

Capítulo 3 La fotocatalisis una opción de tratamiento para la eliminación de fármacos y disruptores endócrinos

Chapter 3 Photocatalysis a treatment option for the elimination of drugs and endocrine disruptors

AGUILAR-UCAN, Claudia Alejandra †*, MONTALVO-ROMERO, Carlos, ARIAS-MATEO, María y RAMIREZ- ELIAS, Miguel Angel

Universidad Autónoma del Carmen, Campus I, Facultad de Química, Calle 56 No.4, Avenida Concordia, C.P 24180 Ciudad del Carmen, Campeche México

ID 1^{er} Autor: *Claudia Alejandra, Aguilar-Ucán* / **ORC ID:** 0000-0002-1733-2867 **CVU CONACYT ID:** 93717

ID 1^{er} Coautor: *Carlos, Montalvo-Romero* / **ORC ID:** 0000-0002-6761-3261, **CVU CONACYT ID:** 339918

ID 2^{do} Coautor: *María Cruz, Arias-Mateo* / **ORC ID:** 0000-0002-2040-5393, **CVU CONACYT ID:** 849248

ID 3^{er} Coautor: *Miguel Angel, Ramírez-Elías* / **ORC ID:** 0000-0002-3962-1117, **CVU CONACYT ID:** 226557

DOI: 10.35429/H.2022.10.18.28

C. Aguilar, C. Montalvo, M. Arias y M. Ramírez

* caguilar@pampano.unacar.mx

O. Benavides & A. Flores (VV. AA.). Ingeniería y Materiales Aplicados al Medio Ambiente. Handbooks- TII- ©ECORFAN-Mexico, 2022.

Resumen

Los procesos de oxidación avanzada; en particular la fotocatalisis son tratamientos eficientes en la remoción de moléculas orgánicas como los fármacos y los disruptores endócrinos como el acetaminofén (ACET) y el nonilfenol (NPEG). Recientemente ciertas moléculas orgánicas fueron clasificados como contaminantes emergentes por los riesgos potenciales que representan para la salud humana y al medio ambiente; algunas de estas sustancias como los fármacos en especial los disruptores endocrinos, píldoras contraceptivas entre otras; pasan por procesos de tratamientos biológicos en plantas de tratamiento, sin embargo parte de sus características como la capacidad estrogénica o sus productos de descomposición secundaria persisten o suelen ser más tóxicos que la molécula original. En este trabajo se comparan las eficiencias del catalizador comercial Oxido de titanio Degussa P-25 (CAT1) y el óxido de titanio sintetizado con un precursor alcóxido (CAT2) para la remoción de ambas moléculas orgánicas (ACET y NPEG), por procesos de fotocatalisis. Para aumentar la eficiencia de los catalizadores y la capacidad de absorber energía en el rango de la luz visible ambos sólidos fueron dopados con partículas de plata con el método de foto-depositación, bajo las mismas condiciones. Los catalizadores CAT1 y CAT2 fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno (BET); y por Reflectancia Difusa (RD). Se realizaron diferentes pruebas de degradación con concentraciones variables de ambas moléculas, los resultados se evaluaron mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) y por Espectroscopía de UV (UV-Vis); con los resultados se pudo establecer el perfil de degradación de ambas moléculas y comparar los porcentajes de conversión; estos resultados indican que ambos catalizadores son eficientes para degradar al ACET y al NPEG.

Contaminantes emergentes, Oxidación avanzada, Catálisis, Degradación

Abstract

Advanced oxidation processes; in particular, photocatalysis are efficient treatments in the removal of organic molecules such as drugs and endocrine disruptors such as acetaminophen (ACET) and nonylphenol (NPEG). Recently certain organic molecules were classified as emerging pollutants; due to the potential risks they represent for human health and the environment; some of these substances such as drugs, especially endocrine disruptors, birth control pills, among others; They go through biological treatment processes in treatment plants, however part of their characteristics such as estrus capacity or their secondary discovery products persist or are usually more toxic than the original molecule. In this work, the efficiencies of the commercial catalyst Degussa P-25 titanium oxide (CAT1) and the titanium oxide synthesized with an alkoxide precursor (CAT2) are compared for the removal of both organic molecules (ACET and NPEG), by photocatalysis processes. To increase the efficiency of the catalysts and the ability to absorb energy in the visible light range, both solids were doped with silver particles using the photodeposition method, under the same conditions. Catalysts CAT1 and CAT2 were characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption (BET); and by Diffuse Reflectance (DR). Different degradation tests were obtained with variable concentrations of both molecules, the results were evaluated by high performance liquid chromatography (HPLC) and by UV Spectroscopy (UV-Vis); with the results it was possible to establish the degradation profile of both molecules and compare the conversion percentages; these results indicate that both catalysts are efficient to degrade ACET and NPEG.

Emerging contaminants, Advanced oxidation, Catalysis, Degradation

Introducción

El aumento en la población mundial, ha provocado un incremento en la demanda de agua apta para consumo humano; desafortunadamente, la existencia de recursos hídricos de buena calidad es cada vez más escasa, las fuentes naturales de agua se contaminan por las descargas de aguas residuales de las áreas urbanas e industriales. Entre las sustancias que han llamado la atención están los "Contaminantes emergentes" que incluye a los fármacos, disruptores endócrinos, productos de aseo personal entre otros y a sus residuos; para estas sustancias, su descarga no se encuentra regulada por la legislación mexicana vigente. En otros países, (Kolpin et al., 2002) se han reportado más de ochenta y dos compuestos orgánicos como: antibióticos, analgésicos, estimulantes, esteroides, hormonas entre otras sustancias en aguas naturales y residuales.

En trabajos recientes se han reportado la presencia de fármacos y disruptores endócrinos en aguas continentales de países europeos, asiáticos y de América del Norte (Wilkinson et al., 2022). Los residuos de antibióticos y sus productos de descomposición, también se han detectado en aguas residuales (Chan et al., 2022). En México se ha detectado la presencia de fármacos y otras moléculas orgánicas (López et al., 2022; Ronderos et al., 2022).

En México, uno de los fármacos con amplio consumo es el acetaminofén o paracetamol, que por su uso desmedido y su alta accesibilidad está clasificado como un contaminante emergente de interés (Chopra et al., 2020). La presencia del acetaminofén en los sistemas de tratamientos biológicos provoca la inhibición en el crecimiento de los microorganismos, que disminuye la eficiencia de los procesos, así mismo, sus productos de descomposición pueden formar productos más tóxicos al reaccionar con el cloro y otros agentes desinfectantes (Bender y Macheran 2006). Chopra et al., (2020) identificó cepas bacterianas de: *Bacillus sp.*, *Enterococcus sp.* y *Staphylococcus spp*; capaces de tolerar y degradar al acetaminofen y a sus productos secundarios, sin embargo, la inyección continua de diferentes fármacos pueden poner en riesgo la calidad del agua tratada al disminuir la eficiencia de los sistemas de tratamiento. En este mismo sentido, los disruptores endócrinos se pueden reducir mediante la aplicación de tratamientos biológicos; aunque estos métodos no reducen significativamente los efectos estrogénicos, pero si la concentración inicial, estas sustancias son detectables en las aguas residuales por los estrógenos esteroides que son eliminados del cuerpo de forma biológicamente activa (Nakashima et al., 2002).

La presencia de fármacos en aguas residuales se debe a que una parte de ellos es excretada por el organismo humano después de una parcial conversión en metabolitos solubles en agua, estos residuos se distribuyen dentro del medio ambiente y constituyen un amplio rango de sustancias potencialmente riesgosas para la salud humana; por lo que es necesario adaptar procesos de tratamiento adecuados que permitan reducir la concentración y los efectos secundarios.

Los procesos fotocatalíticos han sido empleados con gran éxito en la degradación de fármacos y disruptores endócrinos; este proceso utiliza oxidantes o reductores químicos que pueden acelerar las reacciones de oxidación-reducción y son eficientes para el tratamiento de compuestos orgánicos recalcitrantes; las reacciones fotocatalíticas ocurren cuando un fotón con energía igual o mayor, a la energía de banda prohibida del fotocatalizador (E_g) incide sobre la superficie, resultando en una excitación molecular que genera el par electrónico hueco-electrón (h^+ , e^-), las cuales pueden migrar hacia la superficie del catalizador y reaccionar con las especies adsorbidas (Blanco et al., 2004, Kabra et al., 2004).

El uso de catalizadores ocupa un importante lugar en estos procesos y ofrece ventajas al transformar químicamente la estructura de diversas moléculas orgánicas; (Jannatun et al., 2020, Abbas et al., 2022; Al-gharibi et al., 2021; Aminzadeh et al., 2021), cuando se modifica el catalizador mediante la adición de partículas metálicas como la plata, se puede aumentar su eficiencia al evitar la recombinación de carga por la remoción de electrones de la banda de valencia, y dejar disponibles para la reacción los huecos fotogenerados (Stathatos et al., 2001) adicionalmente, la depositación de plata en el óxido de titanio le confiere capacidad antibacteriana, eficiente para la inactivación de virus en el tratamiento del agua (Liga et al., 2011).

Objetivos

Comparar la eficiencia de los catalizadores comerciales TiO_2 (Degussa P-25) y TiO_2 -Ag sintetizado por sol gel ambos dopados con partículas de plata en la remoción de un fármaco y un disruptor endócrino.

Objetivos específicos

- Sintetizar al catalizador de titanio bajo el método sol gel
- Dopar mediante foto-depositación ambos catalizadores (comercial y sintetizado)
- Caracterizar el catalizador sintetizado por DRX, BET y RD
- Comparar la eficiencia de ambos catalizador

Descripción del método

Síntesis y dopaje del catalizador

Se sintetizó el catalizador de titanio por el método de sol gel utilizando el precursor butóxido de titanio (CAS 5593-70-4) y 1-Butanol (CAS 71-36-3), el proceso del sol gel tiene dos etapas generales: la dispersión de partículas sólidas de tamaño coloidal (1-100 nm) en una fase líquida (formación del sol) y la gelificación del sol, en este proceso se mezclaron 24.34 g de butóxido de titanio con $\frac{3}{4}$ de butanol bajo agitación continua a 250 rpm. Tras una hora de reacción (y manteniendo la agitación) se adiciona, mediante goteo lento, la $\frac{1}{4}$ parte del alcohol restante y los 7.8 g de agua. La mezcla se preparó en un equipo OS20 – Pro de la marca Science Med Finland Technology; el equipo de reacción opera a reflujo total. El gel obtenido permaneció en reposo durante 24 horas, posteriormente se secó a 120°C por 12 horas y finalmente se calcinó a 550°C por 5 horas. Para realizar la foto-depositación de la plata en ambos catalizadores se utilizaron sales precursoras de AgNO_3 la cantidad a utilizar se determinó mediante la siguiente relación:

$$\text{AgNO}_3(\text{peso de la sal precursora en g}) = \frac{(\text{peso de la Ag})(\text{peso molecular del of AgNO}_3)}{(\text{peso molecular de Ag})} \quad (1)$$

En ambos catalizadores se realizó la foto-depositación de la plata en las mismas cantidades y bajo el mismo procedimiento, para favorecer los procesos de depositación, la solución permanece una hora en fase oscura, después de ese lapso permanece 5 horas con la irradiación de 4 lámparas de UV ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$, Cole-Parmer E-09815-55); se retira el agua por filtración a vacío seguida de un proceso de secado a 120°C por 5 horas y calcinación a 550°C por 5 horas; proceso fundamental para definir las características físicas y químicas del material.

Caracterización del catalizador

La caracterización de los materiales sintetizados permite establecer las propiedades estructurales de los mismos, proporciona información sobre la composición, el tamaño de partícula, el área superficial entre otras propiedades; que se utilizan para predecir la actividad foto-catalítica; así mismo se puede tener imágenes de la topografía de ahí la importancia que tiene el establecimiento de técnicas que permitan determinar de manera precisa y fiable las características fundamentales, en este trabajo el catalizador sintetizado se caracterizó por difracción de rayos X (DRX), Esta técnica se emplea para identificar y determinar las estructuras cristalinas presentes en el catalizador.

Los patrones de difracción son característicos de cada material, constituyen una huella digital para cada compuesto cristalino, por lo que esta técnica permitirá identificar las fases cristalinas presentes en el catalizador sintetizado, los análisis se realizaron utilizando un equipo Rigaku, modelo SMART LAB utilizando como fuente de rayos X un tubo de cobre, los rayos X permiten determinar los ángulos y longitudes en una estructura, la capacidad depende de la cantidad de electrones en un átomo, estos están alineados en planos y cada plano difracta rayos X.

El área superficial es una propiedad importante de los materiales, ya que controla la interacción entre materiales sólidos y líquidos y permite determinar la efectividad de la reacción entre el semiconductor y el contaminante a remover. Tomando como principio que la superficie limpia de un material sólido adsorbe moléculas de gas de sus alrededores, el sólido en polvo se pone en contacto con nitrógeno y en función de la cantidad de gas adsorbido a temperatura de ebullición del gas a presión normal se estima el área superficial del material, este proceso es revertido por una desorción.

La medición del área superficial se realizó con el equipo BelCorp II y la absorción en el rango del Visible se determinó mediante Reflectancia difusa (RD); esta última técnica analítica permite determinar si el sólido sintetizado es capaz de absorber en el rango de la luz visible y para obtener un valor estimado de la banda prohibida (Eg).

Pruebas de fotoactividad

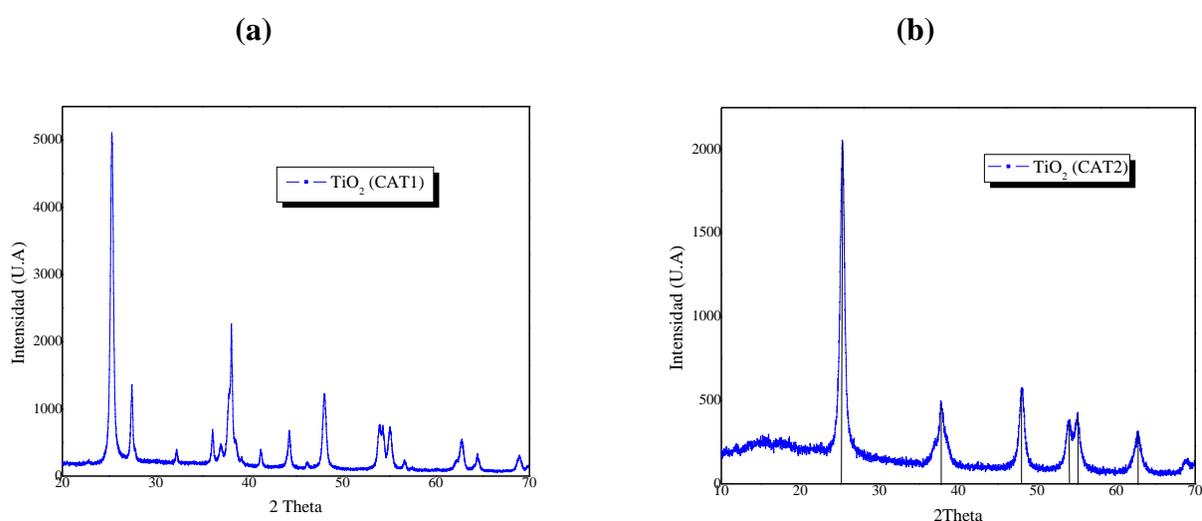
Para las pruebas de degradación fotocatalítica se utilizó al acetaminofen (N-Acetyl-4 aminophenol CAS 103-902) 4-Nonylphenyl-polyethylene glycol (CAS 9016-45-9). Para la evaluación de las muestras de reacción por HPLC; se utilizó un equipo de la marca Agilent 1100 adaptado con una bomba cuaternaria y una columna Zorbax (C-18); la fase móvil se preparó (utilizando la función gradiente del equipo), con una mezcla de agua grado HPLC de la marca Merck y metanol grado espectroscópico (CAS 67-56-1) de la marca Fischer Scientific. Previo a los análisis, las muestras de reacción se pasaron por un medio filtrante de acetato de celulosa de 0.22 μm (Millipore corp. Bedford, MA). Para cada ensayo se utilizó un volumen de 250 ml, a diferentes rangos de concentraciones en mg/l de acetaminofén y de nonilfenol; se utilizó un reactor tipo Bach con una masa de catalizador de 2 g/l. La reacción se realizó bajo la inyección continua de oxígeno con una concentración de 100 cm^3/min .

Resultados

Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

Los datos del catalizador comercial (CAT1) son proporcionados por el fabricante; el cual está conformado por las fases cristalinas de anatasa (80 %) y rutilo (20%) y es activo en la región del ultravioleta (200-400 nm). Recientemente Aguilar et al., (2022), sintetizó catalizadores conformados por la fase anatasa bajo los procedimientos de sol gel sus resultados muestran que la fase anatasa es más activa para procesos de fotocatalisis. En este trabajo se controló la temperatura de calcinación para promover la formación de la fase anatasa y obtener el CAT2, los resultados por DRX; confirman la formación de la fase anatasa en un 100%. En la figura 1 se muestran los resultados por DRX de los catalizadores, se puede apreciar en el catalizador comercial CAT1 las señales en $\theta = 28, 32, 42, 45$ atribuibles a la fase rutila, las cuales no se aprecian en CAT2, los picos presentes en $\theta = 25, 38, 48, 55, 65$ se atribuyen a la anatasa presentes en ambos catalizadores.

Figura 1 (a). Patrón de difracción de rayos X del catalizador CAT1, (b). Patrón de difracción de rayos X del catalizador CAT2



Fuente: Elaboración Propia

Caracterización por reflectancia difusa (RD)

En la figura 2 (a) y 2 (b) se muestra las modificaciones de las propiedades físicas del titanio por la presencia de partículas de plata en la superficie, se muestra una mejora significativa de la absorción de la luz visible debido a la resonancia de plasmones, este comportamiento se debe a la interacción de las partículas metálicas con la luz incidente; así mismo el ancho de banda, se desplaza a la región del visible; estos valores muestran una variación con respecto al TiO_2 sin modificar. En los espectros se muestra absorción de luz en longitudes de onda alrededor de los 400-600 nm, lo que indica que los catalizadores CAT 1 y CAT2 pueden ser utilizados en el rango de la luz visible.

Para el cálculo del ancho de banda se transformó la función del Kubelka Munk, utilizando el espectro de reflectancia difusa, los datos de longitud de onda se transforman a frecuencia mediante la relación $\nu = \frac{c}{\lambda_g}$ y se representó $(Abs * h\nu)^{\frac{1}{2}}$ en función de $h\nu$, mediante la extrapolación de una línea recta hacia el eje de las abscisas a partir de la gráfica generada, se determina el valor del band gap

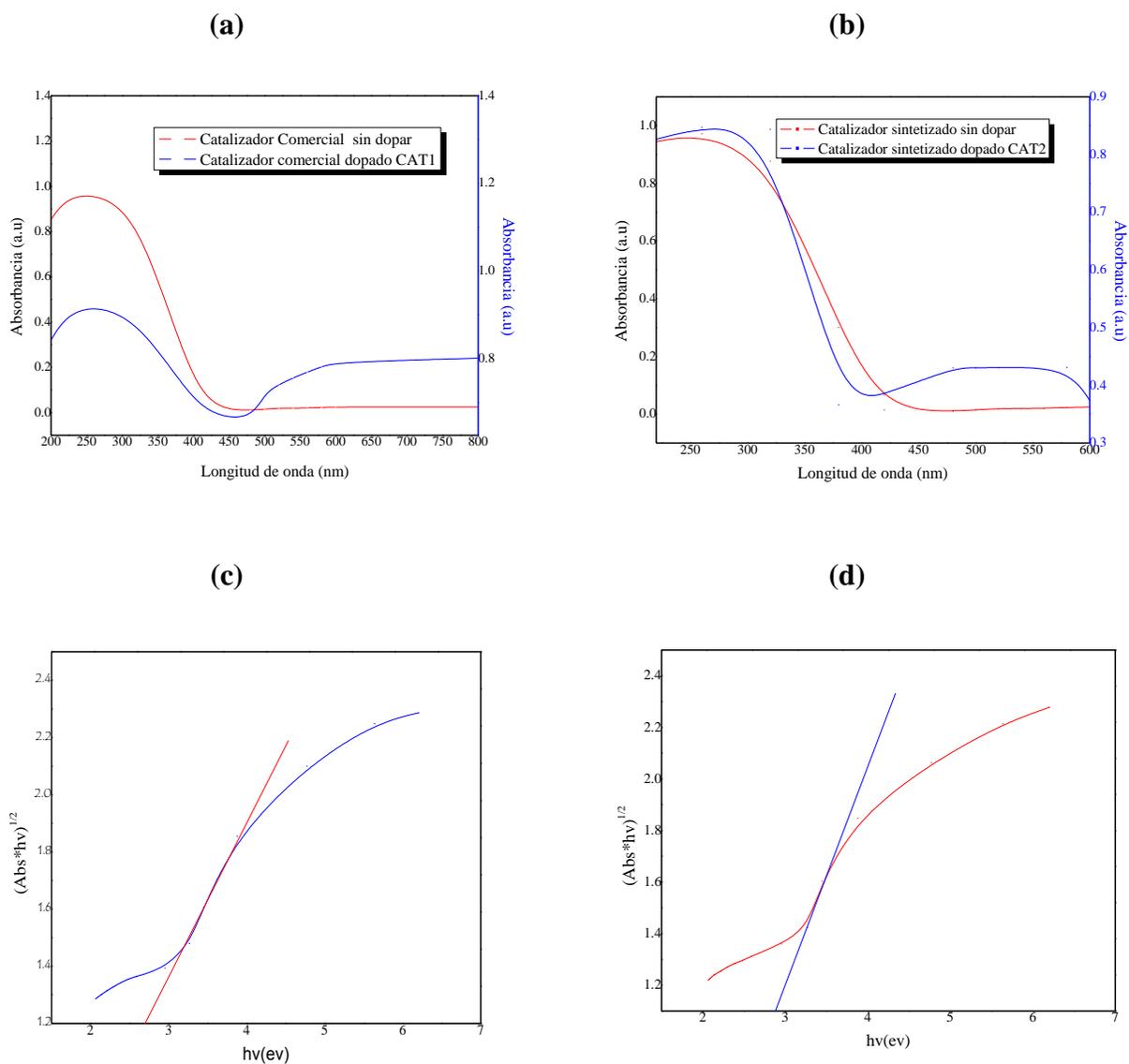
$$E_g = \frac{hc}{\lambda_g} = \frac{h(c/\lambda_g)}{1/\lambda_g} = h\nu$$

Donde:

- λ_g = longitud de onda (nm)
- h = constante de Planck
- c = velocidad de la luz en el vacío

En la figura 2 (c) y 2 (d), se muestra la estimación del valor del ancho de banda, para el catalizador CAT1 el valor es de 2.8 ev y para el catalizador CAT2 este valor fue de 2.9 ev.

Figura 2 (a). Patrón de reflectancia difusa del catalizador comercial sin dopar y dopado (CAT1), (b). Patrón de reflectancia difusa del catalizador sintetizado sin dopar y dopado (CAT2), (c) Estimación del ancho de banda del CAT1 (d)Estimación del ancho de banda del CAT2



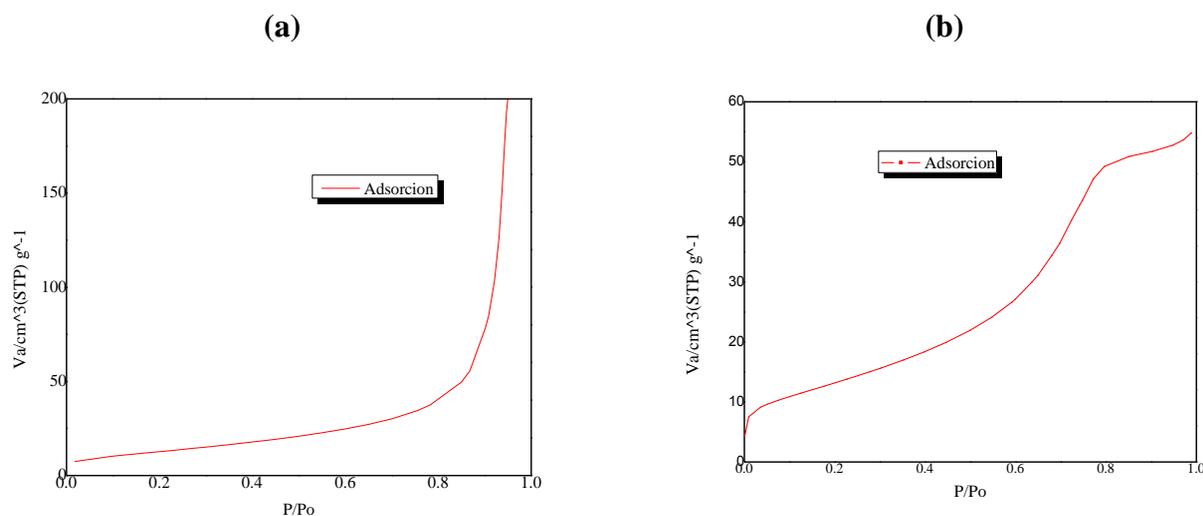
Fuente: Elaboración Propia

Diferentes estudios muestran que el uso de la plata como dopante para el óxido de titanio incide directamente en el incremento de su respuesta a la luz visible (Malagutti et al., 2008; Wang et al., 2008. Wodka et al., 2010), las ventajas que adquiere el sólido modificado con plata incrementan su actividad fotocatalítica (Wang et al., 2008).

Area superficial

La eficiencia de las reacciones fotocatalíticas son inducidas por una deseable área específica en el catalizador y en el caso del TiO₂ por su fase anatasa estabilizada, En la figura 3(a) se muestran los isotermas de adsorción del catalizador comercial dopado CAT1; característico de un isoterma tipo II, de acuerdo a la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), en la Tabla 1 se muestran los datos de su área superficial, tamaño y volumen de poro. Para CAT 2, los isotermas de adsorción que se muestran en la Figura 3 (b) siguen un comportamiento similar al de un isoterma tipo IV típico en materiales sólidos mesoporosos, Por otro lado, el ciclo de histéresis del isoterma se asemeja a uno de tipo H₂ distintivo de materiales mesoporosos (Rimoldi et al., 2017).

Figura 3 (a) catalizador comercial dopado con partículas de plata CAT1, (b) catalizador sintetizado dopado con partículas de plata CAT2



Fuente: Elaboración Propia

Tabla 1 Valores estimados del catalizador comercial CAT1 y El catalizador sintetizado CAT 2

| Tipo de catalizador | Área superficial, S_{BET} (m ² /g) | Volumen de poros, V_{poros} (cm ³ /g) | Diámetro de poro promedio, D_{poros} (nm) |
|---------------------|---|--|---|
| CAT 2 | 51 | 0.0848 | 6.922 |
| CAT 1 | 48 | 0.3648 | 30.668 |

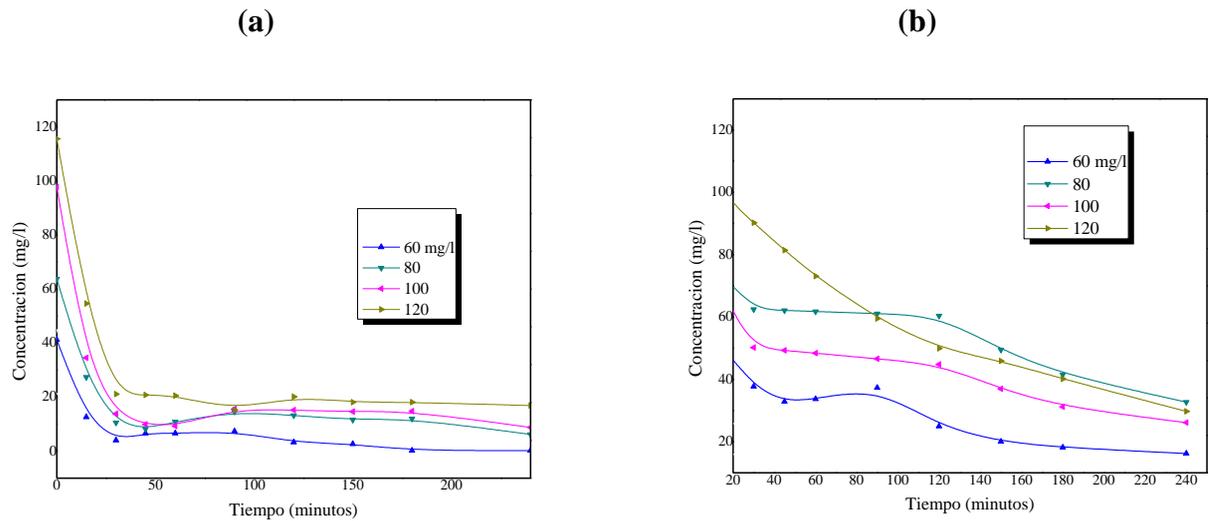
Los resultados muestran las diferencias en la estructura física del catalizador y en los parámetros del volumen y diámetro de poros, siendo el catalizador CAT2 un catalizador mesoporoso.

Actividad fotocatalítica

En la figura 4 (a), se muestra el perfil de degradación fotocatalítica del nonilfenol con el catalizador CAT1, el perfil de degradación muestra una tendencia similar a una cinética de orden uno, con un porcentaje de conversión mayor del 50% en los primeros 50 minutos de la reacción, la formación de compuestos intermedios es mayor que con el uso del CAT2, aunque no se discute en este trabajo los mecanismos de reacción. En la figura 4 (b), se muestra el perfil de degradación del nonilfenol con el catalizador CAT 2, se puede observar que el comportamiento es similar a una cinética de orden cero, la velocidad de reacción es menor en comparación con el uso de CAT1, el mejor perfil de degradación para el nonilfenol es con el uso del catalizador CAT1. Aunque en este trabajo no se determinó la actividad estrogénica; en otros estudios se muestra que este factor se pierde con el inicio de la degradación fotocatalítica y que los productos intermedios de la degradación no presentaron esta actividad o fueron insignificantes (Nakashima et al., 2002).

La fotocatalisis podría aplicarse al tratamiento del agua para eliminar de manera efectiva los estrógenos naturales y sintéticos sin producir productos intermedios biológicamente activos.

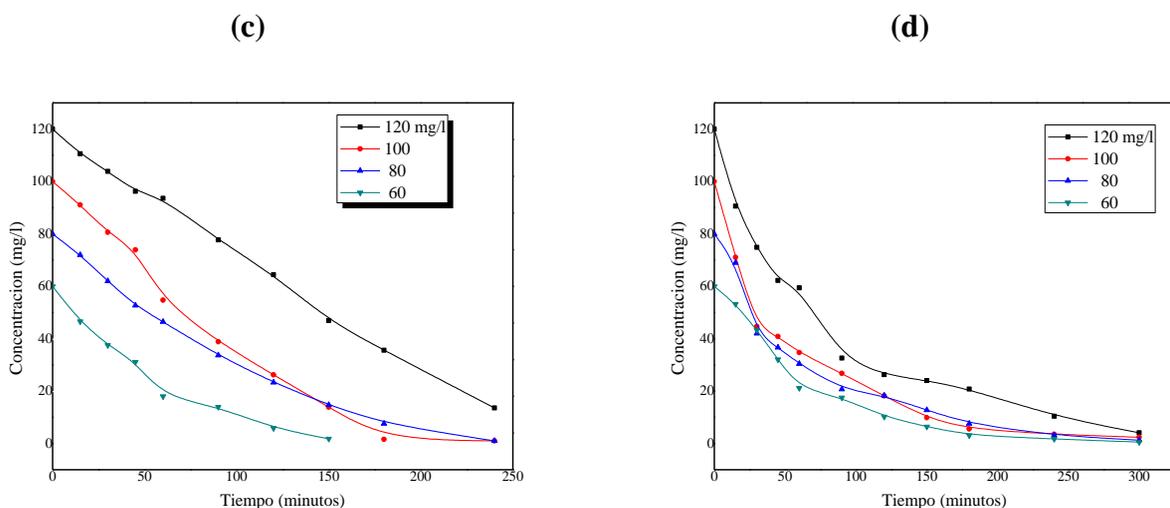
Figura 4 (a) perfil de la degradación del nonilfenol seguida por HPLC con el catalizador comercial dopado con partículas de plata CAT1, (b) perfil de la degradación del nonilfenol seguida por HPLC con el catalizador sintetizado dopado con partículas de plata CAT2



Fuente: Elaboración Propia

En las figuras 4(c) y 4 (d), se muestra el perfil de degradación del acetaminofén; este fármaco es menos recalcitrante que el nonilfenol y muestra una tendencia de degradación similar a una reacción de orden uno, con porcentajes de conversión que superan el 90% con el uso del CAT2; las rutas de degradación son diferentes con el uso del CAT1, con el uso de este catalizador se alcanzaron porcentajes de conversión que superan al 80%, por lo que ambos catalizadores son idóneos para el tratamiento de este fármaco.

Figura 4 (c) perfil de la degradación del acetaminofén seguida por HPLC con el catalizador comercial dopado con partículas de plata (CAT1), (d) perfil de la degradación del acetaminofen seguida por HPLC con el catalizador sintetizado y dopado con partículas de plata (CAT2)



Fuente: Elaboración Propia

Conclusión

La síntesis controlada del catalizador CAT2 a partir de un precursor alcóxido mejoró considerablemente la estructura cristalina del catalizador al obtenerse la fase anatasa en comparación con el catalizador comercial Degussa P-25.

Las propiedades de ambos catalizadores CAT1 y CAT2 mejoraron considerablemente con la inclusión de las partículas de plata en su superficie mostrando un aumento en la capacidad de absorber en el rango de la luz visible, ambos catalizadores mostraron diferencias en su reducción de su ancho de banda con respecto al titanio comercial sin dopar, lo cual los hace aptos para ser utilizados en presencia de la luz visible en comparación con el catalizador comercial. Las diferencias en área superficial y tamaño de los poros mostraron que el CAT2 es un catalizador mesoporoso a diferencia de CAT1, cuyo tamaño de poros está considerado como semiporoso, los patrones de degradación del nonilfenol con ambos catalizadores muestran diferencias en la ruta de degradación, los porcentajes de conversión fueron superiores al utilizar CAT1, esta molécula es altamente recalcitrante y mostro un comportamiento similar al de una cinética de orden uno, en contraste con la utilización del CAT2 que mostro una tendencia similar al orden cero, aunque no se evaluó el efecto estrogénico hay evidencias que los procesos fotocatalíticos son aptos para reducir la capacidad estrogénica en esta molécula orgánica.

El catalizador CAT1 muestra mayores porcentajes de conversión, una mayor velocidad de reacción con la molécula del nonilfenol. Para el acetaminofén los porcentajes de conversión ambos catalizadores resultaron ser aptos para su degradación con tendencias similares al de una cinética de orden uno y con altos valores de conversión superando en ambos casos el 80% .

Agradecimiento

A la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP) y la Universidad Autónoma de nuevo León (UANL) por las facilidades para el uso de los equipos de Reflectancia difusa y Fisisorción de nitrógeno.

Financiamiento

Este trabajo ha sido financiado por CONACYT, Subvención No. 169404

Referencias

- Abbas, H., Vannier, R.N., Mahmoud, T. (2022). Improving of photocatalytic activity of barium ferrate via bismuth and copper co-doping for degradation of paracetamol under visible light irradiation. *J. Environ. Sci.* 112, 331-342. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.05.008>.
- Aguilar, C. A., de la Cruz, A., Montalvo, C., Ruiz-Marin, A., Oros-Ruiz, S., Figueroa-Ramirez, S. J., Cordova-Quiroz, V. (2022). Effect of kinetics on the photocatalytic degradation of acetaminophen and the distribution of major intermediate with anatase-Ag synthesized by sol gel under visible irradiation. *Front. Environ. Sci.* 10:943776. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.943776>
- Al-Gharibi, M. A., Kyaw, H. H., Al-Sabahi, J. N., Myint, M. T. Z., Al-Sharji, Z. A., Al-Abri, M. Z. (2021). Silver nanoparticles decorated zinc oxide nanorods supported catalyst for photocatalytic degradation of paracetamol. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 134, 105994. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105994>.
- Aminzadeh, H., Mohaddeseh, S., Iman, M., Hassan, S. (2021). Assembly of CuO nanorods onto poly (glycidylmethacrylate)/polyaniline core-shell microspheres: Photocatalytic degradation of paracetamol. *Appl. Organomet. Chem.* 35,1-12. <https://doi.org/10.1002/aoc.6423>
- Bedner, M., & MacCrehan, W. A. (2006). Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1,4-benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine. *Environ. Sci. Technol.* 40(2), 516–522. <https://doi.org/10.1021/es0509073>

- Blanco, G., Blesa, M., Sanchez B. (2004). Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea: texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas; editado por Miguel A. Blesa y Benigno Sánchez. Madrid España.
- Chan, R., Chart, C., Wilai, C., Alongkot, B., Phitsanu, T. (2022). Occurrence of antibiotics in typical pig farming and its wastewater treatment in Thailand. *Emerg. Contam.* 8, 21-29. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2021.12.003>
- Chopra, S., Kumar, D. (2020). Biodegradation and kinetic analysis of acetaminophen with co-culture of bacterial strains isolated from Sewage wastewater. *Curr. Microbiol.* 77, 3147-3157. <https://10.1007/s00284-020-02137-6>
- Jannatun, Z., Ufana, R. (2020). Microwave-Assisted Degradation of Paracetamol Drug Using Polythiophene-Sensitized Ag-Ag₂O Heterogeneous Photocatalyst Derived from Plant Extract. *ACS Omega.* 5 (27), 16386-16394. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00405>
- Kabra, K., Chuadhary, R., Sawhney, R.L (2004). Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds Through Aqueous-Phase. Photocatalyst: A review. *Ind. Eng. Chem.* 43, 7683-7696. <https://doi.org/10.1021/ie0498551>
- Kolpin, D., Furlong, E. T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B (2002). Pharmaceuticals, Hormones and Organic Wasterwater contaminants in US Streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1202-1211. <https://doi.org/10.1021/es011055j>
- Liga, M.V., Bryant, E.L., Colvin, V.L., Li, Q (2011) virus inactivation by silver doped titanium dioxide nanoparticles for drinking water treatment. *Wat. Res.* 45, 535-544. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.012>
- López, K., Guzmán-Mar, J., Saldarriaga, H.A., Murillo, M., Hinojosa, L., Villanueva, M. (2021). Occurrence and seasonal distribution of five selected endocrine disrupting compounds in wastewater treatment plants of the Metropolitan área of Monterrey, Mexico: the role of water quality parameters. *Environ. Pollut.* 269, 116223. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116223>
- Malagutti, A., Henrique, A.J.L., Mourao, H.A.J.L, Garbin, J.R., Ribeiro, C. (2008). Deposition of TiO₂ and Ag: TiO₂ thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes. 90, 205-212. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.03.014>
- Nakashima, T., Iguchi, T., Kubota, Y., & Fujishima, A. (2002). 17 beta-estradiol degradation by TiO₂ photocatalysis as a means of reducing estrogenic activity. *Environmental science & technology.* 36(19), 4175-4181. <https://doi.org/10.1021/es011500a>
- Rimoldi, L., Meroni, D., Falletta, E., Ferretti, A. M., Gervasini, A., Cappelletti, G., & Ardizzone, S. (2017). The role played by different TiO₂ features on the photocatalytic degradation of paracetamol. *Applied surface science*, 424, 198-205. <https://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.033>
- Ronderos, J.G., Saldarriaga, H., Murillo, MA., Alvarez, L., Vergara, J., Guerrero, J.A. (2022). Distribution and Estrogenic Risk of Alkylphenolic Compounds, Hormones and Drugs Contained in Water and Natural Surface Sediments, Morelos, Mexico. *Separations.* 9, 19. <https://doi.org/10.3390/separations9010019>
- Stathatos, E., Petrova, T., Lianos, P. (2001). Study of the Efficiency of Visible-Light Photocatalytic Degradation of Basic Blue Adsorbed on Pure and Doped Mesoporous Titania Films *Langmuir* 17, 5025-5030. <https://doi.org/10.1021/la0103620>
- Wang, H., Lin, H., Kuo, C., Cheng, Y., & Yeh, Y. (2008). Synthesis and photocatalysis of mesoporous anatase TiO₂ powders incorporated Ag nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 633-636. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2007.07.052>

Wilkinson, J.L., Alistair, B.A., Kolpin, D.W., Kenneth, M. Y. Racliffe, W.S., Galbán-Malagón C. et al. (2022). Pharmaceutical pollution of the world's rivers. *PNAS*. 119 (8), e2113947119. <https://doi.org/10.1073/pnas.2113947119>

Wodka, D., Bielańska, E., Socha, R. P., Elzbieciak-Wodka, M., Gurgul, J., Nowak, P., Warszyński, P., & Kumakiri, I. (2010). Photocatalytic activity of titanium dioxide modified by silver nanoparticles. *ACS applied materials & interfaces*, 2(7), 1945–1953. <https://doi.org/10.1021/am1002684>