se señalan las zonas donde se realizó por duplicado el análisis elemental por EDS. Los resultados del análisis semicuantitativo indican que el material tiene una composición heterogénea y dependiendo de la zona que se analice, la proporción de elementos presentes en la muestra es inconsistente, por lo que se decidió separar las partículas en fracciones de diferente color (Figura 2.8) y analizar cada una de forma independiente.

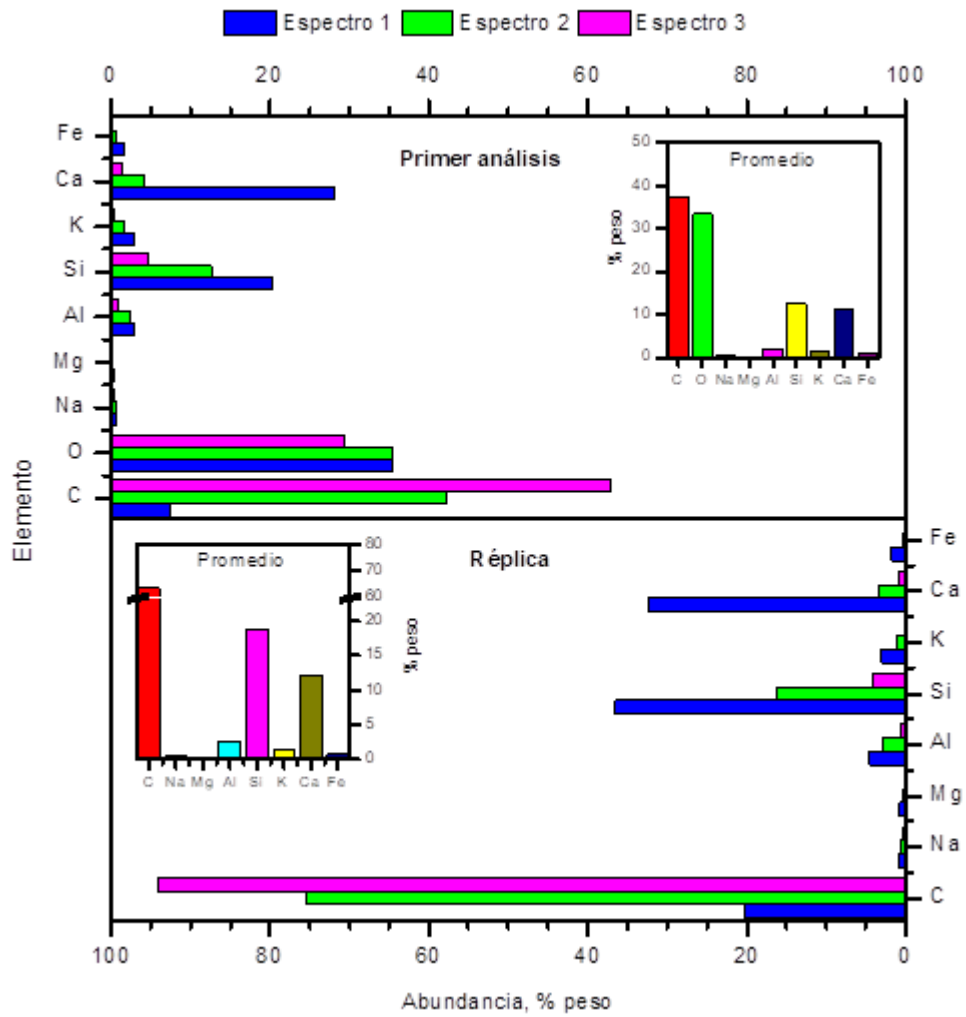


Figura 2.7 Composición elemental obtenida por EDS de polvo de toba zeolítica en tres regiones.

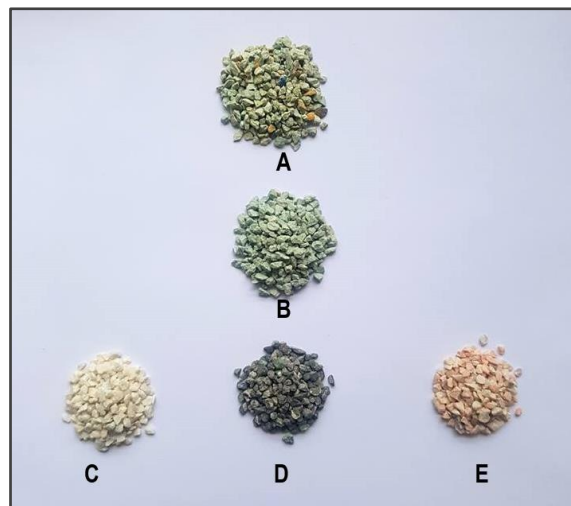


Figura 2.8 A) Toba zeolítica y piedras acompañantes: B) verdes, C) blancas, D) negras y E) rosas.

Las partículas se analizaron por XRD y en la Figura 2.9 se presentan los difractogramas de la toba antes de la separación por colores (rojo), piedras verdes (verde), piedras blancas (azul), piedras negras (negro) y piedras rosas (morado). El patrón de difracción de la toba indica la existencia de diversas fases cristalinas; dolomita, calcita, cuarzo, moscovita y mordenita; minerales que coexisten en depósitos de clinoptilolita [13]. En la Tabla 2.4 se presentan las reflexiones principales de los minerales que componen la toba y se observa que tienen valores similares, por lo que algunos picos se superponen y ensanchan.

Tabla 2.4 Reflexiones representativas y fórmula química de las fases cristalinas^a presentes en la toba zeolítica.

| Fase cristalina | Fórmula química | Reflexiones | | | |
|-------------------|--|-------------|------------|-------|------------|
| | | 2θ | Intensidad | 2θ | Intensidad |
| Dolomita | CaMg(CO ₃) ₂ | 30.97 | 100 | 41.16 | 27.8 |
| Calcita | CaCO ₃ | 29.5 | 100 | 48.67 | 20 |
| Cuarzo | SiO ₂ | 26.64 | 100 | 20.83 | 36 |
| Moscovita | KAl ₂ (AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₂ | 35.03 | 100 | 8.87 | 96.93 |
| Mordenita | Na ₈ , Ca ₄ , K ₈ (Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆) •28H ₂ O | 25.65 | 100 | 22.42 | 64.5 |
| Ca-Clinoptilolita | Ca ₃ , Na ₆ , K ₆ (Si ₃₀ Al ₆ O ₇₂) •20H ₂ O | 9.87 | 100 | 22.46 | 64 |
| K-Clinoptilolita | | 9.85 | 99.9 | 11.19 | 49.1 |

Las fases cristalinas más abundantes en las fracciones de piedras blancas, negras y rosas son calcita y dolomita. En el difractograma de las piedras verdes se aprecia que la intensidad de los picos de clinoptilolita y mordenita aumenta y disminuye considerablemente para las impurezas calcita, cuarzo, moscovita y dolomita. Con el análisis cristalográfico de las piedras verdes se determinó semicuantitativamente la abundancia de las fases cristalinas presentes. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2.5.

^a Anexo C.

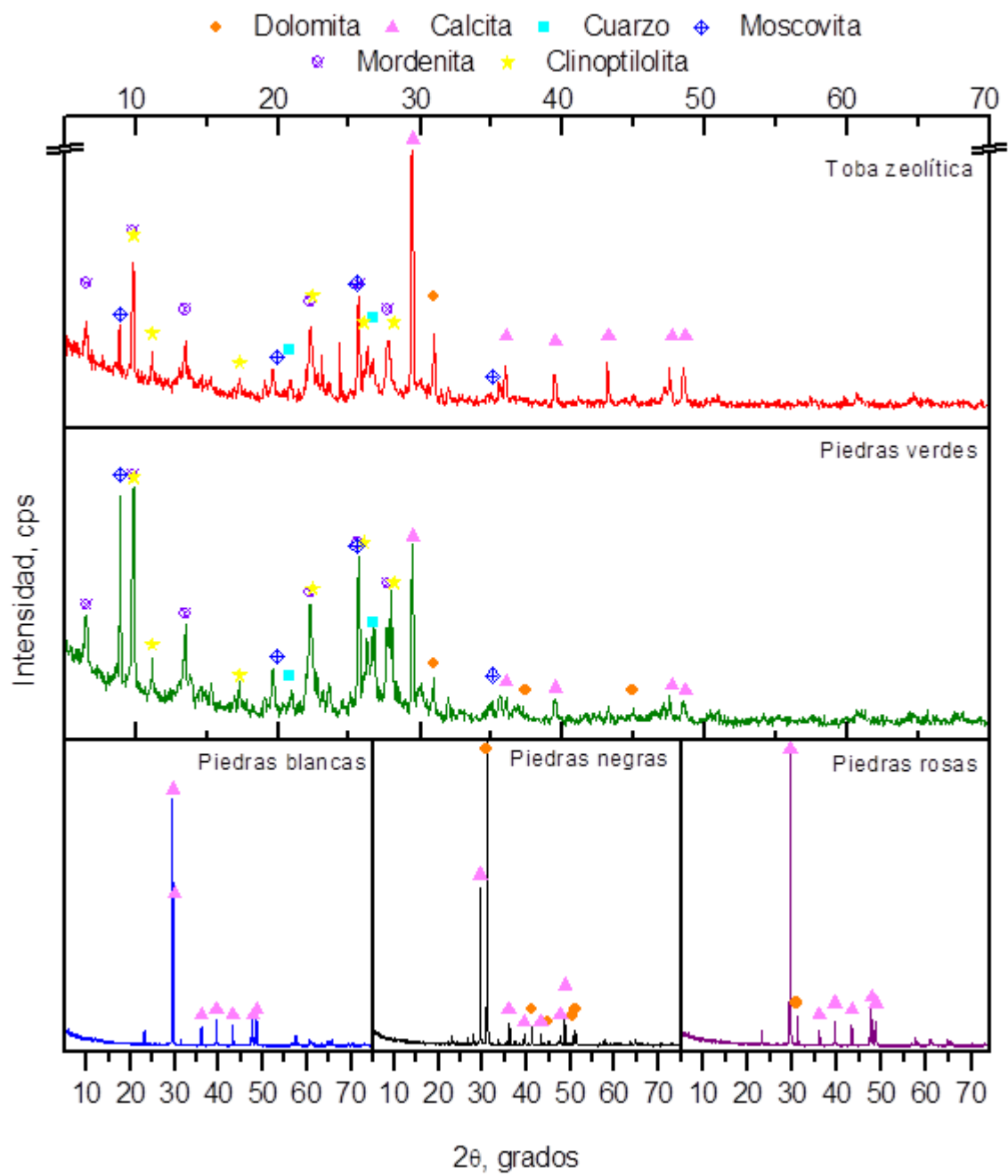


Figura 2.9 Difractogramas de la toba zeolítica y fracciones del material separadas por color: piedras blancas, negras, rosas y verdes.

Tabla 2.5 Análisis semicuantitativo de ZN por XRD.

| Fase cristalina | Abundancia (%) |
|-----------------|----------------|
| Mordenita | 43 |
| Clinoptilolita | 43 |
| Calcita | 10 |
| Cuarzo | 4 |

Ming y Wu determinaron que la toba (Fengkai, China) usada en su trabajo se componía de 90% mordenita y 10% clinoptilolita [53]. Li y col. y Yener y col. reportaron que su mordenita (Jiutai, China) y clinoptilolita (Gördes, Turquía), respectivamente, contenían impurezas de cuarzo [37,54]. Khodadoust y col. encontraron albita en la clinoptilolita (Semnán, Irán) usada en su trabajo [79]. Liu y col. reportaron que su toba australiana contenía las fases clinoptilolita, mordenita y cuarzo [82]. Alshameri, y col. trabajaron con una zeolita (Yemen) que contenía impurezas de montmorillonita [36].

Después de analizar los resultados obtenidos en XRD, se estudió la toba zeolítica y las piedras verdes por XRF. En la Figura 2.10 se muestran los resultados de composición elemental de ambos materiales. En el panel A se observa una elevada cantidad de calcio que es atribuida a la abundancia de calcita y dolomita en las piedras blancas, negras y rosas que componen la toba zeolítica. En el panel B se presenta la composición de las piedras verdes, la cual coincide con los resultados obtenidos en el análisis semicuantitativo del material por XRD. En relación con la toba antes de la separación, la cantidad de silicio y aluminio (elementos que conforman la red estructural de la clinoptilolita y mordenita) aumenta de 155 a 294 mg g^{-1} y de 27 a 48 mg g^{-1} , respectivamente; mientras que la de calcio disminuye de 175 a 51 mg g^{-1} . Solo la fracción de piedras verdes (zeolita) se utilizó para la caracterización posterior y el resto de los experimentos de esta tesis.

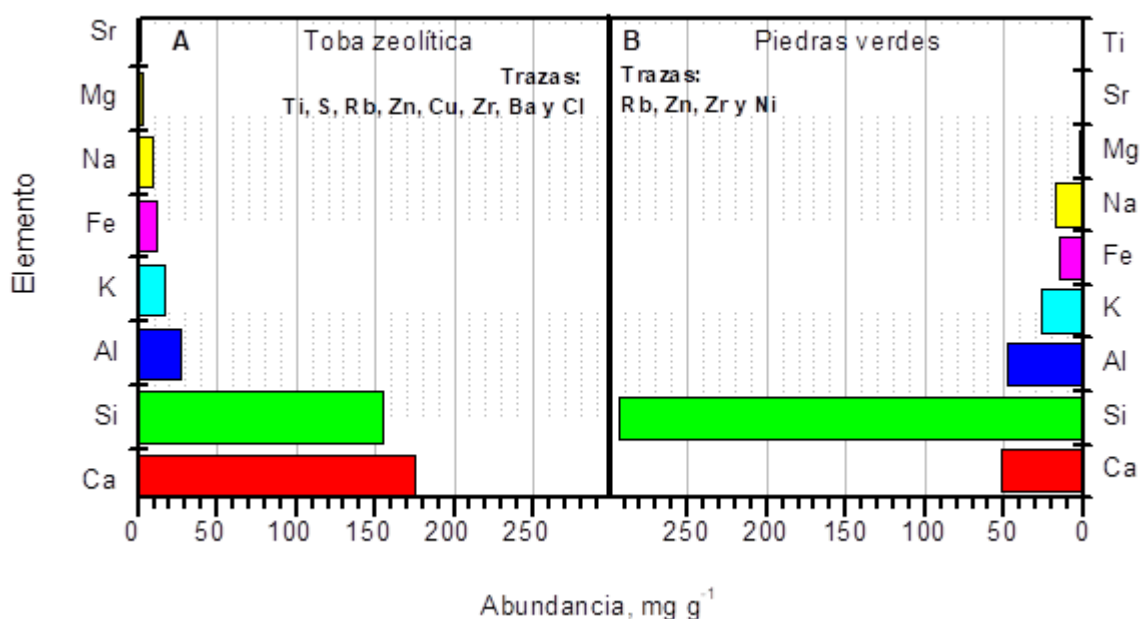


Figura 2.10 Composición elemental obtenida por XRF de: A) toba zeolítica y B) piedras verdes.

2.3.2 Caracterización cristalográfica de zeolitas precursoras y composites TiO₂/zeolita

La zeolita se sometió a diferentes procesos de lavado e intercambio iónico y después se prepararon composites TiO₂/zeolita por un método hidrotérmico asistido con agitación ultrasónica. Los materiales se analizaron por XRD para analizar su cristalinidad y en la Figura 2.11 se presentan los difractogramas del TiO₂, zeolitas y materiales composites. Para el TiO₂ las reflexiones a valores de 2θ de 25.31 (101), 48.03 (200), 37.88 (004), 53.98 (105), 55.06 (211) y 62.74 (204) son características de la fase anatasa con dimensiones nanométricas (Anexo C), lo que indica que las condiciones de temperatura y tiempo de calcinación establecidas en el proceso hidrotérmico son adecuadas para obtener la morfología deseada en el fotocatalizador. En el patrón de difracción de las zeolitas precursoras (ZN y ZH) se identificaron las fases clinoptilolita, mordenita, calcita, cuarzo, moscovita y dolomita, lo que corrobora que el lavado con HCl no afecta la cristalinidad del material [17] y reduce el contenido de impurezas, pues la intensidad de los picos característicos de estas disminuyó. Korkuna y col. reportaron resultados similares al tratar clinoptilolita y mordenita con disoluciones de HCl 12 y 3 mol L⁻¹, respectivamente [87].

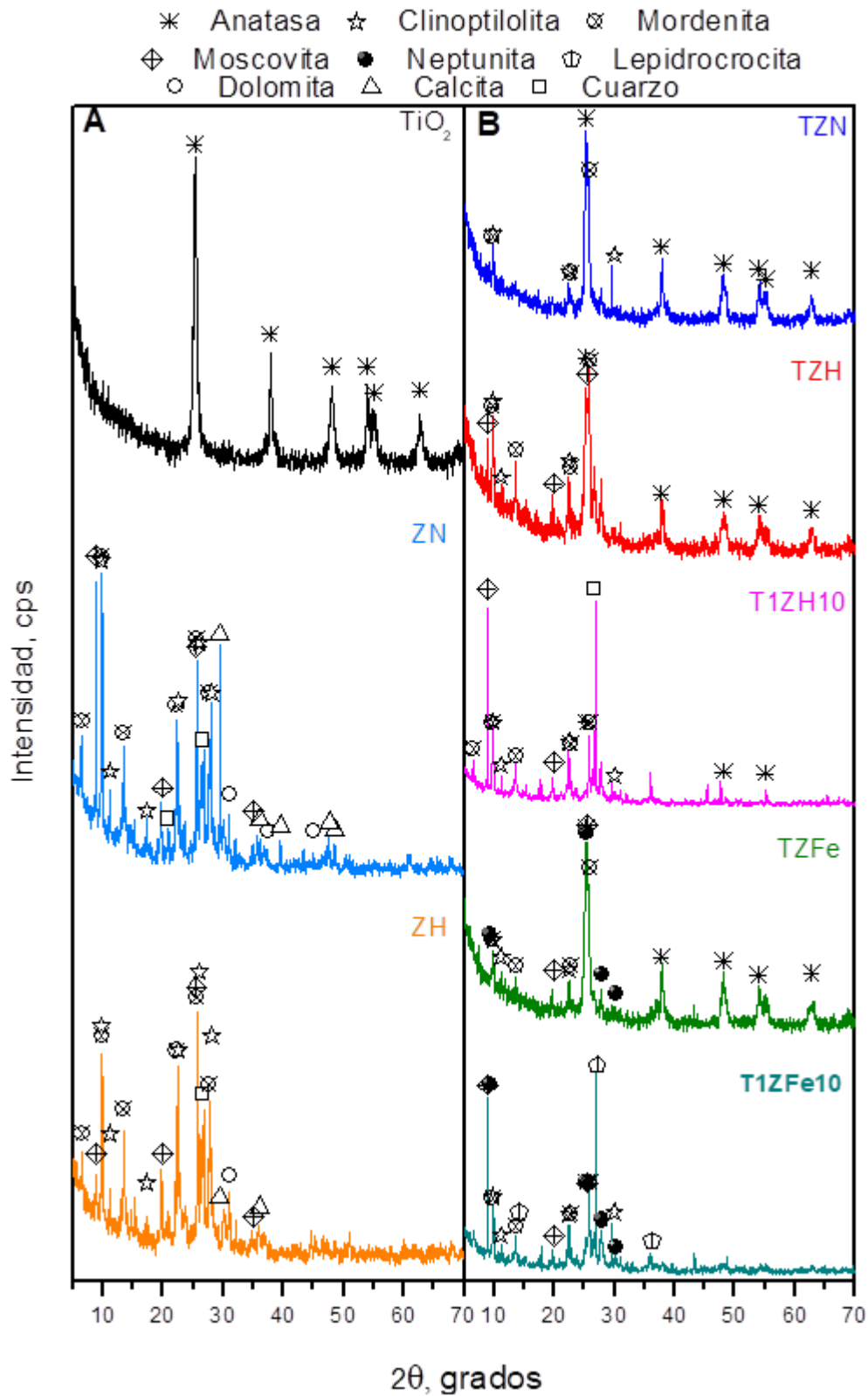


Figura 2.11 Difractogramas de A) materiales precursores y B) materiales composites, señalando los picos representativos de las fases cristalinas que componen el material.

Los picos en los difractogramas de los composites corresponden en mayor proporción a las fases anatasa, mordenita y clinoptilolita, las cuales están presentes en los materiales precursores, sin embargo, los picos de difracción de la fase moscovita a 2θ 8.87 y 25.52 son intensos en los composites TZH y T1ZH10. Esto puede ser atribuido a que durante el proceso de síntesis de los composites el pH es de 8.5 y la clinoptilolita presenta cierta inestabilidad en medios alcalinos [17], lo que ocasiona pérdidas de esta fase en el material y posiblemente favorece el incremento de moscovita, cuarzo y mordenita. Las fases mordenita, moscovita y anatasa presentan reflexiones importantes a valores de 2θ de 25.52, 25.62 y 25.31, respectivamente, por lo que el pico observado en este intervalo es ancho y poco definido. Una comparación semicuantitativa de estas fases es de baja confiabilidad, por lo cual es necesario realizar un análisis de XRD con mayor resolución para identificar picos separados y definidos de dichas fases. Por otra parte, en los patrones de difracción de composites cuya zeolita precursora fue intercambiada con Fe^{2+} , se presentan picos intensos a 2θ 9.26, 25.36 y 28.03 que son propios de neptunita ($\text{KNa}_2\text{LiFe}_2\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}$), la cual presenta mayor intensidad en T1ZFe10, probablemente porque la cantidad de anatasa en el material es menor, favoreciendo la intensidad de las reflexiones de la neptunita (Anexo C). En el composite T1ZFe10 también hay reflexiones en 2θ 14.16, 27.12 y 36.36 que son representativas de lepidocrocita ($\gamma\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$). La existencia de estas fases en los materiales puede ser atribuida a que el contenido de Fe^{2+} en las zeolitas y las condiciones de temperatura, presión, pH y concentración de reactivos en el proceso hidrotérmico propician su formación, sin embargo, es necesario realizar un estudio más profundo para poder confirmar esta teoría.

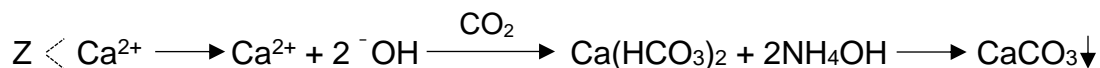
En la literatura, Khodadoust [79], Wang [78], Trujillo [38], Bandas [80], y Liu [65] reportaron la identificación de las fases anatasa y clinoptilolita en los materiales composites TiO_2 /zeolita. Ming y col. [53], Saheed y col. [34] y Kanakaraju y col. [83] identificaron clinoptilolita, anatasa y rutilo en su material. Yener y col. determinaron que su material presentaba las fases clinoptilolita y rutilo [54]. Liu y col. reportaron resultados similares a los obtenidos en este trabajo, pues su composite presentó las

fases cristalinas anatasa, mordenita, clinoptilolita y cuarzo [82]. Li y col. analizaron la estabilidad de la estructura cristalina de la mordenita a diferentes temperaturas; sin embargo, no analizan la fase cristalina del TiO_2 con el que trabajaron [55]. En otra investigación, Li y col. reportaron la presencia de mordenita y cuarzo en su tufa, sin analizar la morfología del fotocatalizador. Además analizaron la composición de una clinoptilolita y una laumontita con impurezas de cuarzo, feldespatos y cristobalita [37]. Wang y Li caracterizaron su composite S- TiO_2 /zeolita por XRD e identificaron las fases anatasa y rutilo; sin embargo, no analizaron las fases presentes en la zeolita natural [81]. Özyagci y col. presentan un difractograma de TiO_2 al que identifican como anatasa, sin embargo, las reflexiones observadas no son propias del semiconductor con esa morfología. Los difractogramas de los composites TiO_2 /clinoptilolita calcinados a 673 K y 773 K no presentan picos, lo cual puede ser atribuido que durante el proceso de dealuminación la temperatura y/o concentración de la disolución de HCl afectaron la estructura cristalina del material. En los difractogramas de los composites TiO_2 /clinoptilolita calcinados a 873 K y 973 K los picos fueron identificados como anatasa, pero el valor de 2θ a 27.29 y la temperatura a la que se calcinó el material son propios de rutilo [29].

2.3.3 Caracterización morfológica y elemental de zeolitas y composites

La composición elemental de las zeolitas utilizadas para preparar los materiales composites fue estudiada por XRF. En la Figura 2.12 se observa que el elemento más abundante en todas las muestras es el silicio y que la proporción de aluminio permanece relativamente constante después de realizar un proceso de lavado y/o intercambio iónico a ZN para obtener ZH, ZNa, ZNaFe, ZB y ZFe. Al alto contenido de silicio también contribuye la impureza cuarzo. El contenido de calcio y sodio en ZH disminuye al lavar la zeolita ZN con una disolución ácida. Este comportamiento se debe a que como se mencionó anteriormente, la disolución de HCl disuelve calcita que aún está presente en ZN. El ácido disociado suministra H^+ que actúa como catión intercambiable y sustituye al sodio en la clinoptilolita y mordenita en un proceso denominado decationización [13,17,88]. La relación relativa máxima de los cationes intercambiables es igual en clinoptilolita y mordenita: $\text{Na} = \text{K} > \text{Ca}$ (Tabla

2.4). El aumento del potasio en ZH con respecto a ZN sugiere que la clinoptilolita es potásica, lo cual se apoya también en la pequeña reflexión a 2θ de 11.2 en la Figura 2.11 A de ZH. Cuando la ZH se pone en contacto con una disolución de NaCl con el fin de obtener una zeolita homoiónica (ZNa), el contenido de sodio aumenta de 0.2 a 0.75%. Después, al intercambiarse con hierro (ZNaFe) la abundancia del metal se mantiene en 1.2%. En ambos procesos la proporción de silicio y aluminio se conserva. Al lavar la ZN con una disolución alcalina (ZB) el contenido de calcio incrementa notablemente; lo que sugiere la precipitación de calcio extraído de la clinoptilolita y mordenita según la reacción:



La zeolita lavada con NH_4OH e intercambiada con Fe^{2+} (ZFe) es el material que presenta una concentración ligeramente más alta de hierro (1.6%) respecto a las diferentes zeolitas utilizadas en este estudio, con 1.2% en ZH, por ejemplo.

La relación Si/Al es un parámetro característico de las zeolitas y está directamente relacionado con la capacidad de intercambio y estabilidad estructural del material [8]. Trujillo y col. determinaron una relación atómica Si/Al de 6.19 en una clinoptilolita mexicana y de 6.34 y 5.64 en composites TiO_2 /clinoptilolita con relación másica 1:10 y 1:1, respectivamente [38]. Alshameri y col. caracterizaron una clinoptilolita china por XRF y reportaron una relación SiO_2/Al_2O_3 de 5.1, sin embargo, el valor correspondiente a los datos que presentan en su trabajo es realmente 5.9. La relación atómica Si/Al determinada con sus resultados es 4.92 para la clinoptilolita natural, 5.42 para Na-clinoptilolita y 5.22 para el composite TiO_2 /Na-clinoptilolita [36]. Yener y col. reportaron una relación atómica Si/Al de 4.38 en su clinoptilolita y al preparar su composite la toba estuvo expuesta a una disolución de HCl 3 mol L^{-1} , por lo cual la relación Si/Al aumentó a 5.52 en la muestra TZ y 5.09 en la muestra TZ05 [54]. En la Figura 2.13 se presenta la relación atómica de Si/Al de las diferentes zeolitas preparadas en este trabajo. Los valores se calcularon a partir de los resultados obtenidos por análisis XRF y ajustados al contenido zeolítico determinado por XRD.

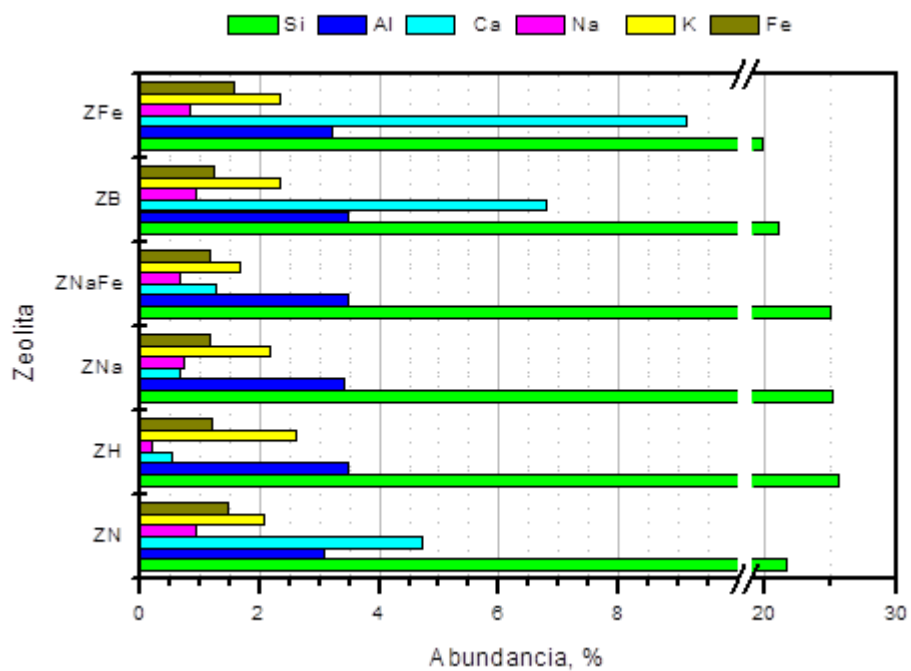


Figura 2.12 Composición elemental evaluada por espectroscopía de XRF de zeolitas tratadas con diferentes disoluciones de lavado o intercambio.

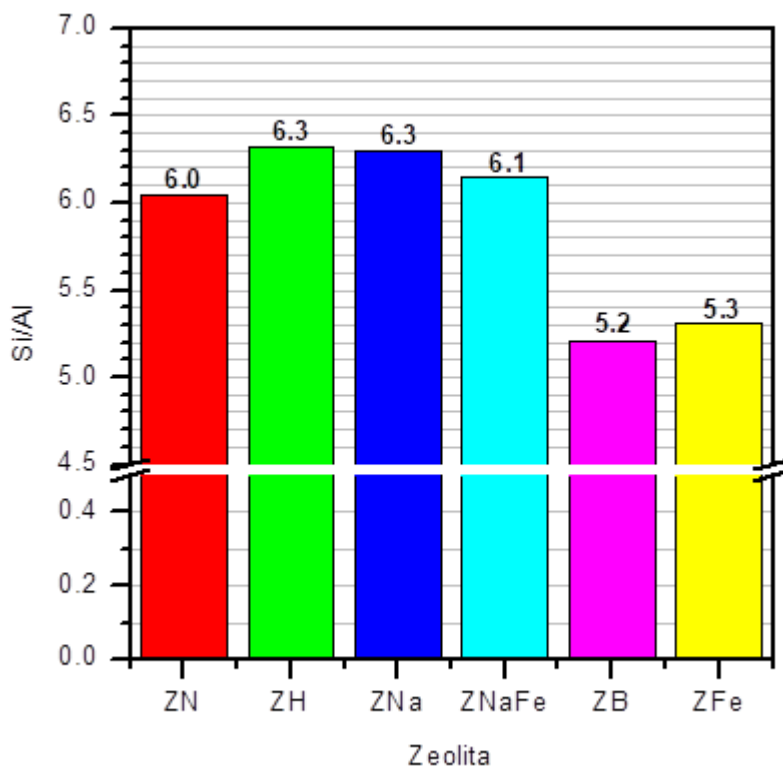


Figura 2.13 Relación Si/Al de zeolitas lavadas e intercambiadas.

Los resultados son ligeramente mayores a los reportados para clinoptilolitas (4.2 – 5.25) y mordenitas (4.4 - 5.0) sintéticas [8], ya que el contenido de cuarzo y moscovita en la toba contribuye a la elevada cantidad de silicio presente en la zeolita. Los resultados presentados concuerdan con los valores reportados por Trujillo y col. (toba expuesta a HCl y NH₄OH durante la síntesis del composite), Alshameri y col. (la zeolita modificada Na-clinoptilolita estuvo expuesta a un medio ácido durante la síntesis del composite) y Yener y col. (toba lavada con HCl) [36,38,54].

En la Tabla 2.6 se muestran los valores de capacidad e intercambio iónico de las zeolitas. La TEC y REC se calcularon siguiendo la metodología descrita en el Anexo D. Los valores determinados están dentro de los intervalos reportados por Tsitsishvili, y col. e Inglezakis para clinoptilolitas y mordenitas naturales [13,17].

Tabla 2.6 Capacidad de intercambio iónico de la zeolita en distintas etapas de modificación.

| Zeolita | TEC, meq g ⁻¹ | REC, meq g ⁻¹ |
|---------|--------------------------|--------------------------|
| ZN | 2.93 | N. D. ^a |
| ZH | 1.07 | 2.04 |
| ZNa | 1.23 | 0.77 |
| ZNaFe | 1.32 | 0.27 |
| ZB | 1.36 | 0.16 |
| ZFe | 4.77 | 0.07 |

En las Figuras 2.14, 2.15, 2.16 y 2.17 se presenta la composición elemental del TiO₂ y los composites TZN, TZH y TZFe. En el inserto a) se muestra la imagen de retrodispersión de electrones que indica las zonas donde se realizó el análisis espectroscópico y en el b) el espectro EDS.

La presencia de plomo y silicio en las partículas de dióxido de titanio se atribuye a una contaminación del material durante su síntesis por un método hidrotermal, ya que a pesar de que la reacción se lleva a cabo en un vaso de teflón en el interior del reactor, el vapor generado durante la reacción pudo arrastrar residuos metálicos (plomo) provenientes de la aleación con la que está fabricado el reactor y otros materiales de recubrimiento, particularmente esmaltes que contienen silicio.

^a No determinada.

La relación titanio:oxígeno en la muestra preparada concuerda con la relación en peso del TiO_2 : 59.9% titanio y 40.1% oxígeno [49]. En los composites TZN, TZH y TZFe el elemento con mayor abundancia es el oxígeno debido a que es el elemento predominante en las zeolitas, además de contribuir con 40% del porcentaje en peso de la composición del dióxido de titanio inmovilizado sobre la superficie del material composite. Si los elementos Si y Al se consideran conjuntamente como contribución de la zeolita (Z) y el titanio como la aportación del semiconductor, la relación Ti/Z en los composites es: TZH (0.78) < TZN (1.25) < TZFe (13.8). Los valores de los composites no férricos son relativamente cercanos y su diferencia puede deberse a factores más de superficie que químicos, como se explicará más adelante.

En el análisis elemental de TZFe se observa que el elemento mayoritario es el titanio, sin embargo, la desviación de los resultados obtenidos en cada muestreo es elevada, lo cual indica que en particular el composite TZFe debe ser analizado por técnicas cuantitativas y cualitativas más sensibles, para conocer su composición química y comprobar la existencia de neptunita ($\text{KNa}_2\text{LiFe}_2\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}$) en el material.

Las micrografías y mapeos elementales de los materiales composites TZH y T1ZH10 se muestran en la Figura 2.18, en la que se aprecia la presencia de titanio y oxígeno dispersos homogéneamente sobre la superficie de la zeolita. Cuando la relación TiO_2 :zeolita es 1:1 en TZH, las partículas de dióxido de titanio recubren casi por completo la superficie de la zeolita, sin introducirse en las cavidades del material, mientras que cuando la relación másica del composite es 1:10 en T1ZH10, la superficie del material es más rugosa, y se observa que las partículas de TiO_2 se distribuyen en zonas diferentes sin saturar la superficie de la zeolita.

Los composites preparados por Wang, Trujillo, Bandas, Wang, Alshameri, Saheed, Liu, Kanakaraju, Yener, Amini y Li, fueron caracterizados por SEM y mostraron que el dióxido de titanio recubre la superficie de la zeolita y esta actúa como dispersora de las partículas del semiconductor, las cuales tienden a formar aglomerados. Las observaciones reportadas coinciden con los resultados mostrados en las micrografías de los composites TZH y T1ZH10 [34,36,86,38,54,78,80–84].

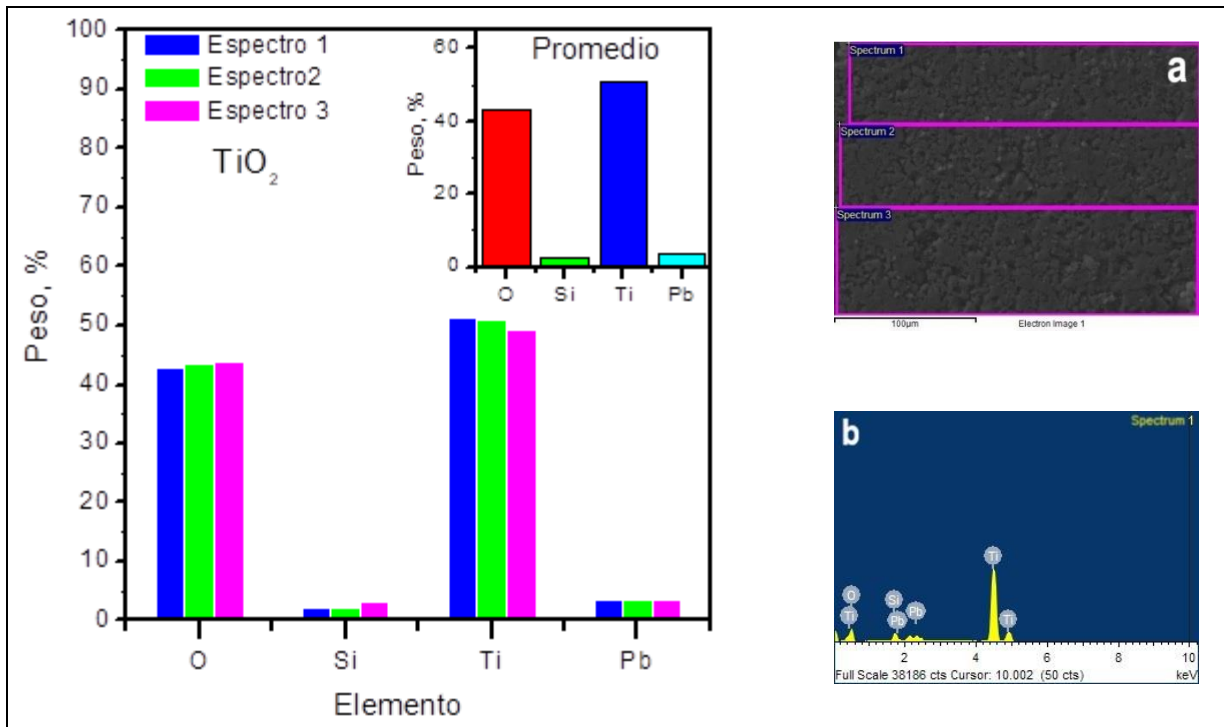


Figura 2.14 Composición elemental del TiO₂. (a) Microscopía electrónica de barrido que indica las zonas donde se realizó el análisis elemental y (b) espectro EDS.

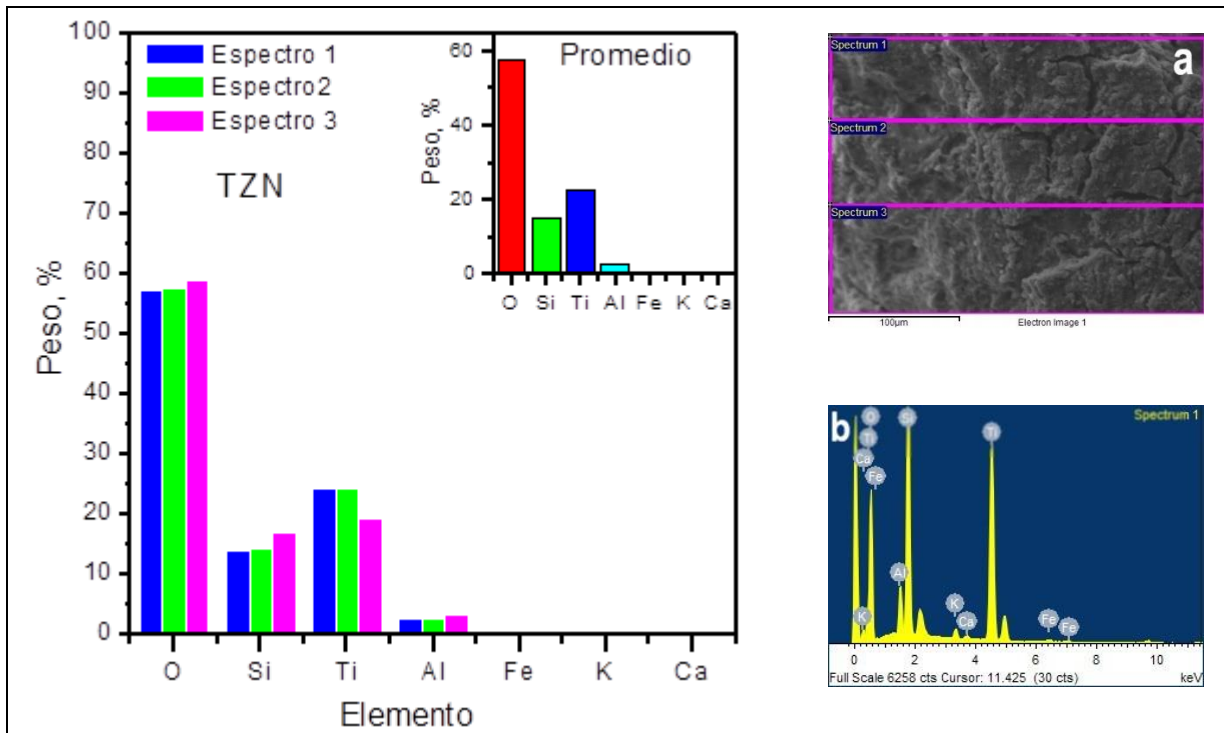


Figura 2.15 Composición elemental del composite TZN. (a) Microscopía electrónica de barrido que indica las zonas donde se realizó el análisis elemental y (b) espectro EDS.

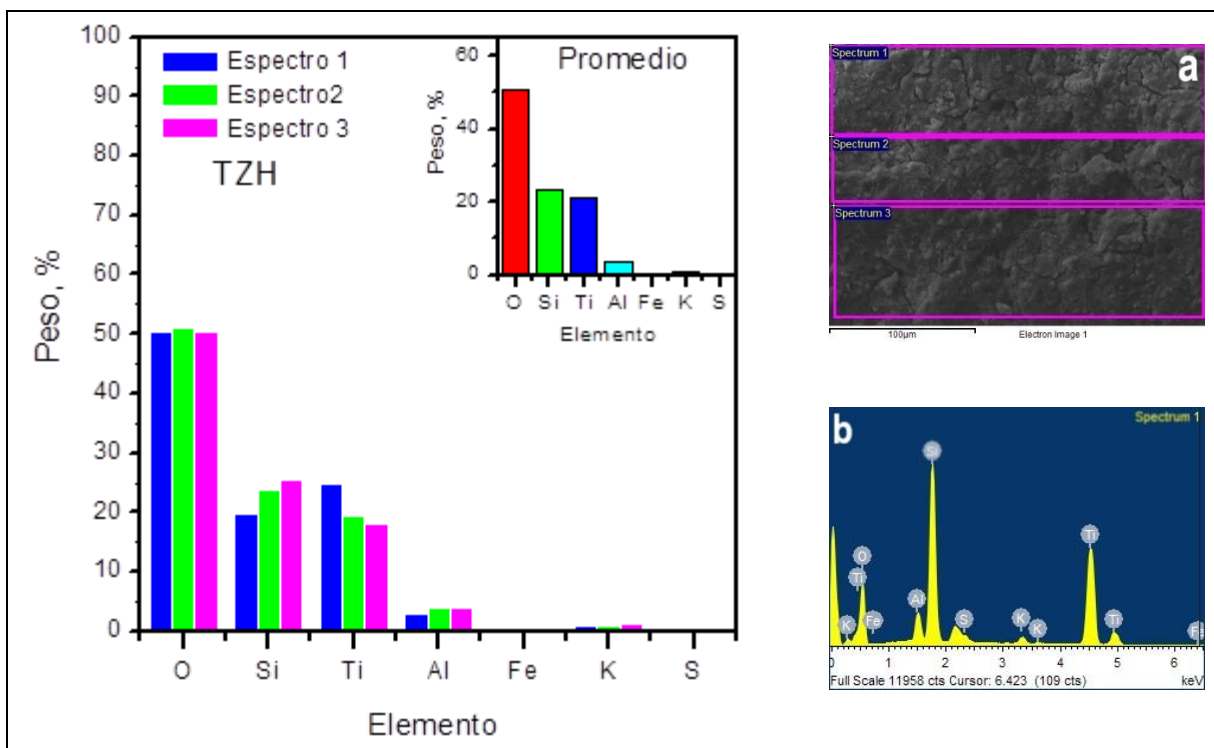


Figura 2.16 Composición elemental del composite TZH. (a) Microscopía electrónica de barrido que indica las zonas donde se realizó el análisis elemental y (b) espectro EDS.

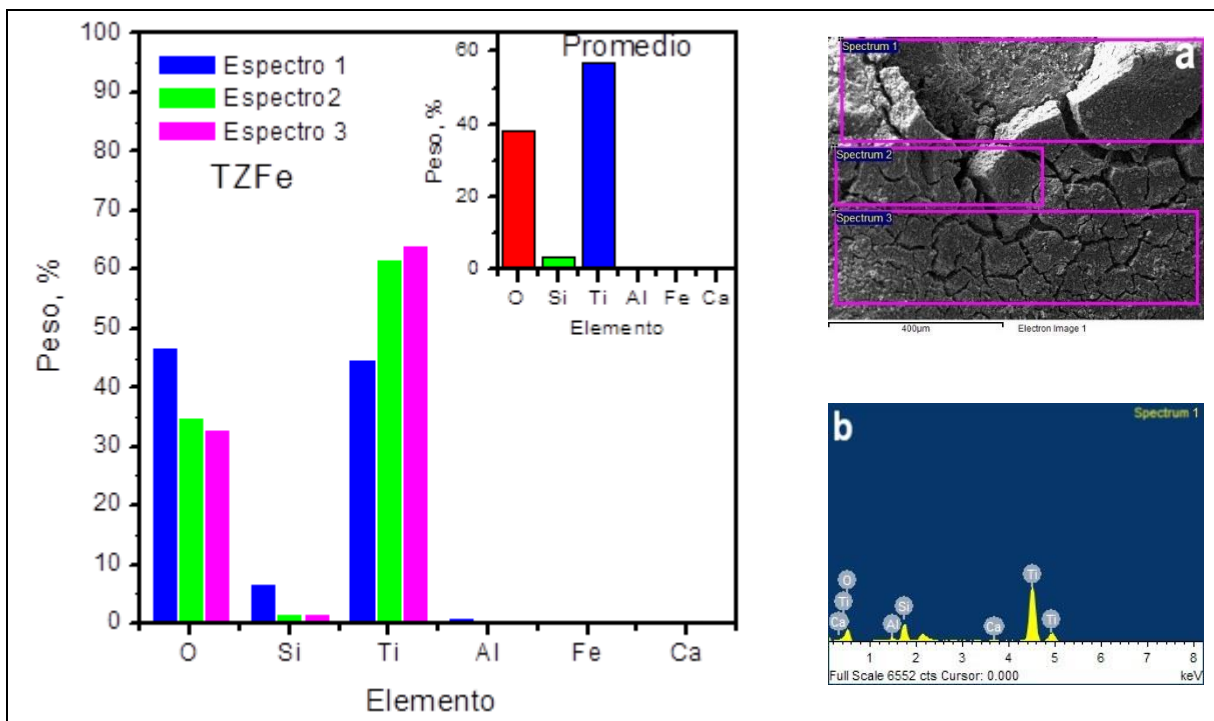


Figura 2.17 Composición elemental del composite TZFe. (a) Microscopía electrónica de barrido que indica las zonas donde se realizó el análisis elemental y (b) espectro EDS.

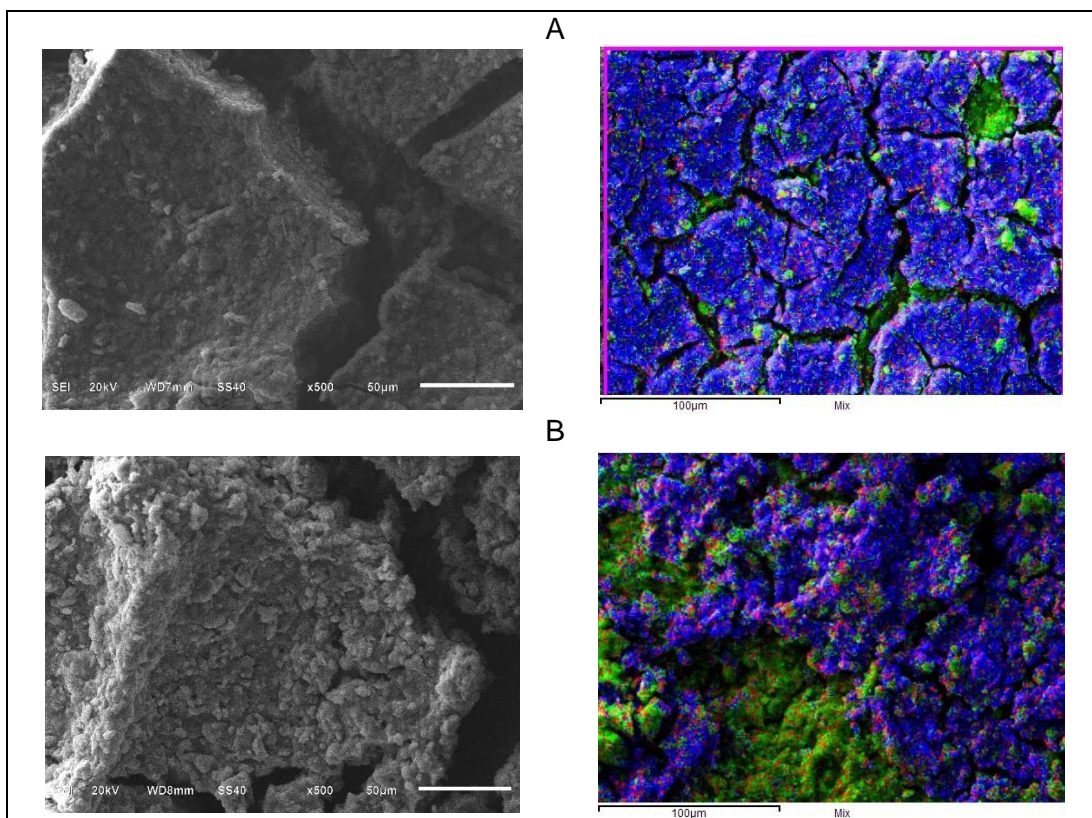


Figura 2.18 Micrografías electrónicas de barrido y mapeo elemental (titanio: azul, oxígeno: rojo y silicio: verde) de los composites: A) TZH y B) T1ZH10.

2.3.4 Caracterización óptica del TiO_2 y los composites TiO_2 /zeolita

La intensidad de la radiación reflejada proporciona información acerca de la longitud de onda a la cual un semiconductor absorbe luz [89]. En los espectros de reflectancia difusa de los composites (Figura 2.19) se observa una fuerte absorción en la región UV, en un intervalo de longitudes de onda de 260 a 365 nm. La banda se extiende hasta el visible como en la toba (clinoptilolita, mordenita y cuarzo) reportada por Liu [82]. El espectro del composite T1ZH10 extiende su banda hasta la región visible con mayor intervalo de longitud de onda en comparación con los materiales composites y las partículas de TiO_2 preparadas a partir de TiOSO_4 . Las diferencias entre los espectros de reflectancia de los materiales se atribuye a diversidad de tamaño de partícula y cristalinidad del semiconductor [33]. La energía de la banda prohibida (E_g) de cada material se determinó usando la teoría de Kubelka-Munk, para lo cual se trazó una línea tangente sobre la región lineal de los gráficos obtenidos y se

extrapoló hasta interceptar con el valor de la longitud de onda correspondiente [90]. Los valores encontrados se presentan en la Tabla 2.7. Considerando el margen de error experimental, el valor de la E_g de todos los composites coincide con el del TiO_2 a excepción del composite T1ZH10 para el cual se obtuvo $E_g = 2.5$ eV, que puede explicarse porque la dispersión homogénea del TiO_2 en la zeolita mesoporosa mejora la recombinación del par e^-/h^+ y facilita la migración de los electrones fotogenerados [34].

Los valores reportados para los composites TiO_2 /clinoptilolita son: 2.84 eV y 1.7 eV cuando el TiO_2 es dopado con Cr (Wang y col.); 3.3 eV – 3.9 eV para las relaciones TiO_2 /zeolita 99/1 -1/99 (Trujillo y col.), 2.84 eV y 2.9 eV cuando la titania se dopa con azufre (Wang y col.), 3.18 eV para el composite y 3.06 eV cuando el semiconductor es dopado con rodio (Sahhed y col.) y 3.1 eV (Yener y col.) [34,38,54,78,81].

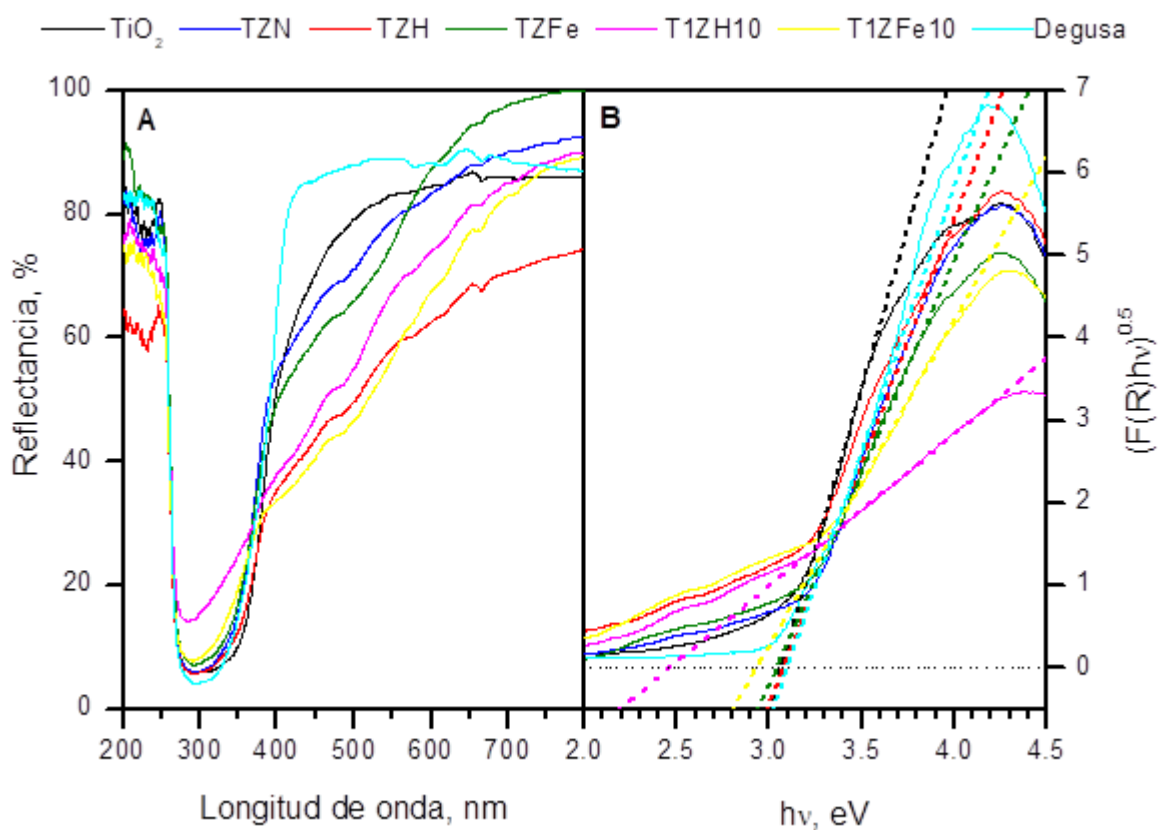


Figura 2.19 A) Espectros DRIFT y B) gráficos de la función de Kubelka-Munk para TiO_2 y composites.

Tabla 2.7 Energía de banda prohibida de composites y TiO₂ obtenida por función de Kubelka-Munk.

| Material | Energía de banda prohibida, eV | $\lambda_{\text{absorción}}$, nm |
|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| TiO ₂ (Sintetizado) | 3.1 | 404 |
| TZN | 3.1 | 403 |
| TZH | 2.9 | 425 |
| TZFe | 3 | 408 |
| T1ZH10 | 2.5 | 504 |
| T1ZFe10 | 2.9 | 423 |
| Degussa | 3.1 | 400 |

2.3.5 Caracterización fisicoquímica

2.3.5.1 Estabilidad térmica

La estabilidad térmica de los materiales fue estudiada por termogravimetría en un intervalo de temperatura de 20 a 950 °C. En las curvas TGA se observa una pérdida de masa de 8 a 11% en composites y 4% en TiO₂. La primera pérdida de masa corresponde a la eliminación de agua fisisorbida en la red estructural de las zeolitas, pues en las curvas DTG de la Figura 2.20 se observa una banda endotérmica en un intervalo de temperatura entre 75 y 150 °C. En las curvas DTG también se observan picos endotérmicos. En TiO₂ los picos son pequeños a 450, 525, 750 y 875 °C y pueden asociarse al cambio de fase del TiO₂ de anatasa a rutilo [91]. En los composites TZN, TZH y T1ZH10 los picos a altas temperaturas son más intensos que en el TiO₂ y se localizan a 700 y 850 °C, igual que en los composites férricos TZFe y T1ZFe10.

Sahhed y col., Liu y col. y Özyagci y col. estudiaron la estabilidad térmica de composites TiO₂/zeolita y sus resultados reflejan comportamientos semejantes a los descritos con anterioridad [34,85,86].

2.3.5.2 Textura

Las isothermas de adsorción- desorción de nitrógeno de las zeolitas precursoras y sus composites (Figura 2.21, panel A y B) son consideradas híbridas, ya que a bajas presiones relativas son del tipo Ib; isothermas características de materiales con microporos anchos y mesoporos estrechos, mientras que a altos valores de p/p^0 son del tipo II, indicativas de fisisorción en multicapas. El lazo de histéresis también es

híbrido: a altas presiones relativas es del tipo H4, característico de zeolitas mesoporosas y sílices, mientras que a bajas presiones el lazo de histéresis se mantiene abierto. Este tipo de comportamiento revela cierto grado de irreversibilidad termodinámica y no puede ser atribuido a fenómenos de condensación capilar, ya que es indicativo de cambios complejos en el sistema de adsorción [92,93].

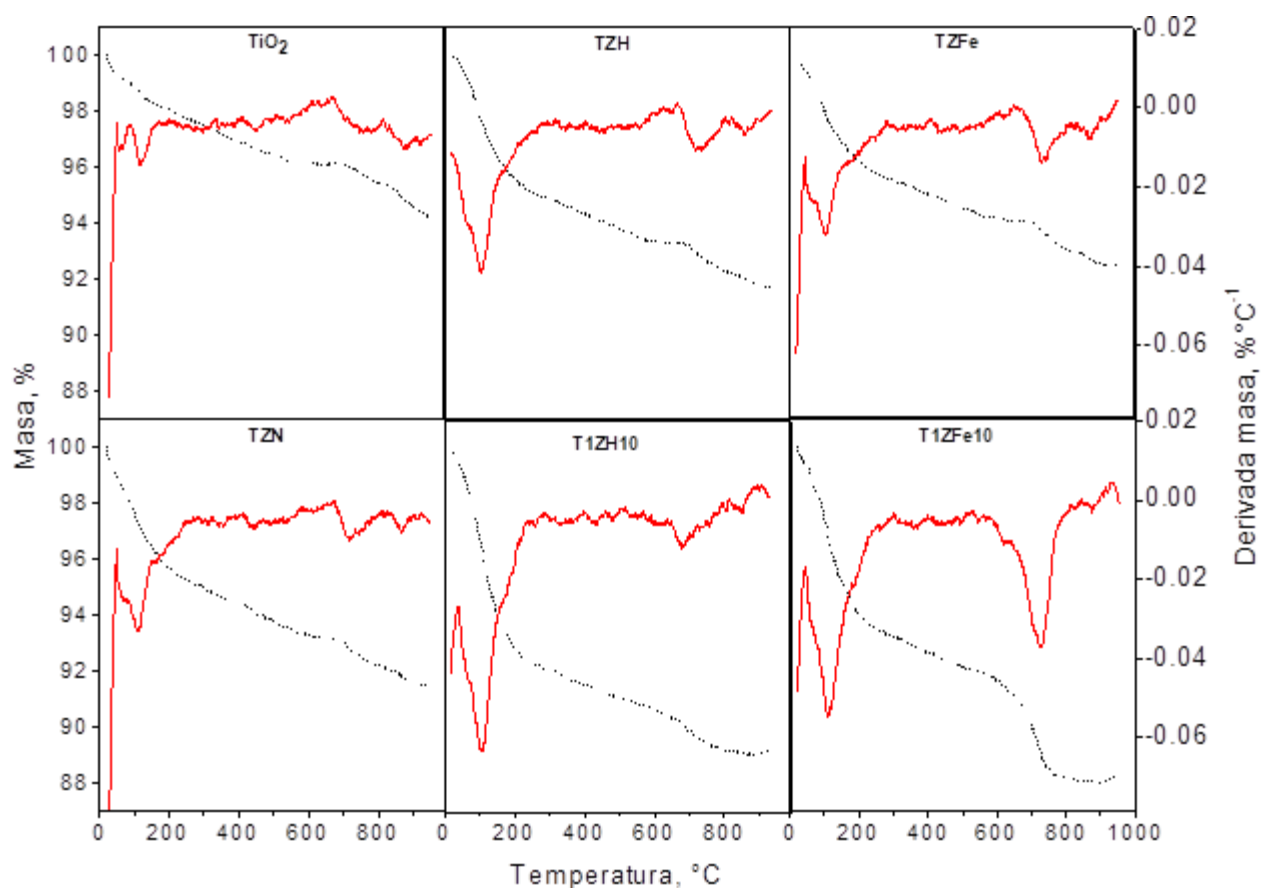


Figura 2.20 Curvas TGA (línea punteada) y DTA (línea continua) de TiO_2 y materiales composites, determinadas bajo atmósfera de nitrógeno en un intervalo de temperatura de 25 a 950 °C.

La distribución de tamaño de poro de las zeolitas (Figura 2.21 C), determinada por el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH) tiene un comportamiento unimodal en la mayoría de los materiales y el diámetro de poro promedio es menor a 5 nm. Solamente la ZNaFe presenta una distribución bimodal con poros de 3.6 y 5.6 nm de diámetro. En el caso de los composites (Figura 2.21 D) el comportamiento de la distribución es bimodal con poros pequeños entre 3 y 5 nm y poros más grandes, entre 8 y 15 nm que corresponden a los espacios interglobulares entre partículas de TiO_2 .

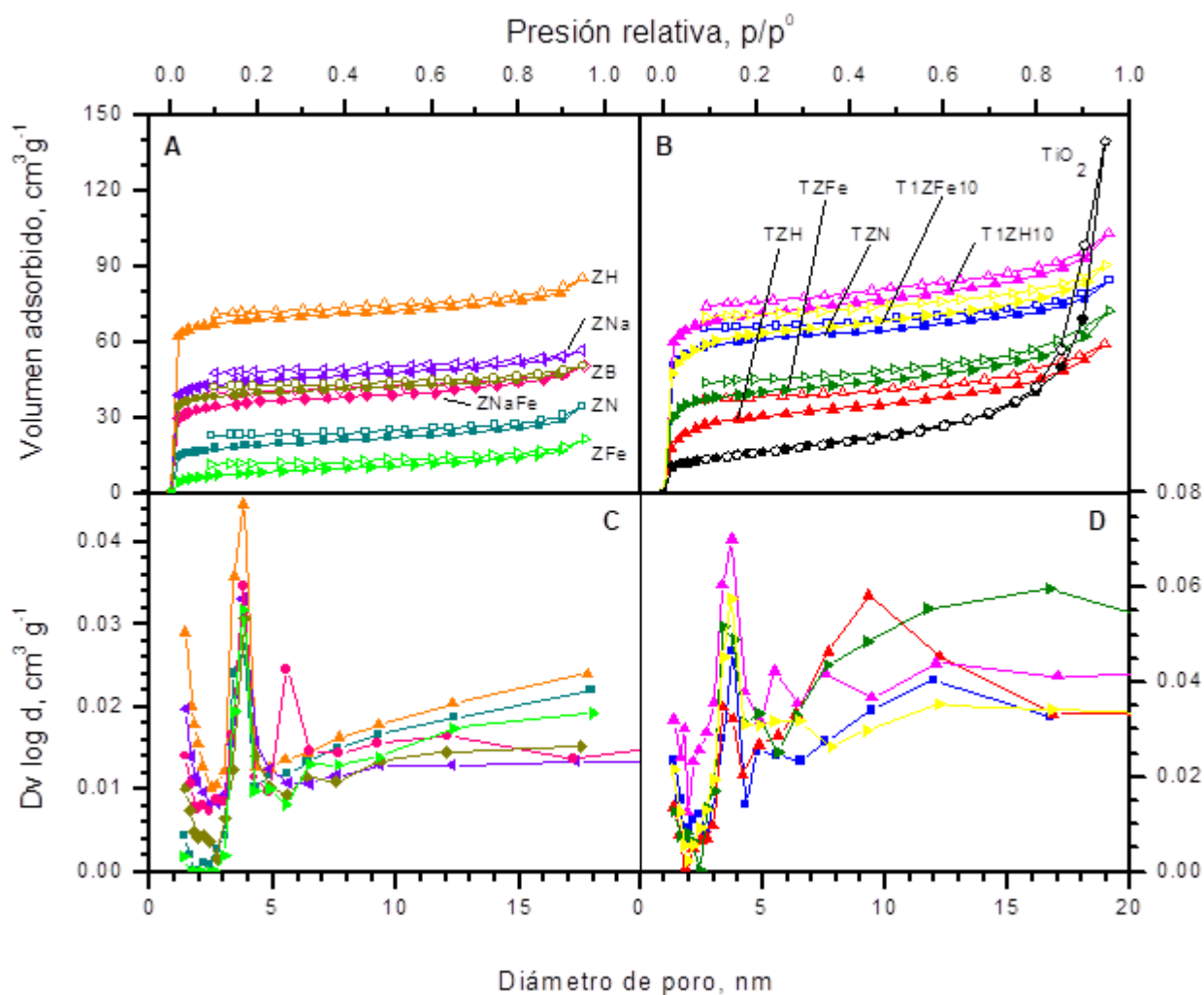


Figura 2.21 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno en: A) zeolitas precursoras y B) materiales composites determinadas a 77 K. Distribución de tamaño de poro de: C) zeolitas precursoras y D) materiales composites.

Los parámetros texturales de las zeolitas, el dióxido de titanio y los composites se presentan en la Tabla 2.8. En las zeolitas los valores obtenidos son congruentes con el tratamiento que se le dio al material; el lavado ácido elimina impurezas de la toba que bloquean poros de adsorción, además el ion hidronio posee un radio iónico pequeño que facilita el acceso de las moléculas de nitrógeno en los poros y cavidades de la zeolita durante el análisis textural. El radio iónico juega un papel importante, es inversamente proporcional a la superficie específica de los materiales, es decir, cuanto más pequeño sea el tamaño de los cationes intercambiables de la

zeolita mayor área superficial tendrá el material [94]. En el caso de ZFe, la superficie específica es menor que la de la ZN, esto se debe a que el amonio (catión grande) se intercambia en la zeolita y dificulta el intercambio consecutivo con el catión hierro. Posiblemente los cationes de hierro se intercambien en las zonas superficiales de la zeolita, donde se oxidan y forman lepidocrocita ($\gamma\text{-Fe}^{3+}\text{O(OH)}$) al reaccionar con iones hidroxilo remanentes del intercambio con NH_4OH . La lepidocrocita formada obstruye los poros de adsorción impidiendo que el nitrógeno pueda acceder a gran parte de las cavidades de la zeolita [95,96].

La superficie específica y el volumen de poro se calcularon con la ecuación de Dubinin-Radushkevich (D-R) (Ecuación 1), cuya teoría postula que la fracción del volumen de adsorción ocupado por un adsorbato líquido a varios valores de potencial puede expresarse como una función gaussiana. Dicho principio está basado en la teoría del potencial de adsorción de Polanyi [97]. En la Figura 2.22 se presentan los gráficos de D-R y en la Tabla 2.9 se muestran los parámetros de la ecuación aplicada a cada material.

$$\log V = \log V_0 - c \left[\log \left(\frac{p^0}{p} \right) \right]^2 \quad (\text{Ecuación 1})$$

Como todas las isothermas de adsorción de nitrógeno tienen la misma forma a excepción de la correspondiente al TiO_2 , el mejor seguimiento de los efectos del tratamiento puede realizarse comparando los valores de $\log V_0$ de la Tabla 2.9. En general, entre zeolitas y su correspondiente composite puede observarse lo siguiente: TiO_2 contribuye al volumen adsorbido porque $\log V_0 = 1.8$ en TZN y $\log V_0 = 1.28$ en ZN, pero las nanopartículas de TiO_2 obstruyen los poros que se han abierto después del lavado ácido porque $\log V_0 = 1.52$ en TZH y $\log V_0 = 1.84$ en ZH.

En las zeolitas, el volumen de microporo aumenta de $\log V_0 = 1.28$ en la ZN inicial a 1.84 en ZH por la liberación de microporos por el lavado ácido. El intercambio con cationes sódicos en ZH bloquea microporos porque $\log V_0$ decae de 1.84 a 1.66 en ZNa y el intercambio sucesivo con hierro a $\log V_0 = 1.56$ en ZNaFe. El lavado básico de ZN, lleva el valor de $\log V_0$ de 1.28 a 1.61 en ZB. En ZFe obtenida a partir de ZB, $\log V_0$ decae a 0.94, probablemente porque durante el proceso de intercambio

catiónico usando FeCl_2 se formó lepidocrocita, la cual se sintetiza fácilmente a temperatura ambiente y pH neutro, utilizando FeCl_2 y NaOH como precursores [96].

Tabla 2.8 Parámetros texturales de materiales precursores y composites.

| Parámetro | ZN | ZH | ZFe | TiO_2 | TZN | TZH | TZFe | T1ZH10 | T1ZFe10 |
|--|--------|--------|--------|----------------|--------|--------|--------|--------|---------|
| ^a $S_{D-R, \mu}$, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | 83 | 303 | 38 | 66 | 276 | 145 | 186 | 321 | 291 |
| ^b C_{D-R} | 0.0402 | 0.0151 | 0.0952 | 0.0546 | 0.0363 | 0.0833 | 0.0511 | 0.0333 | 0.0505 |
| ^c V_0 , $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | 19 | 69.5 | 8.7 | 15.2 | 63.5 | 33.3 | 42.7 | 73.6 | 66.8 |
| ^d \bar{r}_p , nm | 1.8 | 1.3 | 1.3 | | 1.4 | 1.9 | 1.8 | 1.4 | 1.4 |

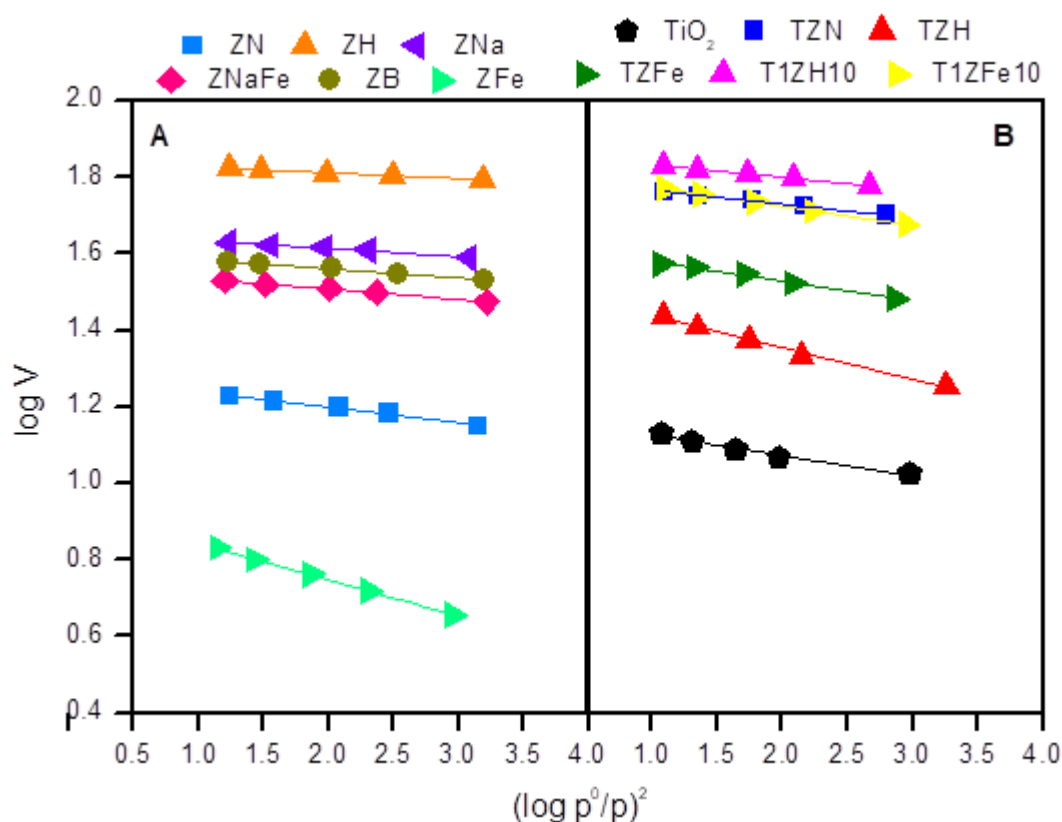


Figura 2.22 Gráficos determinados con la ecuación de D-R para: A) zeolitas precursoras y B) materiales composites.

^a Superficie específica de microporos determinada con la ecuación de D-R.

^b Constante de D-R.

^c Volumen de microporo determinado con la ecuación de D-R.

^d Radio de poro promedio

Tabla 2.9 Parámetros estadísticos de la ecuación linealizada de D-R, usados para determinar superficie específica y volumen de microporo.

| Material | Ecuación $\log V = \log V_0 - c [\log \left(\frac{P}{P_0} \right)]^2$ | | |
|------------------|--|--------|----------------|
| | $\log V_0$ | -c | R ² |
| ZN | 1.27922 | 0.0402 | 0.98926 |
| ZH | 1.842 | 0.0151 | 0.99773 |
| ZNa | 1.65615 | 0.0211 | 0.97806 |
| ZNaFe | 1.5636 | 0.0276 | 0.99633 |
| ZB | 1.60838 | 0.0238 | 0.99852 |
| ZFe | 0.93817 | 0.0952 | 0.99925 |
| TiO ₂ | 1.18204 | 0.0546 | 0.97747 |
| TZN | 1.80262 | 0.0363 | 0.99889 |
| TZH | 1.5221 | 0.0833 | 0.98908 |
| TZFe | 1.63053 | 0.0511 | 0.99252 |
| T1ZH10 | 1.8669 | 0.0333 | 0.99862 |
| T1ZFe10 | 1.82504 | 0.0505 | 0.99948 |

La magnitud de la superficie específica reportada en la Tabla 2.8 para los composites sufrió los efectos discutidos anteriormente para el volumen de poro. Los valores oscilan entre 145 m² g⁻¹ para TZh y 321 m² g⁻¹ para T1ZH10 y se explican a continuación. Las partículas de TiO₂ contribuyen a la magnitud de S_{D-R} en TZN (276 m² g⁻¹), pero bloquean microporos en TZh (145 m² g⁻¹) cuando la relación semiconductor:zeolita es 1:1. Cuando el contenido de dióxido de titanio es menor en T1ZH10, el semiconductor no bloquea microporos y aporta superficie específica, por eso S_{D-R} es 321 m² g⁻¹ en T1ZH10. Se observa en general que el orden del valor de S_{D-R,μ} de los materiales, en las zeolitas es ZH >> ZNa > ZB ≈ ZNaFe > ZN > ZFe, mientras que en los composites es T1ZH10 > T1ZFe10 > TZN > TZFe > TZh > TiO₂.

Algunos de los composites TiO₂/clinoptilolita preparados por los autores citados en la sección 2.1 se caracterizaron texturalmente. Wang y col. reportaron que la superficie específica de sus materiales cambió en función de la temperatura a la cual se prepararon, en un intervalo de 92 a 205 m² g⁻¹. Los materiales de Trujillo y col. presentaron valores de 27 a 144 m² g⁻¹ para las relaciones TiO₂/zeolita 99/1 -1/99. Alshameri y col. reportaron que la superficie específica de la zeolita aumentó de 35.85 a 166.4 m² g⁻¹ al recubrirla con TiO₂. La superficie específica de la zeolita usada por Liu y col. fue 110 m² g⁻¹ y disminuyó a 16 m² g⁻¹ en su composite. Bandas

y col. encontraron que la zeolita usada tenía $44.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de superficie específica, el composite $\text{TiO}_2/\text{zeolita}$ $70.42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y el material $\text{Ag-TiO}_2/\text{zeolita}$ $92.55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Por otra parte, Yener y col. reportaron valores de 194 y $210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para sus composites. El composite de Li y col. presentó una superficie específica de $14.14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Finalmente, Amini y col. encontraron valores de S_{BET} de 117 a $194 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en su composite [36,38,54,78,80,82,84]. Todos estos valores son inferiores al valor máximo obtenido en este trabajo, el cual fue de $321 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para T1ZH10.

En la Figura 2.23 se presentan las isotermas comparativas del volumen adsorbido por las zeolitas modificadas respecto a la zeolita nativa ZN (panel A), el volumen adsorbido por los composites respecto a ZN (panel B) y el volumen adsorbido por los composites respecto a TiO_2 (panel C).

En la comparación de zeolitas, en el panel A se observa que a excepción de ZFe, todas las zeolitas aumentaron el volumen adsorbido con respecto a la zeolita nativa ZN. Las curvas en el panel B muestran que todos los composites adsorben mayor volumen de nitrógeno que la zeolita nativa ZN, pues la presencia de partículas de TiO_2 sobre las zeolitas propicia este incremento. En el panel C se muestra que la curva determinada para cada composite tiene dos pendientes. La primera a bajos valores de presión aumenta en comparación con la del TiO_2 indicando llenado de poros, más que formación de monocapa de nitrógeno adsorbido sobre la superficie externa del TiO_2 .

Las gráficas α_s mostradas en la Figura 2.24 se calcularon con el método desarrollado por Gregg y Sing, para un valor de presión estándar reducido de 0.4, correspondiente al límite inferior de validez de la ecuación de Kelvin [97,98]. Las gráficas alpha de las zeolitas y los materiales composites corroboran los resultados observados en las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y en las isotermas comparativas. La pendiente de todas las curvas está bien definida, lo que indica que el material es microporoso. En las zeolitas precursoras el material con mayor pendiente y por ende mayor superficie específica es ZH y en los composites es T1ZH10, mientras que la zeolita y el composite con menor pendiente y superficie específica son ZFe y TZH.

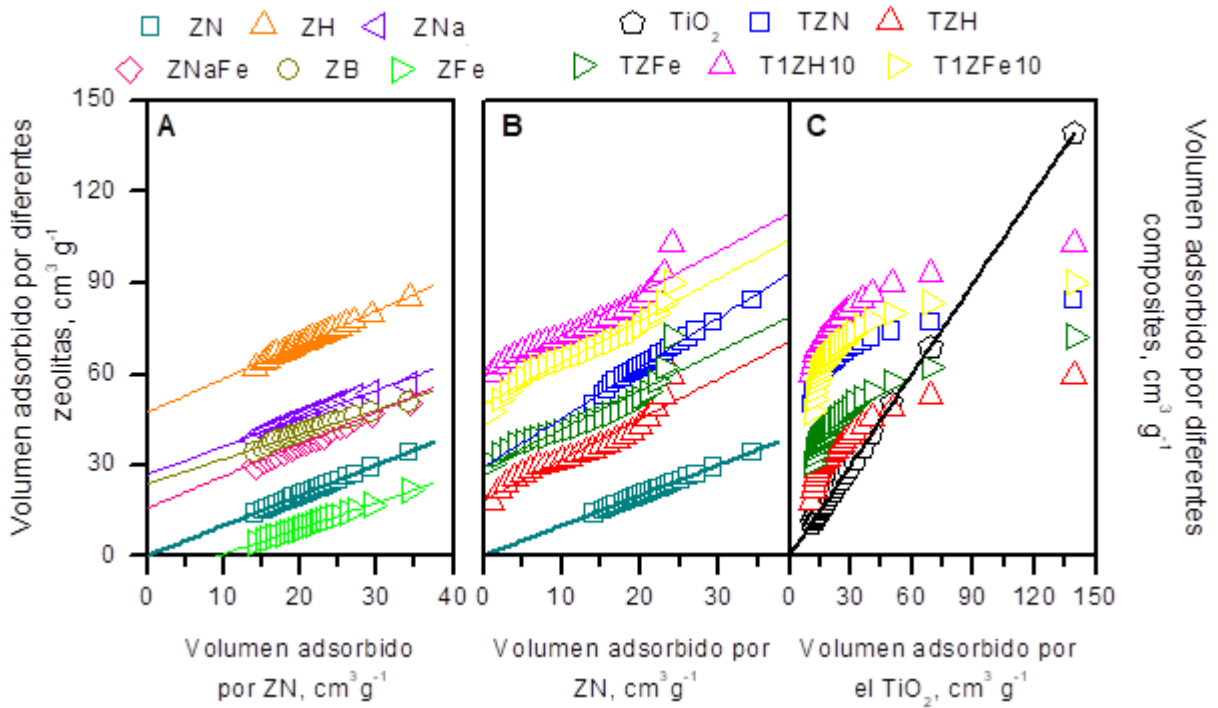


Figura 2.23 Isothermas comparativas de: A) volumen adsorbido por las zeolitas precursoras respecto a la zeolita nativa, B) volumen adsorbido por los composites respecto a ZN y C) volumen adsorbido por los composites respecto a TiO_2 .

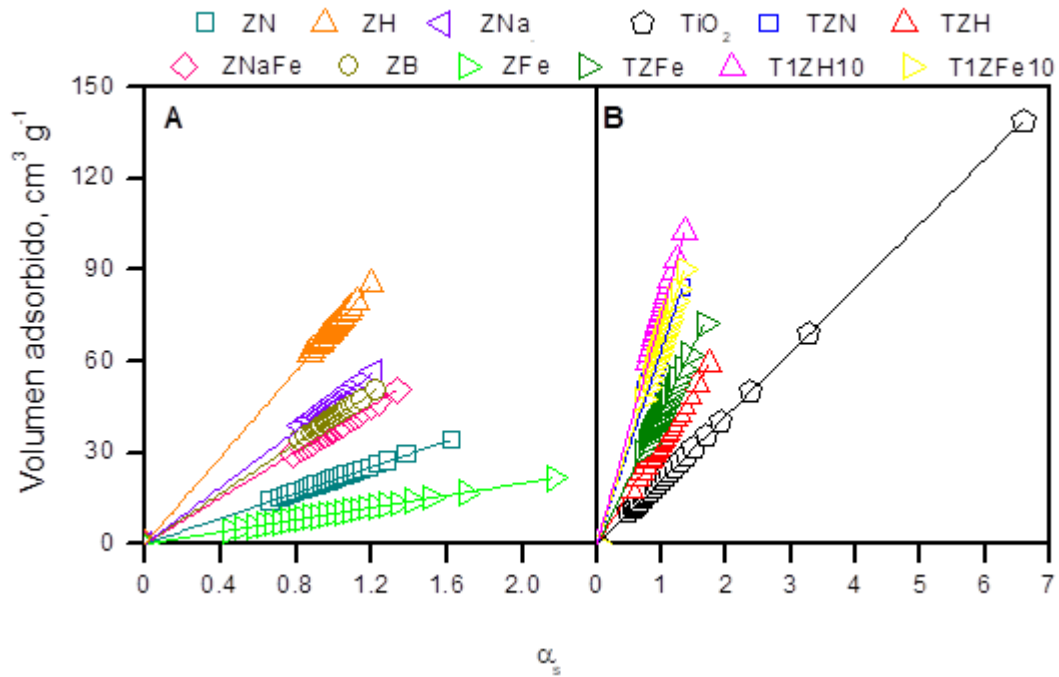


Figura 2.24 Isothermas alpha de: A) materiales precursoras y B) materiales composites.

2.3.5.3 Punto de carga cero

La determinación del pH_{pzc} de los materiales fue importante debido a que su valor es determinante en los procesos de adsorción. El pH_{pzc} se define como el valor del pH en el cual la carga total neta de las especies sobre la superficie del material es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual [99]. La Figura 2.25 muestra las curvas de titulación de las zeolitas precursoras y los materiales composites. Los valores de pH_{pzc} se presentan en la Tabla 2.10. Todas las zeolitas tienen un pH_{pzc} similar y ácido, con excepción de la zeolita ZB tratada con NH_4OH , donde el incremento en el valor de pH se debe a la presencia de OH^- en el material. El intercambio con NaCl en ZNa también incrementó la acidez de la zeolita. El pH_{pzc} del TiO_2 sintetizado hidrotérmicamente no difiere del pH_{pzc} de las zeolitas precursoras y el pH_{pzc} de los composites disminuye ligeramente.

Trujillo describió bajos valores del potencial z en su composite a pH ácido y valores menos negativos a pH básico. Alshameri reportó que su composite tenía un pH_{pzc} de 4.7. El composite preparado por Liu presentó valores positivos de potencial zeta a pH ácido y negativos a pH básico, con un punto isoeléctrico de 6. Yener encontró valores de punto isoeléctrico de 2.15 y 5.5 para sus composites TiO_2 /clinoptilolita con relación másica 1:2 y 1:1, respectivamente [36,38,54,82].

Tabla 2.10 Valores de pH_{pzc} de zeolitas, dióxido de titanio y materiales composites.

| Material | pH_{pzc} |
|----------------|--------------------------|
| ZN | 3.1 |
| ZH | 3 |
| ZNa | 2.5 |
| ZB | 4.3 |
| ZNaFe | 3 |
| ZFe | 3 |
| TiO_2 | 3.1 |
| TZN | 2.7 |
| TZH | 2.8 |
| TZFe | 2.3 |
| T1ZH10 | 2.2 |
| T1ZFe10 | 2.1 |

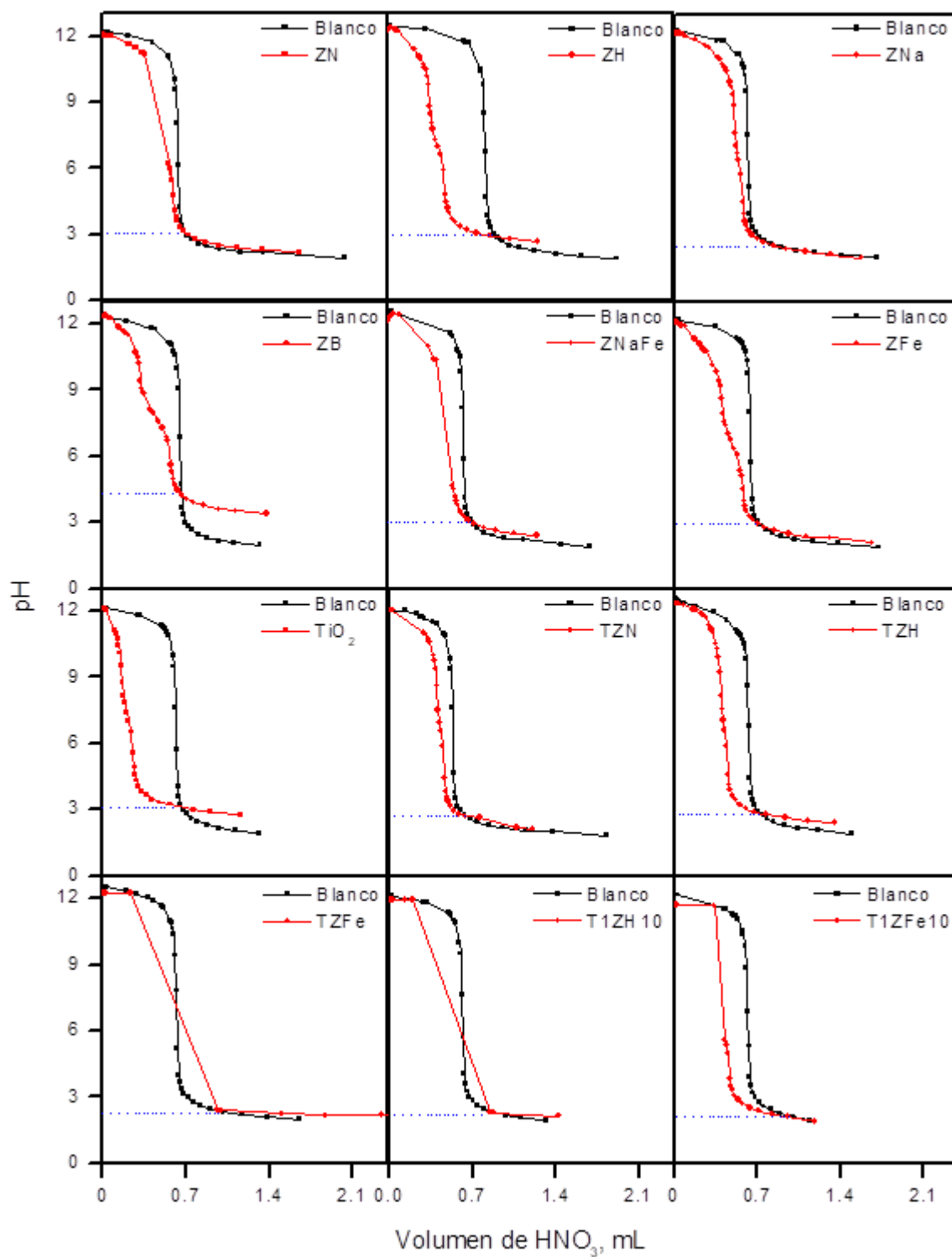


Figura 2.25 Curvas de titulación potenciométrica de zeolitas y composites, determinadas a 294 K mediante titulación dinámica.

2.4 Conclusiones

- La preparación de los composites TiO_2 /zeolita con un método hidrotermal es eficiente, ya que con las condiciones de reacción y calcinación de los materiales se obtiene un buen rendimiento y la fase cristalina deseada (anatasa).
- El pretratamiento de las zeolitas con una disolución de HCl eliminó las impurezas de la toba zeolítica y produjo un material con poros de 3.8 nm de diámetro.
- El intercambio iónico de la zeolita usando una disolución de FeCl_2 disminuyó la superficie específica del material en un 43%.
- La zeolita actúa como soporte de las nanopartículas de TiO_2 , manteniendo las características de la zeolita y el TiO_2 .
- La incorporación de las partículas de TiO_2 en la zeolita, con relación molar 1:10 origina un incremento del área superficial del material y ocasiona que este tenga una distribución de tamaño de poro bimodal.
- El pH_{pzc} del material híbrido es ligeramente más ácido que el del TiO_2 y las zeolitas precursoras.
- Los materiales TZN, TZH, TZFe, T1ZFe10 y TiO_2 se activan con radiación visible ($400 < \lambda_{\text{nm}} < 420$) y el composite T1ZH10 con $\lambda = 505$ nm.

CAPÍTULO III. ADSORCIÓN DE CAFEÍNA SOBRE MATERIALES COMPOSITOS TiO₂/ZEOLITA

3.1 Antecedentes

En la literatura se han reportado varios estudios de adsorción de cafeína sobre materiales porosos de naturaleza diversa: carbones, zeolitas, arcillas y armazones organometálicos (MOF), que son materiales uni, bi o tridimensionales formados por iones y ligantes orgánicos con superficie porosa.

En 2012 Cabrera y col. realizaron estudios de adsorción de ácido salicílico, ácido clófrico, carbamazepina y cafeína en disolución acuosa a diferentes valores de pH sobre bentonita sódica [100]. Sotelo y col. realizaron estudios cinéticos, de equilibrio y de adsorción en continuo de cafeína a bajas concentraciones (3 mg L⁻¹) sobre sepiolita [101]. Lee y col. examinaron la adsorción de cafeína y teofilina en distintos MOF, donde el material que presentó mejor afinidad a las moléculas se sintetizó a partir de ZrCl₄, ácido tereftálico, dimetilformamida y ácido clorhídrico. La representación esquemática de la molécula de cafeína en el artículo presenta un error, pues la figura mostrada corresponde a la teobromina, uno de los metabolitos de la cafeína [102]. Majidi y col. reportaron estudios teóricos de adsorción de cafeína y nicotina en láminas de grafito [103]. Por otra parte, Chung y col. estudiaron la adsorción de 50 mg L⁻¹ de cafeína en disolución acuosa sobre láminas de grafito, removiendo hasta un 98% del contaminante en 30 min [104]. Yamamoto y col. investigaron la adsorción de cafeína sobre montmorillonita intercambiada con diversos cationes [105].

La remoción de cafeína empleando adsorbentes carbonáceos ha sido ampliamente estudiada. En 2014 Sotelo y col. reportaron efectos de adsorción competitiva, equilibrio de adsorción y estudios dinámicos de adsorción de cafeína y diclofenaco en disolución acuosa sobre carbón granular comercial [106]. Couto y col. estudiaron la adsorción de cafeína sobre carbones de coco, en disoluciones con diferentes valores de pH y concentraciones diversas de CaCO₃ [107]. Álvarez y col. sintetizaron xerogeles de carbón por policondensación de resorcinol y formaldehído para

adsorber cafeína y diclofenaco en solución acuosa. También estudiaron la adsorción de cafeína en una matriz de agua de desecho de una industria farmacéutica [108,109]. Masson y col. estudiaron la remoción de una mezcla de CE, entre ellos cafeína en disolución acuosa, utilizando carbón activado como material adsorbente [110]. La adsorción de cafeína y ciprofloxacino sobre carbones obtenidos a partir de jacinto de agua (*Eichhornia Crassipes*) fue estudiada por Chelangat y col. [111]. Álvarez y col. reportaron estudios dinámicos de adsorción de cafeína en presencia de una matriz de agua potable municipal [112]. En 2018 se han reportado 2 casos de estudio de adsorción de cafeína: Beltrame y col. utilizaron fibras de carbono para remover la sustancia psicotrópica y Ptaszkowska y col. usaron xerogeles de carbón funcionalizados con cobre [113,114].

El uso de zeolitas para adsorber cafeína ha sido reportado por relativamente pocos autores. La remoción de cafeína en disolución acuosa mediante adsorción en zeolita fue patentada por Izod [115]. En 2012 Johannes estudió la adsorción de cafeína y otros fármacos en diferentes condiciones experimentales sobre zeolitas y carbones activados [116]. En 2015 Yaneva y col. reportaron estudios de comportamiento cinético y de equilibrio de sorción de cafeína en zeolitas naturales [117]. Finalmente, Motuzas y col. describieron la adsorción y mineralización de cafeína por reacción Fenton utilizando un composite Fe-Mordenita [118].

Por otra parte, no se han encontrado antecedentes de adsorción de orina sobre materiales porosos; sin embargo, se han reportado algunos estudios de adsorción de creatinina, uno de los compuestos orgánicos de la orina. En 2015 Cui y col. estudiaron la adsorción de creatinina sobre celulosa derivada de residuos de papa [119]. Cao y col. prepararon carbón activado con HNO_3 , mediante un tratamiento hidrotermal y utilizaron el material para adsorber creatinina en sistema batch [120]. Benbakhta y col. usaron sílice micro y mesoporosa para la remoción de creatinina en la sangre de pacientes que se someten a tratamientos de hemodiálisis con regularidad [121]. Finalmente, en 2018 Abdelhameed y col. estudiaron la adsorción de creatinina en composites con MOF, con el objetivo de aplicar el material en intervenciones de diálisis renal [122].

3.2 Metodología

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo a 294 K, a pH 5.5 en disolución acuosa y pH 7 en matriz de orina sintética.

3.2.1 Estudio cinético de adsorción de cafeína

Se construyeron curvas de calibración de cafeína en disolución acuosa y en orina sintética. Primero se preparó una disolución de cafeína a 50 mg L⁻¹ y a partir de esta se obtuvieron disoluciones a 10, 20, 30 y 40 mg L⁻¹ de concentración.

Las curvas cinéticas de adsorción se obtuvieron poniendo en contacto el adsorbente (ZN, ZH y ZFe) con 3 mL de disolución de cafeína a 50 mg L⁻¹ durante 50 horas. Se tomaron muestras de 50 µL a las 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 24, 48 y 50 horas. Después de cada muestreo, el sistema se mantuvo en agitación durante 15 minutos en un agitador horizontal a 150 oscilaciones min⁻¹. Finalmente, se midió la absorbancia de cafeína a la longitud de onda de máxima absorbancia (274 nm) en las disoluciones de las curvas de calibración (Figura 3.1) y en las muestras del experimento cinético con un espectrofotómetro UV-Vis HACH.

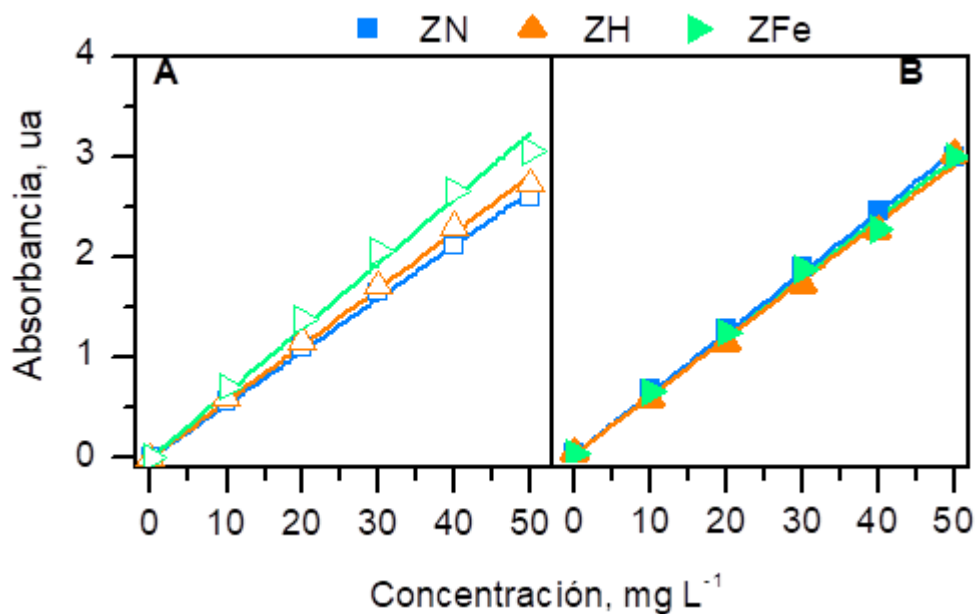


Figura 3.1 Curvas de calibración de cafeína en: A) disolución acuosa y B) matriz de orina sintética, obtenidas por espectroscopía UV-Vis a 274 nm, construidas para la evaluación de los experimentos cinéticos de adsorción con ZN, ZH y ZFe.

Tabla 3.1 Parámetros de las curvas de calibración de cafeína empleados en cálculos de cinética de adsorción.

| Sistema | Ecuación ^{a)} A = bC | |
|-------------------|-------------------------------|----------------|
| | b | R ² |
| ZN/cafeína/agua | 0.0529 | 0.99932 |
| ZN/cafeína/orina | 0.0607 | 0.99957 |
| ZH/cafeína/agua | 0.05611 | 0.99917 |
| ZH/cafeína/orina | 0.05805 | 0.99856 |
| ZFe/cafeína/agua | 0.06455 | 0.99685 |
| ZFe/cafeína/orina | 0.05925 | 0.99864 |

3.2.2 Estudio del equilibrio de adsorción de cafeína

Primero se hicieron curvas de calibración de cafeína en disolución acuosa y orina sintética (Figura 3.2 y 3.3), siguiendo la metodología descrita en la sección 3.2.1. Después, 0.1 g de zeolita ó 0.04 g de composite se pusieron en contacto con una disolución de cafeína a 50 mg L⁻¹. Al utilizar zeolitas modificadas (ZN, ZH y ZFe) como adsorbente, las concentraciones iniciales de cafeína fueron 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 15, 20, 30, 40 y 50 mg L⁻¹, mientras que para las isotermas de adsorción del TiO₂ y los composites (TZN, TZH, TZFe, TZ1H10 y T1ZFe10) las concentraciones iniciales fueron 2.5, 5, 15, 20, 30, 40 y 50 mg L⁻¹. El sistema se dejó en contacto durante 48 horas y se agitó a 150 oscilaciones min⁻¹ durante 1 hora cada 24 horas. La concentración final del contaminante en los experimentos de equilibrio de adsorción y en las curvas de calibración fue determinada a 274 nm en un espectrofotómetro UV-Vis. La concentración de equilibrio de adsorción de cafeína sobre materiales composites en matriz de orina sintética se determinó por LC-DAD utilizando un cromatógrafo Agilent con detector de arreglo de diodos, las condiciones cromatográficas se describen en la sección 4.2.1.

^a A: absorbancia, b: pendiente de la recta y C: concentración.

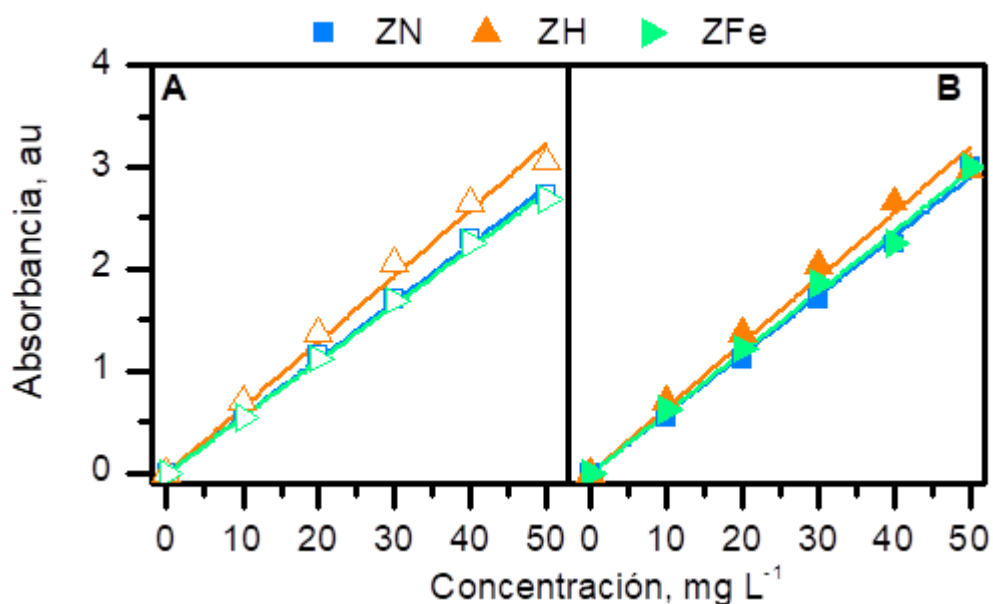


Figura 3.2 Curvas de calibración de cafeína en: A) disolución acuosa y B) matriz de orina sintética, obtenidas por espectroscopía UV-Vis a 274 nm para la evaluación de los experimentos de equilibrio de adsorción de cafeína en ZN, ZH y ZFe.

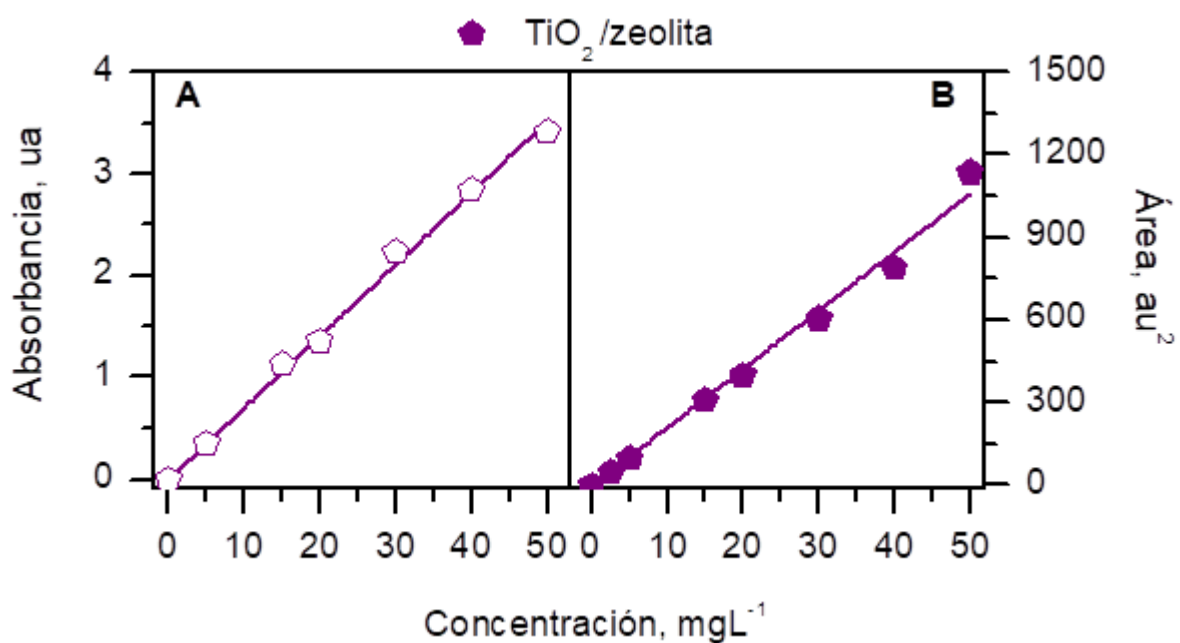


Figura 3.3 Curvas de calibración de cafeína en: A) disolución acuosa y B) matriz de orina sintética, obtenidas por: A) espectroscopía UV-Vis y B) LC-DAD, ambas a 274 nm para la evaluación de experimentos de equilibrio de adsorción de cafeína en composites TiO₂/zeolita.

Tabla 3.2 Parámetros de las curvas de calibración de cafeína empleados en cálculos de equilibrio de adsorción.

| Sistema | Ecuación ^{a)} A = bC | |
|--|-------------------------------|----------------|
| | b | R ² |
| ZN/cafeína/agua | 0.05611 | 0.99917 |
| ZN/cafeína/orina | 0.05805 | 0.99856 |
| ZH/cafeína/agua | 0.06455 | 0.99685 |
| ZH/cafeína/orina | 0.06388 | 0.99562 |
| ZFe/cafeína/agua | 0.05504 | 0.99939 |
| ZFe/cafeína/orina | 0.05925 | 0.99864 |
| TiO ₂ /zeolita/cafeína/agua | 0.07041 | 0.99863 |
| TiO ₂ /zeolita/cafeína/orina (HPLC) | 21.18331 | 0.99532 |

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Evaluación de la cinética de adsorción de cafeína

La Figura 3.4 muestra la variación de la absorbancia de una disolución de 50 mg L⁻¹ de cafeína antes y después de 48 horas de contacto con diferentes zeolitas adsorbentes en disolución acuosa y matriz de orina sintética. En disolución acuosa (panel A), los espectros UV de cafeína presentan una banda bien definida entre 240 y 300 nm, con un máximo de absorbancia a 274 nm. En matriz de orina sintética (panel B) los compuestos orgánicos de la orina generan bandas intensas a longitudes de onda cercanas a 274 nm, ocasionando que la banda de absorción y la longitud de máxima absorbancia de la cafeína sean inconsistentes, lo que compromete la medición de la concentración exacta del psicotrópico mediante espectroscopía UV-vis.

En la Figura 3.5 se presentan las curvas cinéticas de adsorción de cafeína en medio acuoso (panel A) y de orina sintética (panel B) utilizando una concentración de 50 mg L⁻¹. El equilibrio de adsorción para ambos sistemas se alcanzó después de 48 horas de contacto y el pH permaneció constante durante todos los experimentos: 5.5 en disolución acuosa y 7 en orina sintética.

^a A: absorbancia en Figura 3.3 A y área de pico en Figura 3.3 B, b: pendiente de la recta y C: concentración.

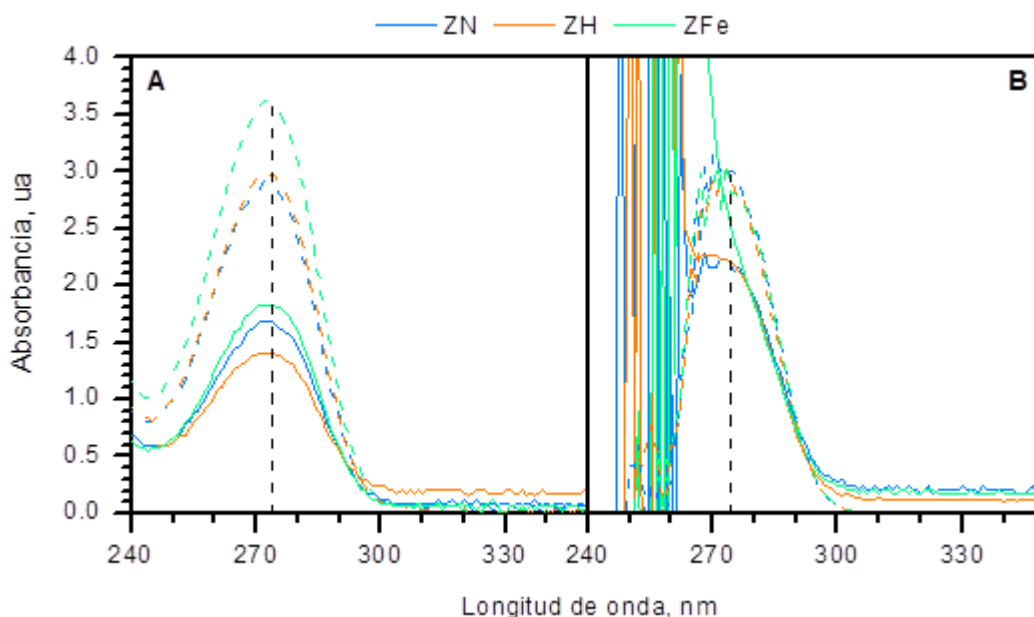


Figura 3.4 Espectros UV de 50 mg L⁻¹ de cafeína antes (línea punteada) y después (línea continua) de 48 horas en contacto con ZN (azul), ZH (naranja) y ZFe (verde) en: A) disolución acuosa y B) matriz de orina sintética.

Los datos experimentales fueron evaluados con las ecuaciones cinéticas de *pseudo*-primer y *pseudo*-segundo orden y los parámetros cinéticos obtenidos se presentan en la Tabla 3.3. La adsorción se ajusta a la ecuación de *pseudo*-segundo orden en agua ya que describe mejor los puntos experimentales ($n_{eq,exp} \cong n_{eq,calc}$) y los valores de χ^2 son menores. Generalmente, el modelo cinético de *pseudo*-segundo orden describe sistemas donde ocurren fenómenos de quimisorción y de intercambio iónico [117,123]. Yaneva y col. reportaron que la cinética de adsorción de 5 mg L⁻¹ de cafeína sobre clinoptilolita se ajusta a la ecuación cinética de *pseudo*-segundo orden [117]. En el caso de la matriz de orina sintética, la adsorción de cafeína sobre ZH se ajusta a la ecuación de *pseudo*-segundo orden, sin embargo, en ZN y ZFe los valores de χ^2 son mejores para el modelo cinético de *pseudo*-primer orden de Lagergren.

Esta diferencia en el orden cinético puede ser atribuida a cambios termodinámicos en el sistema de adsorción debido a interacciones adsorbente- adsorbato y/o adsorbible-adsorbible (Van der Waals, puente de hidrógeno, fuerzas de valencia) [117,123] o

bien, a que la sensibilidad del instrumento utilizado (espectrofotómetro UV-vis) en la detección de cafeína a bajas concentraciones ocasiona un error experimental significativo, además la presencia de iones puede causar interferencias durante la medición.

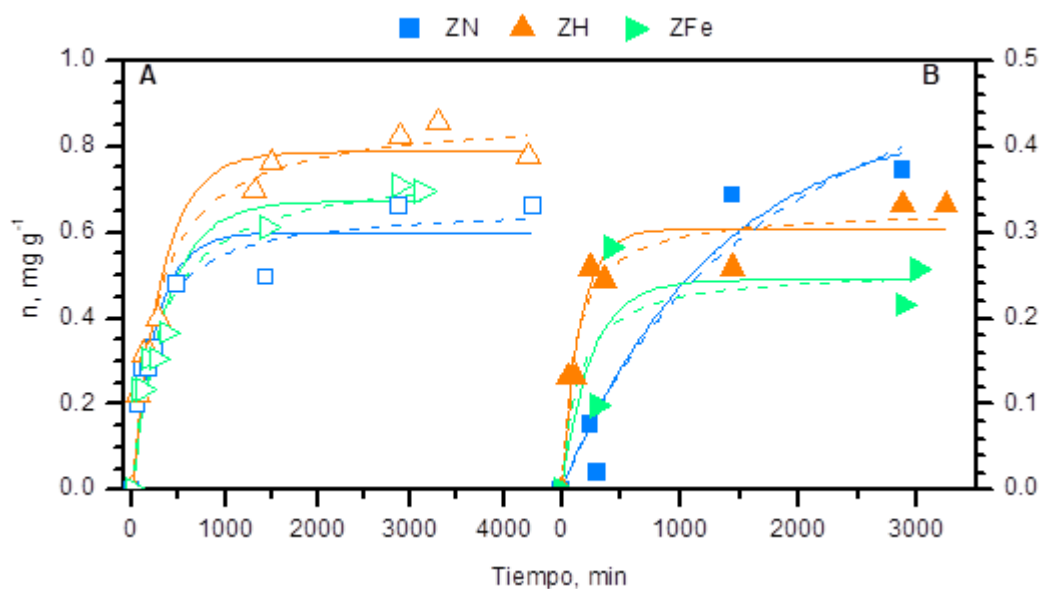


Figura 3.5 Curvas cinéticas de adsorción de 50 mg L^{-1} de cafeína sobre ZN (azul), ZH (naranja) y ZFe (verde) en: A) disolución acuosa y B) matriz de orina sintética. Línea continua: curva calculada con la ecuación de *pseudo*-primer orden de Lagergren, línea punteada: curva calculada con la ecuación de *pseudo*-segundo orden.

3.3.2 Isotermas de adsorción de cafeína

En la Figura 3.6 se presentan las isotermas de adsorción de cafeína sobre las zeolitas ZN, ZH y ZFe a partir de: A) disolución acuosa y B) orina sintética. Según la clasificación de Giles, las isotermas de adsorción sobre ZH y ZFe son del tipo L3; indicativas de que la adsorción de cafeína en agua (panel A) sobre la zeolita incrementa progresivamente. Por la orientación horizontal del adsorbato en la primera capa, la adsorción se dificulta con el aumento de la concentración por la disminución de sitios vacantes. Para un nuevo incremento de la adsorción, la primera capa funciona como centro de adsorción o bien, las moléculas absorbidas en ella se reorientan. Particularmente, la isoterma de adsorción de cafeína en disolución acuosa sobre ZN es del tipo S2, pues presenta una meseta al final de la curva, lo que

sugiere que las moléculas adsorbidas en la monocapa están fuertemente orientadas y la nueva superficie presenta baja atracción por las moléculas de cafeína en disolución.

Tabla 3.3 Parámetros cinéticos de adsorción de cafeína sobre ZN, ZH y ZFe en disolución acuosa y matriz de orina sintética.

| Ecuación cinética de pseudo-primer orden $^a n = n_{eq}(1 - e^{-k_1 t})$ | | | |
|--|---|--------------------------|------------------------|
| Adsorbente | Parámetro | Disolución acuosa | Orina sintética |
| ZN | k_1, min^{-1} | 0.0039 | 0.0008 |
| | $n_{eq, \text{calc}} \text{mg g}^{-1}$ | 0.60 | 0.44 |
| | $n_{eq, \text{exp}} \text{mg g}^{-1}$ | 0.66 | 0.37 |
| | R^2 | 0.91 | 0.92 |
| | χ^2 | 0.0041 | 0.0026 |
| ZH | k_1, min^{-1} | 0.0031 | 0.0063 |
| | $n_{eq, \text{calc}} \text{mg g}^{-1}$ | 0.79 | 0.30 |
| | $n_{eq, \text{exp}} \text{mg g}^{-1}$ | 0.86 | 0.33 |
| | R^2 | 0.96 | 0.91 |
| | χ^2 | 0.0036 | 0.0012 |
| ZFe | k_1, min^{-1} | 0.0028 | 0.0040 |
| | $n_{eq, \text{calc}} \text{mg g}^{-1}$ | 0.67 | 0.24 |
| | $n_{eq, \text{exp}} \text{mg g}^{-1}$ | 0.70 | 0.22 |
| | R^2 | 0.93 | 0.69 |
| | χ^2 | 0.0043 | 0.0044 |
| Ecuación cinética de pseudo-segundo orden $^a n = \frac{n_{eq}^2(k_2 t)}{(1 + n_{eq} k_2 t)}$ | | | |
| Adsorbente | Parámetro | Disolución acuosa | Orina sintética |
| ZN | $k_2, \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ | 0.0075 | 0.0008 |
| | $n_{eq, \text{calc}} \text{mg g}^{-1}$ | 0.66 | 0.66 |
| | $n_{eq, \text{exp}} \text{mg g}^{-1}$ | 0.66 | 0.37 |
| | R^2 | 0.95 | 0.91 |
| | χ^2 | 0.0021 | 0.0030 |
| ZH | $k_2, \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ | 0.0042 | 0.0274 |
| | $n_{eq, \text{calc}} \text{mg g}^{-1}$ | 0.88 | 0.33 |
| | $n_{eq, \text{exp}} \text{mg g}^{-1}$ | 0.86 | 0.33 |
| | R^2 | 0.98 | 0.93 |
| | χ^2 | 0.0019 | 0.0009 |
| ZFe | $k_2, \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ | 0.0044 | 0.0267 |
| | $n_{eq, \text{calc}} \text{mg g}^{-1}$ | 0.76 | 0.26 |
| | $n_{eq, \text{exp}} \text{mg g}^{-1}$ | 0.70 | 0.22 |
| | R^2 | 0.96 | 0.64 |
| | χ^2 | 0.0025 | 0.0050 |

^a n: cantidad adsorbida en el tiempo t, n_{eq} : cantidad adsorbida en el tiempo de equilibrio, t: tiempo, k_1 : constante de velocidad de *pseudo*-primer orden, k_2 : constante de velocidad de *pseudo*-segundo orden.

Por otro lado, las isothermas de adsorción de cafeína disuelta en orina sintética (panel B) corresponden a la clase C, curvas características de sistemas donde las moléculas adsorbidas están orientadas de forma que la nueva superficie tenga una gran atracción por más solutos, generando que la curva aumente constantemente y no presente una meseta definida [124]. Es evidente que en disolución acuosa las zeolitas intercambiadas presentan mayor afinidad por la adsorción de la cafeína; mientras que, en el sistema de orina sintética, la cantidad adsorbida disminuye por efecto de adsorción competitiva con los componentes orgánicos de la orina.

Yaneva y col. estudiaron el equilibrio de adsorción de cafeína sobre clinoptilolita y obtuvieron una curva que se ajustó a la ecuación de Freundlich ($K = 0.036 \text{ L g}^{-1}$, $\beta = 0.666$) [117].

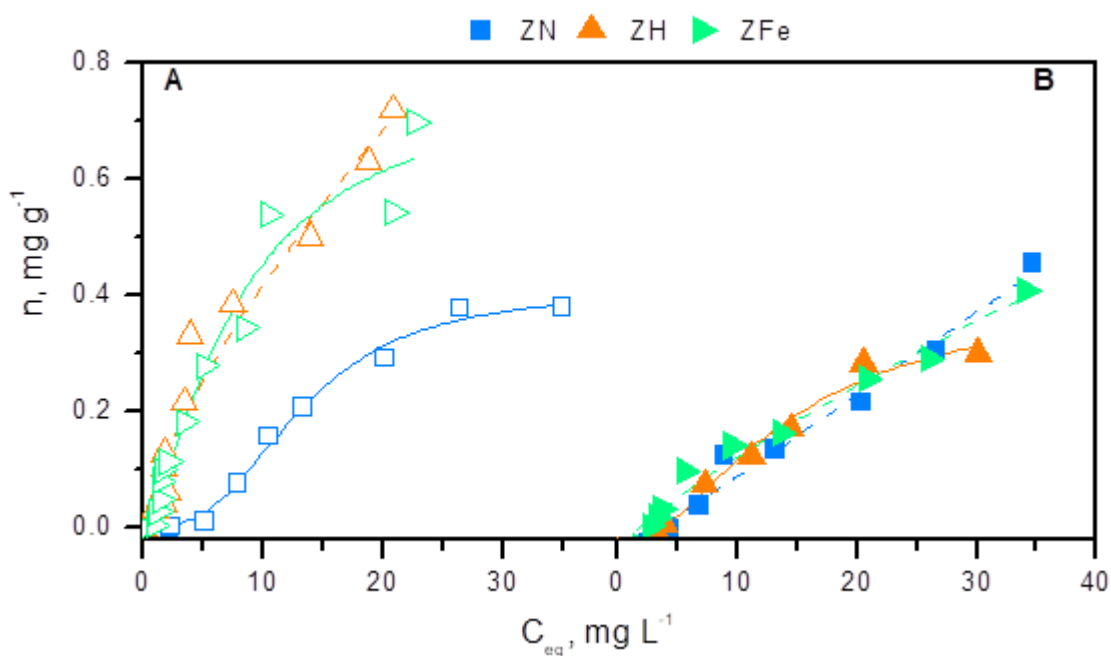


Figura 3.6 Isothermas de adsorción de 50 mg L^{-1} de cafeína sobre ZN (azul), ZH (naranja) y ZFe (verde) en: A) disolución acuosa y B) matriz de orina sintética. Línea continua: curva calculada con la ecuación de Langmuir-Freundlich, línea punteada: curva calculada con la ecuación de Freundlich. $T = 294 \text{ K}$.

Los resultados de los estudios de equilibrio de adsorción de cafeína sobre los composites a partir de: A) disolución acuosa y B) orina sintética se presentan en la Figura 3.7. Las isothermas de adsorción de cafeína por el TiO_2 en sistema acuoso y en orina sintética reflejan una baja interacción entre la cafeína y el semiconductor en ambos medios, pues el pH_{pzc} del TiO_2 es 3.1 lo que indica que la superficie del material está cargada negativamente (porque $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$) durante los experimentos de adsorción de cafeína en agua y orina. Según la clasificación de Kiselev [125], la cafeína es una molécula del grupo B y la densidad de carga de los electrones no enlazantes del oxígeno generan una carga parcial negativa en la periferia de la molécula que genera repulsión con la superficie del TiO_2 . En la Figura 3.8 se observa que la molécula de cafeína no genera especies cargadas por protonación o desprotonación en todo el intervalo de pH. El comportamiento de las curvas de los composites es semejante al de las isothermas de las zeolitas precursoras analizadas con anterioridad: Tipo L1 para TZN y TZH, L3 para TZFe y T1ZH10 y L5 para T1ZF10. La adsorción del psicotrópico es mayor en sistema acuoso y el material composite que presenta mejores propiedades adsorbentes es TZH, con un valor de $n_m = 1.3 \text{ mg g}^{-1}$. En orina sintética las isothermas de adsorción son parecidas entre sí y la capacidad de adsorción de cafeína en TZH disminuye 52%, lo que corrobora que los componentes orgánicos de la orina compiten por un sitio de adsorción sobre la superficie del sólido. El composite TZN presenta una capacidad de adsorción de cafeína en orina de 0.9 mg g^{-1} , que a pesar de ser la más elevada en este sistema, representa una disminución de 18% en comparación con la eficiencia del material en disolución acuosa.

En la Tabla 3.4 se presentan los parámetros de adsorción obtenidos por ajuste no lineal con las ecuaciones de Freundlich y Langmuir-Freundlich para los sistemas descritos con anterioridad: zeolita/cafeína/agua, zeolita/cafeína/orina, composite/cafeína/agua y composite/cafeína/orina.

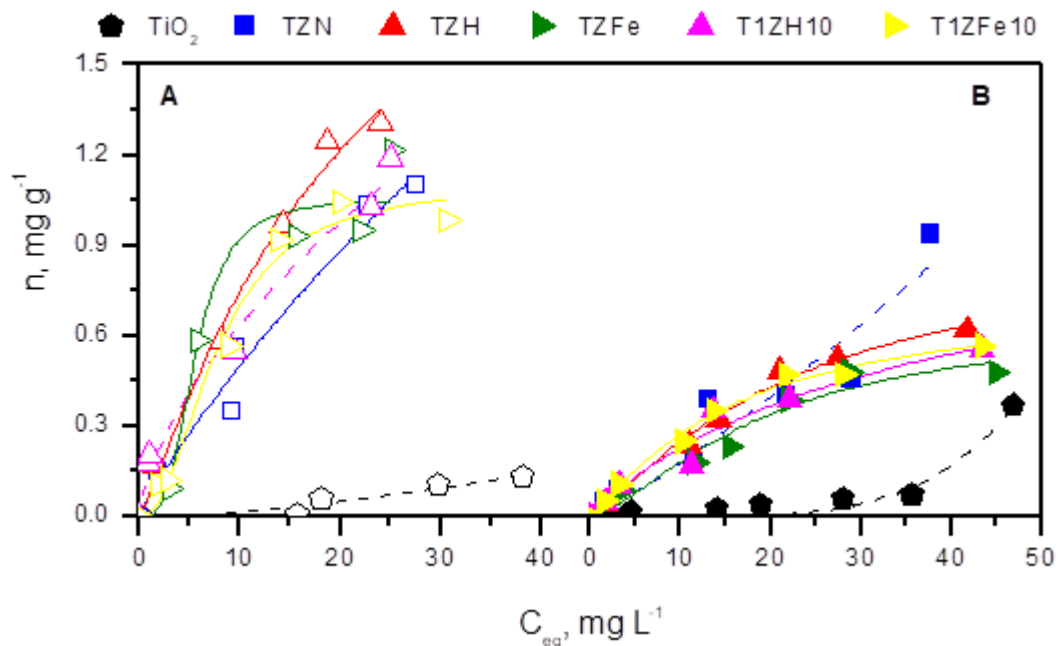


Figura 3.7 Isothermas de adsorción de 50 mg L^{-1} de cafeína en: A) disolución acuosa y B) matriz de orina sintética sobre TiO_2 y materiales compuestos, determinadas por: A) espectrofotometría UV-vis y B) LC-DAD a 274 nm. Línea continua: curva calculada con la ecuación de Langmuir-Freundlich, línea punteada: curva calculada con la ecuación de Freundlich. $T = 294 \text{ K}$.

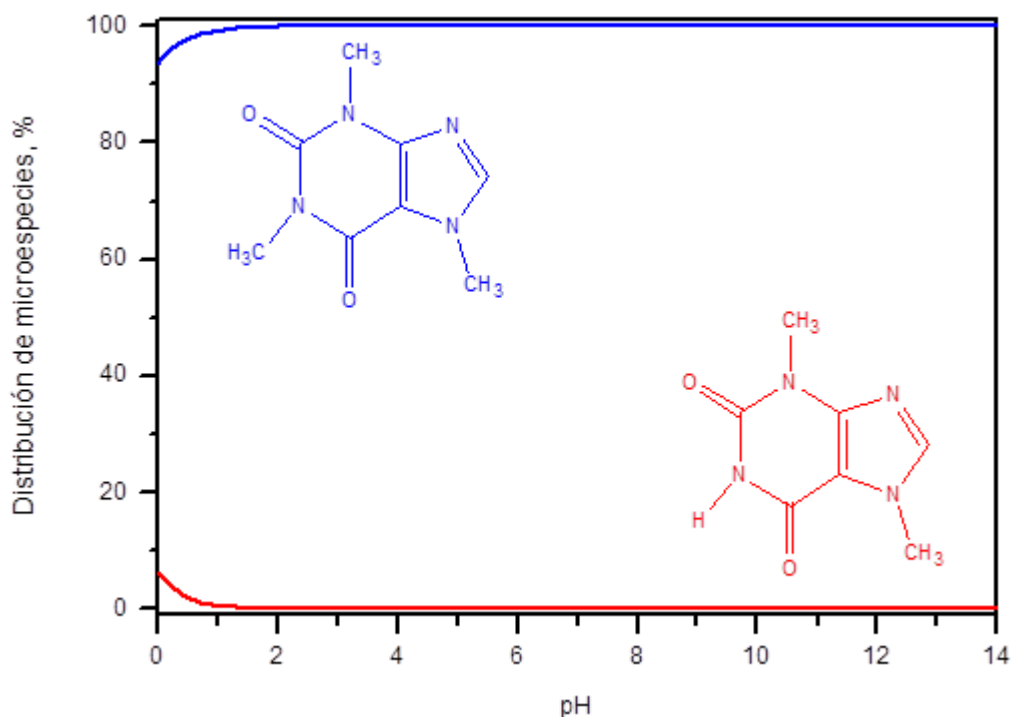


Figura 3.8 Distribución de microespecies de cafeína en función del pH [49].

Tabla 3.4 Parámetros de adsorción de cafeína sobre zeolitas y materiales composites en disolución acuosa y matriz de orina sintética, determinados con la ecuación de Freundlich o Langmuir-Freundlich.

| Ecuación de Freundlich (F): $n = KC_{eq}^\beta$ | | | | | | |
|---|-----------------|----------------------------|---|----------|----------------------|----------------------|
| Ecuación de Langmuir Freundlich (L-F): $n = \frac{(KC_{eq})^\beta n_m}{1 + (KC_{eq})^\beta}$ | | | | | | |
| Sistema | Ecuación | K, L g⁻¹ | n_m, mg g⁻¹ | β | χ² | R² |
| ZN/cafeína/agua | L-F | 0.076 | 0.41 | 2.8 | 0.0002 | 0.99 |
| ZH/cafeína/agua | F | 0.03 | – | 0.7 | 0.0031 | 0.95 |
| ZFe/cafeína/agua | L-F | 0.992 | 0.77 | 1.4 | 0.0023 | 0.96 |
| TiO ₂ /cafeína/agua | F | 0.007 | – | 1.5 | 0.0004 | 0.88 |
| TZN/cafeína/agua | L-F | 0.005 | 8.36 | 0.9 | 0.008 | 0.96 |
| TZH/cafeína/agua | L-F | 0.042 | 2.69 | 1.1 | 0.0041 | 0.99 |
| TZFe/cafeína/agua | L-F | 0.181 | 1.05 | 3.2 | 0.0153 | 0.94 |
| T1ZH10/cafeína/agua | F | 0.048 | – | 0.6 | 0.0037 | 0.98 |
| T1ZFe10/cafeína/agua | L-F | 0.129 | 1.11 | 2.2 | 0.0049 | 0.98 |
| ZN/cafeína/orina | F | 0.014 | – | 1.1 | 0.0005 | 0.98 |
| ZH/cafeína/orina | L-F | 0.072 | 0.42 | 1.8 | 0.0002 | 0.98 |
| ZFe/cafeína/orina | F | 0.01 | – | 0.8 | 0.0004 | 0.98 |
| TiO ₂ /cafeína/orina | F | 0.017 | – | 4.8 | 0.0006 | 0.96 |
| TZN/cafeína/orina | F | 0.023 | – | 1.2 | 0.0104 | 0.89 |
| TZH/cafeína/orina | L-F | 0.045 | 0.93 | 1.2 | 0.0008 | 0.99 |
| TZFe/cafeína/orina | L-F | 0.052 | 0.66 | 1.5 | 0.0022 | 0.94 |
| T1ZH10/cafeína/orina | L-F | 0.025 | 1.09 | 0.95 | 0.0027 | 0.94 |
| T1ZFe10/cafeína/orina | L-F | 0.063 | 0.74 | 1.2 | 0.0005 | 0.99 |

Por la heterogeneidad de la forma de las isothermas, el tratamiento para la evaluación y comparación de las constantes de adsorción se realizó por gráficas $\Delta n = n_i - n_0$ sugeridas por Kinniburgh cuando se asume un error absoluto constante en la cantidad adsorbida n [126]. Los gráficos obtenidos para las zeolitas se presentan en la Figura 3.9 y para los materiales composites en la Figura 3.10. En ambos casos los datos experimentales se evaluaron con ajuste no lineal de las ecuaciones de F y L-F y los parámetros obtenidos se muestran en la Tabla 3.5. El tratamiento realizado a las isothermas permite la observación clara del comportamiento de las isothermas a bajas y altas concentraciones de equilibrio. Los valores de bondad de ajuste χ^2 son mejores para el ajuste de las isothermas (sin adsorción inicial n_0).

^a n : cantidad adsorbida, C_{eq} : concentración de equilibrio, K : constante (F o L-F) y β : parámetro empírico que varía con el grado de heterogeneidad del sistema.

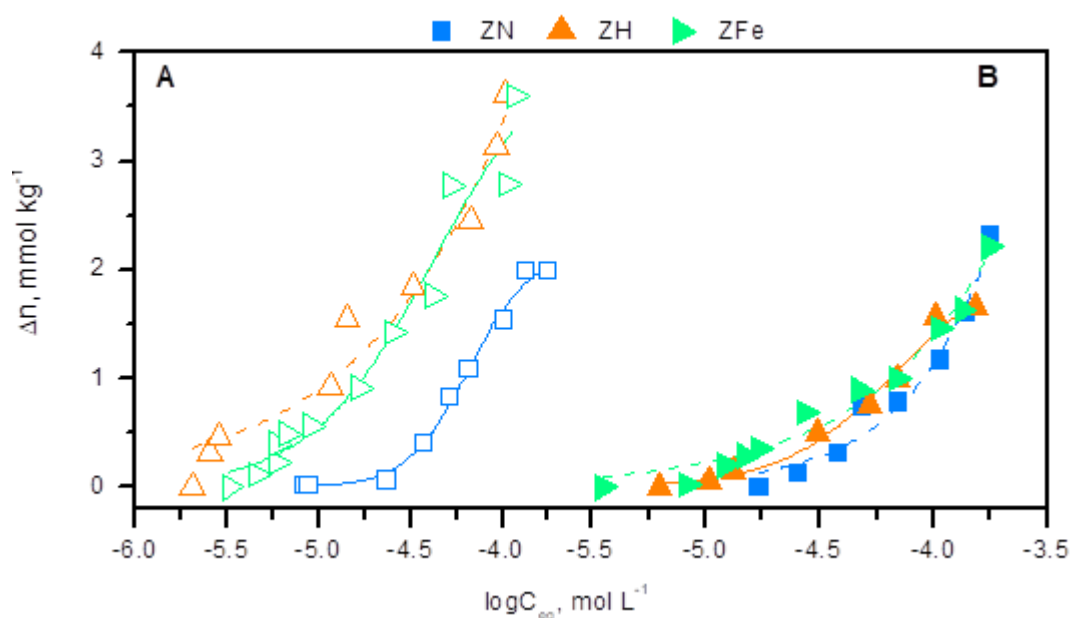


Figura 3.9 Isothermas de adsorción de 50 mg L⁻¹ de cafeína por zeolitas ZN (azul), ZH (naranja) y ZFe (verde) en: A) disolución acuosa y B) matriz de orina sintética. Línea continua: curva calculada con la ecuación de Langmuir-Freundlich, línea punteada: curva calculada con la ecuación de Freundlich.

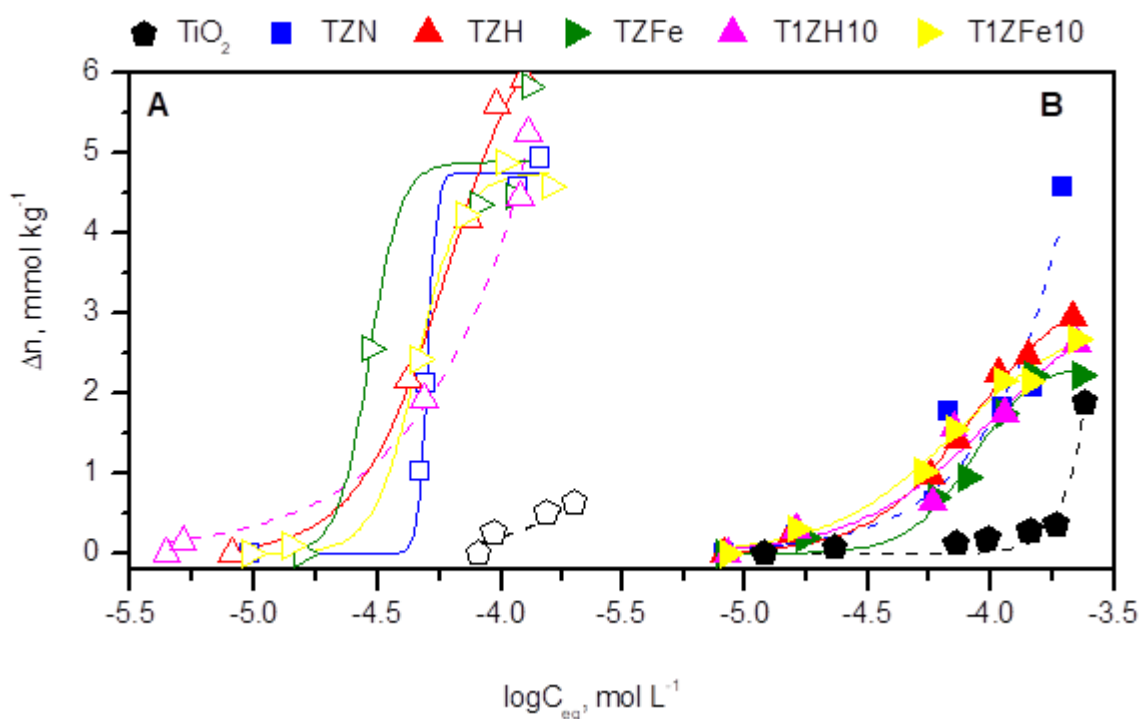


Figura 3.10 Isothermas de adsorción de 50 mg L⁻¹ de cafeína por el TiO₂ y los materiales composites en: A) disolución acuosa y B) matriz de orina sintética. Línea continua: curva calculada con la ecuación de Langmuir-Freundlich, línea punteada: curva calculada con la ecuación de Freundlich.

Los valores de n_m son en general similares cuando se considera n_0 . Sin embargo, en el sistema TZN/cafeína/agua ($n_m = 8.36$) y TZH/cafeína/agua ($n_m = 2.69$) se alejan de lo representado en las isothermas de adsorción de la Figura 3.7. Cuando se usa n_0 , los valores de n_m calculados se aproximan a los valores experimentales. El valor del parámetro de heterogeneidad β , que se obtiene por el método de la adsorción inicial es en general mayor que el del ajuste directo no lineal de las isothermas de adsorción.

Tabla 3.5 Parámetros de adsorción de 50 mg L⁻¹ de cafeína en TiO₂ y materiales composites en disolución acuosa y matriz de orina sintética.

| Ecuación de Freundlich (F): $n = KC_{eq}^\beta$ | | | | | | |
|---|-----------------|----------------------------|--|---------------------------|----------------------------|----------------------|
| Ecuación de Langmuir Freundlich (L-F): $n = \frac{(KC_{eq})^\beta n_m}{1 + (KC_{eq})^\beta}$ | | | | | | |
| Sistema | Ecuación | K, L g⁻¹ | n_m, mg g⁻¹ | β | χ^2 | R² |
| ZN/cafeína/agua | L-F | 0.015 | 0.42 | 2.6 | 0.0057 | 0.99 |
| ZH/cafeína/agua | F | 0.084 | – | 0.57 | 0.0624 | 0.96 |
| ZFe/cafeína/agua | L-F | 0.024 | 0.81 | 1.3 | 0.0669 | 0.95 |
| TiO ₂ /cafeína/agua | F | 0.004 | – | 1.7 | 0.0175 | 0.78 |
| TZN/cafeína/agua | L-F | 0.02 | 0.93 | 23.2 | 0.0311 | 0.99 |
| TZH/cafeína/agua | L-F | 0.017 | 1.38 | 2.4 | 0.0565 | 0.99 |
| TZFe/cafeína/agua | L-F | 0.034 | 0.95 | 6.9 | 0.6768 | 0.87 |
| T1ZH10/cafeína/agua | F | 0.036 | – | 1 | 0.0387 | 0.99 |
| T1ZFe10/cafeína/agua | L-F | 0.022 | 0.92 | 4.9 | 0.0273 | 0.99 |
| ZN/cafeína/orina | F | 0.011 | – | 1.2 | 0.0173 | 0.97 |
| ZH/cafeína/orina | L-F | 0.014 | 0.42 | 1.7 | 0.0086 | 0.98 |
| ZFe/cafeína/orina | F | 0.015 | – | 0.8 | 0.0118 | 0.98 |
| TiO ₂ /cafeína/orina | F | 0.005 | – | 5 | 0.0166 | 0.96 |
| TZN/cafeína/orina | F | 0.014 | – | 1.4 | 0.2981 | 0.88 |
| TZH/cafeína/orina | L-F | 0.012 | 0.65 | 2.1 | 0.0121 | 0.99 |
| TZFe/cafeína/orina | L-F | 0.012 | 0.46 | 3.4 | 0.0262 | 0.97 |
| T1ZH10/cafeína/orina | L-F | 0.01 | 0.66 | 1.6 | 0.0914 | 0.91 |
| T1ZFe10/cafeína/orina | L-F | 0.014 | 0.58 | 1.7 | 0.0161 | 0.98 |

^a n: cantidad adsorbida, C_{eq}: concentración de equilibrio, K: constante (F o L-F) y β : parámetro empírico que varía con el grado de heterogeneidad del sistema.

3.4 Conclusiones

- La cinética de adsorción de cafeína en medio acuoso se describe con la ecuación de *pseudo*-segundo orden.
- En sistema acuoso, la adsorción de cafeína sobre la zeolita aumenta un 75% cuando la tufa es lavada e intercambiada.
- La adsorción de cafeína sobre las zeolitas disminuye cuando se encuentra disuelta en una matriz de orina sintética, 57% en ZH y 43% en ZFe e incrementa 18% en ZN.
- La adsorción de cafeína en materiales composites aumenta 175 y 100% en TZN, 86 y 94% en TZH y 71 y 12% en TZFe en agua y orina respectivamente, comparado con las zeolitas precursoras.
- Los composites con mayor capacidad de adsorción de cafeína son: TZH en disolución acuosa y TZN en matriz de orina sintética.

CAPÍTULO IV. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CAFEÍNA USANDO MATERIALES COMPOSITOS TiO_2 /ZEOLITA

4.1 Antecedentes

En los últimos años se han estudiado métodos para la degradación de cafeína. Entre ellos destacan los procesos de oxidación: fotocátalisis oxidativa [127–130], oxidación química [3,131], oxidación foto-Fenton [118,132,133], oxidación electroquímica [134] y biodegradación utilizando hongos [135] y bacterias [136,137].

En las técnicas de fotocátalisis oxidativa se destaca el uso de TiO_2 . En 2009 Klamerth y col. degradaron cafeína y otros contaminantes emergentes en una planta de tratamiento de aguas residuales [138]. Alahmad y col. utilizaron TiO_2 y SiO_2 para degradar cafeína, diclofenaco, ibuprofeno, glimepirida y metotrexato [139]. Chuang y col. estudiaron el mecanismo y cinética de degradación de cafeína con TiO_2 , preparado con un método de precipitación homogénea a baja temperatura [140]. En 2013 Krivec y col. diseñaron un micro-reactor para degradar cafeína con TiO_2 [141] y también reportaron el proceso de síntesis de nanopartículas de rutilo para degradar cafeína [142]. Después, Carotenuto y col. estudiaron la mineralización de esta sustancia con Degussa P25 [143]. Choi y col. realizaron un proceso fotocatalítico para eliminar el fármaco con TiO_2 en una planta de tratamiento de aguas residuales [144]. Arfanis y col. sintetizaron nanotubos de titania para degradar ácido salicílico y cafeína [145]. Por otra parte, Miranda y col. y Marques y col. estudiaron independientemente la eliminación del fármaco con composites TiO_2 /nanotubos de carbón [146,147]. Barandök y col. estudiaron la remoción del psicotrópico con TiO_2 codopado con nitrógeno y flúor [148] y Gil y col. con boro, nitrógeno, flúor y fósforo [44].

En la actualidad hay pocos estudios relacionados con la degradación fotocatalítica de orina o sus componentes. En 2007 Antoniou y col. degradaron creatinina y fenol utilizando TiO_2 como material fotocatalizador en disoluciones con diferentes valores de pH [149]. Cho y col. realizaron experimentos de electrodegradación de urea, utilizando un electrodo de $\text{BiO}_x/\text{TiO}_2$ [150]. Finalmente en 2017 Zhang y col. degradaron creatinina utilizando un electrodo de diamante dopado con boro [151].

4.2 Metodología

Los estudios de fotocátalisis de cafeína se realizaron a 294 K, a pH 5.5 en disolución acuosa y pH 7 en matriz de orina sintética.

4.2.1 Fotodegradación de cafeína por composites TiO₂/zeolita

Se construyeron curvas de calibración con diluciones de cafeína en agua y orina a 2.5, 5, 15, 20, 30, 40 y 50 mg L⁻¹ de concentración (Figura 4.1). Los experimentos de degradación fotocatalítica de cafeína se llevaron a cabo en un reactor cilíndrico de vidrio con flujo de nitrógeno. En el centro del reactor se colocó una lámpara de mercurio UPV[®] de longitud de onda corta ($\lambda = 254$ nm) dentro de una camisa de enfriamiento de cuarzo^a (Figura 4.2). Después, se pusieron en contacto 0.1 g de material fotocatalizador (TZH, TZFe, T1ZH10 y T1ZFe10) con la disolución de cafeína a 50 mg L⁻¹ en sistema acuoso o matriz de orina sintética (m:v = 10 g L⁻¹)^b. El sistema se dejó 30 minutos en oscuridad para evaluar efectos de adsorción y posteriormente se tomaron muestras de 120 μ L a las -0.5, 0, 0.5, 1, 1.5, 2 y 4 horas de irradiación. Para evaluar la mineralización de cafeína en los experimentos fotocatalíticos utilizando T1ZH10 y T1ZFe10 se tomaron muestras adicionales a las 5, 6, 7, 8 y 9 horas de irradiación. Las muestras se hicieron pasar a través de filtros con membranas de politetrafluoroetileno (poros de 0.2 μ m, Phenomenex[®]) y se determinó la concentración de cafeína por LC-DAD con las siguientes condiciones cromatográficas: el análisis se realizó a 298 K y el volumen de inyección fue de 10 μ L, con inyección de agua entre cada muestra. Se utilizó una columna Beckman (4.6 x 75 mm) con fase estacionaria (FE) Ultrasphere ODS (3 μ m, 80 Å). La fase móvil (FM) fue H₂O (A) y metanol (B) con ácido fórmico respectivamente, una velocidad de flujo de 1 mL min⁻¹. La composición de la FM fue de 10% de B en el tiempo 0 y de 90% de B en 20 minutos. La detección se realizó a 205, 210, 230, 236, 256, 265 y 274 nm.

^a En los experimentos de fotocátalisis de cafeína con Degussa se utilizó una camisa de vidrio Pyrex.

^b En la fotocátalisis de cafeína con nanopartículas de TiO₂ y Degussa la relación m:v fue 4 g L⁻¹.

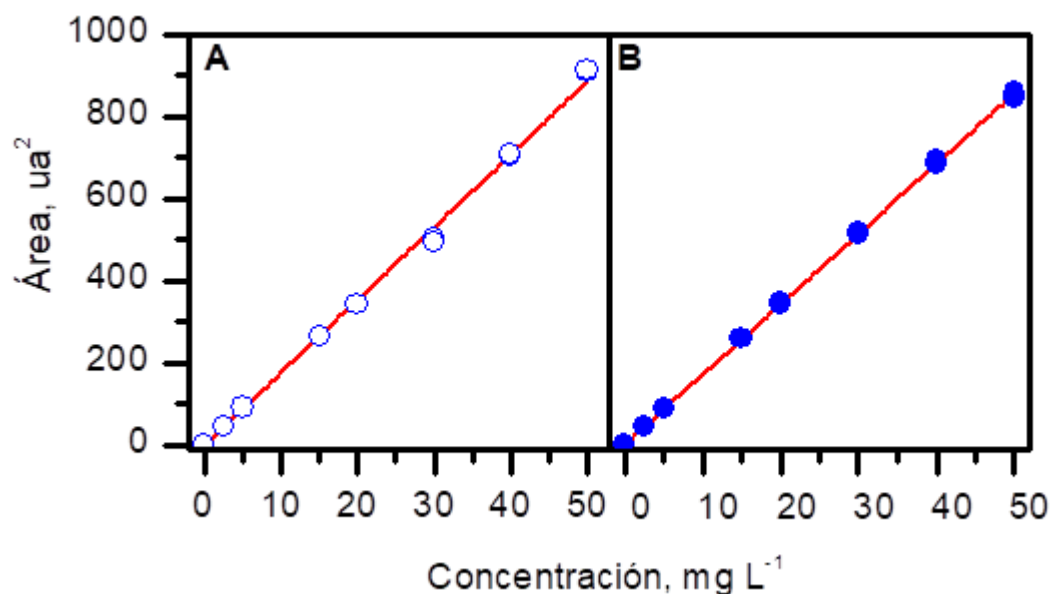


Figura 4.1 Curvas de calibración de cafeína en: A) disolución acuosa y B) matriz de orina sintética, obtenidas por LC-DAD a 274 nm para la evaluación de experimentos de fotodegradación de cafeína.

Tabla 4.1 Parámetros de las curvas de calibración de cafeína empleados en cálculos de cinética de fotodegradación de cafeína.

| Sistema | Ecuación ^{a)} A = bC | |
|---------------|-------------------------------|----------------|
| | b | R ² |
| Cafeína/agua | 18.50135 | 0.99974 |
| Cafeína/orina | 16.99983 | 0.99968 |

4.2.2 Método cromatográfico para la identificación de productos de fotodegradación de cafeína

Se hicieron curvas de calibración de cafeína en agua y orina en un intervalo de concentraciones de 0 a 50 mg L⁻¹ (Figura 4.3). La separación cromatográfica de los analitos presentes en las muestras de fotocatalisis de cafeína después de 0, 1, 2, y 4 horas de irradiación se realizó mediante elución en régimen gradiente de H₂O (FM: A) y metanol (FM: B) con 0.1 y 0.05% de ácido fórmico, respectivamente, con velocidad de flujo de 1 mL min⁻¹ en una columna Synergi Fusion-RP, 80 Å (4.6 × 150

^a A: área del pico, b: pendiente de la recta y C: concentración.

mm, 4 μ m) (Phenomenex®). El gradiente de elución fue de 0 a 40% de B en 20 minutos. El volumen de inyección se estableció en 50 μ L y la temperatura en 298 K. Se realizó un lavado entre muestras con una inyección de 50 μ L de metanol/agua (50:50 v/v). La identificación de productos de fotodegradación se realizó en un detector MS-QToF con fuente de ionización de electrospray operado en modo positivo a 175 V. Cuando el cromatograma de iones extraídos (EIC) de la muestra analizada presentó dos o más picos, esta se analizó por MS/MS-QToF^a, donde la energía de colisión fue 20 eV en moléculas aromáticas y 3 eV en moléculas lineales.

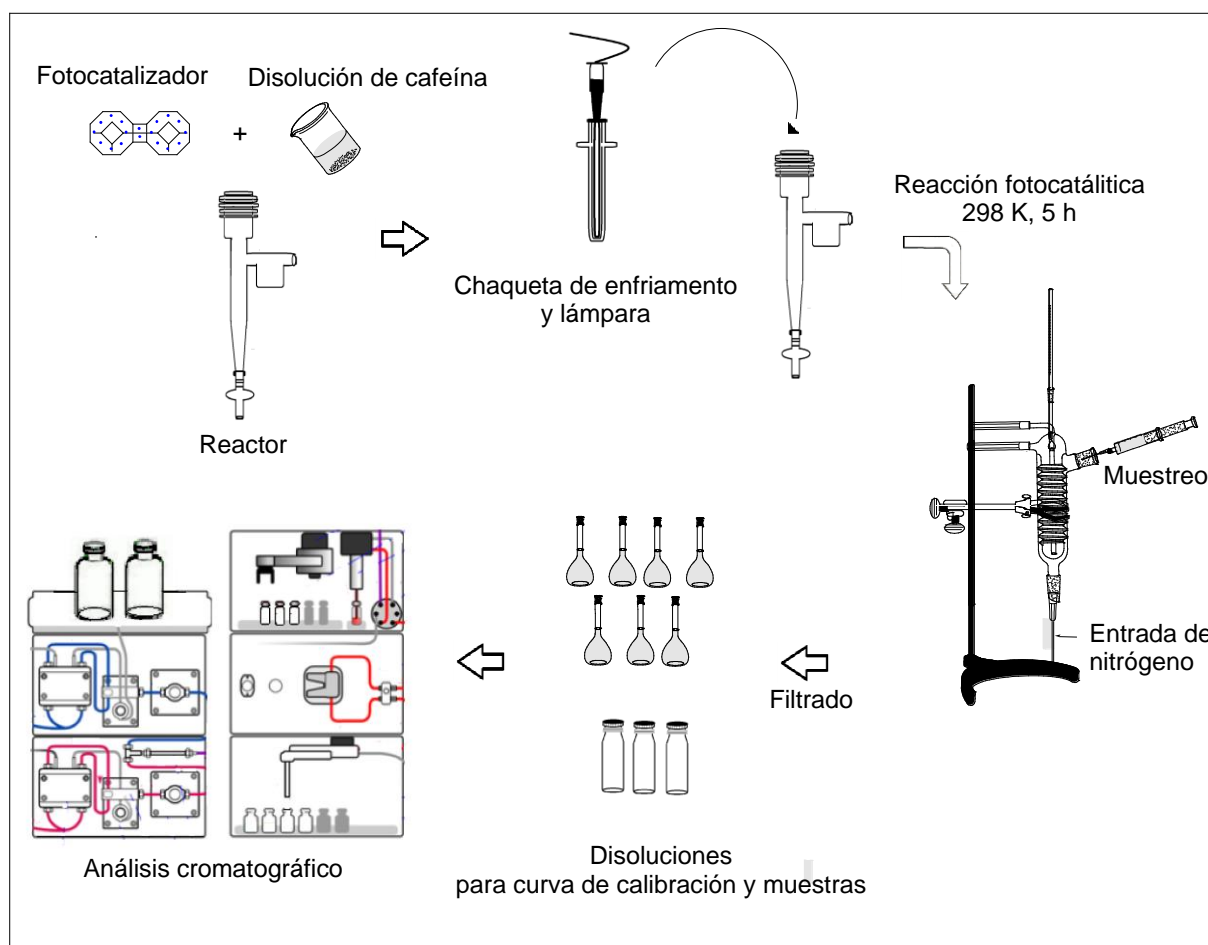


Figura 4.2 Diagrama del experimento de degradación fotocatalítica de cafeína.

^a Anexo E.

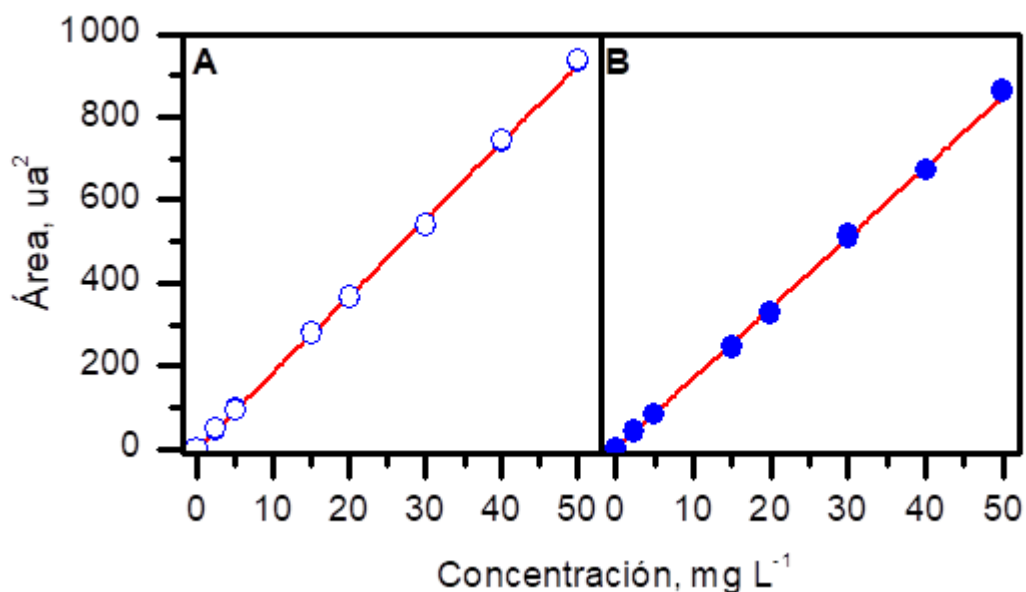


Figura 4.3 Curvas de calibración de cafeína en: A) disolución acuosa y B) matriz de orina sintética, obtenidas por LC-DAD a 274 nm para la identificación de productos de fotodegradación de cafeína.

Tabla 4.2 Parámetros de las curvas de calibración de cafeína empleados en la evaluación de la reproducibilidad del método de identificación de productos de fotodegradación de cafeína.

| Sistema | Ecuación ^{a)} A = bC | |
|---------------|-------------------------------|----------------|
| | b | R ² |
| Cafeína/agua | 17.6685 | 0.99882 |
| Cafeína/orina | 17.10791 | 0.99991 |

4.2.3 Determinación de NO₃⁻, pH y conductividad

Para la cuantificación de nitratos, se prepararon 10 mL de disoluciones de NO₃⁻ a 0.3, 10 y 20 mg L⁻¹ a partir de NaNO₃. Enseguida cada disolución se analizó en un espectrofotómetro HACH de la siguiente manera: se seleccionó el método 355 N Nitratos RA PP, después se adaptó el portamuestras para colocar celdas de cuarzo cuadradas de 10 mL y se ajustó el blanco con 10 mL de agua desionizada. La muestra se vertió en la celda, se añadió el reactivo NitraVer 5[®] y se agitó vigorosamente durante 1 minuto. Después se dejó la muestra en reposo durante 5

^a A: área del pico, b: pendiente de la recta y C: concentración.

minutos. Posteriormente se volvió agitar durante 1.5 minutos y se analizó inmediatamente. Se prepararon diluciones de las muestras de fotocatalisis de cafeína correspondientes a 4 horas de irradiación para TiO₂, TZH y TZFe, 9 horas para T1ZH10 y 8 horas para T1ZFe10 y se analizaron a 298 K con la metodología descrita anteriormente.

Finalmente, se midió el pH de las muestras con tiras medidoras de pH (MColorpHast™) de Merck y después se determinó la conductividad con un medidor Oakton a 294 K. Primero se calibró el equipo con disoluciones de KCl a 0.0001, 0.001, 0.01, 0.1 y 1 mol L⁻¹. Después, se midió la conductividad de cada muestra por duplicado, con mediciones de conductividad de agua desionizada entre cada determinación.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Cinética de degradación fotocatalítica de cafeína

Se estudió la fotodegradación de cafeína en disolución acuosa y en orina sintética, utilizando composites TiO₂/zeolita y TiO₂ expuestos a radiación ultravioleta artificial durante 4 horas. La composición de la matriz de orina sintética utilizada en los experimentos se muestra en la Tabla 4.3, y en la Figura 4.4 se presenta la cinética de fotodegradación de cafeína y la evaluación de efectos fotolíticos en medio acuoso, donde se observó 16% de degradación de cafeína por efecto de la radiación UV artificial. Por otra parte, en disolución acuosa la eficiencia fotocatalítica de los materiales fue la siguiente después de 4 horas: las partículas de TiO₂ eliminaron el 100% del psicotrópico, mientras que los composites TZFe y TZH lo degradaron en un 71% y 57% y el dióxido de titanio Degussa eliminó el 44%. En orina sintética la degradación fue mayor en general: 97% con el composite TZH, 92% con T1ZH10 y TZFe y 82% con T1ZFe10 y las partículas de TiO₂.

Las curvas anamorfas muestran la dependencia logarítmica de C/C_0 en función al tiempo ajustado, el cual corresponde al coeficiente t_i/t_{total} del experimento. Las curvas reciben el nombre de anamorfas porque $0 < y < -1$ y $0 < x < 1$. En el panel C y D de

la Figura 4.4 se muestran las curvas cinéticas anamorfas para la fotólisis y el semiconductor (C) y para los composites (D); se observa que la degradación fotocatalítica de cafeína en orina sintética es de orden cero cuando se usan los composites TZH, TZFe y T1ZH10. En disolución acuosa, al utilizar los materiales Degussa, TiO₂, TZH y TZFe la cinética de degradación de cafeína es de *pseudo*-segundo orden. En los sistemas fotólisis/cafeína/agua, TiO₂/cafeína/orina, y T1ZFe10/cafeína/orina el orden cinético cambia durante el transcurso de la reacción. Los datos experimentales fueron evaluados con las ecuaciones cinéticas de orden cero y segundo orden y los parámetros cinéticos determinados se muestran en la Tabla 4.4, en la que se observa que los coeficientes de correlación varían y que el valor calculado de la concentración inicial [A]₀ no siempre coincide con el experimental.

El incremento del valor de la constante de velocidad de fotodegradación de cafeína en orina utilizando composites TiO₂/zeolita puede ser atribuido a efectos sinérgicos en la adsorción y fotocatalisis, pues iones de sodio presentes en la orina sintética se intercambian fácilmente con iones H⁺ y NH₄⁺ de las zeolitas, que favorecen la formación de radicales libres y por ende la oxidación fotocatalítica de contaminantes orgánicos [152–155].

Tabla 4.3 Composición de la matriz de orina sintética Syntetic urine®.

| Sustancia | Concentración, mg L⁻¹ |
|------------------|---|
| Urea | 25000 |
| Creatinina | 2000 |
| Cloruro | 5490 |
| Sodio | 3510 |

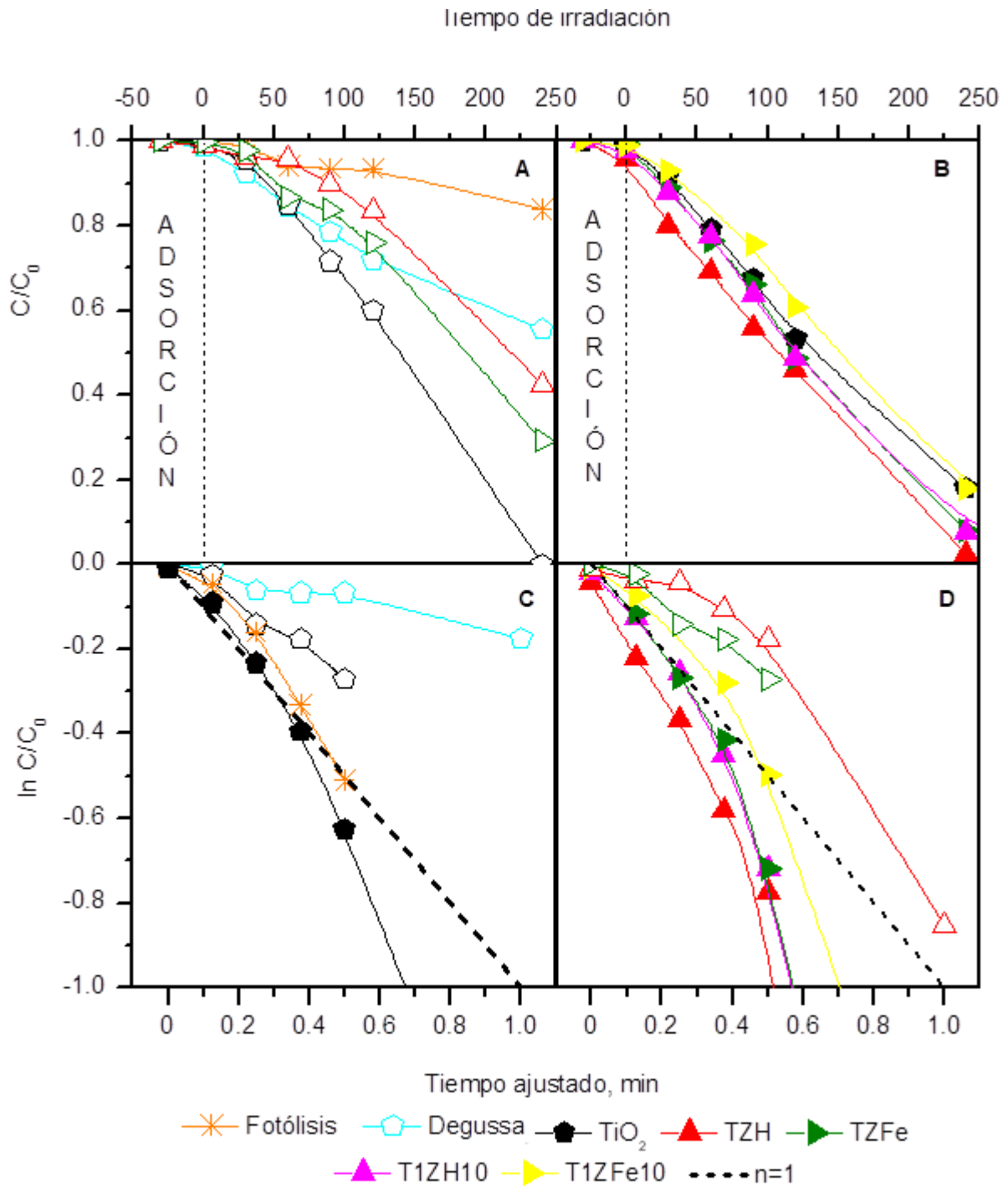


Figura 4.4 Curvas cinéticas de fotodegradación de cafeína con TiO₂ y materiales composites en: A) disolución acuosa y B) matriz de orina sintética, expuestas a radiación ultravioleta artificial ($\lambda=254$ nm) durante 4 horas, determinadas con LC-DAD a 274 nm. Curvas anamorfas de: C) fotólisis y semiconductor y de D) materiales composites. Símbolos abiertos: disolución acuosa. Símbolos cerrados: matriz de orina sintética.

Tabla 4.4 Parámetros cinéticos de fotodegradación de cafeína en disolución acuosa y matriz de orina sintética, utilizando TiO₂ y composites TiO₂/ zeolita.

| Ecuación cinética de orden cero ^{a)} $[A] = [A]_0 - k_0 t$ | | |
|---|--|--------------------------|
| Fotocatalizador | Parámetro | Orina sintética |
| TZH | k_0 , mg L ⁻¹ min ⁻¹ | 0.1917 |
| | $[A]_0$, mg L ⁻¹ | 46.6 |
| | R ² | 0.99 |
| TZFe | k_0 , mg L ⁻¹ min ⁻¹ | 0.1950 |
| | $[A]_0$, mg L ⁻¹ | 50.2 |
| | R ² | 0.99 |
| T1ZH10 | k_0 , mg L ⁻¹ min ⁻¹ | 0.1941 |
| | $[A]_0$, mg L ⁻¹ | 49.8 |
| | R ² | 0.99 |
| Ecuación cinética de segundo orden ^{a)} $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k_2 t$ | | |
| Fotocatalizador | Parámetro | Disolución acuosa |
| Degussa | k_2 , L mg ⁻¹ min ⁻¹ | 0.00007 |
| | $[A]_0$, mg g ⁻¹ | 51.7 |
| | R ² | 0.99 |
| TiO ₂ | k_2 , L mg ⁻¹ min ⁻¹ | 0.0041 |
| | $[A]_0$, mg g ⁻¹ | 5.5 |
| | R ² | 0.7 |
| TZH | k_2 , L mg ⁻¹ min ⁻¹ | 0.0001 |
| | $[A]_0$, mg g ⁻¹ | 63.2 |
| | R ² | 0.8 |
| TZFe | k_2 , L mg ⁻¹ min ⁻¹ | 0.0002 |
| | $[A]_0$, mg g ⁻¹ | 81.8 |
| | R ² | 0.81 |

^a t: tiempo, $[A]_0$: concentración inicial de cafeína, $[A]$: concentración de cafeína en el tiempo t, k_0 : constante de velocidad de orden cero y k_2 : constante de velocidad segundo orden.

4.3.2 Identificación de productos de fotodegradación de cafeína

En la Figura 4.5 se muestran los espectros UV-vis de muestras tomadas en diferentes intervalos de tiempo durante la fotocátalisis de cafeína. Se observa que a medida que la disolución de cafeína y el material fotocatalizador están expuestos a radiación ultravioleta, el espectro de la disolución cambia formando pequeñas bandas, correspondientes a productos de fotodegradación. Las muestras donde el cambio en el espectro UV-vis es más evidente son las que corresponden a 60, 90, 120 y 240 minutos.

Qi y col., Indelmuhle y col. y Lin y col., propusieron distintas rutas de fotodegradación de cafeína, así como productos intermediarios formados durante la oxidación y los identificaron por LC-MS [3,6,134]. En la Tabla 4.5 se enlista la masa de los productos reportados y su posible estructura.

En este trabajo se analizaron las muestras de fotocátalisis de cafeína a 60, 90, 120 y 240 minutos de radiación. En las Figuras 4.6 - 4.13 aparecen las sustancias identificadas^a, dos cromatogramas y un espectro de masas (LC-QToF-MS/MS). La intensidad de los picos cromatográficos es pequeña debido a la baja concentración de cafeína empleada en los experimentos y al escaso volumen de inyección utilizado durante el análisis cromatográfico. Analizando la estructura de los fotoproductos se observa que una vez que los enlaces del ciclo que conforma la cafeína se rompen, los productos identificados corresponden a derivados de compuestos amida y carboxílicos. Además, las moléculas identificadas son polares y eluyen a tiempos de retención cortos en comparación con las moléculas aromáticas y la cafeína.

^a Anexo E.

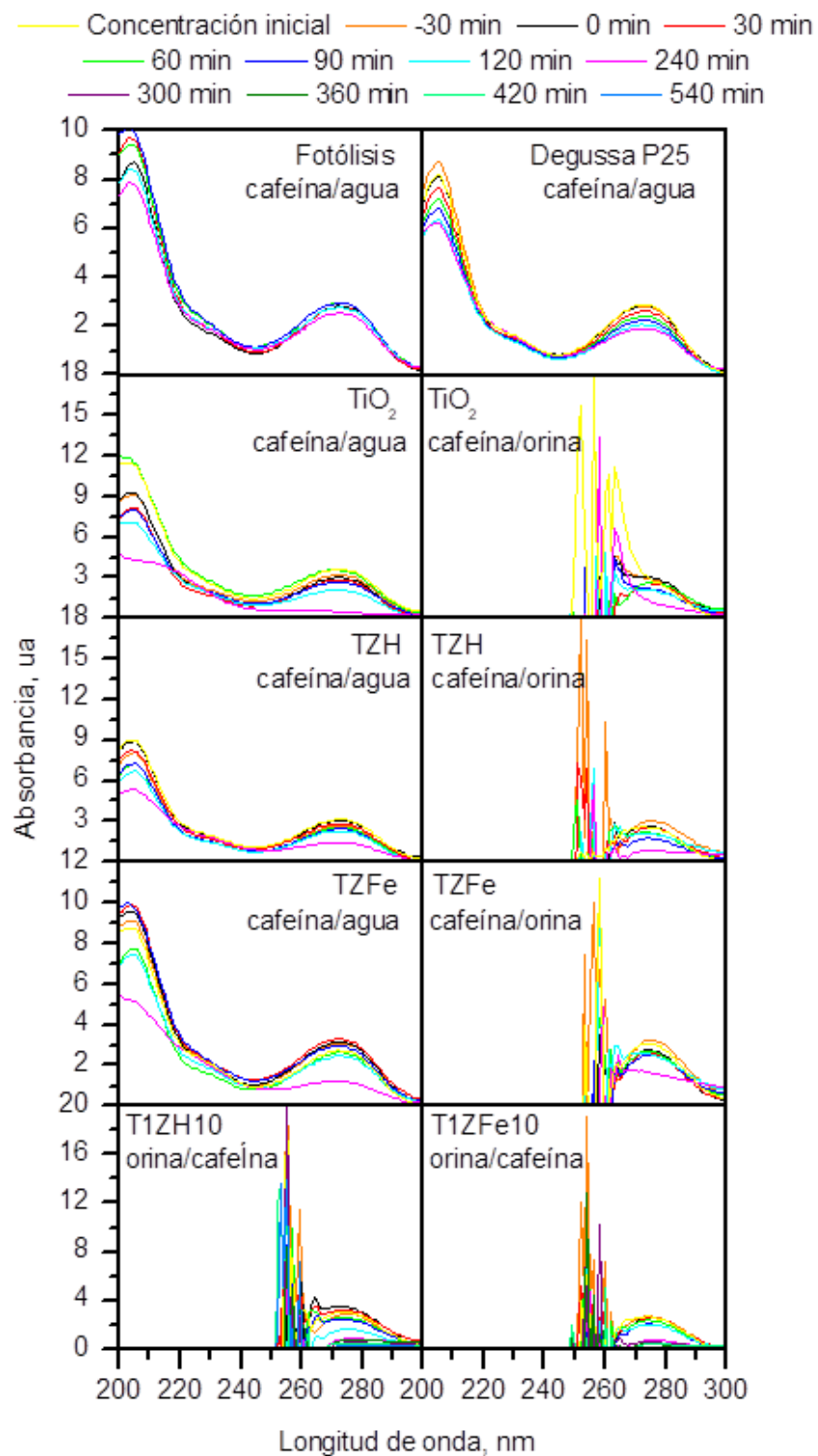
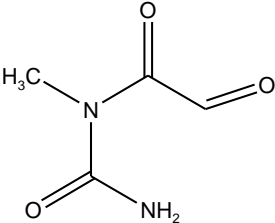
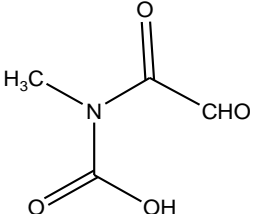
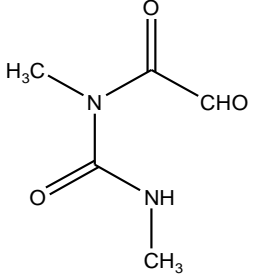
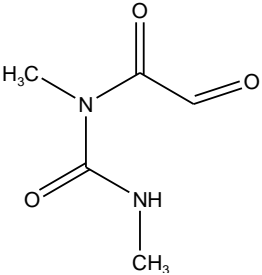
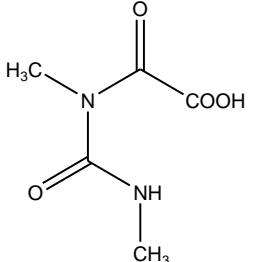
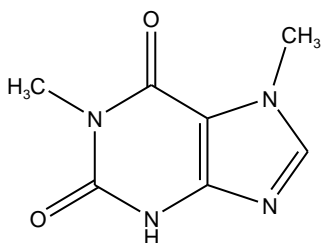


Figura 4.5 Espectros UV de muestras de fotocatalisis de cafeína sometida a radiación UV artificial durante diferentes tiempos.

Tabla 4.5 Productos de fotodegradación de cafeína que han sido reportados con anterioridad [3,6,134].

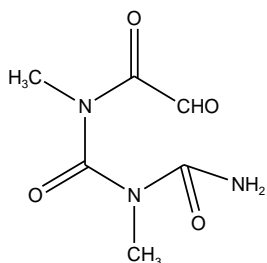
| Masa calculada | Estructura química | Fórmula molecular | Nombre |
|----------------|---|-------------------|--|
| 130.0378 |  | $C_4H_6N_2O_3$ | 1-metil-1-(2-oxo-acetil)-urea |
| 131.0219 |  | $C_4H_5NO_4$ | Ácido-metil-(2-oxo-acetil)-carbámico |
| 144.0535 |  | $C_5H_8N_2O_3$ | 1,3-dimetil-1-(2-oxo-acetil)-urea |
| 144.0535 |  | $C_5H_8N_2O_3$ | N-acetil-N-metilacetamida |
| 160.0484 |  | $C_5H_8N_2O_4$ | Ácido-(1,3-Dimetil-ureido)-oxo-acético |

180.0647

 $C_7H_8N_4O_2$

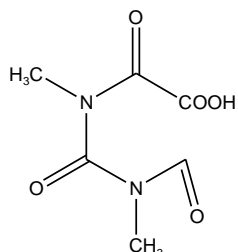
1,7-dimetil-1-H-purina-2,6(3H,7H)-diona

187.0593

 $C_6H_9N_3O_4$

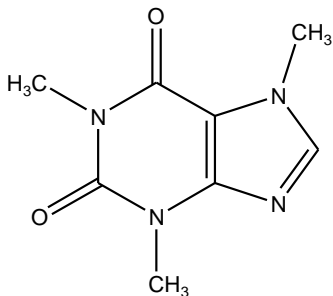
N-(carbamoyl(metil)carbamoyl)-N-metil-2-oxo acetamida

188.0433

 $C_6H_8N_2O_5$

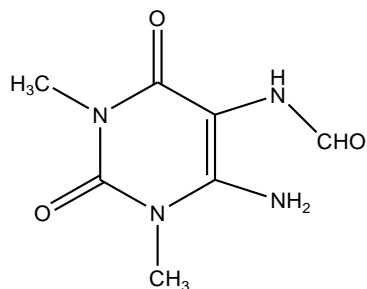
Ácido 2-(3-formil-1,3-dimetilureido)-2-oxo acético

194.0804

 $C_8H_{10}N_4O_2$

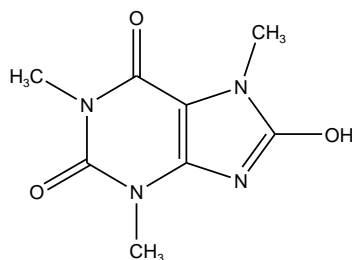
Cafeína

198.0753

 $C_7H_{10}N_4O_3$

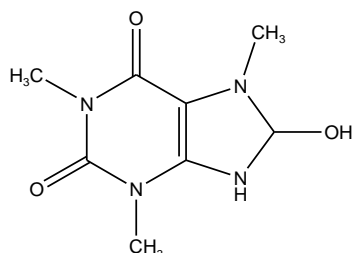
N-(6-amino-1,3-dimetil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-5-il)-formamida

210.0753

 $C_8H_{10}N_4O_3$

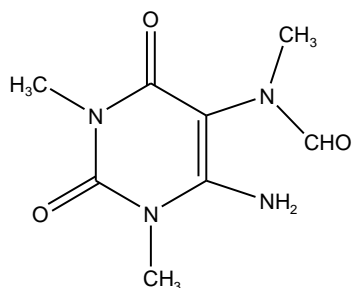
8-hidroxi-1,3,7 - trimetil-1H-purina-2,6(3H, 7H)diona

212.0909

 $C_8H_{12}N_4O_3$

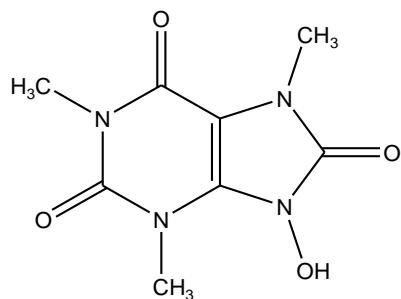
8-hidroxi-1,3,7-trimetil-3,7,8,9-tetrahidro-purina-2,6-diona

212.0909

 $C_8H_{12}N_4O_3$

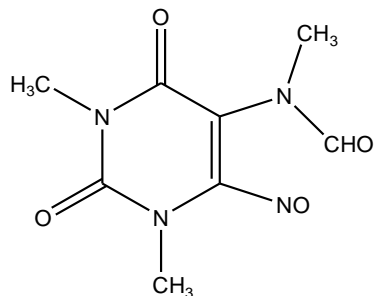
N-(6-amino-1,3-dimetil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-5-il)-N-metil-formamida

226.0702

 $C_8H_{10}N_4O_4$

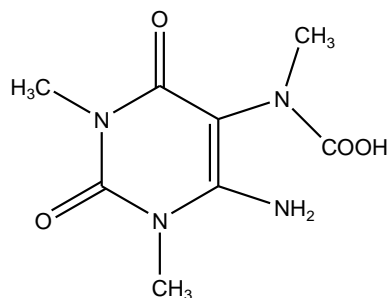
9-Hidroxi-1,3,7-trimetil-7,9-dihidro(3H)-purina-2,6,8-triona

226.0702

 $C_8H_{10}N_4O_4$

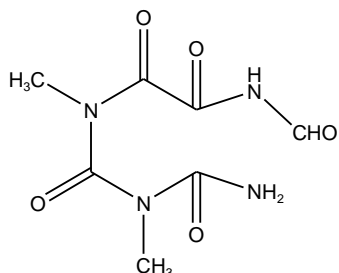
N-(1,3-dimetil-6-nitroso-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-5-il)-N-metil-formamida

228.0859

 $C_8H_{12}N_4O_4$

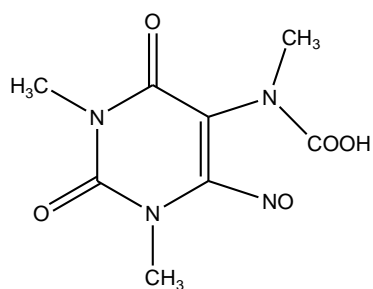
(6-Amino-1,3-dimetil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-5-il)-metil-carbámico

230.0651

 $C_7H_{10}N_4O_5$

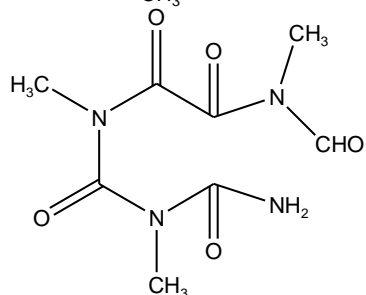
No identificada

242.0651

 $C_8H_{10}N_4O_5$

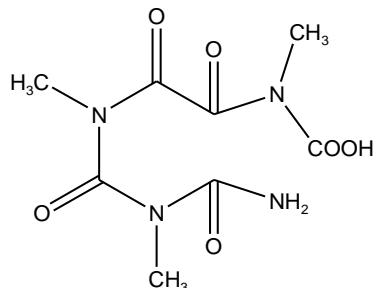
(1,3-dimetil-6-nitroso-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-5-il)-metil-carbámico

244.0808

 $C_8H_{12}N_4O_5$

No identificada

260.0757

 $C_8H_{12}N_4O_6$

No identificada

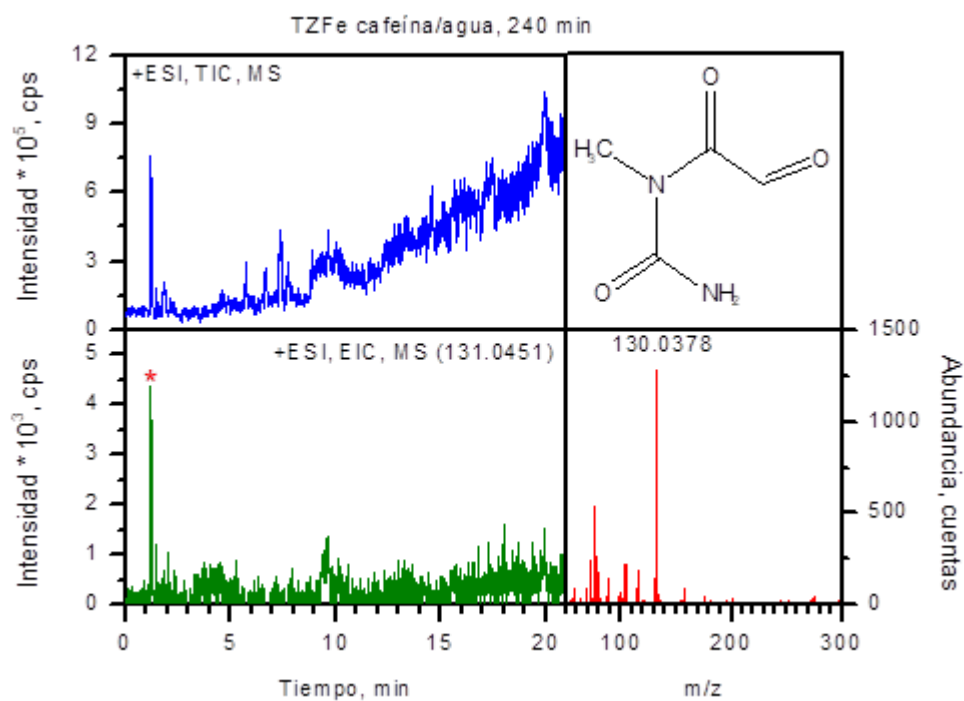


Figura 4.6 TIC, EIC y espectro de masas de producto de fotodegradación de cafeína ($m/z = 130.0378$) identificado por LC-QToF-MS y LC-QToF-MS/MS.

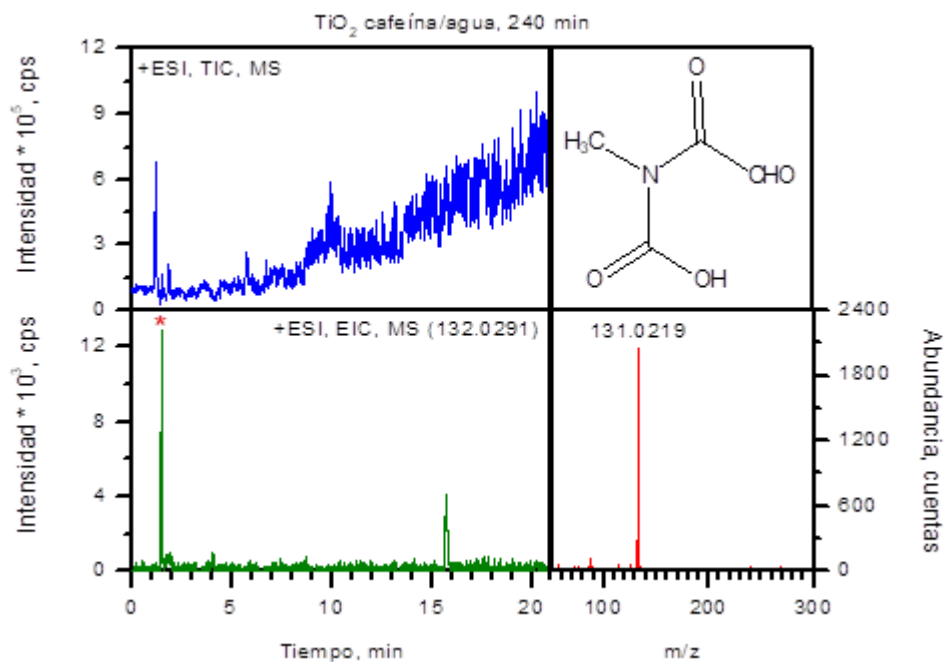


Figura 4.7 TIC, EIC y espectro de masas de producto de fotodegradación de cafeína ($m/z = 131.0219$) identificado por LC-QToF-MS y LC-QToF-MS/MS.

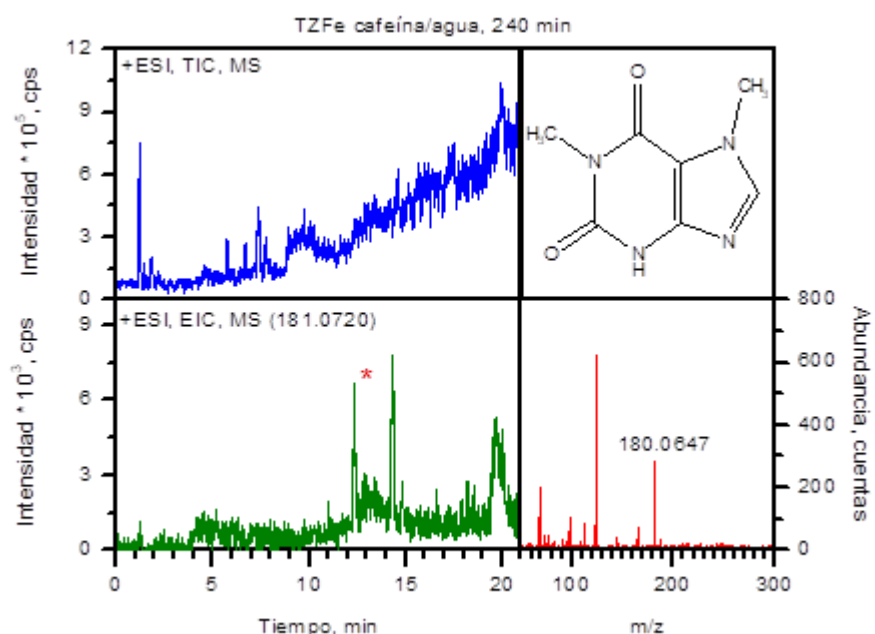


Figura 4.8 TIC, EIC y espectro de masas de producto de fotodegradación de cafeína ($m/z = 180.0647$) identificado por LC-QToF-MS y LC-QToF-MS/MS.

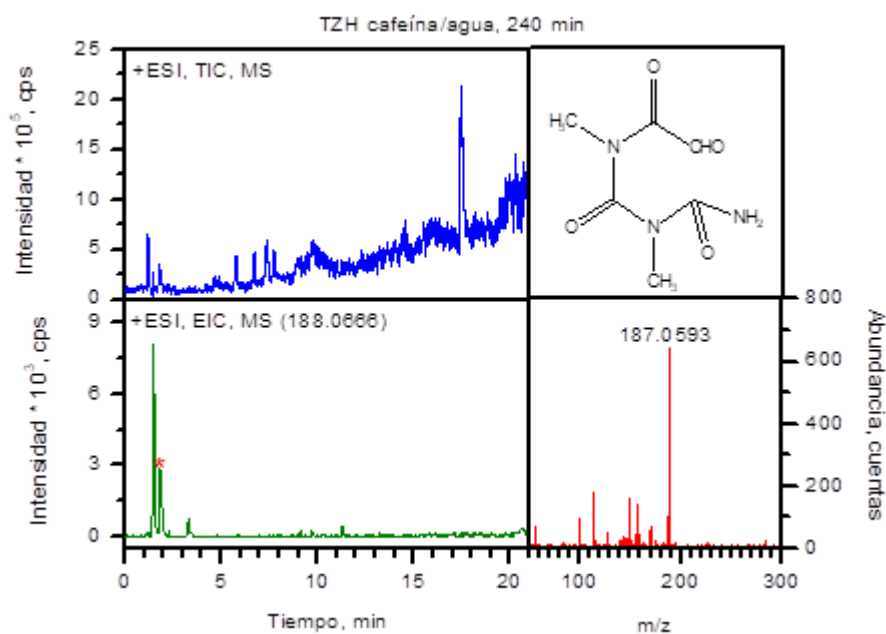


Figura 4.9 TIC, EIC y espectro de masas de producto de fotodegradación de cafeína ($m/z = 187.0593$) identificado por LC-QToF-MS y LC-QToF-MS/MS.

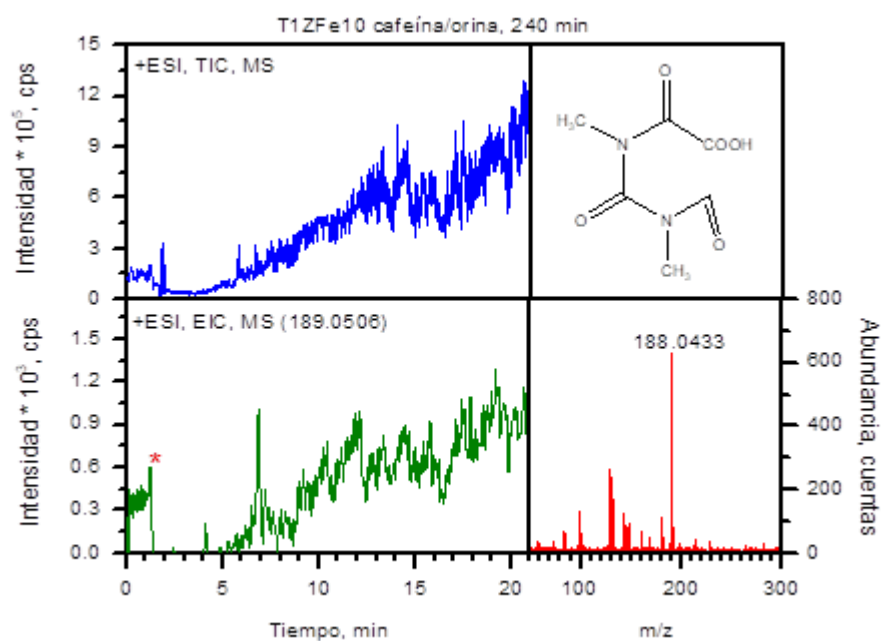


Figura 4.10 TIC, EIC y espectro de masas de producto de fotodegradación de cafeína ($m/z = 188.0433$) identificado por LC-QToF-MS y LC-QToF-MS/MS.

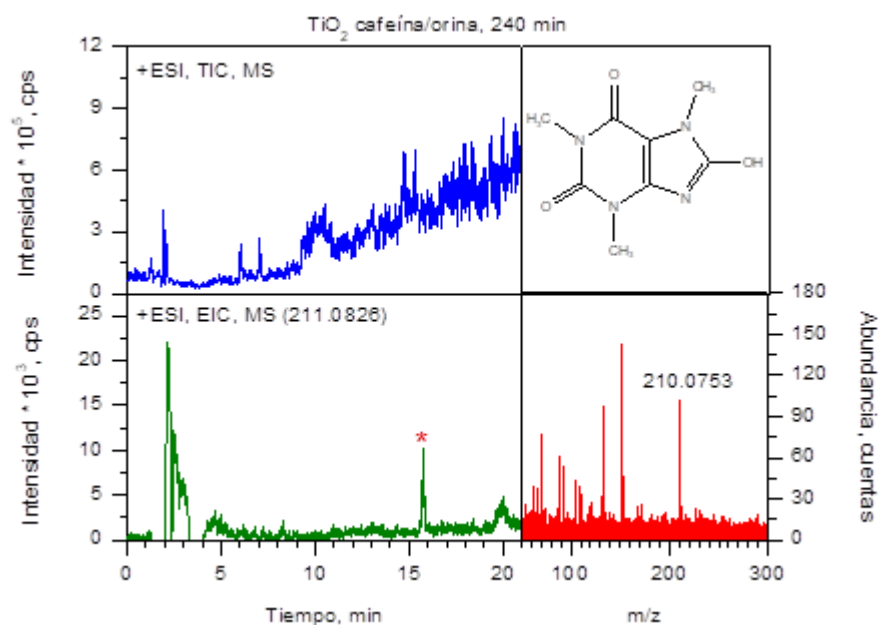


Figura 4.11 TIC, EIC y espectro de masas de producto de fotodegradación de cafeína ($m/z = 210.0753$) identificado por LC-QToF-MS y LC-QToF-MS/MS.

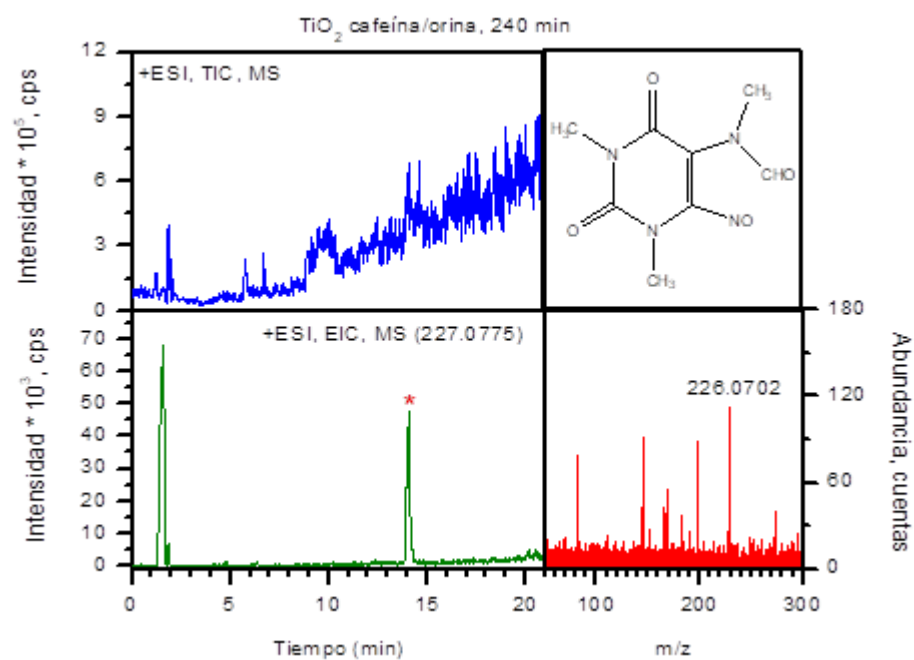


Figura 4.12 TIC, EIC y espectro de masas de producto de fotodegradación de cafeína (m/z = 226.0702) identificado por LC-QToF-MS y LC-QToF-MS/MS.

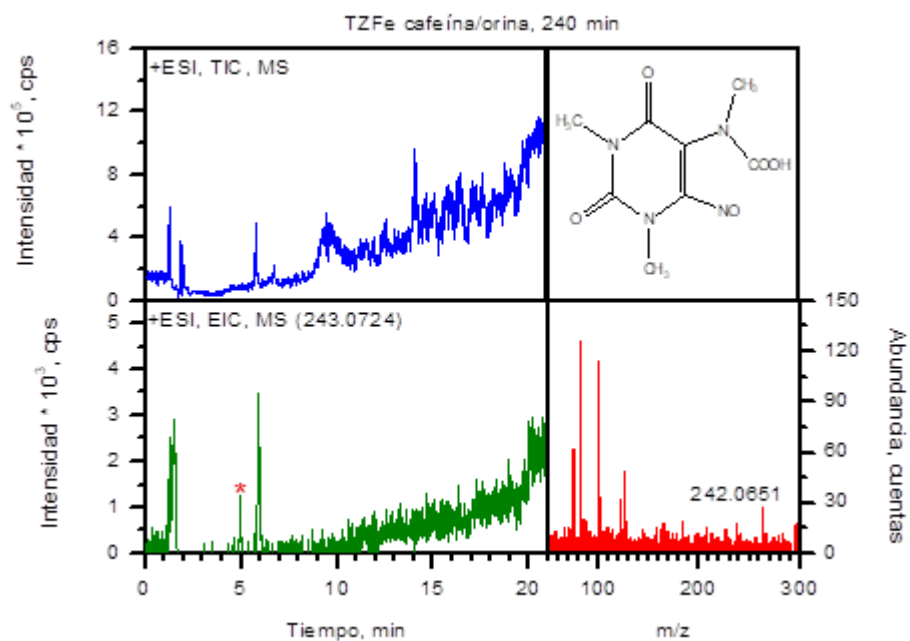


Figura 4.13 TIC, EIC y espectro de masas de producto de fotodegradación de cafeína (m/z = 242.0651) identificado por LC-QToF-MS y LC-QToF-MS/MS.

4.3.3 Mineralización de cafeína

Se evaluó la mineralización de cafeína como indicador del proceso de fotodegradación ya que el composite puede actuar también como adsorbente produciendo la disminución de la concentración de cafeína. Primero se midió el pH de las disoluciones utilizadas antes y después de la exposición del composite a la radiación UV. Posteriormente se determinó la concentración de nitratos y la conductividad de las muestras al final del experimento fotocatalítico. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.6. Se observa que en las pruebas en disolución acuosa, el pH disminuye de 5.5 a 5.0 en la fotocatalisis con Degussa. En las pruebas con TZh y TZFe, el valor del pH cambia de 5.5 a 4.5 y en el proceso donde se utiliza TiO₂ baja de 5.5 a 4.0. La cantidad de cafeína fotodegradada es directamente proporcional a la disminución del pH de la disolución; es decir, a bajos valores de pH producidos por la presencia del material la concentración de cafeína en la disolución es menor: [C₈H₁₀N₄O₂]: TiO₂ < TZFe < TZh < Degussa que se correlaciona con lo observado en la Figura 4.4. La variación del pH sugiere que la concentración de sustancias ácidas (agentes reductores y productos de fotodegradación) en el medio aumenta. Particularmente, la concentración de iones hidrógeno ([H⁺]) en las disoluciones en cuestión se puede calcular de la siguiente manera:

$$pH = -\log[H^+]$$

Despejando [H⁺]:

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

Sabiendo que el pH_{inicial} = 5.5;

$$[H^+]_{inicial} = 10^{-5.5} = 3.16 * 10^{-6}$$

En el sistema Degussa/cafeína/agua, pH_{final} = 5;

$$[H^+]_{final} = 10^{-5} = 1 * 10^{-5}$$

$$\Delta[H^+] = 6.84 * 10^{-6}$$

En los sistemas TZFe/cafeína/agua y TZH/cafeína/agua, $\text{pH}_{\text{final}} = 4.5$;

$$[H^+]_{\text{final}} = 10^{-4.5} = 3.16 * 10^{-5}$$

$$\Delta[H^+] = 2.846 * 10^{-5}$$

En el sistema TiO_2 /cafeína/agua, $\text{pH}_{\text{final}} = 4$;

$$[H^+]_{\text{final}} = 10^{-4} = 1 * 10^{-4}$$

$$\Delta[H^+] = 9.684 * 10^{-5}$$

Por otra parte, en los experimentos realizados en orina sintética y en la prueba de fotólisis, el pH se mantiene constante durante el proceso fotocatalítico, lo que sugiere que los componentes orgánicos y los iones de la orina actúan como buffer químico, mientras que la fotólisis de cafeína es un sistema relativamente estable y la disolución no sufre cambios significativos que alteren su pH.

En disolución acuosa la disolución final del experimento donde se utilizó TiO_2 presenta el valor más alto de conductividad ($85.1 \mu\text{S cm}^{-1}$), lo que sugiere que la cantidad de especies conductoras es abundante ya que se degradó toda la cafeína, sin embargo, no se logró su total mineralización. Esto concuerda con la cantidad de nitratos cuantificada, pues al mineralizar 50 mg L^{-1} de cafeína en disolución acuosa se producirían 64 mg L^{-1} de nitratos^a. Las disoluciones de los experimentos utilizando TZFe, TZH y Degussa también presentan valores de conductividad directamente proporcionales a la cantidad de nitratos determinada, lo que indica que el proceso fotocatalítico genera especies intermediarias conductoras, las cuales pueden ser adsorbidas en la zeolita, pues la conductividad de las muestras es significativamente menor que en la muestra del dióxido de titanio.

El valor de la conductividad en las muestras de cafeína disuelta en orina es elevado por la presencia de sodio y cloruro en la matriz orgánica, además los valores de concentración de nitratos son mayores que en los experimentos utilizando agua como disolvente, ya que la creatinina y urea contribuyen a la formación de NO_3^- al

^a Anexo F.

fotodegradarse. La mineralización de 50 mg L⁻¹ de cafeína en matriz de orina sintética produciría una concentración máxima de 547 g L⁻¹ de nitratos^a.

Una manera ilustrativa de observar y comparar los resultados descritos con anterioridad, es la Figura 4.14, donde se muestra la correlación entre propiedades fisicoquímicas como el pH, la conductividad y la concentración de nitratos con el rendimiento fotocatalítico del TiO₂ y los composites en la degradación de cafeína en disolución acuosa y orina sintética.

Tabla 4.6 Valores de pH, conductividad y concentración de NO₃⁻ en muestras de fotocálisis de cafeína en disolución acuosa y orina sintética por composite TiO₂/zeolita.

| Sistema | Tiempo de irradiación, min | pH inicial | pH final | Conductividad, μS cm ⁻¹ | Concentración de NO ₃ ⁻ , mg L ⁻¹ |
|---------------------------------|----------------------------|------------|----------|------------------------------------|--|
| Agua | 0 | 5.5 | N. D. | 1.2 | 0 |
| Cafeína/agua | 0 | 5.5 | N. D. | 10.4 | 2.2 |
| Cafeína/orina | 0 | 7.0 | N. D. | 4800 | 2.8 |
| Cafeína/agua | 240 | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 3.0 |
| Degussa/cafeína/agua | 240 | 5.0 | 5.0 | 4.8 | 13.2 |
| TiO ₂ /cafeína/agua | 240 | 5.5 | 4.0 | 85.1 | 9.2 |
| TiO ₂ /cafeína/orina | 240 | 7.0 | 7.0 | 3670 | 13.2 |
| TZH/cafeína/agua | 240 | 5.5 | 4.5 | 6.7 | 9.4 |
| TZH/cafeína/orina | 240 | 7.0 | 7.0 | 4420 | 14.4 |
| TZFe/cafeína/agua | 240 | 5.5 | 4.5 | 7.6 | 13.6 |
| TZFe/cafeína/orina | 240 | 7.0 | 7.0 | 2900 | 9.8 |
| T1ZH10/cafeína/orina | 540 | 7.0 | 7.0 | 4840 | 29.0 |
| T1ZFe/cafeína/orina | 480 | 7.0 | 7.0 | 5850 | 9.8 |

^a Anexo F.

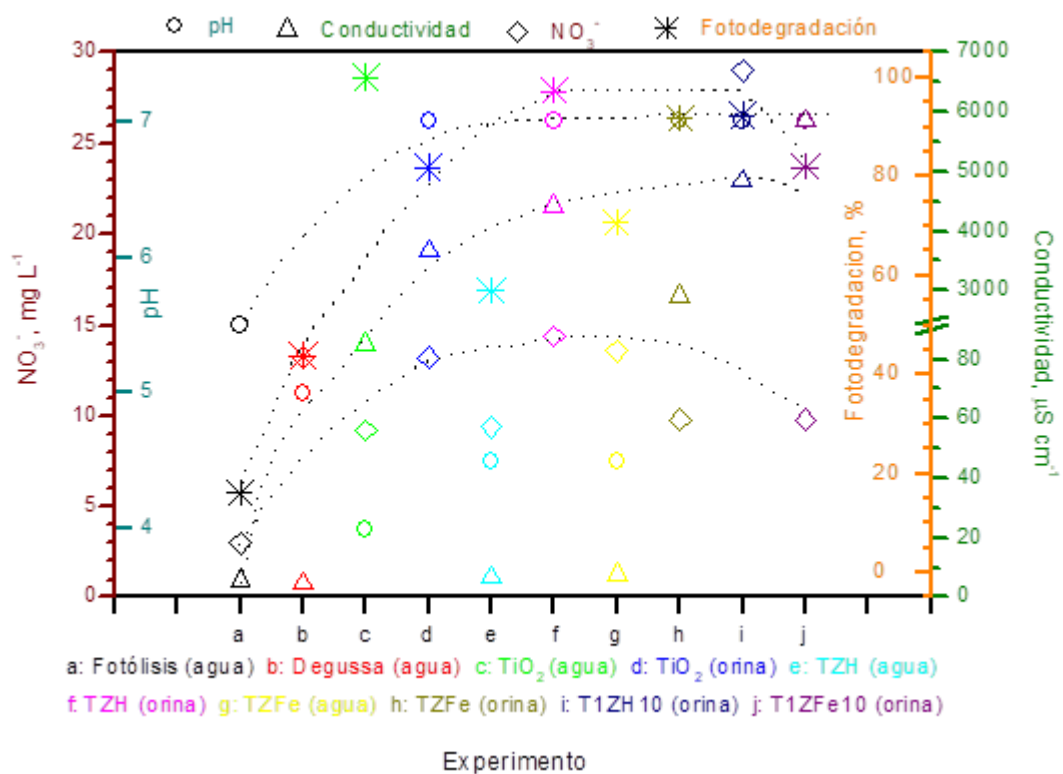


Figura 4.14 Correlación entre el rendimiento fotocatalítico (degradación de cafeína) de materiales catalizadores y las propiedades fisicoquímicas (pH, conductividad y concentración de nitratos) evaluadas al finalizar el proceso de oxidación avanzada.

4.4 Conclusiones

- La fotodegradación de cafeína en disolución acuosa se ajusta a la ecuación cinética de *pseudo*-segundo orden.
- La fotodegradación de cafeína por los composites en orina sintética es de orden cero.
- La constante de velocidad de fotodegradación de cafeína por composites TiO_2 /zeolita es mayor en orina que en agua.
- En los sistemas TiO_2 /orina, T1ZFe10/orina y fotólisis/agua el orden cinético cambia durante el transcurso de la reacción.
- La degradación del 100% de cafeína se realiza en 240 minutos de irradiación, utilizando TiO_2 en disolución acuosa y TZH en orina sintética.
- El uso de composites TiO_2 /zeolita produce efectos sinérgicos en la adsorción y fotocátalisis de cafeína en sistema de orina sintética.
- Los productos identificados en la fotocátalisis oxidativa de cafeína corresponden a derivados de compuestos amida y carboxílicos.
- La mineralización de cafeína utilizando composites TiO_2 /zeolita es incompleta después de 240 min de ser expuestos a luz UV.

ANEXO A

Tabla A1. Reactivos utilizados en los experimentos realizados en esta tesis.

| Reactivo | Fórmula química | Marca | Características |
|-----------------------|---|-------------------|--|
| Ácido clorhídrico | HCl | Merck | Pureza 37% |
| Ácido fórmico | HCOOH | Sigma Aldrich | Pureza \geq 95% |
| Ácido nítrico | HNO ₃ | J. T. Baker | Pureza 64.9% |
| Agua mineral | | ViO | |
| Cafeína | C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂ | Merck | Pureza 100% |
| Cera aglomerante | C ₃₈ H ₇₆ N ₂ O ₂ | Merck | Cera para análisis de XRF, pureza 100% |
| Cloruro de hierro II | FeCl ₂ •4H ₂ O | Merck | Pureza \leq 100% |
| Cloruro de potasio | KCl | Merck | Pureza 99.5% |
| Cloruro de sodio | NaCl | Sigma Aldrich | Pureza 99.9% |
| Hidróxido de amonio | NH ₄ OH | Sigma Aldrich | Pureza 28.8% |
| Hidróxido de sodio | NaOH | J. T. Baker | Perlas, pureza 98.4% |
| Metanol | CH ₃ OH | Burdick & Jackson | Disolvente grado HPLC |
| NitraVer5 | | HACH | Reactivo para determinar NO ₃ ⁻ , [0.3 a 30 mg L ⁻¹] |
| Nitrato de potasio | KNO ₃ | Sigma Aldrich | Pureza 95% |
| Nitrato de sodio | NaNO ₃ | Sigma Aldrich | Pureza 99% |
| Orina sintética | | Synthetic-urine | |
| Oxisulfato de titanio | TiOSO ₄ •xH ₂ O | Sigma Aldrich | \geq 29, Ti como TiO ₂ |

ANEXO B

Tabla B1. Equipos utilizados durante el desarrollo de esta tesis.

| Equipo | Marca | Modelo |
|--|--------------------------|---------------------|
| Agitador horizontal | IKA | AS 260-1 |
| Analizador térmico | Netzsch | STA 449 F3 Jupiter |
| Balanza analítica | Ohaus | D250 |
| Centrífuga | Eppendorf | 5415 D |
| Cromatógrafo de líquidos | Agilent | Serie 1200 infinity |
| Detector de arreglo de diodos | Agilent | Serie 1260 infinity |
| Detector Q-ToF-MS | Agilent | Serie 6520 |
| Difractómetro de rayos X | Bruker | D8 Discover |
| Detector Lynxeye | Bruker | A17-B60 |
| Fuente de radiación de Cu α | Bruker | KFL |
| Equipo de adsorción volumétrica | Quantachrome Instruments | AUTOSORB 1 |
| Espectrofotómetro de fluorescencia de rayos X | Bruker | S8 Tiger |
| Fuente de radiación de Rh | Bruker | AXS |
| Espectrofotómetro de reflectancia difusa | Avantes | AvaSpec-2048 |
| Fuente de radiación | Avantes | Avalight-DHS |
| Espectrofotómetro UV-Vis | HACH | DR 5000 |
| Estufa | Lab-Line Instruments | |
| Evaporadora | Denton vacuum | Desk V |
| Fotómetro de flama | Corning | 410 |
| Horno tubular | Carbolite Gero | STF |
| Controlador de temperatura | Eurotherm | 92 |
| Programador digital de rampas de calentamiento | Eurotherm | 808 |
| Cubeta ultrasónica | Cole Parmer | 08895-12 |
| Medidor de pH, conductividad y sólidos disueltos | Oakton | PC 510 |
| Microscopio electrónico de barrido | Jeol | JSM-6610 LV |
| Detector de dispersión de energía | Oxford Instruments | INCA x-act |
| Molino de discos | IKA | κ MF10 WERKE |
| Parilla | Corning | PC-420 |
| Prensa | Chemplex | Spectro Press |
| Reactor de alta presión | Berghof | BTC 3000 |
| Controlador de reactor Berghof | Berghof | V21 |
| Tamizador automático | Retsch | AS 200 |
| Titulador potenciométrico | Metrohm | Titrande 809 |

ANEXO C

Fichas técnicas de patrones de fases cristalinas en XRD

| Anatasa PDF 00-064-0863 | | | |
|--------------------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------|
| 2θ | Intensidad | 2θ | Intensidad |
| 25.309 | 999 | 95.153 | 35 |
| 36.996 | 55 | 98.589 | 27 |
| 37.877 | 217 | 100.02 | 17 |
| 38.584 | 60 | 101.254 | 12 |
| 48.032 | 320 | 107.59 | 50 |
| 53.984 | 210 | 108.973 | 30 |
| 55.059 | 197 | 112.99 | 4 |
| 62.135 | 33 | 113.944 | 53 |
| 62.739 | 164 | 114.905 | 35 |
| 68.878 | 72 | 118.727 | 46 |
| 70.279 | 74 | 118.84 | 54 |
| 74.217 | 7 | 120.348 | 14 |
| 75.124 | 118 | 121.765 | 13 |
| 76.027 | 37 | 122.397 | 47 |
| 80.949 | 7 | 122.918 | 8 |
| 82.177 | 10 | 131.026 | 57 |
| 82.717 | 64 | 132.534 | 12 |
| 83.158 | 27 | 136.207 | 7 |
| 93.399 | 8 | 137.487 | 67 |
| 94.275 | 34 | | |

Calcita PDF 01-089-1304

| 2θ | Intensidad | 2θ | Intensidad |
|-----------|-------------------|-----------|-------------------|
| 23.101 | 74 | 95.252 | 25 |
| 29.466 | 999 | 96.471 | 15 |
| 31.516 | 20 | 96.471 | 15 |
| 36.039 | 148 | 97.989 | 4 |
| 39.489 | 168 | 99.448 | 21 |
| 43.244 | 139 | 102.48 | 4 |
| 47.214 | 61 | 103.27 | 10 |
| 47.625 | 189 | 103.83 | 4 |
| 48.615 | 182 | 104.455 | 10 |
| 56.678 | 37 | 106.119 | 9 |
| 57.517 | 95 | 106.435 | 17 |
| 58.232 | 9 | 107.73 | 5 |
| 60.798 | 46 | 108.331 | 3 |
| 61.145 | 24 | 109.119 | 2 |
| 61.527 | 26 | 109.857 | 17 |
| 63.191 | 21 | 110.826 | 8 |
| 64.795 | 53 | 114.384 | 3 |
| 65.796 | 34 | 115.495 | 2 |
| 69.349 | 15 | 118.314 | 7 |
| 70.421 | 20 | 119.155 | 5 |
| 73.069 | 23 | 119.7 | 7 |
| 73.838 | 8 | 121.259 | 9 |
| 76.44 | 10 | 127.678 | 2 |
| 77.373 | 19 | 128.448 | 8 |
| 81.124 | 5 | 129.1 | 3 |
| 81.737 | 23 | 129.227 | 4 |
| 82.349 | 3 | 131.33 | 8 |
| 83.966 | 38 | 134.645 | 8 |
| 85.011 | 19 | 135.06 | 3 |
| 86.694 | 5 | 136.255 | 4 |
| 92.126 | 2 | 139.43 | 3 |
| 93.339 | 8 | 143.38 | 8 |
| 94.949 | 24 | 145.464 | 2 |

Clinoptilolita-Ca PDF 00-039-1383

| 2θ | Intensidad | 2θ | Intensidad | 2θ | Intensidad |
|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------|
| 9.875 | 101 | 23.785 | 6 | 32.778 | 16 |
| 11.149 | 13 | 23.986 | 5 | 33.575 | 4 |
| 13.047 | 9 | 25.035 | 9 | 35.496 | 6 |
| 14.902 | 3 | 25.332 | 4 | 36.116 | 3 |
| 15.841 | 5 | 26.002 | 18 | 36.527 | 3 |
| 16.907 | 10 | 26.252 | 12 | 36.853 | 8 |
| 17.306 | 12 | 26.865 | 6 | 37.089 | 5 |
| 19.071 | 20 | 28.127 | 16 | 38.801 | 2 |
| 20.399 | 5 | 28.587 | 16 | 43.276 | 3 |
| 22.342 | 62 | 29.024 | 9 | 44.006 | 2 |
| 22.462 | 64 | 29.777 | 18 | 44.927 | 2 |
| 22.754 | 48 | 30.054 | 47 | 45.937 | 4 |
| 23.175 | 7 | 31.995 | 16 | | |

Clinoptilolita-K PDF 01-080-1557

| 2θ | Intensidad | 2θ | Intensidad | 2θ | Intensidad |
|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------|
| 7.451 | 11 | 22.48 | 488 | 29.393 | 9 |
| 9.852 | 999 | 22.714 | 235 | 29.526 | 34 |
| 11.194 | 491 | 22.782 | 258 | 29.745 | 119 |
| 12.935 | 33 | 23.21 | 57 | 30.004 | 322 |
| 13.064 | 120 | 23.776 | 38 | 30.115 | 237 |
| 13.346 | 58 | 23.935 | 23 | 30.302 | 121 |
| 14.933 | 82 | 24.042 | 44 | 30.434 | 27 |
| 15.833 | 8 | 24.612 | 7 | 31.064 | 19 |
| 16.389 | 5 | 25.051 | 114 | 32.015 | 312 |
| 16.615 | 23 | 25.435 | 20 | 32.713 | 110 |
| 16.918 | 150 | 25.74 | 47 | 32.832 | 79 |
| 17.355 | 302 | 26.038 | 326 | 33.125 | 4 |
| 17.54 | 85 | 26.302 | 162 | 33.5 | 30 |
| 19.068 | 193 | 26.878 | 114 | 33.594 | 28 |
| 19.778 | 6 | 27.608 | 4 | 34.028 | 5 |
| 20.415 | 57 | 28.149 | 258 | 34.219 | 6 |
| 20.962 | 1 | 28.574 | 168 | 35.125 | 37 |
| 21.993 | 12 | 28.785 | 30 | 35.509 | 54 |
| 22.335 | 453 | 29.051 | 167 | | |

Cuarzo PDF 00-005-0490

| 2θ | Intensidad |
|-----------|-------------------|
| 20.835 | 36 |
| 26.644 | 100 |
| 36.527 | 13 |
| 39.456 | 13 |
| 40.284 | 7 |
| 42.444 | 10 |
| 45.79 | 7 |
| 50.167 | 18 |
| 50.644 | 2 |
| 54.865 | 8 |
| 55.332 | 4 |
| 57.246 | 2 |
| 59.983 | 16 |
| 64.03 | 4 |
| 65.808 | 2 |
| 67.75 | 8 |
| 68.142 | 12 |
| 68.311 | 10 |
| 73.462 | 4 |
| 75.656 | 5 |
| 77.699 | 3 |
| 79.894 | 6 |
| 80.086 | 3 |
| 81.489 | 5 |
| 83.839 | 3 |
| 84.944 | 2 |
| 87.454 | 2 |
| 90.826 | 5 |
| 92.811 | 2 |
| 94.653 | 3 |
| 95.131 | 3 |
| 96.239 | 3 |
| 98.751 | 3 |
| 102.228 | 3 |
| 102.574 | 3 |
| 103.914 | 2 |
| 104.199 | 2 |
| 106.607 | 3 |
| 112.211 | 2 |

Dolomita PDF 04-008-0789

| 2θ | Intensidad | 2θ | Intensidad | 2θ | Intensidad |
|-----------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|
| 16.602 | 2 | 77.478 | 4 | 112.054 | 10 |
| 22.047 | 23 | 79.742 | 14 | 112.79 | 14 |
| 24.08 | 54 | 80.472 | 4 | 113.11 | 19 |
| 30.975 | 100 0 | 81.45 | 3 | 114.028 | 3 |
| 33.567 | 48 | 82.161 | 4 | 114.657 | 4 |
| 35.343 | 57 | 82.676 | 19 | 115.999 | 18 |
| 37.39 | 111 | 83.975 | 2 | 116.82 | 2 |
| 41.164 | 278 | 84.776 | 9 | 117.375 | 4 |
| 43.83 | 46 | 86.713 | 18 | 118.689 | 2 |
| 44.968 | 141 | 87.967 | 51 | 119.272 | 11 |
| 45.208 | 7 | 88.647 | 5 | 120.054 | 2 |
| 49.314 | 48 | 89.351 | 17 | 121.894 | 3 |
| 50.577 | 167 | 89.521 | 6 | 123.994 | 2 |
| 51.115 | 212 | 90.356 | 5 | 126.715 | 11 |
| 51.333 | 19 | 92.29 | 4 | 127.237 | 11 |
| 52.395 | 3 | 93.257 | 2 | 131.199 | 2 |
| 58.941 | 36 | 95.77 | 2 | 131.75 | 11 |
| 59.866 | 86 | 96.741 | 3 | 132.318 | 4 |
| 62.077 | 8 | 99.788 | 25 | 134.935 | 12 |
| 63.485 | 60 | 100.479 | 7 | 135.85 | 3 |
| 64.56 | 27 | 100.77 | 32 | 136.959 | 4 |
| 65.209 | 33 | 101.369 | 3 | 137.792 | 2 |
| 66.125 | 23 | 102.222 | 2 | 139.87 | 12 |
| 67.446 | 73 | 104.342 | 6 | 141.855 | 6 |
| 68.222 | 2 | 104.734 | 12 | 142.97 | 5 |
| 70.009 | 3 | 105.26 | 5 | 144.446 | 4 |
| 70.551 | 33 | 106.467 | 28 | 144.9 | 3 |
| 72.928 | 18 | 107.819 | 7 | 145.98 | 2 |
| 74.763 | 25 | 108.657 | 12 | 148.138 | 6 |
| 77.051 | 30 | 110.71 | 4 | 149.527 | 6 |

Mordenita PDF 04-014-3294

| 2θ | Intensidad | 2θ | Intensidad | 2θ | Intensidad |
|-----------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|
| 6.514 | 387 | 36.445 | 23 | 50.243 | 14 |
| 8.631 | 80 | 36.561 | 52 | 50.387 | 70 |
| 9.768 | 633 | 36.883 | 29 | 50.745 | 15 |
| 13.049 | 23 | 37.005 | 16 | 50.915 | 94 |
| 13.46 | 504 | 37.081 | 17 | 51.333 | 4 |
| 13.858 | 184 | 38.274 | 13 | 51.715 | 7 |
| 14.611 | 163 | 38.437 | 6 | 51.806 | 12 |
| 15.301 | 212 | 38.577 | 14 | 52.035 | 5 |
| 17.312 | 4 | 39.111 | 5 | 52.568 | 8 |
| 17.605 | 34 | 39.271 | 11 | 52.713 | 17 |
| 18.217 | 33 | 39.586 | 19 | 53.156 | 27 |
| 19.345 | 34 | 39.819 | 12 | 53.35 | 34 |
| 19.626 | 369 | 40.041 | 3 | 53.524 | 10 |
| 19.914 | 19 | 40.464 | 31 | 53.887 | 19 |
| 20.983 | 21 | 40.822 | 8 | 54.065 | 33 |
| 21.457 | 58 | 41.013 | 2 | 54.44 | 13 |
| 22.242 | 645 | 41.168 | 3 | 54.695 | 11 |
| 22.944 | 17 | 41.316 | 14 | 55.16 | 45 |
| 23.192 | 204 | 41.704 | 25 | 55.472 | 7 |
| 23.659 | 94 | 41.875 | 37 | 55.571 | 6 |
| 24.539 | 42 | 42.134 | 6 | 55.769 | 9 |
| 24.965 | 25 | 42.435 | 9 | 55.917 | 8 |
| 25.228 | 79 | 42.631 | 10 | 56.036 | 5 |
| 25.651 | 999 | 42.715 | 10 | 56.167 | 2 |
| 26.094 | 82 | 43.061 | 2 | 56.79 | 38 |
| 26.285 | 584 | 43.717 | 3 | 57.165 | 5 |
| 27.111 | 80 | 44.203 | 83 | 57.266 | 4 |
| 27.521 | 169 | 44.529 | 38 | 57.476 | 5 |
| 27.68 | 647 | 44.96 | 87 | 57.748 | 52 |
| 27.881 | 377 | 45.432 | 45 | 58.146 | 2 |
| 28.297 | 53 | 45.989 | 14 | 58.533 | 10 |
| 28.71 | 48 | 46.502 | 101 | 58.809 | 5 |
| 28.872 | 41 | 46.637 | 21 | 59.002 | 9 |
| 29.466 | 5 | 46.952 | 24 | 59.453 | 16 |
| 30.394 | 84 | 47.08 | 13 | 59.814 | 58 |
| 30.911 | 280 | 47.409 | 58 | 60.207 | 4 |
| 32.152 | 3 | 47.725 | 3 | 60.597 | 59 |
| 32.697 | 38 | 48.047 | 23 | 60.732 | 49 |
| 32.85 | 5 | 48.119 | 19 | 61.093 | 5 |
| 33.005 | 12 | 48.411 | 126 | 61.093 | 5 |

| | | | | | |
|--------|-----|--------|----|--------|----|
| 33.214 | 87 | 48.772 | 33 | 61.509 | 13 |
| 34.04 | 23 | 48.903 | 14 | 61.666 | 3 |
| 34.662 | 19 | 49.172 | 17 | 61.981 | 5 |
| 35.035 | 91 | 49.385 | 6 | 62.081 | 9 |
| 35.654 | 199 | 49.512 | 9 | 62.311 | 7 |
| 36.134 | 3 | 49.825 | 3 | 62.495 | 9 |

Lepidocrocita RRUFF R050454

http://rruff.info/repository/sample_child_record_powder/by_minerals/Lepidocrocite_R050454-1_Powder_Xray_Data_XY_Processed_7537.txt

Muscovita RRUFF R040104

http://rruff.info/repository/sample_child_record_powder/by_minerals/Muscovite_R040104-1_Powder_Xray_Data_XY_Processed_3490.txt

Neptunita RRUFF R060628

http://rruff.info/repository/sample_child_record_powder/by_minerals/Neptunite_R060628-9_Powder_Xray_Data_XY_RAW_5426.txt

ANEXO D

Cálculos para determinar la TEC y REC de zeolitas precursoras y modificadas.

La TEC se calcula de la siguiente manera:

La cantidad de cationes presentes en 1.01445 g de ZN se determinó por XRF, sin embargo, el hierro, titanio y estroncio no conforman la clinoptilolita o mordenita, son elementos correspondientes a las impurezas de la toba, por lo que la abundancia total se recalcula eliminando los porcentajes correspondientes a dichos elementos. Los resultados se presentan en la Tabla D1.

Tabla D1. Porcentaje en peso de los elementos que conforman la ZN

| Elemento | Abundancia, % | Abundancia recalculada, % |
|----------|---------------|---------------------------|
| Si | 21.60 | 21.6 |
| Ca | 4.71 | 4.71 |
| Al | 3.07 | 3.07 |
| K | 2.07 | 2.07 |
| Fe | 1.47 | |
| Na | 0.95 | 0.95 |
| Ti | 0.11 | |
| Mg | 0.14 | 0.14 |
| Sr | 0.15 | |
| Total | 34.27 | 32.54 |

La abundancia de los cationes intercambiables se normaliza y para el calcio (elemento que conforma la calcita y cuarzo) se aplica un factor de corrección de 0.86, derivado del porcentaje conjunto de mordenita y clinoptilolita presentes en la toba, determinado por XRD.

Para el calcio:

$$\frac{4.71 \% Ca}{34.27 \%} * 32.54 \% * 0.86 = 3.84 \% Ca$$

Para el potasio:

$$\frac{2.07 \% Ca}{34.27 \%} * 32.54 \% = 1.96 \% K$$

Para el sodio:

$$\frac{0.95 \% Ca}{34.27 \%} * 32.54 \% = 0.9 \% Na$$

Para el magnesio:

$$\frac{0.14 \% Ca}{34.27 \%} * 32.54 \% = 0.13 \% Mg$$

El porcentaje de abundancia de los elementos se cambia a mg y posteriormente se modifican a meq, la sumatoria de los valores obtenidos corresponde a la TEC.

Para el calcio:

$$3.84 \% Ca * \frac{1014.45 mg}{100 \%} * \frac{meq}{20 mg} = 1.95 meq Ca$$

Para el potasio:

$$1.96 \% K * \frac{1014.45 mg}{100 \%} * \frac{meq}{39 mg} = 0.51 meq K$$

Para el sodio:

$$0.9 \% Na * \frac{1014.45 mg}{100 \%} * \frac{meq}{23 mg} = 0.4 meq Na$$

Para el magnesio:

$$0.13 \% Mg * \frac{1014.45 mg}{100 \%} * \frac{meq}{12 mg} = 0.11 meq Mg$$

Sabiendo que:

$$TEC = \frac{\sum_i^n meq_i}{m} [=] \frac{meq}{g}$$

$$TEC_{ZN} = * \frac{(1.95 + 0.51 + 0.4 + 0.11) meq}{1.01445 g ZN} = 2.93 \frac{meq}{g}$$

Para determinar la TEC de ZH, ZNa, ZNaFe, ZB y ZFe se siguió el procedimiento anterior utilizando los resultados de XRF que se presentan en la Tabla D2.

Tabla D2. Porcentaje en peso de elementos contenidos en la zeolita en distintas etapas de modificación.

| Elemento | Si | Ca | Al | K | Fe | Na | Ti | Mg | Sr | Zeolita, mg |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------------|
| ZH | 25.65 | 0.53 | 3.49 | 2.62 | 1.22 | 0.21 | 0 | 0.14 | 0 | 909.89 |
| ZNa | 25.10 | 0.66 | 3.43 | 2.17 | 1.16 | 0.75 | 0.14 | 0.14 | 0 | 793.03 |
| ZNaFe | 24.95 | 1.29 | 3.49 | 1.66 | 1.18 | 0.68 | 0.07 | 0.12 | 0.06 | 828.24 |
| ZB | 21.10 | 6.79 | 3.48 | 2.35 | 1.25 | 0.93 | 0.15 | 0.14 | 0.15 | 881.17 |
| ZFe | 19.80 | 9.13 | 3.20 | 2.36 | 1.57 | 0.83 | 0.12 | 0.15 | 0.17 | 1416.36 |

La REC se calcula de la siguiente manera:

Los datos del análisis de las disoluciones de lavado/intercambio de las zeolitas por flamometría de sodio y potasio se presentan en la Tabla D3. El valor de la concentración se determinó usando los parámetros de ajuste de la curva de calibración que se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla D3. Datos experimentales obtenidos mediante flamometría de sodio y potasio.

| Sodio | | | | Potasio | | | |
|--------------------|--------------------|----------------------------|----------------------------------|----------------|--------------------|----------------------------|----------------------------------|
| Muestra | Factor de dilución | Lectura mg L ⁻¹ | Concentración mg L ⁻¹ | Muestra | Factor de dilución | Lectura mg L ⁻¹ | Concentración mg L ⁻¹ |
| [Na ⁺] | 22522 | 3.9 | 83605.72 | | | | |
| ZH | 1150 | 3.9 | 4268.91 | ZH | 195 | 3.7 | 728.79 |
| ZNa | 14375 | 6 | 82094.38 | ZNa | 195 | 2.2 | 433.33 |
| ZNaFe 1 | 115 | 3.6 | 394.05 | ZNaFe1 | 195 | 0.1 | 19.7 |
| ZNaFe 2 | 115 | 0.7 | 76.62 | ZNaFe 2 | 195 | 0 | 0 |
| ZNaFe 3 | 115 | 0.5 | 54.73 | ZNaFe 3 | 195 | 0 | 0 |
| ZNaFe 4 | 115 | 0.8 | 87.57 | ZNaFe 4 | 195 | 0 | 0 |
| ZB | 115 | 3.2 | 350.27 | TB | 195 | 0.1 | 19.7 |
| ZFe 1 | 115 | 0.4 | 43.78 | ZFe 1 | 195 | 0 | 0 |
| ZFe 2 | 115 | 0.3 | 32.84 | ZFe 2 | 195 | 0 | 0 |
| ZFe 3 | 115 | 0.4 | 43.78 | ZFe 3 | 195 | 0 | 0 |
| ZFe 4 | 115 | 0.3 | 32.84 | ZFe 4 | 195 | 0 | 0 |

Para ZNa:

Las unidades de concentración se convirtieron a meq L⁻¹, tomando en cuenta que por cada g de zeolita se adicionaron 10 mL de disolución de intercambio y posteriormente se modificaron a meq g⁻¹. El valor obtenido corresponde a la REC de la zeolita en esa etapa de modificación.

$$[Na^+] = 83605.72 \frac{mg}{L} * \frac{meq}{23 mg} * \frac{0.01 L}{g} = 36.35 \frac{meq Na}{g}$$

$$[Na_{ZNa}] = 82094.38 \frac{mg}{L} * \frac{meq}{23 mg} * \frac{0.01 L}{g} = 35.69 \frac{meq Na}{g}$$

A la concentración inicial de sodio en la disolución de intercambio (NaCl 1.18 mol L⁻¹) se resta la concentración de sodio determinada en ZNa, el valor obtenido es la capacidad de intercambio de sodio en esa etapa de modificación de la zeolita.

$$[Na^+] - [Na_{ZNa}] = (36.35 - 35.69) \frac{meq Na}{g} = 0.66 \frac{meq Na}{g}$$

Después, se calcula la capacidad de intercambio de potasio en esa etapa de modificación de la zeolita.

$$[K_{ZNa}] = 433.33 \frac{mg}{L} * \frac{meq}{39 mg} * \frac{0.01 L}{g} = 0.11 \frac{meq K}{g}$$

Finalmente, la REC se obtiene sumando las capacidades de intercambio calculadas para el sodio y el potasio.

$$REC = [Na_{ZNa}] + [K_{ZNa}] = (0.66 + 0.11) \frac{meq}{g} = 0.77 \frac{meq}{g}$$

El procedimiento anterior fue utilizado para determinar la REC en ZH, ZNaFe, ZB y ZFe, omitiendo los pasos que involucran la [Na⁺]. En caso de ZNaFe y ZFe, las capacidades de intercambio de sodio y potasio calculadas en las etapas de intercambio 1, 2, 3 y 4 se suman. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.6.

ANEXO E

Metodología cromatográfica para la identificación de productos de fotodegradación de cafeína por LC- QToF-MS y LC- QToF-MS/MS

El proceso de identificación de productos de fotodegradación de cafeína fue el siguiente: el sistema TZH/cafeína/agua se sometió a radiación durante 4 horas, una muestra de la disolución resultante se analizó por LC-QToF-MS, y se obtuvo el cromatograma de iones totales (TIC) que se presenta en la Figura E1.

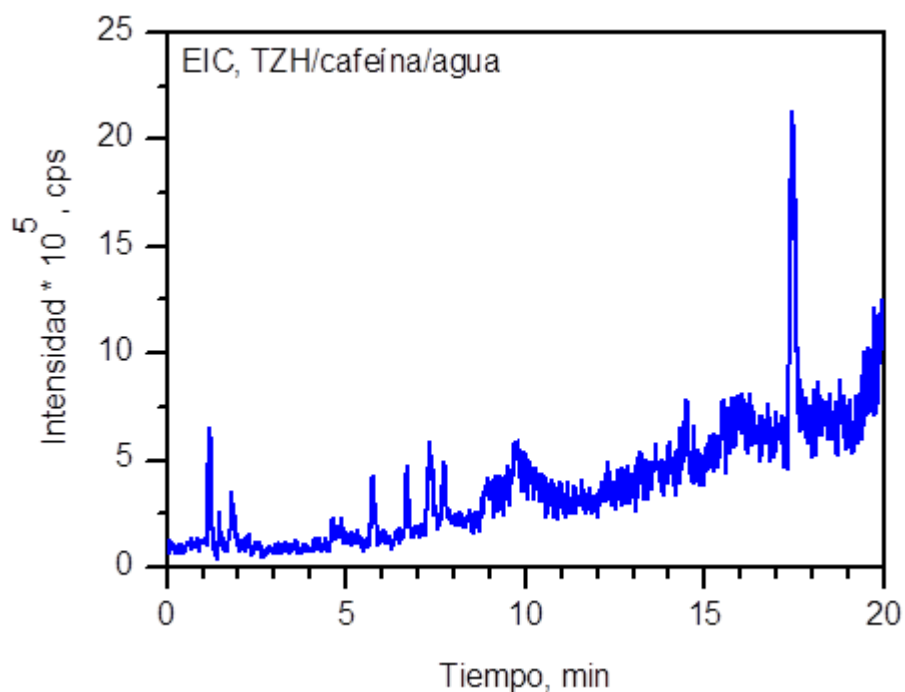
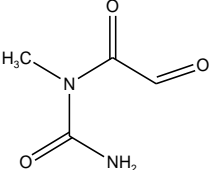
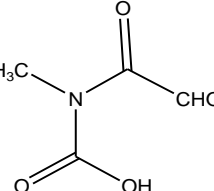
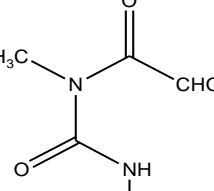
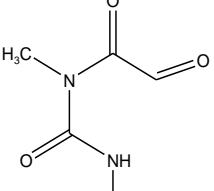
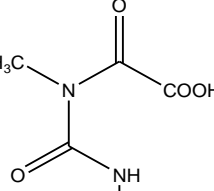


Figura E1. Cromatograma de iones totales de la muestra TZH/cafeína/agua, expuesta durante 240 minutos a radiación artificial, determinado por LC-QToF-MS.

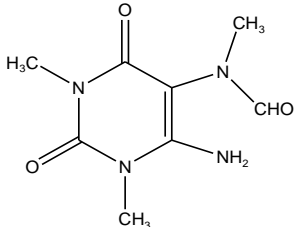
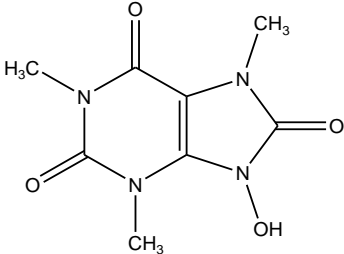
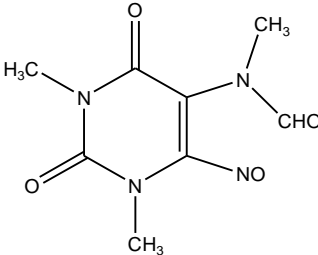
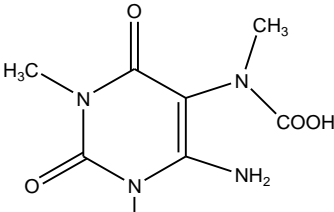
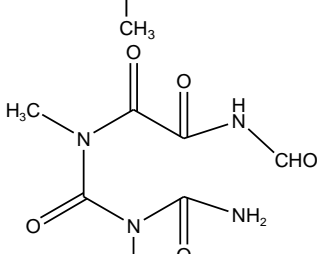
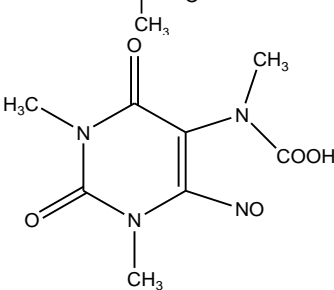
Después se ingresaron las masas (M) de los productos de degradación de cafeína reportados con anterioridad [3,131,134] y el software calculó la masa de la molécula ionizada en forma positiva $(M+H)^+$, las cuales se muestran en la Tabla E1. Las $(M+H)^+$ se buscaron en el TIC de la muestra TZH/cafeína/agua y se obtuvieron cromatogramas de iones extraídos (EIC) correspondientes a los iones positivos de las moléculas de fotodegradación ingresadas. El EIC del ion con $(M+H)^+ = 188.0666$ se muestra en la Figura E2 y se observa que eluyen 3 picos intensos con los $t_R=$

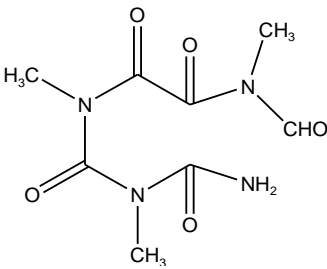
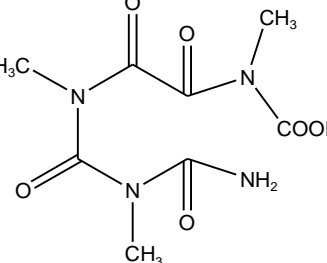
1.448, 1.863 y 3.268 minutos. Con el fin de determinar si alguno de esos picos correspondía a la molécula buscada, la muestra se analizó por LC-QToF-MS/MS. El espectro de masas ($M+H^+= 188.0679$) del $t_R = 1.806$ minutos se presenta en la Figura E3, y las masas con mayor intensidad (a, b, c y d) corresponden a los fragmentos del producto de fotodegradación (Tabla E2).

Tabla E1. Masas de productos de fotodegradación de cafeína reportados y masas de moléculas de fotodegradación ionizadas en modo positivo.

| M | (M+H) ⁺ | Estructura química | Fórmula molecular | Referencia |
|----------|--------------------|---|---|------------|
| 130.0378 | 131.0451 |  | C ₄ H ₆ N ₂ O ₃ | 3 |
| 131.0219 | 132.0291 |  | C ₄ H ₅ NO ₄ | 131 |
| 144.0535 | 145.0608 |  | C ₅ H ₈ N ₂ O ₃ | 131 |
| 144.0535 | 145.0608 |  | C ₅ H ₈ N ₂ O ₃ | 3 |
| 160.0484 | 161.0557 |  | C ₅ H ₈ N ₂ O ₄ | 131 |

| | | | | |
|----------|----------|---|-------------------|-----------|
| 180.0647 | 181.0720 | <chem>CN1C=NC2=C1C(=O)N(C)C2=O</chem> | $C_7H_8N_4O_2$ | 134 |
| 187.0593 | 188.0666 | <chem>CN(C)C(=O)N[C@@H](C=O)C</chem> | $C_6H_9N_3O_4$ | 134 |
| 188.0433 | 189.0506 | <chem>CN(C)C(=O)N[C@@H](C=O)C</chem> | $C_6H_8N_2O_5$ | 134 |
| 194.0804 | 195.0877 | <chem>CN1C=NC2=C1C(=O)N(C)C2=O</chem> | $C_8H_{10}N_4O_2$ | 3,131,134 |
| 198.0753 | 199.0826 | <chem>CN1C=NC2=C1C(=O)N(C)C2=O</chem> | $C_7H_{10}N_4O_3$ | 3,131,134 |
| 210.0753 | 211.0826 | <chem>CN1C=NC2=C1C(=O)N(C)C2=O</chem> | $C_8H_{10}N_4O_3$ | 134 |
| 212.0909 | 213.0982 | <chem>CN1C=NC2=C1C(=O)N(C)C2=O</chem> | $C_8H_{12}N_4O_3$ | 3 |

| | | | | |
|----------|----------|---|-------------------|-------|
| 212.0909 | 213.0982 |  | $C_8H_{12}N_4O_3$ | 3 |
| 226.0702 | 227.0775 |  | $C_8H_{10}N_4O_4$ | 131 |
| 226.0702 | 227.0775 |  | $C_8H_{10}N_4O_4$ | 131 |
| 228.0859 | 229.0931 |  | $C_8H_{12}N_4O_4$ | 3,131 |
| 230.0651 | 231.0724 |  | $C_7H_{10}N_4O_5$ | 3,131 |
| 242.0651 | 243.0724 |  | $C_8H_{10}N_4O_5$ | 131 |

| | | | | |
|----------|----------|---|-------------------|---|
| 244.0808 | 245.0880 |  | $C_8H_{12}N_4O_5$ | 3 |
| 260.0757 | 261.0830 |  | $C_8H_{12}N_4O_6$ | 3 |

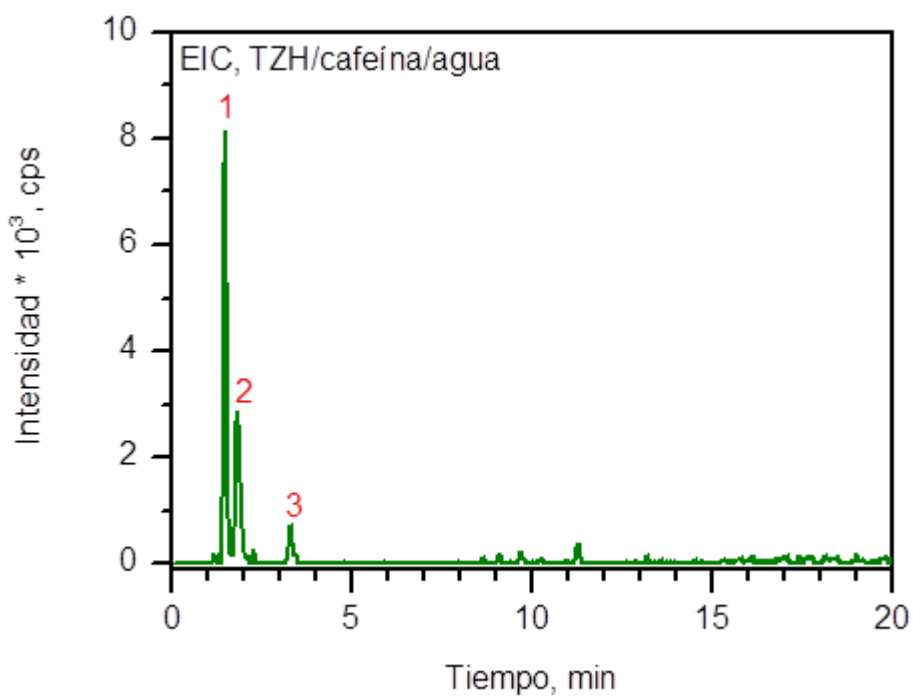


Figura E2. Cromatograma de iones extraídos $[(M+H)^+ = 188.0679]$ de la muestra TZH/cafeína/agua, expuesta durante 240 minutos a radiación UV artificial, obtenido por LC-QToF-MS.

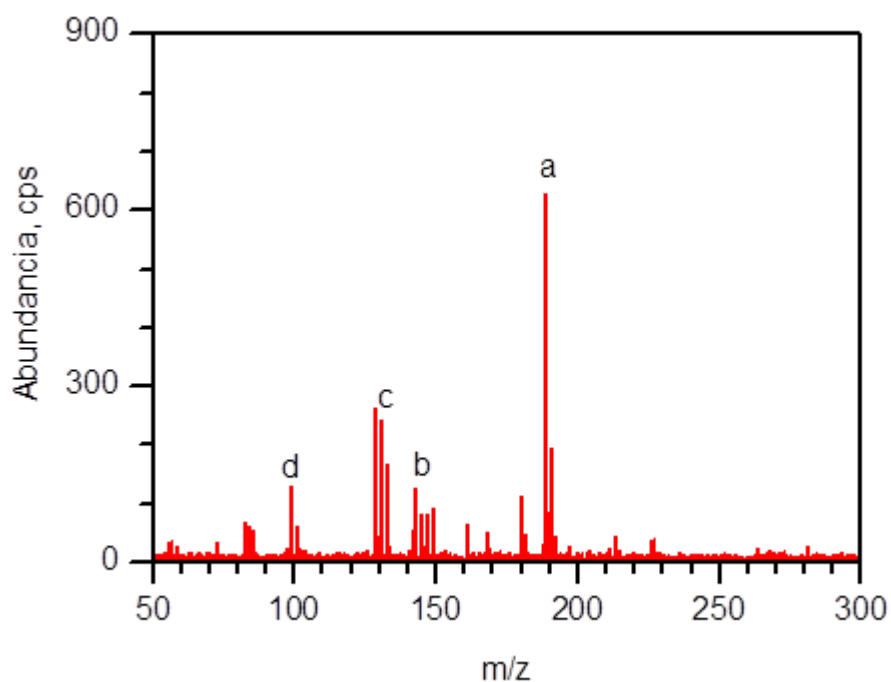
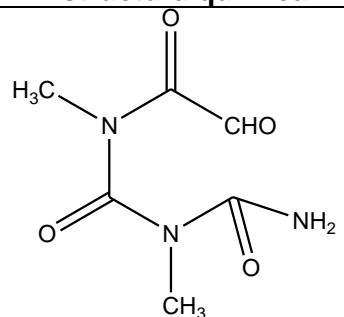
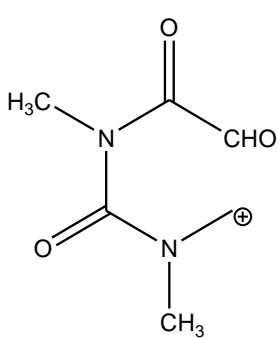
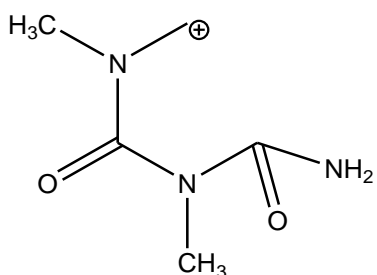
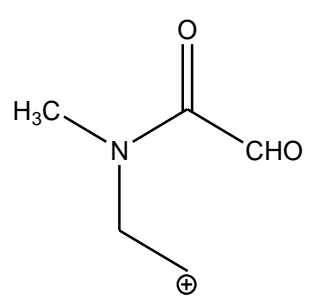


Figura E3. Espectro de masas de la muestra TZH/cafeína/agua, expuesta durante 240 minutos a radiación UV artificial, obtenido por LC-QToF-MS/MS a t_R de 1.806 minutos.

El proceso para identificar productos de fotodegradación en otras muestras fue análogo al descrito con anterioridad, tomando en cuenta los siguientes criterios:

- Los picos del EIC deben estar definidos y resueltos.
- La intensidad deseable del pico es 1×10^4 .
- El $\Delta m/z$ debe ser pequeño, idealmente menor a 5 ppm.
- Si en una muestra se identifican dos posibles productos de degradación, el tiempo de retención de cada uno debe diferir en al menos 1 minuto para que el análisis de ambos se realice en una sola inyección.

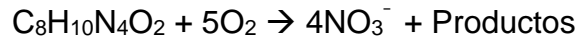
Tabla E2. Fragmentos del producto de degradación fotocatalítica de cafeína (M = 187.0593), identificados por LC-QToF-MS/MS

| Clave | (M+H) ⁺ | Estructura química |
|-------|--------------------|--|
| a | 188.0666 |  |
| b | 144 |  |
| c | 131 |  |
| d | 99 |  |

ANEXO F

Cálculos para determinar la cantidad de NO_3^- producida por la mineralización de cafeína, creatinina y urea.

Al mineralizar una disolución de 50 mg L^{-1} de cafeína se producen 64 mg L^{-1} de NO_3^- , de acuerdo a la siguiente reacción:



La relación molar $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 : 4\text{NO}_3^-$ es 1:4, entonces:

$$50 \frac{\text{mg cafeína}}{\text{L}} * \frac{\text{g}}{1000 \text{ mg}} * \frac{\text{mol}}{194.194 \text{ g}} = 2.57 * 10^{-4} \frac{\text{mol cafeína}}{\text{L}}$$

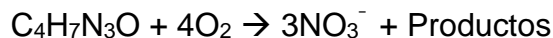
Aplicando la relación molar:

$$2.57 * 10^{-4} * 4 = 1.03 * 10^{-3} \frac{\text{mol NO}_3^-}{\text{L}}$$

$$1.03 * 10^{-3} \frac{\text{mol NO}_3^-}{\text{L}} * \frac{62.005 \text{ g}}{\text{mol}} * \frac{1000 \text{ mg}}{\text{g}} = 63.86 \frac{\text{mg NO}_3^-}{\text{L}}$$

En disolución de orina sintética, la creatinina (2000 mg L^{-1}) y urea (25000 mg L^{-1}) presentes en la matriz pueden contribuir a la presencia de nitratos de acuerdo con las siguientes reacciones:

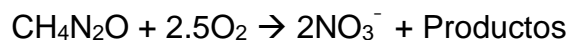
Creatinina:



La relación molar $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O} : 3\text{NO}_3^-$ es 1:3, entonces:

$$2000 \frac{\text{mg creatinina}}{\text{L}} * \frac{\text{g}}{1000 \text{ mg}} * \frac{\text{mol creatinina}}{113.120 \text{ g}} * \frac{3 \text{ mol NO}_3^-}{\text{mol creatinina}} * \frac{62.005 \text{ g}}{\text{mol}} * \frac{1000 \text{ mg}}{\text{g}} = 3288.81 \frac{\text{mg NO}_3^-}{\text{L}}$$

Urea:



La relación molar $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} : 4\text{NO}_3^-$ es 1:2, entonces:

$$\begin{aligned} 25000 \frac{\text{mg urea}}{\text{L}} * \frac{\text{g}}{1000 \text{ mg}} * \frac{\text{mol urea}}{60.056 \text{ g}} * \frac{2 \text{ mol NO}_3^-}{\text{mol urea}} * \frac{62.005 \text{ g}}{\text{mol}} * \frac{1000 \text{ mg}}{\text{g}} \\ = 51622.65 \frac{\text{mg NO}_3^-}{\text{L}} \end{aligned}$$

Finalmente, la concentración máxima de NO_3^- en una disolución de 50 mg L⁻¹ de cafeína disuelta en orina sintética es:

$$(63.86 + 3288.81 + 51622.65) \frac{\text{mg NO}_3^-}{\text{L}} = 546975.32 \frac{\text{mg NO}_3^-}{\text{L}} \approx 547 \frac{\text{g NO}_3^-}{\text{L}}$$

REFERENCIAS

- [1] Talib, A.; Randhir, T. O. Managing Emerging Contaminants: Status, Impacts, and Watershed-Wide Strategies. *Expo. Heal.* **2016**, *8* (1), 143–158.
- [2] Edwards, Q. A.; Kulikov, S. M.; Garner-O’Neale, L. D. Caffeine in Surface and Wastewaters in Barbados, West Indies. *Springerplus* **2015**, *4* (1), 1–12.
- [3] Lin, K. Y. A.; Chen, B. J. Magnetic Carbon-Supported Cobalt Derived from a Prussian Blue Analogue as a Heterogeneous Catalyst to Activate Peroxymonosulfate for Efficient Degradation of Caffeine in Water. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *486*, 255–264.
- [4] Arfanis, M. K.; Adamou, P.; Moustakas, N. G.; Triantis, T. M.; Kontos, A. G.; Falaras, P. Photocatalytic Degradation of Salicylic Acid and Caffeine Emerging Contaminants Using Titania Nanotubes. *Chem. Eng. J.* **2017**, *310*, 525–536.
- [5] Ruthven, D. M. *Encyclopedia of Chemical Technology*; Kirk-Othmer, Ed.; 2001; Vol. 1.
- [6] Qi, F.; Chu, W.; Xu, B. Catalytic Degradation of Caffeine in Aqueous Solutions by Cobalt-MCM41 Activation of Peroxymonosulfate. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *134–135*, 324–332.
- [7] Barrer, R. M. *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*; Press, A., Ed.; London, 1978.
- [8] Moore, E.; Smart, L. *Química Del Estado Sólido: Una Introducción*; Iberoamericana, A. W., Ed.; España, 1995.
- [9] Roque-Malherbe, R. Applications of Natural Zeolites in Pollution Abatement and Industry. *Handb. Surfaces Interfaces Mater.* **2001**, *5*, 495–522.
- [10] Smith, J. V. Definition of a Zeolite. *Zeolites* **1984**, *4* (4), 309–310.
- [11] Bosch, P.; Schifter, I. *La Zeolita. Una Piedra Que Hierve*; Económica, F. de cultura, Ed.; México, 1997.
- [12] Szostak, R. *Handbook of Molecular Sieves*; Springer, Ed.; New York, 1992.
- [13] Inglezakis, V. J. The Concept of “Capacity” in Zeolite Ion-Exchange Systems. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *281* (1), 68–79.
- [14] Chojnacki, A.; Chojnacka, K.; Hoffmann, J.; Górecki, H. The Application of Natural Zeolites for Mercury Removal: From Laboratory Tests to Industrial Scale. *Miner. Eng.* **2004**, *17* (7–8), 933–937.
- [15] Inglezakis, V. J.; Loizidou, M. D.; Grigoropoulou, H. P. Ion Exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , and Cr^{3+} on Natural Clinoptilolite: Selectivity Determination and Influence of Acidity on Metal Uptake. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *261* (1), 49–54.
- [16] Inglezakis, V. J.; Loizidou, M. M.; Grigoropoulou, H. P. Ion Exchange Studies on Natural and Modified Zeolites and the Concept of Exchange Site Accessibility. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *275* (2), 570–576.
- [17] Tsitsishvili, G. V.; Andronikashvili, T. G. *Natural Zeolites*; Khimya, Ed.; Moscow, 1985.
- [18] Mohamed, Y. F. Y.; Ghatas, Y. A. A. Effect of Mineral, Biofertilizer (EM) and Zeolite on Growth, Flowering, Yield and Composition of Volatile Oil of *Viola Odorata* L. Plants. *J. Hortic. Sci. Ornament. Plants* **2016**, *8* (3), 140–148.

- [19] Hiromichi, A.; Ryuichiroh, T.; Yoshiteru, I.; Erni, J.; M., N. Cs Immobilization Using the Formation of the Glassy Phase by the Heat-Treatment of Natural Mordenite. *J. Nucl. Mater.* **2018**, *508*, 20–25.
- [20] Margeta, K.; Stefanović, Š. C.; Kaučič, V.; Logar, N. Z. The Potential of Clinoptilolite-Rich Tuffs from Croatia and Serbia for the Reduction of Toxic Concentrations of Cations and Anions in Aqueous Solutions. *Appl. Clay Sci.* **2015**, *116–117*, 111–119.
- [21] Bianchi, F.; Farao, C.; Maretto, M.; Papini, M. P.; Vignola, R. Characterization of Natural Adsorbent Material for Heavy Metal Removal in a Petrochemical Site Contamination. **2013**, *01007*, 2–5.
- [22] Vatin, N. I.; Chechevichkin, V. N.; Chechevichkin, A. V.; Shilova, Y.; Yakunin, L. A. Application of Natural Zeolites for Aquatic and Air Medium Purification. *Appl. Mech. Mater.* **2014**, *587–589*, 565–572.
- [23] Dash, S. S.; Gummadi, S. N. Catabolic Pathways and Biotechnological Applications of Microbial Caffeine Degradation. *Biotechnol. Lett.* **2006**, *28*, 1993–2002.
- [24] Ackley, M. W.; Giese, R. F.; Yang, R. T. Clinoptilolite: Untapped Potential for Kinetics Gas Separations. *Zeolites* **1992**, *12* (7), 780–788.
- [25] IZA. Clinoptilolite <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Clinoptilolite/Clinoptilolite.html> (accessed Jun 6, 2018).
- [26] IZA. Mordenite <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Mordenite/mordenite.htm> (accessed Jun 6, 2018).
- [27] Chiva, S.; Berlanga, J.; Martínez, R.; Climent, J. *Procesos de Oxidación Avanzada En El Ciclo Integral Del Agua*; 2017.
- [28] RRUFF. Anatasa <http://rruff.info/anatase/display=default/R060277> (accessed Jun 7, 2018).
- [29] RRUFF. Rutilo <http://rruff.info/rutile/display=default/R040049> (accessed Jun 7, 2018).
- [30] Domènech, X.; Jardim, W. F.; Litter, M. Eliminación de Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea. *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*; 2001; pp 7–34.
- [31] Cheng, Z. L.; Han, S. Preparation of a Novel Composite Electrode Based on N-Doped TiO₂-Coated NaY Zeolite Membrane and Its Photoelectrocatalytic Performance. *Chinese Chem. Lett.* **2016**, *27* (3), 467–470.
- [32] Jansson, I.; Suárez, S.; Garcia-Garcia, F. J.; Sánchez, B. Zeolite-TiO₂ Hybrid Composites for Pollutant Degradation in Gas Phase. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *178*, 100–107.
- [33] Kamegawa, T.; Ishiguro, Y.; Kido, R.; Yamashita, H. Design of Composite Photocatalyst of TiO₂ and Y-Zeolite for Degradation of 2-Propanol in the Gas Phase under UV and Visible Light Irradiation. *Molecules* **2014**, *19* (10), 16477–16488.
- [34] Saheed, O. S.; I., O. G. Synthesis and Characterisation of Rhodium Doped on TiO₂/HCP for Enhanced Photocatalytic Performance on Pentachlorophenol. *J. Nanomater.* **2014**, *2014*.
- [35] Yasumori, A.; Yanagida, S.; Sawada, J. Preparation of a Titania/X-Zeolite/Porous Glass Composite Photocatalyst Using Hydrothermal and Drop Coating Processes. *Molecules* **2015**, *20* (2), 2349–2363.
- [36] Alshameri, A.; Yan, C.; Lei, X. Enhancement of Phosphate Removal from Water by TiO₂/Yemeni Natural Zeolite: Preparation, Characterization and Thermodynamic. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *196*, 145–157.

- [37] Li, F.; Sun, S.; Jiang, Y.; Xia, M.; Sun, M.; Xue, B. Photodegradation of an Azo Dye Using Immobilized Nanoparticles of TiO₂ Supported by Natural Porous Mineral. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *152* (3), 1037–1044.
- [38] Trujillo, M. E.; Hiraes, D.; Rincón, M. E.; Hinojosa, J. F.; Leyva, G. L.; Castellón, F. F. TiO₂/Clinoptilolite Composites for Photocatalytic Degradation of Anionic and Cationic Contaminants. *J. Mater. Sci.* **2013**, *48* (19), 6778–6785.
- [39] Ge, M.; Li, Q.; Cao, C.; Huang, J.; Li, S.; Zhang, S.; Chen, Z.; Zhang, K.; Al-Deyab, S. S.; Lai, Y. One-Dimensional TiO₂ Nanotube Photocatalysts for Solar Water Splitting. *Adv. Sci.* **2017**, *4* (1), 1–31.
- [40] Talib, A.; Randhir, T. O. Managing Emerging Contaminants: Status, Impacts, and Watershed-Wide Strategies. *Expo. Heal.* **2016**, *8* (1), 143–158.
- [41] Gabarrón, S.; Gernjak, W.; Valero, F.; Barceló, A.; Petrovic, M.; Rodríguez, I. Evaluation of Emerging Contaminants in a Drinking Water Treatment Plant Using Electrodialysis Reversal Technology. *J. Hazard. Mater.* **2016**, *309*, 192–201.
- [42] Martínez, G. D. A.; Baca, S.; Walsh, E. J. Lethal and Sublethal Effects of Selected PPCPs on the Freshwater Rotifer, *Platyonus Patulus*. *Environ. Toxicol. Chem.* **2015**, *34* (4), 913–922.
- [43] Birch, G. F.; Drage, D. S.; Thompson, K.; Eaglesham, G.; Mueller, J. F. Emerging Contaminants (Pharmaceuticals, Personal Care Products, a Food Additive and Pesticides) in Waters of Sydney Estuary, Australia. *Mar. Pollut. Bull.* **2015**, *97* (1–2), 56–66.
- [44] Gil, A.; García, A. M.; Fernández, M.; Vicente, M. A.; González, R. B.; Rives, V. Effect of Dopants on the Structure of Titanium Oxide Used as a Photocatalyst for the Removal of Emergent Contaminants. *J. Ind. Eng. Chem.* **2017**.
- [45] Du, B.; Haddad, S. P.; Luek, A.; Scott, W. C.; Saari, G. N.; Burket, S. R.; Breed, C. S.; Kelly, M.; Broach, L.; Rasmussen, J. B.; et al. Bioaccumulation of Human Pharmaceuticals in Fish across Habitats of a Tidally Influenced Urban Bayou. *Environ. Toxicol. Chem.* **2016**, *35* (4), 966–974.
- [46] Garrido, E.; Camacho, M. D.; Martín, J.; Santos, A.; Santos, J. L.; Aparicio, I.; Alonso, E. Monitoring of Emerging Pollutants in Guadiamar River Basin (South of Spain): Analytical Method, Spatial Distribution and Environmental Risk Assessment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2016**, *23* (24), 25127–25144.
- [47] Rozas, O.; Vidal, C.; Baeza, C.; Jardim, W. F.; Rossner, A.; Mansilla, H. D. Organic Micropollutants (OMPs) in Natural Waters: Oxidation by UV/H₂O₂ Treatment and Toxicity Assessment. *Water Res.* **2016**, *98* (April), 109–118.
- [48] Lean, M. E. J.; Ashihara, H.; Clifford, M. N.; Crozier, A. A. Purine Alkaloids: A Focus on Caffeine and Related Compounds in Beverages. In *Teas, Cocoa and Coffee: Plant Secondary Metabolites and Health*; 2011; pp 25–44.
- [49] Chemicalize <https://chemicalize.com> (accessed Jun 29, 2018).
- [50] Wu, G.; Wang, J.; Thomas, D. F.; Chen, A. Synthesis of F-Doped Flower-like TiO₂ Nanostructures with High Photoelectrochemical Activity. *Langmuir* **2008**, *24* (7), 3503–3509.
- [51] Hong, X.; Wang, Z.; Cai, W.; Lu, F.; Zhang, J.; Yang, Y.; Ma, N.; Liu, Y. Visible-Light-Activated Nanoparticle Photocatalyst of Iodine-Doped Titanium Dioxide. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (6), 1548–1552.
- [52] Sclafani, A.; Palmisano, L.; Schiavello, M. Influence of the Preparation Methods of Titanium Dioxide on the Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Dispersion. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (2), 829–832.

- [53] Ming, C.; Wu, P. Structural Characteristics of Zeolite/TiO₂ Composite and Photocatalysis of Toluene Degradation. *Chinese J. Geochemistry* **2005**, *24* (4), 370–376.
- [54] Yener, H. B.; Yilmaz, M.; Deliismail; Özkan, S. F.; Helvacı. Clinoptilolite Supported Rutile TiO₂ Composites: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity on the Degradation of Terephthalic Acid. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *173*, 17–26.
- [55] Li, F.; Jiang, Y.; Yu, L.; Yang, Z.; Hou, T.; Sun, S. Surface Effect of Natural Zeolite (Clinoptilolite) on the Photocatalytic Activity of TiO₂. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *252* (5), 1410–1416.
- [56] Takeda, N.; Torimoto, T.; Sampath, S.; Kuwabata, S.; Yoneyama, H. Effect of Inert Supports for Titanium Dioxide Loading on Enhancement of Photodecomposition Rate of Gaseous Propionaldehyde. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (24), 9986–9991.
- [57] Takeda, N.; Ohtani, M.; Torimoto, T.; Kuwabata, S.; Yoneyama, H. Evaluation of Diffusibility of Adsorbed Propionaldehyde on Titanium Dioxide-Loaded Adsorbent Photocatalyst Films from Its Photodecomposition Rate. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (14), 2644–2649.
- [58] Torimoto, T.; Ito, S.; Kuwabata, S.; Yoneyama, H. Effects of Adsorbents Used as Supports for Titanium Dioxide Loading on Photocatalytic Degradation of Propylamide. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30* (4), 1275–1281.
- [59] Elizalde, M. P.; García, E.; Sabinas, S. A. Novel Preparation of Carbon-TiO₂ composites. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *263*, 73–83.
- [60] Cheng, C.; Lu, D.; Shen, B.; Liu, Y.; Lei, J.; Wang, L.; Zhang, J.; Matsuoka, M. Mesoporous Silica-Based Carbon Dot/TiO₂ photocatalyst for Efficient Organic Pollutant Degradation. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *226*, 79–87.
- [61] An, Y.; De Ridder, D. J.; Zhao, C.; Schoutteten, K.; Bussche, J. Vanden; Zheng, H.; Chen, G.; Vanhaecke, L. Adsorption and Photocatalytic Degradation of Pharmaceuticals and Pesticides by Carbon Doped-TiO₂ Coated on Zeolites under Solar Light Irradiation. *Water Sci. Technol.* **2016**, *73* (12), 2868–2881.
- [62] Li, C.; Sun, Z.; Ma, R.; Xue, Y.; Zheng, S. Fluorine Doped Anatase TiO₂ with Exposed Reactive (001) Facets Supported on Porous Diatomite for Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *243*, 281–290.
- [63] Liu, R.; Wang, J.; Zhang, J.; Xie, S.; Wang, X.; Ji, Z. Honeycomb-like Micro-Mesoporous Structure TiO₂/Sepiolite Composite for Combined Chemisorption and Photocatalytic Elimination of Formaldehyde. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *248*, 234–245.
- [64] Liu, R.; Ji, Z.; Wang, J.; Zhang, J. Solvothermal Synthesized Ag-Decorated TiO₂/Sepiolite Composite with Enhanced UV-vis and Visible Light Photocatalytic Activity. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *266* (January), 268–275.
- [65] Tang, X.; Feng, Q.; Liu, K.; Luo, X.; Huang, J.; Li, Z. A Simple and Innovative Route to Remarkably Enhance the Photocatalytic Performance of TiO₂: Using Micro-Meso Porous Silica Nanofibers as Carrier to Support Highly-Dispersed TiO₂ nanoparticles. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *258*, 251–261.
- [66] Yoneyama, H.; Torimoto, T. Titanium Dioxide/Adsorbent Hybrid Photocatalysts for Photodestruction of Organic Substances of Dilute Concentrations. *Catal. Today* **2000**, *58* (2), 133–140.
- [67] Petkowicz, D. I.; Brambilla, R.; Radtke, C.; da Silva, C. D. S.; da Rocha, Z. N.; Pergher, S. B. C.; dos Santos, J. H. Z. Photodegradation of Methylene Blue by in Situ Generated Titania Supported on a NaA Zeolite. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *357* (2), 125–134.

- [68] Ilinoiu, E. C.; Pode, R.; Manea, F.; Colar, L. A.; Jakab, A.; Orha, C.; Ratiu, C.; Lazau, C.; Sfarloaga, P. Photocatalytic Activity of a Nitrogen-Doped TiO₂ modified Zeolite in the Degradation of Reactive Yellow 125 Azo Dye. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2013**, *44* (2), 270–278.
- [69] Faghihian, H.; Bahranifard, A. Application of TiO₂-Zeolite as Photocatalyst for Photodegradation of Some Organic Pollutants. *Iran. J. Catal.* **2012**, *2* (1), 45–50.
- [70] Guesh, K.; Mayoral, Á.; Márquez-Álvarez, C.; Chebude, Y.; Díaz, I. Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ Supported on Zeolites Tested in Real Wastewaters from the Textile Industry of Ethiopia. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *225*, 88–97.
- [71] Dehghani, M.; Jafari, P.; Irani, M. Preparation of Pd-Based Membranes on Pd/TiO₂ Modified NaX/PSS Substrate for Hydrogen Separation: Design and Optimization. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *226*, 369–377.
- [72] Wang, Y.; Chen, J.; Lei, X.; Ren, Y. Preparation of Microporous Zeolites TiO₂/SSZ-13 Composite Photocatalyst and Its Photocatalytic Reactivity. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *250*, 9–17.
- [73] Sun, Q.; Hu, X.; Zheng, S.; Sun, Z.; Liu, S.; Li, H. Influence of Calcination Temperature on the Structural, Adsorption and Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanoparticles Supported on Natural Zeolite. *Powder Technol.* **2015**, *274*, 88–97.
- [74] Liu, C.; Zhang, R.; Wei, S.; Wang, J.; Liu, Y.; Li, M.; Liu, R. Selective Removal of H₂S from Biogas Using a Regenerable Hybrid TiO₂/Zeolite Composite. *Fuel* **2015**, *157*, 183–190.
- [75] Zhao, L.; Cui, T.; Li, Y.; Wang, B.; Han, J.; Han, L.; Liu, Z. Efficient Visible Light Photocatalytic Activity of P–n Junction CuO/TiO₂ Loaded on Natural Zeolite. *RSC Adv.* **2015**, *5* (79), 64495–64502.
- [76] Ramírez, J.; Samaniego, J. E.; Ramírez, R. TiO₂-Chabazite Semiconductor Composites for Photocatalytic Degradation of Rhodamine under Sunlight Irradiation. *Sol. Energy* **2016**, *139*, 258–265.
- [77] Zhang, G.; Song, A.; Duan, Y.; Zheng, S. Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂/Zeolite Composite for Abatement of Pollutants. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *255*, 61–68.
- [78] Wang, C.; Shi, H.; Li, Y. Synthesis and Characterization of Natural Zeolite Supported Cr-Doped TiO₂ Photocatalysts. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258* (10), 4328–4333.
- [79] Khodadoust, S.; Sheini, A.; Armand, N. Photocatalytic Degradation of Monoethanolamine in Wastewater Using Nanosized TiO₂ Loaded on Clinoptilolite. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2012**, *92*, 91–95.
- [80] Bandas, C.; Orha, C.; Misca, C.; Lazau, C.; Sfarloaga, P.; Olariu, S. Photocatalytic Inactivation of *Enterococcus Faecalis* from Water Using Functional Materials Based on Natural Zeolite and Titanium Dioxide. *Chinese J. Chem. Eng.* **2014**, *22* (1), 38–43.
- [81] Wang, C.; Li, Y. Preparation and Characterisation of S Doped TiO₂/Natural Zeolite with Photocatalytic and Adsorption Activities. *Mater. Technol.* **2014**, *29* (4), 204–209.
- [82] Liu, S.; Lim, M.; Amal, R. TiO₂-Coated Natural Zeolite: Rapid Humic Acid Adsorption and Effective Photocatalytic Regeneration. *Chem. Eng. Sci.* **2014**, *105*, 46–52.
- [83] Kanakaraju, D.; Kockler, J.; Motti, C. A.; Glass, B. D.; Oelgemöller, M. Titanium Dioxide/Zerolite Integrated Photocatalytic Adsorbents for the Degradation of Amoxicillin. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *166–167*, 45–55.

- [84] Amini, N.; Soleimani, M.; Mirghaffari, N. Photocatalytic Removal of SO₂ Using Natural Zeolite Modified by TiO₂ and Polyoxypropylene Surfactant. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2018**.
- [85] Özyagci, B.; Sahin, V.; Karabakan, A. Esterification of 1-Octanol on Clinoptilolite-Supported TiO₂ Catalysts. *Silicon* **2018**.
- [86] Liu, X.; Liu, Y.; Lu, S.; Guo, W.; Xi, B. Performance and Mechanism into TiO₂/Zeolite Composites for Sulfadiazine Adsorption and Photodegradation. *Chem. Eng. J.* **2018**, 350 (February), 131–147.
- [87] Korkuna, O.; Lebeda, R.; Skubiszewska, J.; Vrublevska, T.; Gun'ko, V. M.; Ryczkowski, J. Structural and Physicochemical Properties of Natural Zeolites: Clinoptilolite and Mordenite. *Microporous mesoporous Mater.* **2006**, 87, 243–254.
- [88] Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves*; Wiley, Ed.; New York, London, Sydney, Toronto, 1974.
- [89] Devi, L. G.; Kottam, N.; Murthy, B. N.; Kumar, S. G. Enhanced Photocatalytic Activity of Transition Metal Ions Mn²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ doped Polycrystalline Titania for the Degradation of Aniline Blue under UV/Solar Light. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2010**, 328 (1–2), 44–52.
- [90] Escobedo, A.; Sánchez, E.; Pal, U. Use of Diffuse Reflectance Spectroscopy for Optical Characterization of Un-Supported Nanostructures. *Rev. Mex. Física S* **2007**, 53 (5), 18–22.
- [91] Zhang, H.; Banfield, J. F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104 (15), 3481–3487.
- [92] Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids*; 1999.
- [93] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, 87 (9–10), 1051–1069.
- [94] Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32 (5), 751–767.
- [95] Huheey, J. E.; Heiter, E. A.; Heiter, R. L. *Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad*, 4th ed.; New York, 1999.
- [96] Jelle, A. A.; Hmadeh, M.; O'Brien, P. G.; Perovic, D. D.; Ozin, G. A. Photocatalytic Properties of All Four Polymorphs of Nanostructured Iron Oxyhydroxides. *ChemNanoMat* **2016**, 2 (11), 1047–1054.
- [97] Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, 2004; Vol. 16.
- [98] Gregg, J. S.; Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 1982.
- [99] Franks, G. V.; Meagher, L. The Isoelectric Points of Sapphire Crystals and Alpha-Alumina Powder. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2003**, 214 (1–3), 99–110.
- [100] Cabrera, W. A.; Román, F. R.; Hernández, A. J. Transition Metal Modified and Partially Calcined Inorganic–Organic Pillared Clays for the Adsorption of Salicylic Acid, Clofibrilic Acid, Carbamazepine, and Caffeine from Water. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, 386 (1), 381–391.
- [101] Sotelo, J. L.; Ovejero, G.; Rodríguez, A.; Álvarez, S.; García, J. Study of Natural Clay Adsorbent Sepiolite for the Removal of Caffeine from Aqueous Solutions: Batch and Fixed-Bed Column Operation. *Water. Air. Soil Pollut.* **2013**, 224 (3).

- [102] Lee, Y. R.; Tian, M.; Kim, S.-N.; Ahn, W.-S.; Row, K. H. Adsorption Isotherms of Caffeine and Theophylline on Metal-Organic Frameworks. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2014**, *32* (9), 725–735.
- [103] Majidi, R.; Karami, A. R. Caffeine and Nicotine Adsorption on Perfect, Defective and Porous Graphene Sheets. *Diam. Relat. Mater.* **2016**, *66*, 47–51.
- [104] Chung, Y. T.; Wang, C. K.; Wang, K. S.; Huang, S. Y.; Chang, S. H. Facile Modification of Graphite Sheet by Novel Electrochemical Exfoliation/Oxidant Method and Its Adsorption of Caffeine from Water. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2017**, *80*, 747–753.
- [105] Yamamoto, K.; Shiono, T.; Yoshimura, R.; Matsui, Y.; Yoneda, M. Influence of Hydrophilicity on Adsorption of Caffeine onto Montmorillonite. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2018**, *36* (3–4), 967–981.
- [106] Sotelo, J. L.; Ovejero, G.; Rodríguez, A.; Álvarez, S.; Galán, J.; García, J. Competitive Adsorption Studies of Caffeine and Diclofenac Aqueous Solutions by Activated Carbon. *Chem. Eng. J.* **2014**, *240*, 443–453.
- [107] Couto, O. M.; Matos, I.; da Fonseca, I. M.; Arroyo, P. A.; da Silva, E. A.; Dornellas, M. A. S. Effect of Solution pH and Influence of Water Hardness on Caffeine Adsorption onto Activated Carbons. *Can. J. Chem. Eng.* **2015**, *93* (1), 68–77.
- [108] Álvarez, S.; Ribeiro, R. S.; Gomes, H. T.; Sotelo, J. L.; García, J. Synthesis of Carbon Xerogels and Their Application in Adsorption Studies of Caffeine and Diclofenac as Emerging Contaminants. *Chem. Eng. Res. Des.* **2015**, *95*, 229–238.
- [109] Álvarez, S.; Rodríguez, A.; Ovejero, G.; Gómez, J. M.; García, J. Removal of Caffeine from Pharmaceutical Wastewater by Adsorption: Influence of NOM, Textural and Chemical Properties of the Adsorbent. *Environ. Technol. (United Kingdom)* **2016**, *37* (13), 1618–1630.
- [110] Masson, S.; Gineys, M.; Delpeux, S.; Reinert, L.; Guittonneau, S.; Béguin, F.; Duclaux, L. Single, Binary, and Mixture Adsorption of Nine Organic Contaminants onto a Microporous and a Microporous/Mesoporous Activated Carbon Cloth. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *234*, 24–34.
- [111] Chelangat Ngeno, E.; Orata, F.; Danstone Baraza, L.; Odhiambo Shikuku, V.; Jemutai Kimosop, S. Adsorption of Caffeine and Ciprofloxacin onto Pyrolytically Derived Water Hyacinth Biochar: Isothermal, Kinetic and Thermodynamic Studies. *J. Chem. Chem. Eng.* **2016**, *10* (4), 185–194.
- [112] Álvarez, S.; Sotelo, J. L.; Rodríguez, A.; Ovejero, G.; García, J. Influence of the Natural Organic Matter in the Removal of Caffeine from Water by Fixed-Bed Column Adsorption. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2017**, *14* (4), 833–840.
- [113] Beltrame, K. K.; Cazetta, A. L.; de Souza, P. S. C.; Spessato, L.; Silva, T. L.; Almeida, V. C. Adsorption of Caffeine on Mesoporous Activated Carbon Fibers Prepared from Pineapple Plant Leaves. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, *147* (April 2017), 64–71.
- [114] Ptaszowska, M.; Goscianska, J.; Pietrzak, R. Synthesis of Carbon Xerogels Modified with Amine Groups and Copper for Efficient Adsorption of Caffeine. *Chem. Eng. J.* **2018**, *345* (March), 13–21.
- [115] Izod, T. P. J. Removal of Caffeine by Selective Adsorption Using Zeolite Adsorbents. 0013451, 2007.
- [116] Johannes, R. de D. Adsorption of Organic Micropollutants onto Activated Carbon and Zeolites, 2012.
- [117] Yaneva, Z. L.; Staleva, M. S.; Georgieva, N. V. Study on the Host-Guest Interactions during Caffeine Encapsulation into Zeolite. *Eur. J. Chem.* **2015**, *6* (June).

- [118] Motuzas, J.; Drobek, M.; Martens, D. L.; Vallicari, C.; Julbe, A.; Diniz da Costa, J. C. Environmental Mineralization of Caffeine Micro-Pollutant by Fe-MFI Zeolites. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2018**, *25* (4), 3628–3635.
- [119] Cui, D.; Liu, Z.; Yang, Y.; Huang, R.; Cheng, X.; Fatehi, P.; Sun, B. Adsorption Performance of Creatinine on Dialdehyde Nanofibrillated Cellulose Derived from Potato Residues. *Biotechnol. Prog.* **2016**, *32* (1), 208–214.
- [120] Cao, Y.; Gu, Y.; Wang, K.; Wang, X.; Gu, Z.; Ambrico, T.; Castro, M. A.; Lee, J.; Gibbons, W.; Rice, J. A. Adsorption of Creatinine on Active Carbons with Nitric Acid Hydrothermal Modification. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, *66*, 347–356.
- [121] Benbakhta, G.; Mokhtari, M.; Hamaizi, H.; Galera, M. M.; Dolores, M.; García, G. Extraction of Creatinine by Adsorption onto Pure Micro and Mesoporous Silica Materials. *J. Biotechnol. Res.* **2017**, *8* (1944–3285), 113–122.
- [122] Abdelhameed, R. M.; Rehan, M.; Emam, H. E. Figuration of Zr-Based MOF@cotton Fabric Composite for Potential Kidney Application. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *195* (May), 460–467.
- [123] Malamis, S.; Katsou, E. A Review on Zinc and Nickel Adsorption on Natural and Modified Zeolite, Bentonite and Vermiculite: Examination of Process Parameters, Kinetics and Isotherms. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *252–253*, 428–461.
- [124] Giles, C. H.; MacEwan, T. H.; Nakhwa, S. H.; Smith, D. Studies in Adsorption. Part XI.* A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *J. Chem. Soc.* **1960**, *3* (3), 3973–3993.
- [125] Oscik, J. *Adsorption*; PWN: Polonia, 1979.
- [126] Kinniburgh, D. G. General Purpose Adsorption Isotherms. *Environ. Sci. Technol.* **1986**, *20* (9), 895–904.
- [127] Pirilä, M. *Adsorption and Photocatalysis in Water Treatment*; 2015.
- [128] Souza, F. S.; Féris, L. A. Degradation of Caffeine by Advanced Oxidative Processes: O₃ and O₃/UV. *Ozone Sci. Eng.* **2015**, *9512* (September).
- [129] Elhalil, A.; Elmoubarki, R.; Machrouhi, A.; Sadiq, M.; Abdennouri, M.; Qourzal, S.; Barka, N. Photocatalytic Degradation of Caffeine by ZnO-ZnAl₂O₄ nanoparticles Derived from LDH Structure. *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, *5* (4), 3719–3726.
- [130] Sacco, O.; Vaiano, V.; Matarangolo, M. ZnO Supported on Zeolite Pellets as Efficient Catalytic System for the Removal of Caffeine by Adsorption and Photocatalysis. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *193*, 303–310.
- [131] Qi, F.; Chu, W.; Xu, B. Catalytic Degradation of Caffeine in Aqueous Solutions by Cobalt-MCM41 Activation of Peroxymonosulfate. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *134–135*, 324–332.
- [132] Trovó, A. G.; Silva, T. F. S.; Gomes, O.; Machado, A. E. H.; Borges, W.; Muller, P. S.; Daniel, D. Degradation of Caffeine by Photo-Fenton Process: Optimization of Treatment Conditions Using Experimental Design. *Chemosphere* **2013**, *90*, 170–175.
- [133] De Oliveira, T. D.; Martini, W. S.; Santos, M. D. R.; Matos, M. A. C.; Da Rocha, L. L. Caffeine Oxidation in Water by Fenton and Fenton-like Processes: Effects of Inorganic Anions and Ecotoxicological Evaluation on Aquatic Organisms. *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, *26* (1), 178–184.
- [134] Indermuhle, C.; Martín, V. M. J.; Suez, C.; Robles, J.; Cañizares, P.; García, R. J. F.; Molina, D. A.; Comninellis, C.; Rodrigo, M. A. Degradation of Caffeine by Conductive Diamond Electrochemical Oxidation. *Chemosphere* **2013**, *93* (9), 1720–1725.

- [135] Nayak, V.; Pai, P. V.; Pai, A.; Pai, S.; Sushma, Y. D.; Rao, C. V. A Comparative Study of Caffeine Degradation by Four Different Fungi. *Bioremediat. J.* **2013**, *17*(2) (1072954), 79–81.
- [136] Ibrahim, S.; Shukor, M. Y.; Syed, M. A.; Johari, W. L. W.; Shamaan, N. A.; Sabullah, M. K.; Ahmad, S. A. Enhanced Caffeine Degradation by Immobilised Cells of *Leifsonia* Sp. Strain SIU. *J. Gen. Appl. Microbiol.* **2016**, *62*, 18–24.
- [137] Summers, R. M.; Mohanty, S. K.; Subramanian, M. Genetic Characterization of Caffeine Degradation by Bacteria and Its Potential Applications. *Microb. Biotechnol.* **2015**, 2–10.
- [138] Klamerth, N.; Miranda, N.; Malato, S.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A. R.; Maldonado, M. I.; Coronado, J. M. Degradation of Emerging Contaminants at Low Concentrations in MWTPs Effluents with Mild Solar Photo-Fenton and TiO₂. *Catal. Today* **2009**, *144* (1–2), 124–130.
- [139] Alahmad, W.; Alawi, M. A. Kinetic Study of Photocatalytic Degradation of Several Pharmaceuticals Assisted by SiO₂/TiO₂. Catalyst in Solar Bath System. *Jordan J. Pharm. Sci.* **2010**, *3* (2), 126–136.
- [140] Chuang, L. C.; Luo, C. H.; Huang, S. W.; Wu, Y. C.; Huang, Y. C. Photocatalytic Degradation Mechanism and Kinetics of Caffeine in Aqueous Suspension of Nano-TiO₂. *Adv. Mater. Res.* **2011**, *214*, 97–102.
- [141] Krivec, M.; Žagar, K.; Suhadolnik, L.; Čeh, M.; Dražić, G. Highly Efficient TiO₂-Based Microreactor for Photocatalytic Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (18), 9088–9094.
- [142] Krivec, M.; Segundo, R. A.; Faria, J. L.; Silva, A. M. T.; Drazic, G. Low-Temperature Synthesis and Characterization of Rutile Nanoparticles with Amorphous Surface Layer for Photocatalytic Degradation of Caffeine. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *141*, 9–15.
- [143] Carotenuto, M.; Lofrano, G.; Siciliano, A.; Aliberti, F.; Guida, M. TiO₂ Photocatalytic Degradation of Caffeine and Ecotoxicological Assessment of Oxidation By-Products. *Glob. Nest J.* **2014**, *16* (3 SPEC. ISSUE), 463–473.
- [144] Choi, J.; Lee, H.; Choi, Y.; Kim, S.; Lee, S.; Lee, S.; Choi, W.; Lee, J. Heterogeneous Photocatalytic Treatment of Pharmaceutical Micropollutants: Effects of Wastewater Effluent Matrix and Catalyst Modifications. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *147*, 8–16.
- [145] Arfanis, M. K.; Adamou, P.; Moustakas, N. G.; Triantis, T. M.; Kontos, A. G.; Falaras, P. Photocatalytic Degradation of Salicylic Acid and Caffeine Emerging Contaminants Using Titania Nanotubes. *Chem. Eng. J.* **2017**, *310*, 525–536.
- [146] Miranda, S. M.; Romanos, G. E.; Likodimos, V.; Marques, R. R. N.; Favvas, E. P.; Katsaros, F. K.; Stefanopoulos, K. L.; Vilar, V. J. P.; Faria, J. L.; Falaras, P.; et al. Pore Structure, Interface Properties and Photocatalytic Efficiency of Hydration/Dehydration Derived TiO₂/CNT Composites. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *147*, 65–81.
- [147] Marques, R. R. N.; Sampaio, M. J.; Carrapiço, P. M.; Silva, C. G.; Morales, T. S.; Dražić, G.; Faria, J. L.; Silva, A. M. T. Photocatalytic Degradation of Caffeine: Developing Solutions for Emerging Pollutants. *Catal. Today* **2013**, *209*, 108–115.
- [148] Barndök, H.; Peláez, M.; Han, C.; Platen III, W. E.; Campo, P.; Hermosilla, D.; Blanco, A.; Dionysiou, D. D. Photocatalytic Degradation of Contaminants of Concern with Composite NF-TiO₂ Films under Visible and Solar Light. *Environ. Pollut. Res.* **2013**, *20*, 3582–3591.
- [149] Antoniou, G. M.; Dinoyiou, D. D. Application of Immobilized Titanium Dioxide Photocatalysts for the Degradation of Creatinine and Phenol, Model Organic Contaminants Found in NASA's Spacecrafts Wastewater Streams. *Catal. Today* **2007**, *124* (3–4), 215–223.

- [150] Cho, K.; Hoffmann, M. R. Urea Degradation by Electrochemically Generated Reactive Chlorine Species: Products and Reaction Pathways. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48* (19), 11504–11511.
- [151] Zhang, Z.; Xian, J.; Zhang, C.; Fu, D. Degradation of Creatinine Using Boron-Doped Diamond Electrode: Statistical Modeling and Degradation Mechanism. *Chemosphere* **2017**, *182*.
- [152] Clarizia, L.; Russo, D.; Di Somma, I.; Marotta, R.; Andreozzi, R. Homogeneous Photo-Fenton Processes at near Neutral pH: A Review. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *209*, 358–371.
- [153] Nguyen, T.; Nguyen, N.; Tran, V.; Nguyen, K.; Nguyen, T.; Le, N. Synthesis, Characterisation, and Effect of pH on Degradation of Dyes of Copper-Doped TiO₂. *J. Exp. Nanosci.* **2016**, *11* (3), 226–238.
- [154] Abbasi, S.; Hasanpour, M. The Effect of pH on the Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Using Decorated ZnO Nanoparticles with SnO₂ Nanoparticles. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, *28* (2), 1307–1314.
- [155] Rožić, M.; Cerjan-Stefanović, Š.; Kurajica, S.; Mačefat, M. R.; Margeta, K.; Farkaš, A. Decationization and Dealumination of Clinoptilolite Tuff and Ammonium Exchange on Acid-Modified Tuff. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *284* (1), 48–56.