



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

INSTITUTO INTERAMERICANO DE TECNOLOGÍA Y CIENCIAS
DEL AGUA

**“DEGRADACIÓN DE DEXAMETASONA POR
FOTOCATÁLISIS SOLAR HETEROGÉNEA, CON ÓXIDO
DE TITANIO DOPADO CON ZINC”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS DEL AGUA

PRESENTA:

ING. AMBIENTAL ANDREA GUADALUPE BRISEÑO PEÑA

TUTORA ACADÉMICA:

DRA. IVONNE LINARES HERNÁNDEZ

TUTORAS ADJUNTAS:

DRA. VERÓNICA MARTÍNEZ MIRANDA

DRA. MONSERRAT CASTAÑEDA JUÁREZ



TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO, 2025

El presente trabajo de investigación fue desarrollado en el
Laboratorio de Calidad del Agua del Instituto
Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua
(IITCA) mediante el proyecto 7214/2025CIB
*“Degradación de dexametasona por fotocatálisis solar
heterogénea, con óxido de titanio dopado con zinc”*, y la
beca SECIHTI con número de CVU 1289857.

ÍNDICE

ABREVIATURAS	VII
RESUMEN	1
ABSTRACT.....	3
INTRODUCCIÓN	5
1. ANTECEDENTES.....	7
1.1. Dexametasona	9
1.2. Procesos de oxidación avanzada	10
1.2.1. Procesos fotoquímicos.....	14
1.2.2. Fotocatálisis heterogénea.....	15
1.3. Óxidos de titanio	17
2. JUSTIFICACIÓN CONTEXTUAL Y CIENTÍFICA.....	23
3. HIPÓTESIS	24
4. OBJETIVOS	24
4.1. General	24
4.2. Específicos	24
5. MATERIALES Y MÉTODOS.....	26
5.1. Diagrama de bloques de la metodología general	26
5.2. Síntesis del catalizador.....	26
5.3. Caracterización del catalizador	27
5.3.1. Determinación de Zn	28
5.3.2. Preparación de la curva de calibración.....	28
5.4. Caracterización inicial de DXM.....	29
5.5. Proceso de fotocatálisis	29
5.5.1. Diseño y construcción del reactor	29

5.5.2. Diseño experimental	30
5.5.3. Efectos individuales.....	32
5.5.4. Degradación de DXM en aguas residuales industriales	32
5.6. Determinación de las constantes cinéticas	33
5.7. Energía acumulada	34
6. RESULTADOS	35
6.1. Artículo publicado	35
7. DISCUSIÓN	59
8. CONCLUSIONES	65
9. RECOMENDACIONES.....	66
10. PRODUCTOS ACADÉMICOS.....	67
11. REFERENCIAS.....	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química de la DXM ($C_{22}H_{29}FO_5$).....	9
Figura 2. Clasificación de los POA.	12
Figura 3. Región espectral de la luz UV.	15
Figura 4. Mecanismo de la fotocátalisis heterogénea.	16
Figura 5. Estructura básica de la ZC.....	21
Figura 6. Diagrama general de la metodología para la degradación de DXM.	26
Figura 7. Modificación electroquímica de TiO_2	27
Figura 8. Diseño de reactor para el proceso de FSH.	30
Figura 9. EEM de DXM solución acuosa (12.5 mg / L) antes del tratamiento de FSH. .	61
Figura 10. EEM de DXM solución acuosa después del tratamiento de FSH bajo condiciones óptimas.....	61
Figura 11. EEM de DXM-AR (12.5 mg / L) antes del tratamiento de FSH.	62
Figura 12. EEM de DXM-AR después del tratamiento de FSH bajo condiciones óptimas.	63

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Potencial redox de los principales agentes oxidantes.	11
Tabla 2. Eliminación de DXM mediante diferentes procesos fisicoquímicos y de oxidación avanzada.....	13
Tabla 3. Ventajas y desventajas de los POA fotoquímicos.	15
Tabla 4. Energía de banda prohibida para TiO_2 dopado con diferentes metales de transición.....	19
Tabla 5. Métodos de dopaje para TiO_2	19
Tabla 6. Métodos establecidos para caracterizar la solución de DXM.	29
Tabla 7. Capacidad de volumen y peso para cada tubo.	30
Tabla 8. Variables y niveles de operación.	31
Tabla 9. Diseño Box-Behnken con tres factores, para el tratamiento de DXM mediante Statgraphics Centurion 19.....	32
Tabla 10. Normas mexicanas o métodos establecidos para la caracterización fisicoquímica de DXM-AR.	33
Tabla 11. Propiedades de fluorescencia de las muestras DXM-AR.	62
Tabla 12. Valores- P del ANOVA para los factores e interacciones del modelo.....	64

ABREVIATURAS

DXM:	Dexametasona
CE:	Contaminantes emergentes
GC:	Glucocorticoides
POA:	Procesos de oxidación avanzada
FSH:	Fotocatálisis solar heterogénea
ERO:	Especies reactivas de oxígeno
DQO:	Demanda química de oxígeno
COT:	Carbono orgánico total
DBO ₅ :	Demanda bioquímica de oxígeno
PFCP:	Productos farmacéuticos y de cuidado personal
HPLC:	Cromatografía de líquidos de alta presión
TiO ₂ :	Óxido de titanio
ZC:	Zeolita clinoptilolita
CCP:	Canal compuesto parabólico
MEB:	Microscopia electrónica de barrido
EDS:	Análisis semicuantitativo elemental
DRX:	Difracción de rayos X
IR:	Espectroscopia de infrarrojo
P _{CC} :	Punto de carga cero
AA:	Absorción atómica
e ⁻ /h ⁺ :	electrón/hueco
VB:	Banda de valencia
CB:	Banda de conducción
M/V:	Relación masa del catalizador/volumen de la solución
TRH:	Tiempo de retención hidráulico
EEM:	Matriz de Excitación-Emisión

RESUMEN

Dexametasona (DXM) es uno de los fármacos más utilizados debido a su acción terapéutica y propiedades antiinflamatorias. A pesar de los beneficios terapéuticos, el uso extensivo de DXM plantea importantes preocupaciones ambientales, ya que la absorción ineficiente y la excreción rápida contribuyen a su liberación en varios ecosistemas. Debido a su polaridad y alta solubilidad en agua, los sistemas de tratamiento convencionales no logran eliminarlos de manera eficaz. Como resultado, se han detectado residuos de fármacos en efluentes de plantas de tratamiento, suelos, cuerpos de agua superficiales y aguas subterráneas. En este trabajo de investigación se estudió la degradación de DXM mediante un proceso de FSH utilizando un catalizador de TiO_2 dopado con Zn soportado en zeolita clinoptilolita ($\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$) obtenido por un método de electrodeposición. El material se caracterizó por espectroscopia IR, MEB-EDS, DRX, AA y PCC. Se propuso una metodología de superficie de respuesta y un diseño experimental de Box-Behnken para evaluar el efecto de la concentración inicial de DXM (5, 10 y 15 mg/L), el TRH (30, 45 y 60 min) y la relación M/V del catalizador (0.5, 1.0 y 1.5 mg/L).

Las condiciones óptimas se obtuvieron a 12.5 mg/L de DXM, TRH de 60 min y relación M/V 1.0 mg/L. Bajo estas condiciones, se alcanzaron eficiencias de remoción del 80 % de DXM, mediante UV-Vis, 88.71 % por HPLC, 85.29 % de DQO y 82.86 % de COT, a una temperatura de 67 °C, con una energía acumulada de 325.12 kJ/L y una radiación solar incidente de 38.77 W/m².

Adicionalmente, se evaluó el proceso en aguas residuales reales provenientes de la industria chocolatera, las cuales fueron enriquecidas con 12.5 mg/L de DXM. En este caso, se obtuvieron eficiencias de eliminación del 90.40 % de DXM por UV-Vis, 67.88 % por HPLC, 93.02 % de DQO y 92.38 % de COT. Asimismo, el índice de biodegradabilidad aumentó de 0.209 a 0.666, a una temperatura de 69.4 °C, con una energía acumulada de 434.51 kJ/L y una radiación incidente de 50.47 W/m².

En los estudios cinéticos, se obtuvo el mejor ajuste con el modelo BMG para ambos tipos de agua. El uso de $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$ permite una reducción de la banda prohibida y la luz

solar puede ser utilizada como fuente de irradiación para la generación de pares e^-/h^+ y especies oxidantes como $\cdot\text{OH}$ y $\text{O}_2^{\cdot-}$ para promover la degradación de los compuestos orgánicos.

ABSTRACT

Dexamethasone (DXM) is one of the most widely used drugs due to its therapeutic benefits and anti-inflammatory properties. Despite the therapeutic benefits, the extensive use of DXM raises significant environmental concerns, as inefficient absorption and rapid excretion contribute to its release in various ecosystems. Due to their polarity and high solubility in water, conventional treatment systems fail to remove them effectively. As a result, drug residues have been detected in treatment plant effluents, soils, surface water bodies, and groundwater.

In this research work, the degradation of DXM was studied by HSP process using a Zn-doped TiO_2 catalyst supported in zeolite clinoptilolite ($\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$) obtained by an electrodeposition method. The material was characterized by IR, SEM-EDS, DRX, AA and P_{ZC} spectroscopy. A response surface methodology and a Box-Behnken experimental design were proposed to evaluate the effect of the initial concentration of DXM (5, 10 and 15 mg/L), HRT (30, 45 and 60 min) and the M/V ratio of the catalyst (0.5, 1.0 and 1.5 mg/L).

The optimal conditions were obtained at 12.5 mg/L DXM, at 60 min HRT and M/V ratio 1.0 mg/L. Under these conditions, removal efficiencies of 80 % of DXM were achieved by UV-Vis, 88.71 % by HPLC, 85.29 % of COD and 82.86 % of TOC, at a temperature of 67 °C, with an accumulated energy of 325.12 kJ/L and an incident solar radiation of 38.77 W/m².

Additionally, the process was evaluated in real wastewater from the chocolate industry, which was enriched with 12.5 mg/L of DXM. In this case, removal efficiencies of 90.40 % of DXM by UV-Vis, 67.88 % by HPLC, 93.02 % of COD and 92.38 % of TOC were obtained. Likewise, the biodegradability index increased from 0.209 to 0.666, at a temperature of 69.4 °C, with an accumulated energy of 434.51 kJ/L and an incident radiation of 50.47 W/m².

In kinetic studies, the best fit was obtained with the BMG model for both types of water. The use of TiO₂-Zn(II)-ZC allows a reduction of the bandgap and sunlight can be used as an irradiation source for the generation of e⁻/h⁺ pairs and oxidizing species such as [•]OH and O₂^{•-} to promote the degradation of organic compounds.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos emergentes (CE) son moléculas orgánicas de distinto origen y naturaleza química y comprenden una amplia variedad de compuestos como; fármacos, productos de higiene doméstica y cuidado personal, plaguicidas, aditivos industriales, colorantes, entre otros. En especial los fármacos entran constantemente en el medio ambiente debido a las descargas mediante diversas vías, principalmente a través de las aguas residuales de hospitales [1], aguas municipales y de origen agrícola. La presencia de fármacos en medios acuáticos suscita mayor preocupación ya que puede causar un grave impacto al medio ambiente, a la salud humana y a la vida acuática, porque son bioacumulables, tóxicos y persistentes.

Las plantas de tratamiento utilizan métodos convencionales poco eficientes para la eliminación de fármacos, siendo descargados en los cuerpos receptores. En los últimos años se han detectado trazas de fármacos, tanto en aguas superficiales, residuales y subterráneas, así como en agua potable. En consecuencia, existe una necesidad de desarrollar tecnologías alternativas para el tratamiento de aguas que permitan remover estos compuestos [2].

En este sentido, la dexametasona (DXM) es un glucocorticoide sintético fluorado con elevada acción antiinflamatoria, inmunosupresora y antialérgica. Es uno de los medicamentos más utilizados para aliviar la inflamación en el cuerpo humano, la insuficiencia renal, las náuseas, y vómito [3]. Además, se usa con éxito para el tratamiento de pacientes críticos con COVID-19 [4].

El objetivo de este trabajo de investigación es determinar las condiciones óptimas de un sistema de fotocatálisis solar heterogénea (FSH) para la degradación de DXM, utilizando un catalizador con base de TiO_2 dopado con Zn y soportado en zeolita clinoptilolita (TiO_2 -Zn(II)-ZC), mediante un diseño experimental Box-Behnken, evaluando el tiempo de retención hidráulico (30-60 min), relación masa del catalizador/volumen del reactor (0.5-1.5 mg/L) y la concentración inicial de DXM (5-15 mg/L), sobre las variables de respuesta eficiencia de degradación de DXM y DQO. La aportación científica de este trabajo es

implementar tecnologías más sustentables que aprovechan la energía solar y disminuyan el consumo energético, aportando un importante y significativo valor medioambiental.

En el capítulo 1, se incluye el Marco teórico sobre las características químicas de la DXM y sus impactos negativos en matrices hídricas, así como su efecto en el ambiente y en la salud humana. Asimismo, se expone una revisión del estado del arte en relación con los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) aplicados a la degradación de DXM, incluyendo una comparación de su eficiencia y condiciones operativas.

En el capítulo 2, se describen las etapas experimentales desarrolladas, así como los métodos, equipos y condiciones operativas.

En el Capítulo 3 se presentan y discuten los resultados obtenidos, que comprenden el análisis de las propiedades estructurales y morfológicas del $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$, así como su desempeño en la remoción de DXM bajo distintas condiciones experimentales.

Finalmente, en el capítulo 4 se presentan las conclusiones más significativas del trabajo.

1. ANTECEDENTES

Desde mediados del siglo XX, el panorama socioeconómico mundial ha experimentado una profunda transformación, marcada por un aumento de la actividad industrial y el avance tecnológico. Es así como esta era se ha caracterizado por la síntesis, el uso y la liberación de nuevos compuestos químicos, muchos de los cuales persisten en el medio ambiente y tienen el potencial de acumularse biológicamente, emergiendo como nuevos contaminantes ambientales [5,6].

En este sentido, los contaminantes emergentes (CE), son moléculas orgánicas complejas sintéticas o naturales de distinto origen que se caracterizan por estar presentes en concentraciones traza (ng/L y µg/L) y que no son regulados ni monitoreados con frecuencia pero que tienen el potencial de entrar en el medio ambiente y afectar a la salud humana y animal [5]. El número de sustancias que pueden considerarse como CE es indeterminado e incluye; productos farmacéuticos y de cuidado personal (PFCP), plaguicidas, colorantes, productos químicos industriales, micro/nano plásticos, hormonas, entre otros [5,7].

Actualmente se producen más de 50,000 tipos diferentes de PFCP y aproximadamente 30 millones de toneladas son utilizadas en todo el mundo, la prevalencia de estos compuestos puede estar aumentando anualmente [8]. Dentro de estos compuestos se incluyen; antibióticos, antiinflamatorios, medicamentos cardiovasculares, reguladores de lípidos en la sangre, medicamentos anticonvulsivos, agentes de contraste de rayos X, productos químicos utilizados en jabones, champús, productos para el cuidado de la piel, protectores solares, repelentes de insectos y fragancias [9].

En los últimos 20 años, se ha documentado la presencia de trazas de PFCP, tanto en aguas superficiales, residuales y subterráneas, así como en agua potable [5]. Después de la producción, estos compuestos entran continuamente al medio ambiente debido a las descargas de las aguas residuales de hospitales [1], aguas municipales y de origen agrícola. Además, el desecho de PFCP no utilizados que son liberados a los desagües o vertidos

directamente sobre los cuerpos de agua pueden penetrar al suelo y lixiviar a las aguas subterráneas.

La presencia y acumulación de fármacos, en cuerpos de agua pueden generar efectos adversos en la salud humana y la vida acuática. De hecho, pueden afectar a los sistemas reproductivos hasta el punto de contribuir probablemente a la disminución de algunas poblaciones de vida silvestre. La exposición de embriones masculinos en las primeras etapas de crecimiento se ha relacionado con una mayor incidencia de trastornos de la salud reproductiva masculina [5]. Además, dado que los fármacos consisten en moléculas sintéticas complejas, la eliminación mediante métodos convencionales de tratamiento como la incineración, cloración, filtración, sedimentación, el tratamiento biológico y la coagulación suele ser deficiente [7]. Yazdan et al., [10], reportan eficiencias menores al 49% en la remoción de glucocorticoides (GC) utilizando lodos activados.

Hasta la fecha no existe normatividad que se ocupe específicamente de la presencia de fármacos en cuerpos de agua. Sin embargo, como parte de la regulación nacional en materia de agua, se cuenta con la NOM-001-SEMARNAT-2021, que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación. En la reciente actualización se incorporaron nuevos parámetros: demanda química de oxígeno (DQO), carbón orgánico total (COT), toxicidad y color verdadero. Para el caso de COT se incorpora para cuantificar la carga orgánica de contaminante en aguas con una concentración mayor a 1000 mg/L de cloruros [11].

Actualmente, se ha reportado un aumento en el consumo de ciertos fármacos en especial de los GC dada su alto potencial antiinflamatorio [12]. Los GC son hormonas esteroides, con propiedades antiinflamatorias e inmunosupresoras, ampliamente utilizadas para el tratamiento de la inflamación y las enfermedades autoinmunes como la artritis reumatoide, la esclerosis múltiple, trastornos intestinales y el síndrome nefrótico [13].

1.1. Dexametasona

Dexametasona (DXM) (9-fluoro-11 β ,17,21-trihidroxi-16 α - metilpregna-1,4-dieno-3,20-diona) es un potente GC sintético comercialmente disponible en solución inyectable, tiene una vida media biológica de 36 a 72 h. Es fácilmente soluble en agua y poco soluble en etanol al 96%, tiene un punto de fusión de 233 – 235 °C, pH de entre 7 a 8.5 y pka de 1.8 y 6.18. La Figura 1 muestra la estructura química de este fármaco.

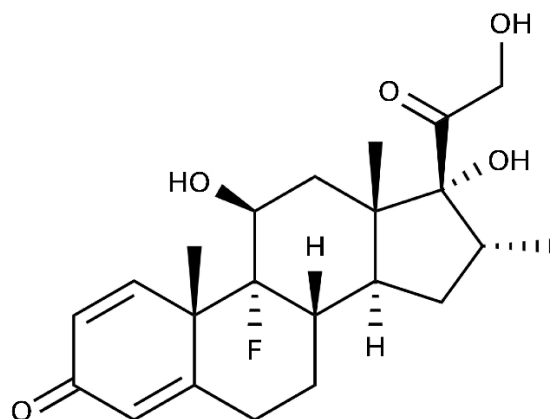


Figura 1. Estructura química de la DXM (C₂₂H₂₉FO₅).

DXM ha sido valorada durante mucho tiempo en el campo médico por sus propiedades antiinflamatorias, inmunosupresoras y antialérgicas [3]. Si bien su papel se destacó notablemente durante la pandemia por COVID-19 [4,13], la importancia de la DXM se extiende mucho más allá de este contexto. Su utilidad abarca diversas aplicaciones médicas, desde el tratamiento de enfermedades crónicas inflamatorias hasta el tratamiento de exacerbaciones agudas del asma. Esta versatilidad ha llevado a un aumento constante en el uso y la producción global de DXM [14] .

A pesar de su acción terapéutica, el uso extensivo de DXM plantea importantes preocupaciones ambientales, pues la absorción ineficiente y la excreción rápida contribuyen a su liberación en varios ecosistemas. Por ello, cada vez hay más estudios sobre la presencia de este compuesto en diferentes matrices ambientales, en diferentes regiones del mundo [15]. En los últimos años, la DXM se ha detectado en aguas residuales

en una concentración máxima de 1050.90 ng/L, en aguas superficiales de 8.78 ng/L y en agua potable de 0.37 ng/L y 2.11 ng/L [16]. En México y España se ha detectado DXM en efluentes de hospitales en una concentración de 9.8 ng/L y 360 ng/L respectivamente, en ríos de China a 0.3 ng/L y 3.5 ng/L, y en aguas residuales de Japón a 1.3 ng/L [15].

Por lo tanto, la presencia de DXM en aguas superficiales es cada vez más preocupante, se ha demostrado que debido a sus características farmacológicas puede causar un grave impacto al ambiente, a la salud humana y a la vida acuática. Entre los posibles efectos adversos debido al consumo de agua contaminada con DXM de forma prolongada se encuentran: la bioacumulación, hepatotoxicidad, daño celular, efectos teratogénicos y debido a sus efectos disruptivos endocrinos da lugar a alteraciones en el crecimiento, desarrollo, reproducción y comportamiento de los organismos vivos [1,16].

Actualmente se ha demostrado una reducción en los niveles de testosterona con el consiguiente deterioro de la reproducción en adultos *Hoplias malabaricus* después de la exposición a DXM a 0.03, 0.3 y 3 µg/kg. DXM también puede interferir potencialmente con el desarrollo embrionario, lo que resulta en un aumento de deformidades en los peces, como se observó recientemente en los pececillos de cabeza gorda [15].

Los procesos convencionales usados para el tratamiento de aguas residuales, en ocasiones son poco eficientes para remover DXM. De acuerdo con Zhang et al., [17] en el tratamiento aerobio de DXM, el porcentaje de remoción fue menor al 40%. Por lo tanto, la búsqueda de tecnologías alternativas que puedan eliminar eficientemente DXM de los efluentes de aguas residuales es de gran interés [2].

1.2. Procesos de oxidación avanzada

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) se basan en la generación de especies reactivas de oxígeno (ERO), con alta oxidación, incluidos los radicales libres ($\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{Cl}^{\cdot}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, etc.), electrones/huecos (e^-/h^+) y moléculas oxidantes fuertes (como O_2 , O_3 , etc.), que degradan y mineralizan los contaminantes orgánicos a través de complejos procesos de intercambio de electrones [18,19], es decir, que pueden oxidar las sustancias

orgánicas macromoleculares convirtiéndolos en moléculas más pequeñas y menos tóxicas o mineralizándolas completamente en CO₂ y H₂O [20], disminuyendo la DQO, el COT y la toxicidad del agua contaminada.

El radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) con un alto potencial de oxidación ($E^\circ = 2.8 \text{ V}$) es la principal especie reactiva formada en los POA convencionales [21]. Esta especie tiene mayor poder de oxidación en comparación con otros oxidantes, como se muestra en la Tabla 1 [22].

Tabla 1. Potencial redox de los principales agentes oxidantes.

Agente oxidante	Potencial de oxidación (V)
$\cdot\text{OH}$	2.80
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.77
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Cloro	1.36
Oxígeno	1.20

Los POA se pueden clasificar en fotoquímicos y no fotoquímicos, en función de si utilizan o no radiación luminosa en el proceso, la Figura 2 muestra esta clasificación. Los POA no fotoquímicos originan especies reactivas potentes mediante la utilización de distintas formas de energía excepto la luminosa [23]. Además, se subdividen dependiendo de las fases que se involucran en el sistema; los sistemas homogéneos son los que ocurren en una sola fase, como aquellos que utilizan peróxido de hidrógeno y los sistemas heterogéneos son aquellos que utilizan catalizadores semiconductores, como el TiO₂ soportados en algún material sólido.

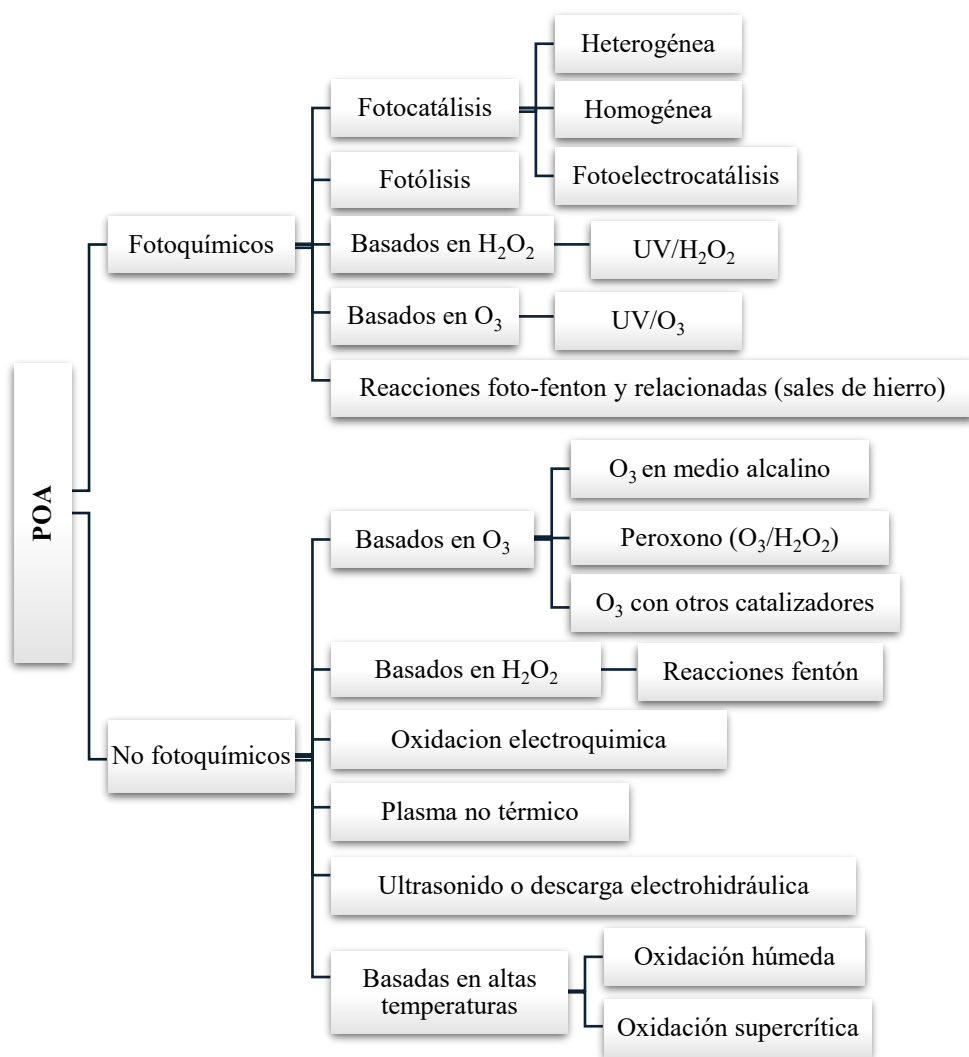


Figura 2. Clasificación de los POA.

En la Tabla 2, se muestran algunas investigaciones reportadas en los últimos años enfocadas en el tratamiento de DXM.

Tabla 2. Eliminación de DXM mediante diferentes procesos fisicoquímicos y de oxidación avanzada.

Proceso POA	Condiciones del proceso	(% de degradación DXM, COT, DQO)	Referencia
Fotooxidación	DXM = 20 mg/L, pH = 3, $S_2O_8^{2-}$ = 0.5 mM, Al_2O_3 = 0.05 g/L, lámpara de mercurio (254 nm) y potencia de 55 W, fotorreactor de vidrio tubular de 150 mL, tiempo de reacción = 30 min	UV = 8% UV/ Al_2O_3 = 17% UV/ $S_2O_8^{2-}$ = 66%, UV/ $S_2O_8^{2-}/Al_2O_3$ = 94%	[24]
Cloración	DXM = 10 mg/L, pH = 7, temperatura ~22 °C, NaClO = 10 mg/L, tiempo de reacción = 30 min	COT = 54% (30 min)	[16]
Ozonización	DXM = 10 mg/L, pH = 7, temperatura ~22 °C, O_3 = 8 mg/L, generado a partir de gas O_2 (99,99%) por descarga eléctrica, tiempo de reacción = 30 min	COT = 95% (30 min)	
Fotocatálisis	DXM = 10 mg/L, pH = 7, temperatura ~22 °C, TiO_2 = 120 mg/L, lámpara fluorescente de irradiación UV-C (200-280 nm) y potencia de potencia de 9 W, reactor de tanque agitado, tiempo de reacción = 30 min	COT = 86% (30 min)	
Fotólisis	DXM = 10 mg/L, pH = 7, temperatura ~22 °C, lámpara fluorescente de irradiación UV-C (200-280 nm) y potencia de 9 W, reactor de tanque agitado, tiempo de reacción = 30 min	COT = 78% (30 min)	
Fotocatálisis	DXM = 25 mg/L, WO_3 = 500 mg/L, pH = 3, lámpara halógena (>380 nm), tiempo de reacción = 180 min, fotorreactor discontinuo cilíndrico	COT = 100% (180 min)	[3]
	DXM = 25 mg/L, ZrO_2 = 1500 mg/L, pH = 3, lámpara UV-C (254 nm), tiempo de reacción = 180 min, fotorreactor discontinuo cilíndrico	COT = 75% (180 min)	
Fotocatálisis	DXM = 5 mg/L, Ag/ TiO_2 = 1500 mg/L, lámpara irradiación UV (100 - 200 nm) y potencia de 20 W, pH = 3, temperatura de reacción = 35 °C, V = 600 mL, tiempo de reacción = 240 min, reactor tipo batch	C/C_0 = 77.6% (240 min)	[25]
Persulfato activado térmicamente	DXM = 500 µg/L, temperatura = 50 °C, $S_2O_8^{2-}$ = 100 mg/L, pH = 3, 5, 7, 9, H_2SO_4 = 1M y NaOH = 1M, reactor batch, tiempo de reacción = 60 min	C/C_0 pH 3 = 100% (30 min) pH 7 = 100% (45 min)	[26]
Degradación sonoquímica	DXM = 500 µg/L, V = 200 mL, pH ≈ 7, temperatura = 20 °C, Sonicador (Branson 450) de 20 kHz con una potencia nominal a 450 W, cavitación acústica = 71 W/L, Tiempo de reacción = 60 min	C/C_0 = 100% (60 min)	[27]

1.2.1. Procesos fotoquímicos

Los POA fotoquímicos utilizan radiación UV, visible y solar como método de activación, en combinación con agentes oxidantes (como H_2O_2 , O_3 o catalizadores semiconductores) para generar ERO, principalmente $\cdot\text{OH}$, capaces de degradar e incluso lograr la mineralización de contaminantes orgánicos persistentes. La eficiencia de los POA fotoquímicos depende en gran medida de la fuente de energía utilizada. Si bien, la luz ultravioleta se prefiere tradicionalmente por sus fotones de alta energía, la luz solar y la luz visible ofrecen alternativas más sostenibles para aplicaciones a gran escala [28]. La Figura 3 muestra las regiones espectrales y longitudes de onda específicas para cada región.

La *radiación ultravioleta (UV)*, que se extiende entre 100 y 400 nm, se divide comúnmente en tres regiones: UV-C (100–280 nm), UV-B (280–315 nm) y UV-A (315–400 nm).

- UV-C: es de alta energía y se utiliza en POA como UV/ H_2O_2 o UV/ O_3 , siendo eficiente en la generación directa de radicales $\cdot\text{OH}$ [29].
- UV-B y UV-A: presentan menor energía y son usados principalmente en fotocatálisis heterogénea, donde la absorción se da principalmente en la región UV-A [29].

La *luz visible* comprende el rango de 400 a 780 nm. Para aprovechar esta fracción del espectro, es necesario emplear fotocatalizadores modificados, ya sea mediante dopaje o sensibilización, con el fin de extender la absorción de luz más allá del UV y optimizar el aprovechamiento de la radiación solar [23,30].

La *luz solar*, que incluye *radiación UV, visible e infrarroja (IR)*, es una fuente renovable de energía. Sin embargo, la fracción UV representa menos del 5% del total de la radiación solar, lo que hace indispensable el desarrollo de fotocatalizadores activados por luz visible para maximizar la eficiencia en aplicaciones solares [30].

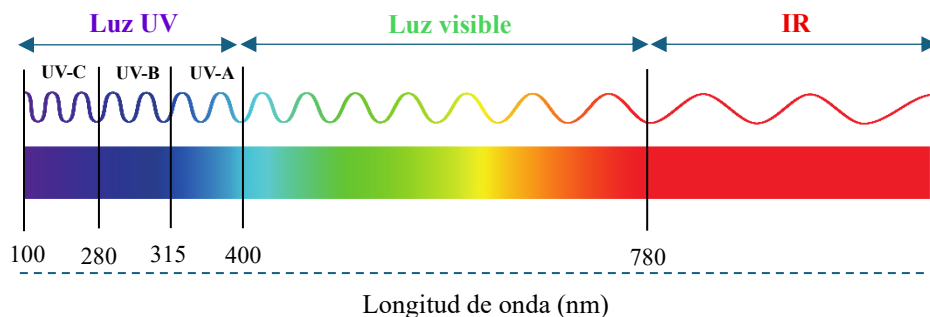


Figura 3. Región espectral de la luz UV.

Los POA fotoquímicos presentan múltiples beneficios técnicos y ambientales, aunque también presentan limitaciones operativas que es necesario considerar para su implementación a escala real. En la Tabla 3, se describen algunas de las principales ventajas y desventajas reportadas para este tipo de procesos, las cuales permiten valorar su aplicabilidad en diferentes escenarios de tratamiento.

Tabla 3. Ventajas y desventajas de los POA fotoquímicos.

Ventajas	Desventajas
Alta eficiencia frente a contaminantes recalcitrantes y posible mineralización ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$), reduciendo la toxicidad.	Demanda energética cuando se usan lámparas UV de alta intensidad; necesidad de optimizar fotoreactores para minimizar costos.
Posibilidad de utilización de una fuente de energía limpia.	Bajo rendimiento de la radiación.
Compatibles con otros tratamientos (biológicos, adsorción, membranas), mejorando biodegradabilidad.	Eficiencia reducida si no se utilizan otros reactivos.
Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz.	Subproductos intermedios potencialmente tóxicos; exige control de dosis/tiempo y evaluación ecotoxicológica.
Elevada eficiencia para CE que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.	

1.2.2. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es un POA fotoquímico que se basa en la absorción de energía radiante por un sólido semiconductor de banda ancha. En la interfase entre el sólido y la

solución ocurren reacciones de eliminación del contaminante sin que el catalizador sufra cambios químicos. Este proceso es controlado por varios parámetros que influyen directamente para que el proceso sea más eficiente como la dosis del catalizador, pH, tiempo de irradiación, intensidad de la luz, concentración y naturaleza del contaminante y la morfología del catalizador [31].

El fotocatalizador semiconductor incluye estructuras de banda de valencia (VB) y banda de conducción (CB). La región entre la CB y la VB se llama banda prohibida (E_g). Cuando los fotones con cierta energía son absorbidos por el catalizador semiconductor, los catalizadores semiconductores generan electrones (e^-) y huecos (h^+) con capacidades de reducción y oxidación, respectivamente. Inmediatamente después, el par electrón/hueco (e^-/h^+) generado migrará a la superficie del catalizador, y parte de ellos participará directamente en el proceso de degradación del contaminante, mientras que la otra parte formará ERO (por ejemplo, $\cdot OH$, $O_2^{\cdot -}$) para participar en la reacción. Sin embargo, durante el proceso de transferencia, algunos de los e^- fotogenerados se recombinan con h^+ y, por lo tanto, no participan en la reacción [32]. La Figura 4 muestra el mecanismo de fotocatalisis heterogénea.

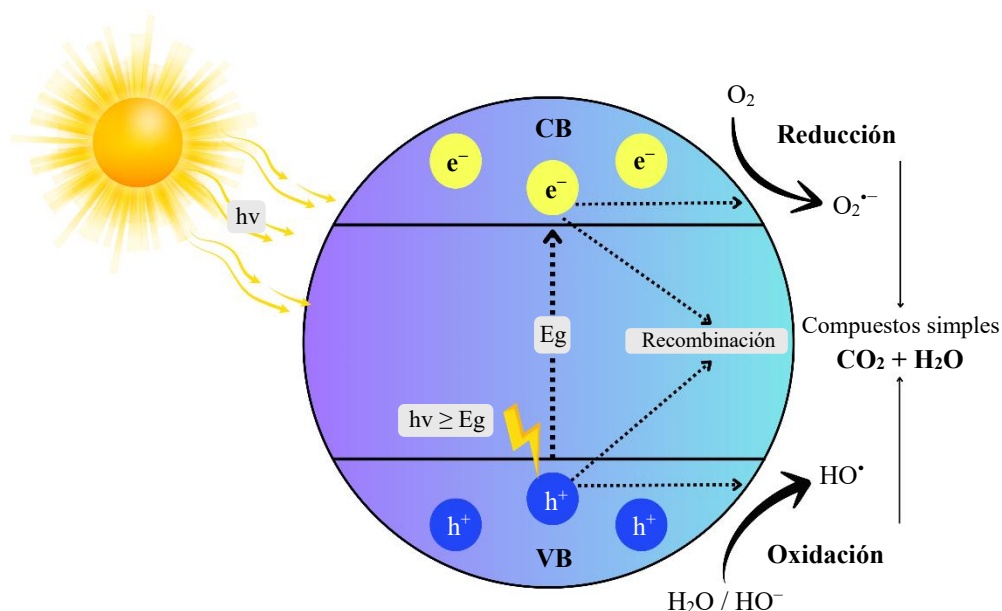
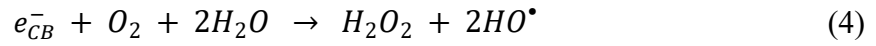


Figura 4. Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea.

Dependiendo de las condiciones exactas del proceso de fotocátalisis heterogénea los e^- , h^+ y el propio $\cdot OH$ pueden desempeñar un papel importante en el mecanismo de reacción fotocatalítica, como se muestra en las ecuaciones 1-4.

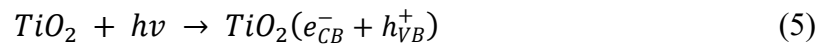


1.3. Óxidos de titanio

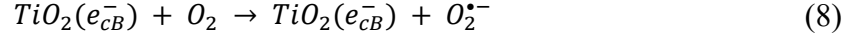
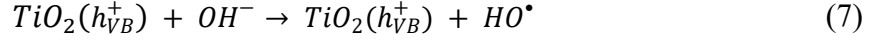
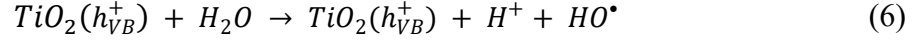
El fotocatalizador es el material semiconductor responsable de aprovechar la energía solar para modificar la velocidad de una reacción fotoquímica, en el proceso de degradación de contaminantes [33]. Muchos autores han informado sobre la fotodegradación utilizando varios óxidos de metales de transición como TiO_2 , SnO_2 , WO_3 , V_2O_5 , ZnO , CuO y MoO_3 como fotocatalizadores [34].

Si bien, existen variedad de materiales idóneos que pueden ser utilizados como catalizador, el dióxido de titanio (TiO_2) es el comúnmente usado al ser económicamente accesible. Adicionalmente, el TiO_2 es un semiconductor de tipo n, con alta estabilidad química lo que permite trabajar en un amplio rango de pH y es biológicamente inerte. Tiene tres fases cristalinas: anatasa (3.2 eV), brookita (2.96 eV) y rutilo (3.02 eV). Entre ellos la anatasa y el rutilo tienen estructura tetragonal y la brookita tiene estructura ortorrómbica [35,36]

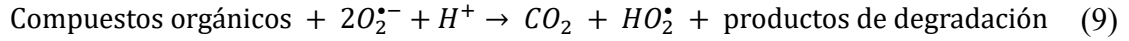
El TiO_2 funciona muy bien como fotocatalizador bajo la incidencia de luz UV ($\lambda \leq 387$ nm) cuya energía de banda prohibida supera los 3.2 eV en fase cristalina anatasa. La absorción de fotones provoca la generación de pares e^-/h^+ :



Los h^+ y e^- generados reaccionan con agua u oxígeno disuelto para formar radicales altamente oxidantes responsables de la degradación de compuestos:



Estos radicales atacan los compuestos orgánicos, llevando incluso a su mineralización completa:



A pesar de esta actividad, la fotosensibilidad del TiO_2 presenta bajas eficiencias en la región de luz visible ($\lambda > 400$ nm), provocando que el agujero fotoinducido y los electrones se recombinen fácilmente.

Sensibilizar el catalizador de tal forma que presente actividad bajo luz visible es posible a través de diversos métodos entre los que se encuentran: el uso de fotocatalizadores soportados, uso de semiconductores acoplados y la modificación del semiconductor mismo, por ejemplo, el dopado con otros materiales [37].

Se ha informado del uso de metales (Co, Fe, Mn, Zn, Ni y Cu), no metales (S, C, B, P, I, F) y óxidos metálicos (ZnO , WO_3 , ZnO , SnO y Fe_2O_3) para dopar a los TiO_2 con el objetivo de mejorar el rendimiento de fotodegradación, al reducir la energía de la banda prohibida es posible extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda, como lo muestra la Tabla 5 [38]. Este efecto favorece el uso de la radiación solar como fuente de activación y retarda la tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ fotogenerados [39,40]. Algunos autores han reportado la síntesis de TiO_2 dopado con metales como Al, Fe, Cu y Zn. El dopaje con Zn ha sido utilizado para la remoción de rodamina [41], azul de metileno [42], etc.

Tabla 4. Energía de banda prohibida para TiO₂ dopado con diferentes metales de transición.

Metal dopado	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Banda prohibida (eV)	2.78	1.53	1.81/1.55	<1.55	1.52	1.56	1.75	2.15	2.89
λ (nm)	446	810	685/800	>800	816	795	707	577	429

Para mejorar el efecto fotocatalítico en la región de luz visible se han reportado diferentes técnicas para la síntesis de TiO₂ las cuales varían en complejidad, precisión y practicidad, su selección depende de los requerimientos del catalizador y su uso. Sol-gel, la oxidación anódica electroquímica, deposición química de vapor y síntesis hidrotermal se encuentran entre los métodos comunes aplicados [40]. En la Tabla 6 se muestran algunos métodos de dopaje para TiO₂ [43].

Tabla 5. Métodos de dopaje para TiO₂.

Método	Generalidades
Sol – gel	Se origina a partir de la hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos. Esta técnica permite preparar materiales inorgánicos complejos con una distribución homogénea de componentes mediante una tecnología de síntesis a baja temperatura y con control total de la microestructura del producto. Este método consta de los siguientes pasos: • Preparación de la solución de precursores. • Hidrólisis y condensación parcial de alcóxidos para formar un "sol". • Formación del gel mediante policondensación de precursores hidrolizados. • Secado. El gel forma un "xerogel" denso a través del colapso de la red porosa causada por la evaporación del solvente (o un aerogel, por ejemplo, a través del secado supercrítico). • Calcinación para la obtención de materiales mecánicamente estables.
Deposición química de vapor	El vapor producido a partir de varios precursores se deposita sobre los sustratos y crece continuamente para formar nanoestructuras unidimensionales. La ventaja más importante del método es el recubrimiento homogéneo de todos los lados del material, comúnmente se usa para producir películas delgadas. La morfología de la superficie está estrechamente relacionada con la temperatura del sustrato.
Micro emulsión	Se trata de soluciones termodinámicamente estables compuestas por una fase hidrofílica (agua habitual), una fase hidrofóbica (aceite habitual) y un tensioactivo. Las micelas inversas se forman cuando la relación molar de surfactante/agua es inferior a 15. Cuando es muy alto, se denomina sistema de micro emulsión. La principal ventaja es que no se requieren altas temperaturas ni presión. Los parámetros del proceso pueden controlar fácilmente la forma, el tamaño y la estructura cristalina de partículas.

Tabla 5 (continuación). Métodos de dopaje para TiO₂.

Método	Generalidades
Oxidación anódica	Se forma una película de óxido en la superficie del ánodo debido a la difusión de iones metálicos y de oxígeno y la aplicación de un campo eléctrico. La morfología de la superficie, el grosor y la estructura de fase de la película de TiO ₂ se ven directamente afectados por parámetros como el tipo y la densidad del electrolito, el voltaje aplicado y el tiempo de anodizado.
Sputtering	Se utiliza la energía de un plasma sobre la superficie de un cátodo, para atraer los átomos del material uno a uno y depositarlos sobre el sustrato. El plasma se crea a presiones relativamente altas (10^{-1} - 10^{-3} mbar), pero es necesario a partir de una presión más baja antes de la introducción del argón, para evitar la contaminación debida a los gases residuales. La diversidad de formas de los blancos de sputtering y de los materiales utilizados permiten crear todo tipo de capas finas, incluidas aleaciones, en una sola pasada.
Solvotermal	Se disuelven las sales y complejos de metales precursores en un disolvente calentado a 250 °C y bajo presión en recipientes sellados. La reacción química se lleva a cabo durante varias horas, lo que conduce a la formación de nanopartículas.
Hidrotermal	Ocurren reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar. Los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores.
Electroquímico	Se basa en el principio de la electrólisis. Es un método que recubre la superficie de un sustrato semiconductor con una fina capa de un material deseado después de utilizar una corriente eléctrica para eliminar los cationes del material de un electrolito. Los electro depósitos se crean utilizando celdas electroquímicas, que consisten en dos electrodos conductores o semiconductores sumergidos en un electrolito.

Las actividades catalíticas del TiO₂ también pueden mejorar controlando su microestructura. En los polvos de TiO₂, las partículas finas aumentan el área superficial y, en consecuencia, aumentan los sitios activos disponibles para las reacciones [40]. La desventaja de este proceso es que las partículas de TiO₂ suelen ser propensas a aglomeraciones persistentes cuando se dispersan en un medio acuoso.

Un método fiable para minimizar este fenómeno es mediante la fijación e inmovilización de nanopartículas de TiO₂ en materiales de soporte. Generalmente, los materiales de soporte muestran una gran área superficial, excelente estabilidad en el agua y capacidad para dispersar partículas metálicas en gran medida sobre la superficie. Los materiales de soporte comúnmente utilizados incluyen; piedra pómez [44], fibra de vidrio [45], arena

[46], perlita [47], materiales cerámicos [48] y zeolitas (tanto naturales como comerciales) [49].

Entre los diversos materiales de soporte, la zeolita clinoptilolita (ZC) se considera uno de los mejores, debido a sus ventajas específicas; poseen estructuras extraordinarias, poros y canales uniformes, gran área superficial, alta capacidad de adsorción, bajo costo, ambientalmente sostenible, buena estabilidad térmica y mecánica [49,50]. Su estructura consta de una red tridimensional de tetraedros SiO_4 y AlO_4 , con los átomos de silicio y aluminio en el centro, y los oxígenos en los vértices (Figura 5).

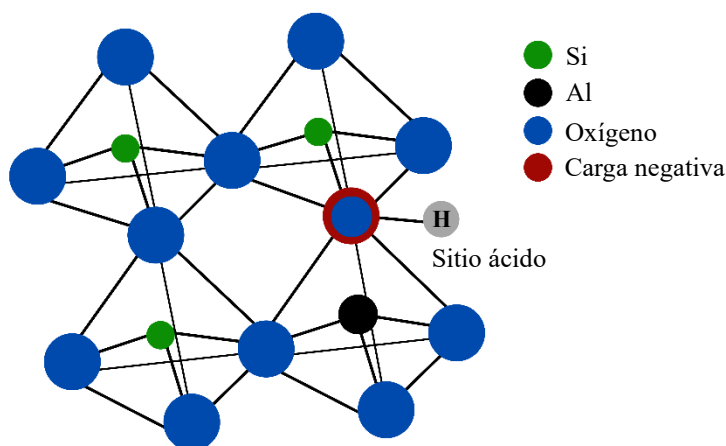


Figura 5. Estructura básica de la ZC.

Las técnicas de síntesis y modificación utilizadas para el TiO_2 soportado en ZC desempeñan un papel importante en la determinación de sus características estructurales, comportamiento electrónico y rendimiento catalítico. Algunas razones podrían incluir afectar la distribución, morfología y cristalinidad del TiO_2 [28].

La deposición electroquímica, es un método utilizado para soportar TiO_2 sobre materiales como la ZC [51]. Este método se lleva a cabo, a temperatura ambiente, pH natural, y en ausencia de fases intermedias, evitando daños estructurales en el soporte y conservando su porosidad original. Además, permite la incorporación de dopantes metálicos (Zn, Cu, Ag) de manera simultánea con los TiO_2 , logrando una modificación superficial controlada que mejora la absorción de luz visible y la separación de cargas fotoinducidas [36,40,52].

En comparación con métodos convencionales como el sol-gel, hidrotermal o la deposición química de vapor, es un método económico y escalable, ya que no requiere condiciones de operación específicas, por ejemplo, el uso de percusores, altas temperaturas y tiempos de síntesis más largos, reduciendo así el consumo energético y el impacto ambiental.

2. JUSTIFICACIÓN CONTEXTUAL Y CIENTÍFICA

La industria farmacéutica es una de las más grandes y redituables a nivel mundial. México es el segundo mercado más grande de América Latina en la industria farmacéutica por ser un importante productor de medicamentos de alta tecnología. Frente a la elevada demanda que se ha suscitado desde el 2020 ante la emergencia sanitaria por coronavirus (COVID-19), la industria farmacéutica logró tener un crecimiento acelerado, por el consumo elevado de este tipo de productos.

La mayoría de las plantas de tratamiento de agua residual proporcionan sistemas convencionales poco eficientes para la eliminación de fármacos, principalmente por su composición química. Incluso los métodos como irradiación UV en el proceso terciario presentan bajos niveles de oxidación. Por ello, existe la necesidad de desarrollar tecnologías para el tratamiento de aguas que permitan remover estos compuestos.

La aportación científica de este trabajo consistió en la degradación de la DXM mediante fotocátalisis, a partir de la síntesis de un catalizador de $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$ con un método electroquímico. El dopaje de los TiO_2 con Zn permite una reducción de la banda prohibida a 2.89 eV, haciendo posible una mayor absorción en la región de luz visible, de tal manera que la luz solar puede usarse en la fotocátalisis heterogénea con mayor eficiencia. El soporte con ZC favorece la recuperación del TiO_2 después de su aplicación en sistemas acuosos. Además, al coexistir en un mismo material, las propiedades individuales de los compuestos se combinan y producen un efecto sinérgico. En este proyecto se implementaron tecnologías más sustentables aprovechando la energía solar, con la finalidad de disminuir el consumo energético, aportando un significativo valor medioambiental.

3. HIPÓTESIS

La FSH es eficiente en la degradación y mineralización de dexametasona utilizando un catalizador de óxido de titanio dopado con Zinc ($\text{TiO}_2\text{-Zn}$) soportado en zeolita clinoptilolita, sintetizado electroquímicamente.

4. OBJETIVOS

4.1. General

Determinar las condiciones óptimas de un sistema de FSH para la degradación de dexametasona, utilizando un catalizador de óxido de titanio dopado con Zinc ($\text{TiO}_2\text{-Zn}$) soportado en zeolita clinoptilolita.

4.2. Específicos

1. Sintetizar el catalizador de TiO_2 dopado con Zn soportado en zeolita clinoptilolita mediante un método electroquímico.
2. Caracterizar el catalizador $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$, mediante Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis Semicuantitativo Elemental (MEB/EDS), Difracción de Rayos X (DRX), Infrarrojo (IR), Punto de Carga Cero (P_{CC}), y determinación de Zn por absorción atómica (AA).
3. Preparar una solución madre de dexametasona y caracterizar mediante UV-Vis, IR, HPLC, DQO, COT, fósforo total y fosfato.
4. Preparar una curva de calibración por UV-Vis y HPLC para la cuantificación de dexametasona.
5. Determinar las condiciones óptimas de operación del proceso de FSH mediante un diseño de superficie de respuesta considerando como factores: Concentración

inicial de la dexametasona, pH, tiempo de retención hidráulico (TRH), relación masa/volumen (catalizador/solución DXM).

6. Evaluar la cinética para la degradación de DXM en condiciones óptimas, modelar los órdenes de reacción (orden 1, 2 y Behnajady-Modirshahla-Ghanbery (BMG)) para determinar las constantes de velocidad.
7. Determinar la energía acumulada en el sistema mediante un radiómetro UV.
8. Caracterizar el catalizador y la solución de DXM después del proceso de fotocátalisis, de acuerdo con el objetivo 2 y 3, respectivamente.

5. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1. Diagrama de bloques de la metodología general

La Figura 6 muestra la metodología general llevada a cabo en este proyecto de investigación. Posteriormente se describe cada una de las etapas:

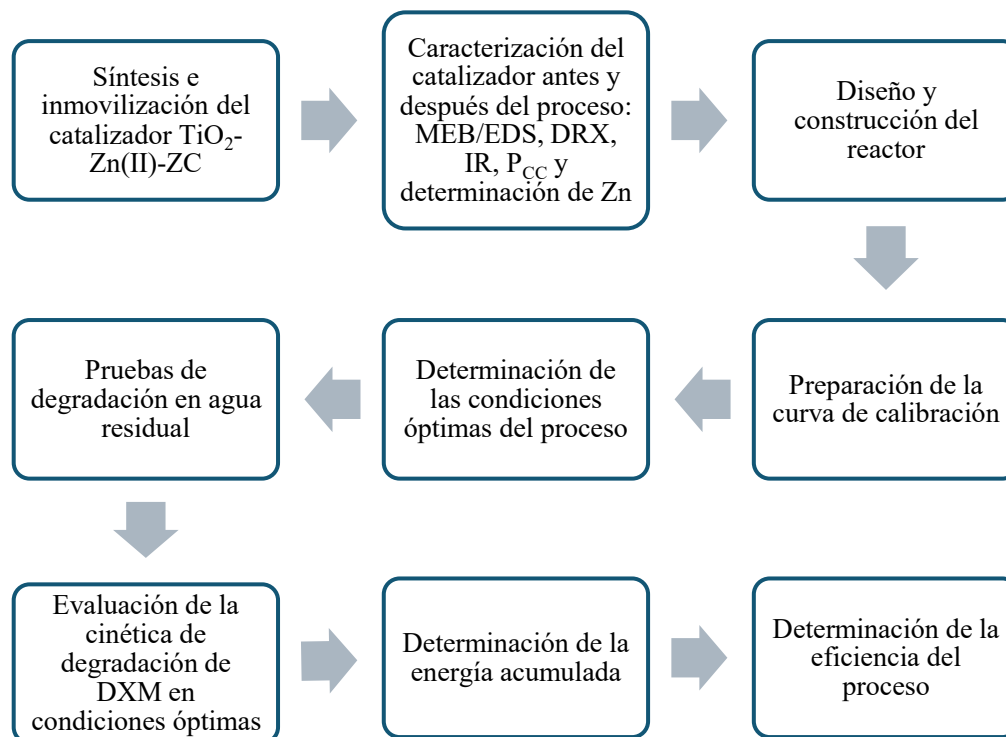


Figura 6. Diagrama general de la metodología para la degradación de DXM.

5.2. Síntesis del catalizador

La síntesis del catalizador se llevó a cabo mediante un método de electrodeposición lenta, el cual permitió simultáneamente realizar la inmovilización sobre zeolita de tipo clinoptilolita mediante un método térmico gradual (TiO₂-Zn(II)-ZC). Para ello se utilizó un arreglo ánodo-cátodo Zn-Zn de 17 cm² de área real de contacto. La celda electrolítica consistió en un contenedor de 1 litro en donde se colocaron 200 g de ZC comercial previamente lavada con un tamaño de partícula de entre 0.5 cm a 2.5 cm; además fueron

añadidos 60 g de TiO_2 (Avantor Performance Materials), como electrolito soporte se añadieron 2 g de NaCl (Avantor Performance Materials). Los electrodos fueron conectados a una fuente de poder Steren de 30 A, el proceso se llevó a cabo durante 2 h a una intensidad de corriente de 0.5 A, como se muestra en la Figura 7. Posteriormente se realizó el proceso de inmovilización de los $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$, para ello se utilizó un tratamiento térmico a 550°C durante 20 minutos, con este método se garantizó que los TiO_2 son fijados y adheridos en la ZC y evitando la lixiviación del Zn.



Figura 7. Modificación electroquímica de TiO_2 .

5.3. Caracterización del catalizador

Con la finalidad de conocer la morfología de los $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$ sintetizados antes y después de las pruebas de degradación, estos fueron caracterizados mediante Microscopía Electrónica de Barrido con Análisis Semicuantitativo Elemental (MEB/EDS) utilizando el microscopio JEOL® modelo JSM-66100-LV, Difracción de Rayos X (DRX) mediante un Difractómetro Siemens D5000, espectroscopia de infrarrojo (IR) utilizando un Espectrofotómetro Affinity-15 Fourier Shimadzu y el punto de carga cero (P_{CC}).

La determinación del P_{CC} se realizó para la ZC y el $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$, para ello se preparó una solución 0.1 M de NaNO_3 y se ajustó a diferentes valores de pH desde 2 hasta 13 (ajustado con HNO_3 o NaOH), 100 mg de material fueron puestos en contacto con 10 mL

de solución ajustada a cada valor de pH y se utilizó un rotor a 20 rpm durante 96 h, posteriormente fueron filtradas y se midió el pH final. Para determinar el Pcc se determinó el ΔpH ($\text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}}$) y se graficó vs el pH inicial.

5.3.1. Determinación de Zn

Para la determinación del Zn fijado en el $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$, 250 mg del catalizador y de la ZC fueron añadidos a 45 mL de agua desionizada y 5 mL de una mezcla 2:1 de $\text{HNO}_3 - \text{HCl}$ y fueron digeridos utilizando un microondas CEM MARS X, durante 15 minutos a 170 psi y una rampa de temperatura de 180°C . Posteriormente se realizó la determinación de Zn por adsorción atómica mediante el método aire-acetileno en rango de 0.1 a 1.5 mg/L, en un equipo Perkin Elmer, espectrofotómetro ANALYST-200.

5.3.2. Preparación de la curva de calibración

Para determinar la máxima absorbancia asociada a la DXM se realizó un barrido espectral desde 190 hasta 900 nm utilizando el espectrofotómetro VARIAN, modelo CARY 1E.

Para la calibración se construye un modelo lineal ajustado a partir de una serie de puntos experimentales, donde cada punto se encuentra definido por la concentración como variable x y una variable y como la absorbancia. Para determinar la curva de calibración se utilizó solución inyectable comercial de fosfato sódico de dexametasona (8 mg / 2 mL) marca Metax de laboratorios Química SON'S, se preparó una solución madre disolviendo una ampolla comercial en 50 mL de agua destilada, obteniendo una concentración inicial de 160 mg/L. Posteriormente, utilizando la ecuación 10 se obtuvieron las concentraciones de 4, 8, 12, 16 y 20 mg/L y se efectuó la lectura mediante UV-Vis a la longitud de onda previamente determinada en el barrido espectral.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (10)$$

Donde: C_1 es la concentración inicial, V_1 es el volumen inicial, C_2 es la concentración final y V_2 es el volumen final.

5.4. Caracterización inicial de DXM

Para el análisis de DXM las muestras se caracterizaron mediante UV-Vis, espectroscopia IR y DQO con los métodos establecidos en la Tabla 7.

Tabla 6. Métodos establecidos para caracterizar la solución de DXM.

Parámetro	Norma o método
Cuantificación de DXM	UV-Vis, 243 nm
DQO	Hach DR 6000 8000
IR	Affinity 15 Fourier Shimadzu

Para el análisis de cromatografía de líquidos de alta presión (HPLC), se utilizó un sistema LC Agilent 1260 Infinity con detector de matriz de diodos. La separación cromatográfica se realizó en una columna analítica LC Zorbax SB C18 (5 μ m, 150 mm $\times$ 4,6 mm). La fase móvil fue agua de grado HPLC y acetonitrilo. El flujo de 1 mL/min y la temperatura del calentador de la columna de 30 °C, a un flujo isocrático para detectar DXM a 275 nm.

5.5. Proceso de fotocátalisis

5.5.1. Diseño y construcción del reactor

Para el sistema de fotocátalisis solar heterogénea (FSH) se utilizó un canal compuesto parabólico (CCP) con 60° de inclinación diseñado para maximizar la concentración de la radiación solar. El CCP fue construido con una lámina de aluminio (MIRO-SUN®) que garantiza un 95% de reflexión. El TiO₂-Zn(II)-ZC se empaquetó en el tubo cilíndrico de borosilicato y se colocó en el punto focal del concentrador y se ajustó manualmente según la dirección del sol. Se utilizaron dos bombas peristálticas (Cole Parmer MasterFlex y Watson Marlow 120U) para igualar los flujos a la entrada y a la salida del reactor. Finalmente, se monitoreó la radiación UV A + B incidente utilizando un radiómetro UV Solar Light® PMA2100, con un rango de respuesta espectral de 320 a 400 nm y una resolución de 0.001 mW/cm² a 200 mW/cm². La Figura 8 muestra el sistema de FSH.

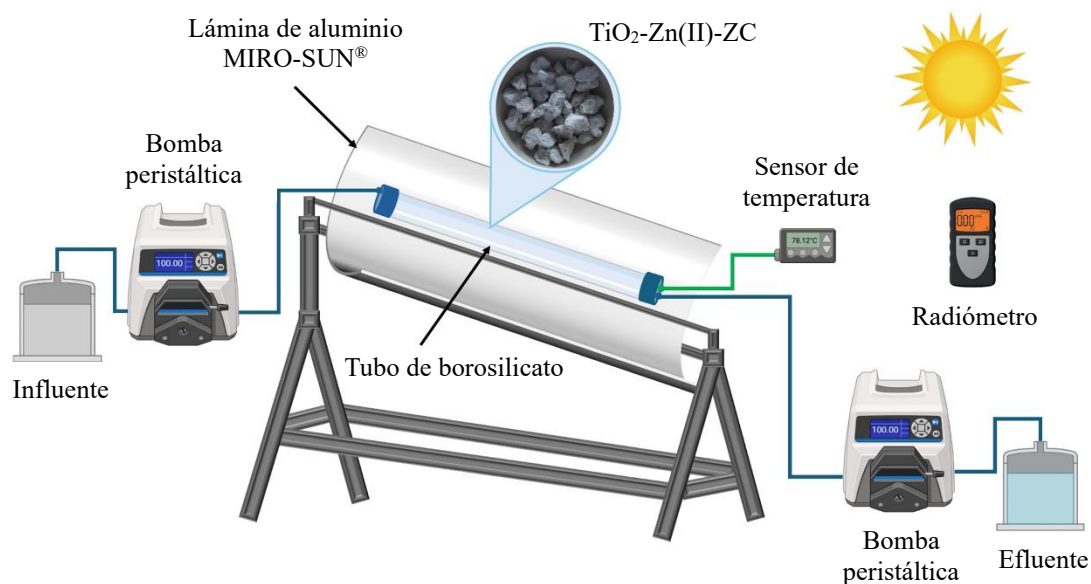


Figura 8. Diseño de reactor para el proceso de FSH.

Para el ajuste de relación M/V se utilizaron 3 tubos de diferentes tamaños: 20, 30 y 40 cm de longitud y 2.4 cm de diámetro, en la Tabla 8 se muestra el volumen total, volumen efectivo de operación y la cantidad de $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$. A cada tubo se le colocó un sensor de temperatura en la parte inferior y fue sellado con pegamento epóxico para evitar fugas, en la parte superior se colocó una manguera para liberar la presión generada dentro del sistema.

Tabla 7. Capacidad de volumen y peso para cada tubo.

Relación M/V mg/L	Tubo (cm)	Volumen (mL)		Peso del material (g)
		Total	Efectivo de operación	
0.5	20	80	44	51
1.0	30	104	56	78
1.5	40	150	84	96

5.5.2. Diseño experimental

De acuerdo con la revisión bibliográfica presentada en el capítulo 1, se determinaron las variables de operación más influyentes en el proceso de FSH. Se utilizó el software

Statgraphics Centurion 19 para el diseño del modelo matemático y la optimización de los parámetros operativos en el proceso mediante un diseño experimental de Box-Behnken, considerando tres factores experimentales con tres niveles: concentración inicial de DXM (5, 10 y 15 mg/L), tiempo de retención hidráulica (TRH) (30, 45 y 60 min) y relación masa del catalizador/volumen de la solución (M/V: 0.5, 1.0 y 1.5 mg/L), sobre las variables de respuesta concentración de DXM por UV-Vis y la DQO (Tabla 9).

Tabla 8. Variables y niveles de operación.

Factor	Unidades	Valores experimentales	Respuesta (eficiencia de degradación %)
Concentración inicial	mg/L	5, 10, 15	Concentración de DXM UV-Vis DQO
TRH	min	30, 45, 60	
Relación masa del catalizador/volumen de la solución	mg/L	0.5, 1.0, 1.5	

La Tabla 10, presenta la matriz experimental que consistió en 15 experimentos con 5 grados de libertad de error. Todos los experimentos se realizaron a pH natural de las soluciones y se monitoreó la temperatura durante el proceso.

Los tratamientos se realizaron entre las 11:00 a.m. y las 2:00 p.m. en el Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua (IITCA), México. Una vez concluidos los experimentos de la matriz, se realizaron las pruebas de optimización y de máximo ascenso del tratamiento, para determinar las condiciones óptimas del sistema.

Tabla 9. Diseño Box-Behnken con tres factores, para el tratamiento de DXM mediante Statgraphics Centurion 19.

Ejecución	DXM inicial (mg/L)	TRH (min)	Relación masa/volumen (mg/L)
1	5.0	45.0	1.5
2	10.0	30.0	1.5
3	10.0	60.0	1.5
4	5.0	60.0	1.0
5	15.0	45.0	1.5
6	5.0	30.0	1.0
7	15.0	60.0	1.0
8	5.0	45.0	0.5
9	10.0	30.0	0.5
10	10.0	45.0	1.0
11	10.0	60.0	0.5
12	15.0	45.0	0.5
13	10.0	45.0	1.0
14	15.0	30.0	1.0
15	10.0	45.0	1.0

5.5.3. Efectos individuales

Para determinar la influencia de cada componente en el sistema de fotocátalisis, se llevaron a cabo tres experimentos: a) Fotólisis de DXM (con radiación solar): 12.5 mg/L del fármaco, se expuso a la radiación solar durante 60 min, b) Efecto de la ausencia de radiación solar: DXM a 12.5 mg/L, relación M/V (1.0 mg/L) en ausencia de luz, y c) Efecto de la fuente de radiación (lámpara UV): DXM a 12.5 mg/L, relación M/V (1.0 mg/L) bajo radiación UV, utilizando una lámpara GS-T5.003, 5 W, $\lambda = 380\text{--}400\text{ nm}$ y 16 W/m^2 .

5.5.4. Degradación de DXM en aguas residuales industriales

Con el fin de evaluar el desempeño del proceso de FSH bajo condiciones reales en una matriz de agua residual industrial, se preparó una muestra de agua tratada proveniente de

la industria chocolatera, la cual fue enriquecida con DXM, a una concentración de 12.5 mg/L (DXM-AR). La muestra fue caracterizada según los parámetros descritos en la Tabla 11.

Tabla 10. Normas mexicanas o métodos establecidos para la caracterización fisicoquímica de DXM-AR.

Parámetro	Unidades	Norma o método
DXM	mg/L	UV-Vis 243 nm
DQO	mg/L O ₂	Hach DR/6000 8000
COT	mg/L	Hach DR/6000 10173
pH	U pH	NMX-AA-008-SCFI-2016
Color	Pt-Co	Hach DR/890 8025
Turbidez	UNT	Hach DR/890 8237
DBO ₅	mg/L O ₂	Electrodo
Nitratos	mg/L NO ₃ ⁻ -N	Hach DR/6000 8039
Nitritos	mg/L NO ₂ ⁻ -N	Hach DR/6000 8507
Fosfato	mg/L PO ₄ ³⁻	Hach DR/6000 LCK348/349/350/049
Fósforo total	mg/L PO ₄ ³⁻ -P	Hach DR/6000 LCK348/349/350/049
Cloruros	mg/L Cl ⁻	NMX-AA-073-SCFI-2011
Sulfatos	SO ₄ ²⁻	NMX-AA-074-SCFI-1981
Espectroscopia de fluorescencia		Espectrómetro de fluorescencia (LS-5, Perkin Elmer USA)

El efluente fue seleccionado debido al contenido de DBO y DQO, permitiendo estudiar la interacción y el comportamiento del DXM en presencia de materia orgánica. Se aplicó el tratamiento de FSH utilizando las condiciones operativas optimizadas mediante la metodología de superficie de respuesta, empleando el software Statgraphics Centurion 19.

5.6. Determinación de las constantes cinéticas

Los ensayos cinéticos se realizaron considerando las condiciones de operación obtenidas mediante el proceso de optimización, para ello se recolectaron alícuotas cada 5 minutos y se caracterizaron por UV-Vis, HPLC y DQO para solución acuosa y DXM-AR. Para el análisis cinético se estimaron los modelos matemáticos de primer y segundo orden, así

como el modelo BMG de dos etapas (ecuaciones 11-13), los modelos se evaluaron de acuerdo con la energía acumulada vs. la concentración de DXM. Para la obtención de las constantes cinéticas se utilizó el software Statistica 10 StatSoft® [53].

Modelo cinético de primer orden:

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (11)$$

Modelo cinético de segundo orden:

$$C_t = \frac{C_0}{(C_0 kt + 1)} \quad (12)$$

Modelo BMG:

$$C_t = \left(\frac{t}{(m+bt)} + 1 \right) C_0 \quad (13)$$

Donde: C_0 es la concentración inicial, C_t es la concentración en el tiempo de reacción t , m y b son las constantes del modelo BMG.

5.7. Energía acumulada

La energía acumulada por el CCP se estimó utilizando la ecuación 14:

$$QUV = QUVn - 1 + \Delta t_n \overline{UV}_{g,n} \frac{A_{CS}}{V_{ER}} \quad (14)$$

Donde n es la energía acumulada por unidad de volumen (kJ/L), Δt_n es el tiempo (s), A_{CS} es el área de captura de radiación solar (m²), V_{ER} es el volumen (L) y $\overline{UV}_{g,n}$ es la irradiación solar incidente (W/m²) [54].

6. RESULTADOS

6.1. Artículo publicado

Título: Heterogeneous photocatalytic degradation of a glucocorticoid in aqueous solution and industrial wastewater using TiO₂-Zn(II)-clinoptilolite catalyst.

Autores: Andrea G. Briseño-Peña, Monserrat Castañeda-Juárez, Verónica Martínez-Miranda, Ivonne Linares-Hernández, Fortunata Santoyo-Tepole, Marcos Solache-Ríos, Elia Alejandra Teutli-Sequeira, Carlos Roberto Fonseca-Ortiz, Mario Esparza-Soto.

DOI: <https://doi.org/10.3390/pr13092781>

Revista: *Processes*. Indexada en Scopus, Web of Science (SCIE), Chemical Abstract Service (CAS).

Editorial: MDPI (Multidisciplinary Digital Publishing Institute).

Factor de impacto: 2.8

Cuartil: Q2

Article

Heterogeneous Photocatalytic Degradation of a Glucocorticoid in Aqueous Solution and Industrial Wastewater Using TiO₂-Zn(II)-Clinoptilolite Catalyst

Andrea G. Briseño-Peña ¹, Monserrat Castañeda-Juárez ¹, Verónica Martínez-Miranda ¹,
Ivonne Linares-Hernández ^{1,4}, Fortunata Santoyo-Tepole ², Marcos Solache-Ríos ³,
Elia Alejandra Teutli-Sequeira ^{1,4}, Carlos R. Fonseca ¹ and Mario Esparza-Soto ¹

- ¹ Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua (ITCA), Universidad Autónoma del Estado de México, Unidad San Cayetano, Km. 14.5, Carretera, Toluca-Atlaquilco, Toluca C.P. 50200, Mexico; agbrisenop001@alumno.uaemex.mx (A.G.B.-P.); mcastanedaj_s@uaemex.mx (M.C.-J.); mmirandav@uaemex.mx (V.M.-M.); eateutlis@uaemex.mx (E.A.T.-S.); crfonsecao@uaemex.mx (C.R.F.); mesparzas@uaemex.mx (M.E.-S.)
 - ² Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Prolongación de Carpio y Plan de Ayala, Col. Santo Tomás, Miguel Hidalgo C.P. 11340, Mexico; tepole@hotmail.com
 - ³ Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca S/N, La Marquesa, Ocoyoacac C.P. 52750, Mexico; mjsolacher_ext@uaemex.mx
 - ⁴ Secretaría de Ciencias, Humanidades, Tecnología e Innovación SECIHTI, Cátedras SECIHTI, Ciudad de México C.P. 03940, Mexico
- * Correspondence: ilinaresh@uaemex.mx

Abstract

Dexamethasone (DXM) is a glucocorticoid widely used in treating various diseases, but its extensive use raises environmental concerns due to poor absorption and rapid excretion, leading to its presence in aquatic environments. In this study, aqueous DXM was treated via heterogeneous solar photocatalysis (HSP) using a Zn-doped TiO₂ catalyst supported on zeolite clinoptilolite (TiO₂-Zn(II)-ZC), synthesized by electrodeposition. The catalyst was characterized by IR spectroscopy, SEM-EDS, XRD, atomic absorption spectroscopy, and *P_{zc}* determination. A Box–Behnken design was applied to evaluate the influence of initial DXM concentration (5–15 mg/L), hydraulic retention time (HRT: 30–60 min), and catalyst dose (0.5–1.5 g/L), using DXM (UV–Vis) and COD as response variables. Optimal conditions (12.5 mg/L DXM, 60 min HRT, 1.0 g/L catalyst) achieved 80% DXM removal (UV–Vis), 88.71% (HPLC), 85.29% COD removal, and 82.86% TOC reduction at 67 °C, 325.12 kJ/L, and 38.77 W/m². Additionally, a treated sample of chocolate industry wastewater enriched with 12.5 mg/L DXM (DXM-WW) achieved 67.88% (HPLC), 93.02% (COD), and 92.38% (TOC) removal. The catalyst reduced the bandgap, enabling sunlight-driven generation of e[−]/h⁺ pairs and reactive oxygen species (•OH, H₂O₂, and O₂•[−]), facilitating DXM degradation.

Keywords: pharmaceutical drugs; zeolite; advanced oxidation processes; solar radiation; electrodeposition



Academic Editor: Christos Argiris

Received: 6 August 2025

Revised: 25 August 2025

Accepted: 26 August 2025

Published: 29 August 2025

Citation: Briseño-Peña, A.G.; Castañeda-Juárez, M.; Martínez-Miranda, V.; Linares-Hernández, I.; Santoyo-Tepole, F.; Solache-Ríos, M.; Teutli-Sequeira, E.A.; Fonseca, C.R.; Esparza-Soto, M. Heterogeneous Photocatalytic Degradation of a Glucocorticoid in Aqueous Solution and Industrial Wastewater Using TiO₂-Zn(II)-Clinoptilolite Catalyst. *Processes* **2025**, *13*, 2781. <https://doi.org/10.3390/pr13092781>

Copyright: © 2025 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Corticosteroids are essential stress hormones, either produced endogenously or administered as pharmaceuticals or veterinary agents. They are typically classified as glucocorticoids or mineralocorticoids and are widely used to treat various medical conditions, primarily as anti-inflammatory agents [1–3]. Dexamethasone (DXM), a synthetic glucocorticoid, structurally similar to the endogenous hormone cortisol, exhibits enhanced

anti-inflammatory potency, approximately 25 times greater, due to key structural modifications, including a fluorine atom at position C9, unsaturation between C1 and C2 forming a cross-conjugated dienone system, and a methyl group at C16 (Figure 1) [4–7].

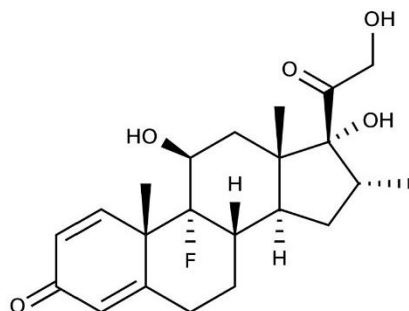


Figure 1. DXM ($C_{22}H_{29}FO_5$) structure.

DXM has been frequently detected in surface water, with reported concentrations up to 8.78 ng/L. In drinking water, maximum concentrations of 0.37 ng/L and 2.11 ng/L have been observed. Arvaniti et al. [2] reported that DXM concentrations can reach as high as 1050.90 ng/L in wastewater, 2.11 ng/L in river water, and 8.78 ng/L in tap water. Although these concentrations are generally low (in the $\mu\text{g/L}$ to ng/L range), the presence of DXM in aquatic environments is a growing concern due to its potential chronic toxicity. Even at trace levels, glucocorticoids such as DXM can disrupt aquatic ecosystem, affecting the reproduction, growth, and development of fish and other organisms [8].

Advanced oxidation processes (AOPs) have emerged as effective technologies for degrading different pollutants. These processes generate highly reactive oxidizing species, primarily hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$), which possess a high oxidation potential (2.8 V) and can non-selectively oxidize a wide range of organic contaminants [9,10]. Various AOPs have been successfully applied for the degradation of DXM, electro-peroxone coupled with ultrasonic irradiation (78.7% TOC and 94.4% COD removal) [4], ozonation (95%) [8], sonochemical oxidation [7], thermally activated persulfate at pH 7 (100%) [2], and pulsed corona discharge with the addition of peroxydisulfate, peroxymonosulfate, and hydrogen peroxide [3]. Other effective treatments include UV/persulphate (100%) [11], anodic oxidation [12], UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (94%) [13], and direct photolysis (100%) [14].

Photocatalysis involves the use of semiconductor catalysts such as TiO_2 and ZnO , which, under ultraviolet (UV) irradiation, absorb photons and promote the excitation of electrons from the valence band (VB) to the conduction band (CB). This excitation generates photo-induced electrons (e^-) in the CB and holes (h^+) in the VB, which subsequently participate in redox reactions that lead to the formation of reactive radicals, as shown in Equations (1)–(4). This process is initiated when the energy of the incident photon is equal to or greater than the bandgap energy of the semiconductor material [15]. The efficiency of the photocatalytic process is influenced by several operational parameters, including the type of radiation, catalyst and pollutant concentrations, water matrix composition, temperature, dissolved oxygen concentration, and pH [16].





TiO₂ is a widely used photocatalyst due to its non-toxicity, stability, and high activity, but its wide bandgap (~3.2 eV) restricts absorption to the UV region and promotes e[−]/h⁺ recombination. Modification strategies such as transition metal doping introduce impurity levels that reduce the bandgap, extend visible-light absorption, and suppress charge recombination [17,18]. Traditionally, photocatalysts are used in suspension, which can complicate recovery and reuse. To address this, semiconductor materials can be immobilized onto solid supports such as glass beads, pebbles, sand, activated carbon, natural pumice, ceramics, and zeolites [19]. Among them, zeolites are especially attractive owing to their high surface area, adsorption capacity, and ability to reduce e[−]/h⁺ recombination, which enhances photocatalytic efficiency [19–21].

As previously reported, the goal of this research lies in the synthesis of a modified TiO₂-Zn(II)-clinoptilolite catalyst via the electrodeposition method and its application in HSP. The catalyst electrosynthesis consisted of using Zn anode/cathode, with an effective surface area of 17 cm², at 0.5 A, 2 h, 200 g of zeolite clinoptilolite (ZC), 1 L of distilled water, 2 g of NaCl as support electrolyte, pH 7.1 and at room temperature. In total, 2.2 mg Zn/g TiO₂-Zn(II)-ZC was obtained; this modification reduces the TiO₂ bandgap and enhances the generation of e[−]/h⁺ pairs through solar photoactivation. The photocatalyst system employed a channel parabolic concentrator (CPC) reactor, enabling efficient utilization of solar energy. The heterogeneous photocatalytic degradation of DXM was investigated: the operational parameters were the initial concentration of DXM in aqueous solution, hydraulic retention time (HRT), and ratio catalyst mass/solution volume (M/V). The main response variables were DXM concentration and chemical oxygen demand (COD). Additionally, the treatment system was evaluated using real wastewater from the chocolate industry. The main contribution of this work is the electrosynthesis of the catalyst. Electrodeposition is an in situ dissolution method that can be carried out at room temperature, natural pH, and in the absence of intermediate phases that impurify the products, obtaining small crystals with a large surface area. Another advantage is the direct and uniform deposition of metal of high purity. The sol-gel, the co-precipitation, and the solid-phase reaction methods are among the primary techniques used for synthesizing Zn-doped TiO₂, enhancing photocatalytic activity, particularly in the visible light region. In general terms, these methods present specific operating conditions; for example, the use of precursors, high temperatures (300–1000 °C), acid pH, complexity in reagent handling, and longer synthesis times.

2. Materials and Methods

2.1. Methods

A commercial injectable solution of dexamethasone phosphate (Metax[®] SON'S Laboratory, Atlixayotl, Puebla, Mexico, 8 mg/2 mL) was used to prepare a standard solution at a concentration of 160 mg/L. The solution was analyzed using a UV-Vis spectrophotometer (Cary Varian 1E, Cary, NC, USA), software WinLab over a wavelength range of 200–800 nm to determine the maximum absorbance (λ_{max}), which was observed at 243 nm. Calibration standards were prepared at concentrations of 4, 8, 12, 16, and 20 mg/L.

Samples of DXM solution and chocolate industry wastewater samples (DXM-WW) were characterized for various physicochemical parameters. COD was measured using the Hach method 8000 (range: 3–150 mg/L COD), and total organic carbon (TOC) was determined using the Hach Method 10173 (range: 20–150 mg/L C). Total phosphorus was analyzed using LCK348 (range: 0.5–5 mg/L P-PO₄^{3−}), and phosphate using the Hach method for the 1.5–15 mg/L PO₄^{3−} range. Nitrate and nitrite concentrations were determined using Hach methods 8039 (0.1–30 mg/L NO₃[−]-N) and 8507 (0.002–1.000 mg/L NO₂-N),

respectively. IR spectra were obtained using a Shimadzu Affinity-15 FTIR spectrometer 8 (Shimadzu Europe Duisburg, Duisburg, Germany) equipped with an ATR compartment for functional group identification, Software: Lab Solution IR.

High-performance liquid chromatography (HPLC) analysis was performed using an Agilent Technologies, (Santa Clara, CA, USA), 1260 Infinity LC system with a diode array detector (DAD). Chromatographic separation was achieved on a Zorbax SB C18 analytical column (5 μm , 150 mm $\times$ 4.6 mm) using an isocratic mobile phase of HPLC-grade water and acetonitrile at a flow rate of 1 mL/min. The column temperature was maintained at 30 $^{\circ}\text{C}$, and DXM was detected at 275 nm.

2.2. Calibration Curve and Electrochemically Modification

Commercial zeolite clinoptilolite (ZC) was washed and dried at room temperature. Grains with sizes ranging from 0.5 to 2.5 cm were selected for catalyst preparation. The electrosynthesis of the catalyst was performed in a 2 L electrochemical batch cell. The cell contained 60 g of TiO_2 powder (Avantor Performance Materials) consisting of a mixed phase of anatase and rutile, 200 g of ZC, 1 L of distilled water, and 2 g of NaCl (Avantor Performance Materials) as supporting electrolyte. A monopolar electrochemical configuration was employed, using an array of Zn-Zn anode/cathode electrodes, each measuring 3.4 cm^3 , with an effective surface area of 17 cm^2 . The process was conducted at room temperature (pH 7.1) by applying a current of 0.5 A for 2 h. After synthesis, the material was thermally treated at 550 $^{\circ}\text{C}$ for 20 min using a Thermolyne Thermo Scientific—F6010 muffle furnace (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA). The resulting catalyst was designated as $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$.

Characterizations of both ZC and $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$ were performed by X-ray diffraction (XRD) using a Siemens D5000 diffractometer (Siemens, Munich, Germany) equipped with a copper-anode X-ray tube. Infrared (IR) spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were carried out using a JEOL JSM-6610LV instrument (Oxford Instruments, Oxford, UK). The point of zero charge (P_{zc}) was determined according to the method reported by Castañeda-Juarez et al. [22]. The Zn content deposited on $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$ was determined by atomic absorption (AA) following acid digestion with a 2:1 mixture of HNO_3 and HCl using a CEM microwave digestion system (CEM Corporation, Matthews, NC, USA).

2.3. Heterogeneous Solar Photocatalysis Process (HSP)

The $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$ catalyst was packed in a borosilicate glass tube with 88% light transmittance and installed within a channel parabolic collector (CPC) reactor. The CPC was constructed using Alanod Miro-Sun[®] aluminum sheets (Ennepetal, Germany) shaped into a 60 $^{\circ}$ parabolic profile, as shown in Figure 2. Photocatalytic trials were conducted between 11:30 a.m. and 2:30 p.m. to maximize solar irradiance. UV-A radiation was continuously monitored using a PMA2100 UV radiometer (Solar Light Company, Glenside, PA, USA). The sensor featured a spectral response range from 320 to 400 nm and a resolution of 0.001 mW/cm^2 to 200 mW/cm^2 .

The accumulated energy (QUV) by the CPC was estimated using Equation (5):

$$\text{QUV} = \text{QUV}_n - 1 + \Delta t_n \overline{UV}_{g,n} \frac{A_{CS}}{V_{ER}} \quad (5)$$

where n is the accumulated energy per unit volume (kJ/L), Δt_n is the time (s), A_{CS} is the area of solar radiation capture (m^2), V_{ER} is the volume (L), and $\overline{UV}_{g,n}$ is the incident solar irradiation (W/m^2) [23].

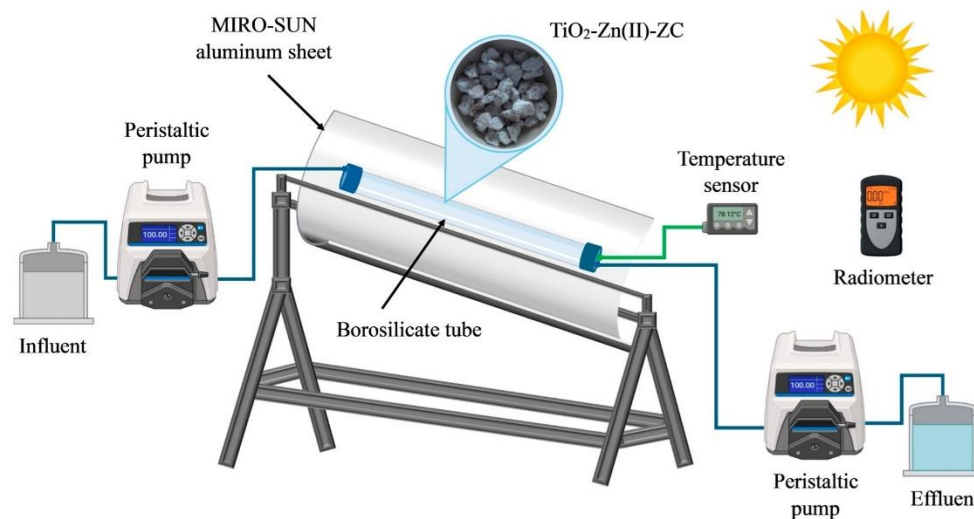


Figure 2. Reactor design for the HSP process.

2.3.1. Experimental Design

Response surface methodology, using a Box–Behnken design was employed to optimize the photocatalytic process, with statistical analysis performed using Statgraphics Centurion 19 software. Three independent variables were investigated at three levels each (Table 1): initial DXM concentration (5, 10, and 15 mg/L), hydraulic retention time (HRT: 30, 45, and 60 min), and catalyst M/V ratio of 0.5, 1.0, and 1.5 mg/L. The experimental matrix comprised 15 runs, including five degrees of freedom for error estimation (Table S1, Supplementary Materials). The response variables evaluated were DXM concentration, determined by UV–Vis spectrophotometry, and COD.

Table 1. Experimental levels and response variables.

Factor	Unidad	Level	Response (% Removal)
Initial concentration	mg/L	5, 10, 15	DXM by UV–Vis COD removal
Hydraulic retention time	min	30, 45, 60	
Catalyst mass/solution volume	mg/L	0.5, 1.0, 1.5	

To evaluate the contribution of individual components to the photocatalytic system, three control experiments were conducted: (a) Photolysis: a DXM solution (12.5 mg/L) was exposed to solar radiation for 60 min without the catalyst; (b) DXM at 12.5 mg/L, catalyst mass/solution volume (1.0 mg/L) in absence of UV light; and (c) Photocatalysis under artificial UV light: a DXM solution (12.5 mg/L) was treated with the catalyst (1.0 mg/L) under UV radiation provided by a GS-T5.003 lamp (5 W, $\lambda = 380\text{--}400$ nm, irradiance: 16 W/m^2).

2.3.2. Removal of DXM from Chocolate Industry Wastewater

A treated sample of chocolate industry wastewater was spiked with DXM at a concentration of 12.5 mg/L to evaluate the performance of the HSP process under real matrix conditions (the effluent was selected because of its high content of BOD, COD, and solids) to evaluate the interaction and behavior of DXM in the presence of organic matter. The sample was characterized according to the parameters described in Section 2.1. Photocat-

alytic treatment was subsequently carried out using the optimized operating conditions previously determined through response surface methodology with Statgraphics Centurion 19 software.

2.3.3. Kinetic Reaction

Kinetic experiments were performed under the optimal conditions for DXM degradation, as determined by the Box–Behnken design. Aliquots were collected at 5-minute intervals over a 60-minute period (5–60 min) and analyzed using UV–Vis spectrophotometry, HPLC, and COD measurements for both the aqueous solution and DXM-WW. For kinetic modeling, first-order, second-order, and the two-stage BMG models (Equations (6)–(8)) were applied. Model performance was evaluated based on the relationship between accumulated energy and DXM concentration. Kinetic constants were calculated using Statistica 10 StatSoft® software.

First-order kinetic model:

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (6)$$

Second-order kinetic model:

$$C_t = \frac{C_0}{(C_0 kt + 1)} \quad (7)$$

BMG Model:

$$C_t = \left(\frac{t}{(m + bt)} - 1 \right) C_0 \quad (8)$$

where C_0 is the initial concentration, C_t is the concentration at reaction time t , and m and b are the constants of the BMG model.

3. Results

3.1. Electrosynthesis of Zeolite and Characterization

Figure 3 presents the SEM micrographs of the raw ZC and the synthesized TiO_2 -Zn(II)-ZC catalyst. Figure 3a shows the surface morphology of ZC. In Figure 3b, the zeolite particles are visibly coated with TiO_2 , indicating successful deposition. The synthesis method does not appear to alter the structural integrity of zeolite, which primarily functions as a support material. Figure 3c reveals TiO_2 agglomerates on the zeolite surface, and Figure 3d displays distinct bright spots attributed to the presence of zinc, indicating successful Zn incorporation into the TiO_2 structure supported on the ZC.

According to the EDS analysis summarized in Table 2, the major elements identified in TiO_2 -Zn(II)-ZC initial are oxygen (50.80%), silicon (6.63%), titanium (35.7%), and zinc (3.66%), the value of oxygen is significantly higher in TiO_2 -Zn(II)-ZC than in ZC, which could be due to oxidation of the surface of the crystals while removing the flux with water [24]. Other elements present in smaller proportions include aluminum, potassium, iron, and calcium. Figure S1 (Supplementary Materials) shows EDS spectra.

Zinc concentration was determined by AA for the following samples: (a) natural ZC (0.0066 mg Zn/g ZC), (b) Zn on TiO_2 (0.0126 mg Zn/g TiO_2), and (c) TiO_2 -Zn(II)-ZC (2.2 mg Zn/g). These results confirmed that the combined electrosynthesis and thermal treatment was effective in immobilizing Zn on the ZC support. The calcination temperature (550 °C) enhanced photocatalytic activity, and the electrodeposition method helped prevent the presence of organic residues on the catalyst surface [25].

Table 2. Elemental composition of the modified material.

Element	ZC	Elemental Composition (%)			
		TiO ₂ -Zn(II)-ZC			
		Initial	0.5	1.0	1.5
O	41.89 ± 1.64	50.80 ± 1.06	36.41 ± 1.21	40.20 ± 2.14	39.41 ± 3.40
Al	4.81 ± 1.64	1.16 ± 0.75	6.57 ± 0.36	5.93 ± 0.70	6.88 ± 0.61
Si	26.69 ± 10.14	6.63 ± 4.42	39.24 ± 0.80	38.26 ± 4.38	36.28 ± 0.34
K	3.8 ± 1.80	1.10 ± 1.21	6.09 ± 0.69	5.64 ± 0.24	6.29 ± 2.33
Ca	9.02 ± 16.09	0.44 ± 0.21	2.26 ± 0.68	1.87 ± 0.55	2.36 ± 0.57
Ti	ND	35.7 ± 8.14	2.60 ± 0.79	4.93 ± 4.48	4.23 ± 1.22
Fe	1.5 ± 0.85	0.42 ± 0.49	2.71 ± 0.78	2.19 ± 0.50	3.67 ± 1.51
Zn	ND	3.66 ± 1.31	ND	ND	ND
Mg	0.62 ± 0.24	ND	0.80 ± 0.18	0.69 ± 0.09	0.84 ± 0.17
Na	ND	ND	ND	0.29 ± 0.49	ND

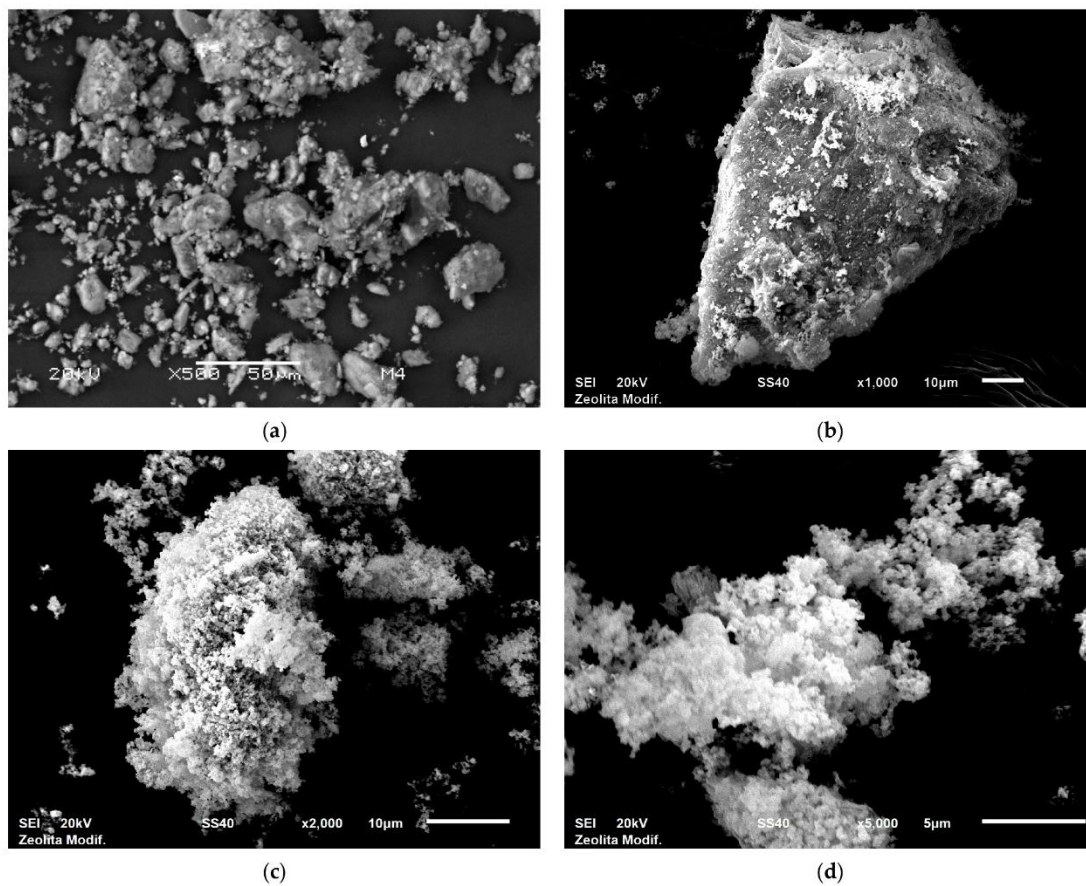
**Figure 3.** SEM analysis of ZC and TiO₂-Zn(II)-ZC: (a) ZC, (b) zeolite particles coated by TiO₂, (c) agglomerate of TiO₂ on the surface of the zeolite, and (d) bright spots associated with the presence of zinc fixed to TiO₂ and supported in the ZC.

Figure 4 shows XRD pattern of the (a) ZC, (b) $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$, and (c) $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$ after DXM degradation. In the XRD pattern of the $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$ composite, diffraction peaks at $2\theta = 25.78^\circ$, 37.78° , 48.05° , 53.88° , 55.11° , 57.16° , and 62.85° correspond to the anatase phase of TiO_2 . Peaks at $2\theta = 36.01^\circ$, 39.31° , and 45.21° are associated with the rutile phase. The anatase form is typically more photocatalytically active than rutile due to a higher density of localized states, increased surface-adsorbed $\bullet\text{OH}$ radicals, and a lower rate of e^-/h^+ recombination [25]. Additionally, peaks at $2\theta = 31.50^\circ$, 32.05° , and 32.20° indicating the presence of the hexagonal crystalline structure of ZnO are identified [26]. The phase that contributes to catalytic activity is anatase. In the initial characterization of $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$ (Figure 4b), a mixture of anatase and rutile is observed where the peaks with the highest intensity correspond to anatase. Figure 4c shows the XRD of $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$ after DXM degradation, where only the anatase phase is identified while preserving its crystal structure, while the rutile phase loses crystallinity and the intensity of the peaks decreases considerably.

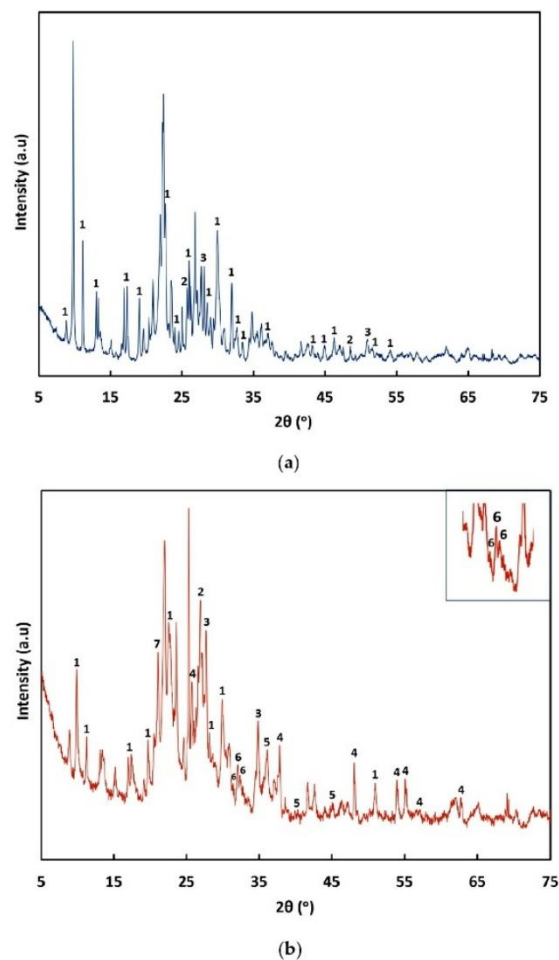


Figure 4. Cont.

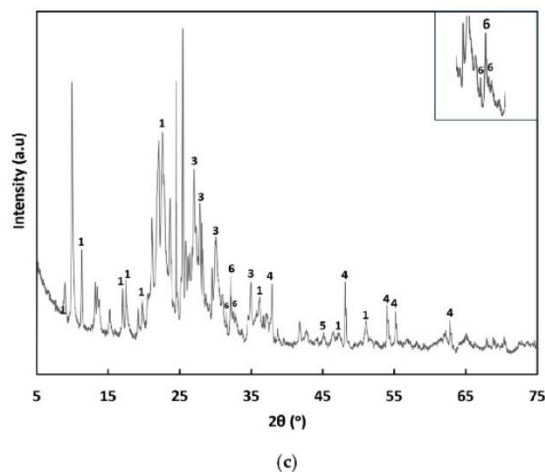


Figure 4. XRD pattern of the (a) ZC, (b) $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$, and (c) $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$ after DXM degradation (1—clinoptilolite, 2—quartz, 3—albite, 4— TiO_2 anatase, 5— TiO_2 rutile, 6—ZnO (hexagonal), 7—silicon oxide).

According to the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), the peaks observed in the XRD diffractograms correspond to silicon oxide (JCPDS 05-0490), quartz (JCPDS 47-1144), clinoptilolite (JCPDS 13-0304, 47-1870), albite (JCPDS 02-0515), and TiO_2 in the anatase phase (JCPDS 02-0387). Following the doping and support processes, characteristic peaks of TiO_2 and clinoptilolite remained visible in the diffractograms.

Figure 5 presents the IR spectra of the following: (a) ZC, (b) TiO_2 , and (c) $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$. In Figure 5a, a band at 599 cm^{-1} is observed, corresponding to torsional vibrations of Al—O—Si bonds in the zeolite structure. In Figure 5b, bands associated with the stretching vibrations of —OH groups and the scissor-like bending vibrations of water protons adsorbed on the TiO_2 surface are evident. Additionally, bands in the low-frequency region ($500\text{--}633\text{ cm}^{-1}$) are characteristic of Ti—O—Ti bonding. Figure 5c confirms the presence of Zn—O bonds, with absorption bands at 1033 , 876 , 749 , and 521 cm^{-1} . These bands overlap with those associated with Ti—O—Ti, indicating successful Zn incorporation into the TiO_2 matrix. Table S2 (Supplementary Materials) summarizes the observed wavenumbers and their corresponding functional group assignments for ZC, TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$.

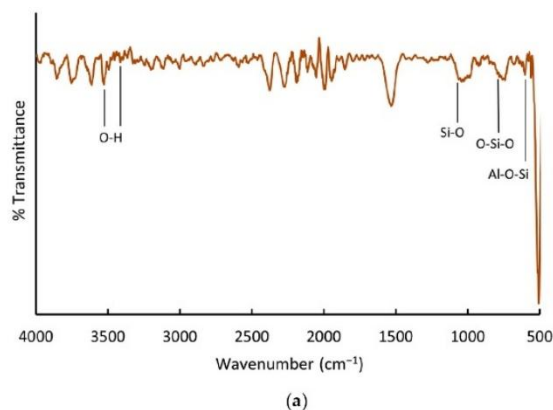


Figure 5. Cont.

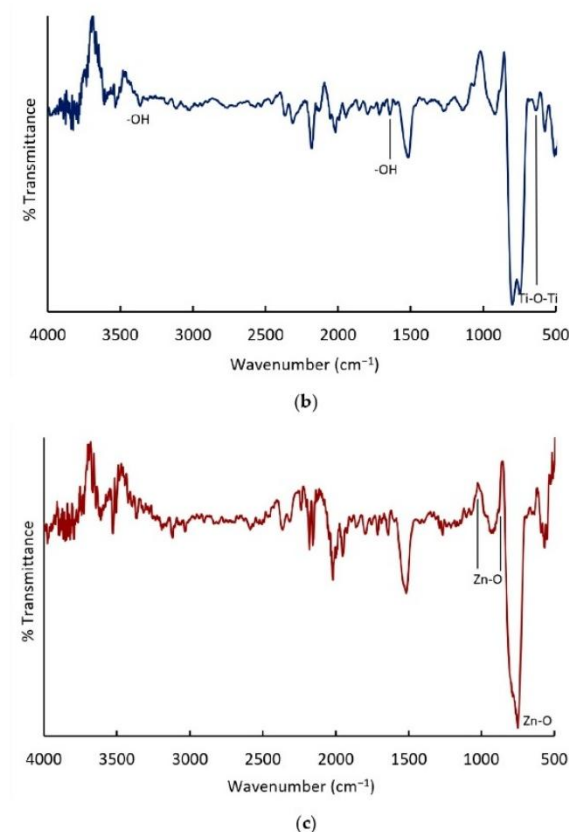


Figure 5. IR spectrum of (a) ZC, (b) TiO_2 , (c) $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$.

3.2. Characterization of DXM Aqueous Solution

DXM aqueous solutions were prepared at concentrations of 5, 10, and 15 mg/L for the experimental design. Corresponding COD values were determined at 38, 56, and 76 mg/L, respectively, showing a direct correlation between initial DXM concentration and COD. These COD values may also reflect the presence of excipients commonly added to pharmaceutical formulations alongside the active ingredient.

Figure 6 presents the IR spectrum of the injectable DXM solution. Key absorption bands include those at 1767 and 1667 cm^{-1} , corresponding to the stretching vibration of aliphatic ester and ketone carbonyl (C=O) groups. Broad bands at 3526 and 3377 cm^{-1} are attributed to the O-H stretching, while a strong C-F single bond is identified between 1100 and 1000 cm^{-1} , with characteristic overtones observed between 2600 and 2100 cm^{-1} . Additional bands at 2983 cm^{-1} are attributed to the C-H stretching vibrations. Peaks at 1710 , 1162 , and 1091 cm^{-1} correspond to C-O stretching vibrations of hydroxyl and ether groups [27]. The bands at 1568 and 1661 cm^{-1} are assigned to C=C bonds in cyclic compounds, while the band at 1092 cm^{-1} indicates the presence of C-OH groups. A distinctive band at 866 cm^{-1} corresponds to 1,4-diene-3-ketone bond vibrations. Finally, the band at 1100 cm^{-1} is characteristic of phosphate groups. Table S3 (Supplementary Materials) summarizes the observed wavenumbers and their associated functional groups in the DXM aqueous solution.

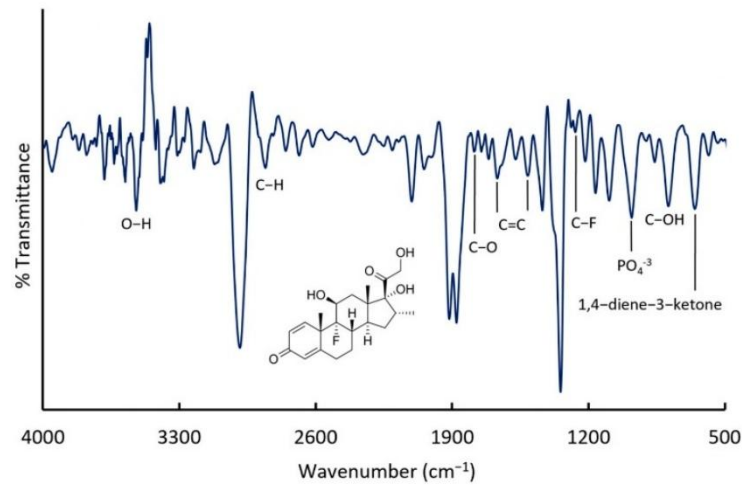


Figure 6. IR spectra of the DXM injectable solution.

3.3. Heterogeneous Solar Photocatalysis Process

HSP process was used to study the degradation of DXM, with optimal conditions determined through a Box–Behnken experimental design. The highest removal efficiencies, 70% for DXM and 63.16% for COD, were achieved in Experiment 6 (Table 3). This experiment was conducted with an initial DXM concentration of 5 mg/L, HRT of 30 min, and M/V ratio of 1.0 mg/L; the corresponding operational conditions included a temperature of 64.58 °C, accumulated energy 134.66 kJ/L, and incident radiation of 41.48 W/m² (Table 3).

Table 3. Obtained results from the experimental Box–Behnken design.

Experiment	Initial Concentration (mg/L)	HRT (min)	M/V (mg/L)	Removal (%)		T °C	Incident Radiation (W/m ²)	Accumulated Energy (kJ/L)
				DXM	COD			
1	5.0	45.0	1.5	50.00	34.21	62.78	41.17	210.05
2	10.0	30.0	1.5	66.00	46.43	62.23	43.92	158.62
3	10.0	60.0	1.5	65.00	41.07	44.37	30.08	195.32
4	5.0	60.0	1.0	54.00	42.11	65.11	47.02	304.48
5	15.0	45.0	1.5	60.00	43.42	63.63	37.17	184.98
6 *	5.0	30.0	1.0	70.00	63.16	64.58	41.48	134.66
7	15.0	60.0	1.0	63.33	55.26	74.76	41.31	140.03
8	5.0	45.0	0.5	38.00	18.42	66.32	36.20	188.23
9	10.0	30.0	0.5	58.00	44.64	62.20	40.70	145.69
10	10.0	45.0	1.0	65.00	48.21	42.98	41.89	154.89
11	10.0	60.0	0.5	58.00	44.64	45.91	40.19	220.32
12	15.0	45.0	0.5	53.33	46.05	58.83	50.89	168.44
13	10.0	45.0	1.0	64.00	42.86	73.07	44.01	198.67
14	15.0	30.0	1.0	44.00	22.37	37.75	43.01	132.89
15	10.0	45.0	1.0	67.00	47.32	72.70	42.05	220.00

* Experiment 6 exhibit the best removal efficiencies for Box–Behnken design.

In the HSP process, various factors influence removal efficiency. According to the ANOVA results (Table S4, Supplementary Materials), the most significant factors were the initial DXM concentration ($p = 0.0436$) and interaction between concentration and HRT ($p = 0.0477$). Other factors, including temperature, the presence or absence of UV light, and the M/V ratio, also affected the process but to a lesser extent. These key and secondary factors are discussed in detail below.

3.3.1. Concentration Initial Effect

According to the response surface plots, an increase in DXM concentration from 5 mg/L to 15 mg/L (at a constant M/V ratio of 1.0 mg/L) resulted in a decrease in removal efficiency from 70% to 44% (Figure 7a). A similar trend was observed for COD removal, which declined from 63.16% at lower concentrations to 22.37% at higher concentrations of DXM (Figure 7b). This reduction in efficiency is likely due to the saturation of active sites on the $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$ catalyst at higher pollutant concentrations, which hinders effective interaction between the catalyst and DXM molecules [28]. A comparable effect was reported by Pazoki et al. [29] who investigated the degradation of DXM (5–30 mg/L) using an Ag/TiO_2 photocatalyst (1500 mg/L) under UV irradiation (100–200 nm, 20 W) at pH 3 and 35 °C in a 600-mL batch reactor with an HRT of 240 min. The process achieved a removal efficiency of 77.6% for DXM.

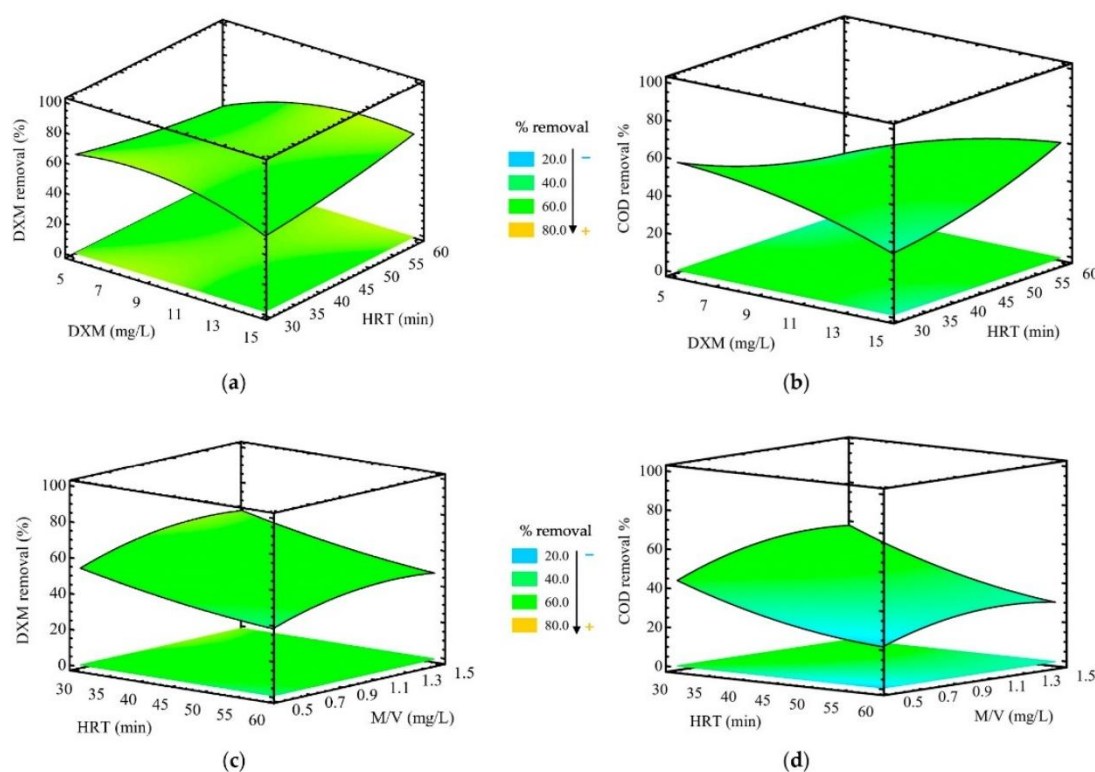


Figure 7. Cont.

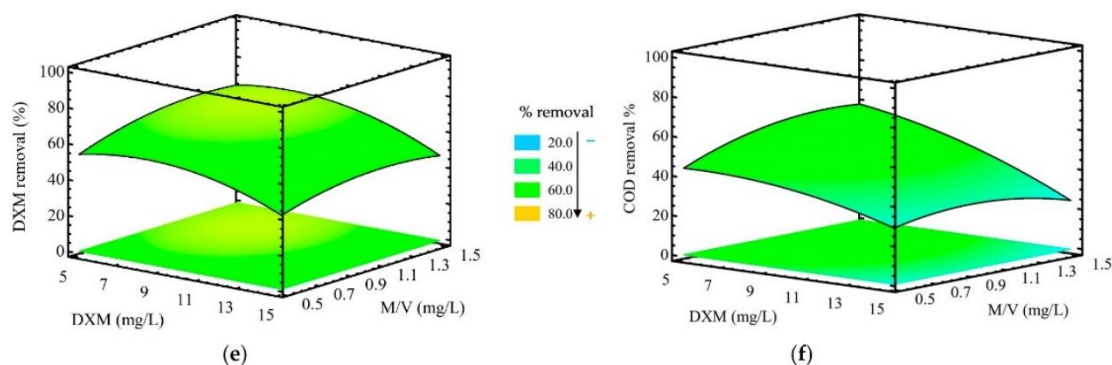


Figure 7. Response surface plots for the HSP process (a,c,e) show DXM removal percentages, while plots (b,d,f) show COD removal percentages under different experimental conditions.

Wilk et al. [30] evaluated the efficiency of heterogeneous photocatalysis under simulated sunlight for the degradation of DXM at a concentration of 1 mg/L using three photocatalysts: TiO₂ anatase, TiO₂ Degussa P25, and ZnO. Among them, TiO₂ Degussa P25 exhibited the highest photocatalytic activity, achieving 98.93% DXM degradation within 10 min. The experimental conditions included 100 mg/L of Degussa P25 TiO₂ at pH 7, simulated sunlight using a 150 W xenon lamp, continuous stirring, and a batch reactor setup.

3.3.2. Hydraulic Retention Time Effect

The removal efficiencies for DXM and COD increased with HRT, reaching a plateau at 60 min. However, based on the Box-Benhken experimental design, the highest removal rates, 70% for DXM and 63.16% for COD, were achieved within 30 min at an M/V ratio of 1.0 mg/L, an initial DXM concentration of 5 mg/L, and pH 5 (Figure 7c,d). A longer HRT allows for more effective contact between pollutants and the photocatalyst, enhancing the extent of photocatalytic degradation [31]. Ghenaatgar et al. [5] reported complete removal of 5 mg/L DXM after 140 min using 1500 mg/L ZrO₂ at pH 3. Pazoki et al. [29] achieved 77.6% removal of DXM ($C_0 = 5$ mg/L) after 240 min with 1500 mg/L Ag-doped TiO₂ at pH 3 under a 20-W UV lamp.

3.3.3. Mass/Volume Ratio Effect

As shown in Figure 7e,f, the catalyst M/V ratio significantly affects the removal efficiencies of DXM and COD. At a low M/V ratio of 0.5 mg/L, removal efficiencies range from 38–58% for DXM and 18–40% for COD. Increasing the catalysts dosage increases the number of active sites available on the TiO₂-Zn(II)-ZC surface and promotes the generation of reactive species such as hydroxyl and superoxide radicals. However, exceeding the optimal catalyst concentration can lead to a decline in removal efficiency. Excess catalyst may scatter or block incident light, limiting photon absorption and reducing photocatalytic activity. Additionally, high catalyst concentrations may promote particle agglomeration, which decreases the effective surface area available for photon absorption and pollutant interaction, ultimately lowering the degradation rate [32,33].

3.3.4. Temperature Effect

Temperature plays a crucial role in determining the efficiency of photocatalytic processes. At the start of the experiments, ambient temperatures ranged from 17–23 °C. During the HSP, temperatures increased because of solar exposure, reaching 37.75–74.76 °C, depending on the climatic conditions. At 37.75 °C, the removal efficiencies were 44% for

DXM and 22.37% for COD. At the highest recorded temperature of 74.76 °C, efficiencies improved to 63.33% for DXM and 55.26% for COD. The highest removal rates, 70% for DXM and 63.16% for COD were observed in Experiment 6, conducted at 64.58 °C. These results indicate that photocatalytic performance improves with increasing temperature up to an optimal point. However, increasing the optimal temperature may lead to increased recombination of photogenerated e^-/h^+ pairs, thereby reducing the availability of these charge carriers for photocatalytic reactions.

While most photocatalytic processes are typically conducted near room temperature, the exothermic nature of pollutant degradation and recombination reactions can lead to a gradual rise in system temperature, further influencing the reaction kinetics and efficiency.

However, the rate of photodegradation tends to decrease after exceeding an optimal temperature. This decline is primarily attributed to exothermic nature of pollutant adsorption, which becomes less favorable at higher temperatures, thereby limiting the overall degradation efficiency. According to the literature, adverse effects on photocatalytic performance have been observed at temperatures approaching or exceeding 80 °C [34,35].

3.3.5. Effect of pH

Interpreting the effect of pH on the efficiency of the photodegradation process is complex due to the involvement of three reaction mechanisms. DXM degradation may proceed via hydroxyl radical ($\bullet OH$) attack, direct oxidation by photogenerated h^+ , or direct reduction by conducting band e^- . The contribution of each pathway depends on both the chemical nature of the pollutant and the pH of the solution. pH influences the photocatalytic process in several ways: it alters the charge distribution at the solid–liquid interface (i.e., electrical double layer), affects the surface charge of the photocatalyst relative to its P_{zc} , and modifies the sorption–desorption behavior of DXM. These changes, in turn, impact the separation and recombination dynamics of photogenerated e^-/h^+ pairs, ultimately influencing degradation efficiency [32].

In this study, the P_{zc} of the TiO_2 -Zn(II)-ZC catalyst was determined to evaluate its interaction with the DXM solution. The P_{zc} is defined as the pH at which the catalyst surface has a net neutral charge. When the solution pH is lower than the P_{zc} (8.39 for TiO_2 -Zn(II)-ZC), the catalyst surface is positively charged; when the pH is higher, the surface becomes negatively charged. The initial pH of the DXM solution was 5.0, and for DXM-WW, it was 7.5, both below the P_{zc} . Therefore, under these conditions, the catalyst surface remained positively charged.

DXM has two pK_a values: $pK_{a1} = 1.8$ and $pK_{a2} = 6.18$. At pH values above its pK_a , DXM exists predominantly in its ionized (negatively charged) form. Since both working pH values (5.0 and 7.5) are above pK_{a1} and one is above pK_{a2} , DXM is partially ionized at pH 5 and fully ionized at pH 7.5. This establishes favorable electrostatic attraction between the negatively charged DXM molecules and positively charged catalyst surface, promoting adsorption and enhancing photocatalytic degradation. pH influences the dominant reactive species. At lower pH values, photogenerated h^+ plays a major role in oxidation, whereas at neutral or higher pH, $\bullet OH$ are the primary oxidizing agents [32]. In both cases, pH affects the surface charge, adsorption behavior, and recombination of photogenerated e^-/h^+ pairs, thus impacting the overall photocatalytic performance [33].

3.3.6. Effect of UV Light and Accumulated Energy

UV light plays a critical role in the photodegradation of pollutants, as the degradation efficiency is strongly related to light intensity. Higher light intensities enhance the generation of reactive oxygen species and reduce the recombination rate of photogenerated e^-/h^+ pairs [18].

In this study, all Box–Behnken experiments were conducted under UV radiation, with an intensity range of 30.08–50.89 W/m² and accumulated energy ranging from 132.89 to 304.48 kJ/L. The highest removal efficiencies were obtained at an incident UV intensity of 41.48 W/m², and an accumulated energy of 134.66 kJ/L, using 5 mg/L initial DXM concentration, 30 min HRT, and M/V ratio of 1.0 mg/L. Maniakova et al. [36] studied the degradation of a pharmaceutical mixture containing carbamazepine (CBZ), diclofenac, and trimethoprim (200 µg/L each) in both deionized water and real wastewater. The Fe²⁺/H₂O₂/ethylenediamine acid (EDDS)/sunlight process achieved 98% CBZ removal from wastewater within 60 min, with a cumulative solar energy input of 5.6 kJ/L.

3.4. Multiple Response Optimization

Statgraphics Centurion 19 software was used for multiple response optimization. This methodology was used for the identification of optimal configurations of experimental factors to simultaneously achieve the desired outcomes for multiple response variables, specifically, DXM concentration (measured by UV–Vis spectroscopy) and COD, targeted for maximization (Table 4).

Table 4. Multiple response optimization for HSP process.

Variable	Value	DXM		COD	
		Theoretical	Experimental	Theoretical	Experimental
Initial concentration	12.5 mg/L	74%	80.00%	62%	85.29%
HRT	60 min				
M/V	1.0 mg/L				

An optimization experiment was conducted under the following conditions: 12.5 mg/L initial DXM concentration, HRT of 60 min, and M/V ratio of 1.0 mg/L. Under these conditions, the maximum removal efficiencies achieved were 80% for DXM and 85.29% for COD, at an accumulated energy of 325.12 kJ/L. The experimental data were fitted using polynomial regression models, yielding Equations (9) and (10) for DXM degradation and COD removal, respectively.

$$\begin{aligned} \%DXM = & 57.6638 + 3.01733A - 1.90825B + 59.5808C - 0.378367A^2 \\ & + 0.117767AB - 0.533AC + 0.0087037B^2 - 0.0333333BC - 22.1667C^2 \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \%DQO = & 87.7775 - 2.389A - 3.21833B + 77.845C - 0.1815A^2 \\ & + 0.1798AB - 1.842AC + 0.0183667B^2 - 0.178667BC - 24.27C^2 \end{aligned} \quad (10)$$

In these equations, variables A, B, and C represent the initial DXM concentration (mg/L), TRH (min), and M/V ratio (mg/L), respectively.

The model adjusted for DXM degradation presented an R² = 0.80, considered acceptable in response surface studies [37,38], indicating that the model adequately describes experimental variability and allows its use for optimization purposes. In contrast, the COD model showed an R² = 0.65, reflecting a limited fit due to the comprehensive nature of this parameter, which includes both the target pollutant and oxidation byproducts, generating greater dispersion in the data. Therefore, while the DXM model can be considered predictive, COD results should be interpreted with caution and complemented with additional analyses.

3.5. Individual Effects

The individual effects were evaluated under the same conditions as those obtained in the multiple response optimization.

3.5.1. Photolysis Effect

Photolysis treatment was conducted using an initial DXM concentration of 12.5 mg/L, without the addition of catalyst, at HRT of 60 min. The UV-A radiation intensity was 45.90 W/m², with an accumulated energy of 193.18 KJ/L. Under these conditions, a removal efficiency of 36.8% for DXM was achieved. This partial degradation is attributed to the chemical structure of DXM, which enables absorption in the UV-A region and part of the visible spectrum. Such absorption promotes the photolysis of specific bonds, particularly C–O and C–H, leading to partial molecular breakdown under solar irradiation [8].

3.5.2. Effect of Catalyst (TiO₂-Zn(II)-ZC) Without Solar Radiation

The experiment was performed using an initial DXM concentration of 12.5 mg/L, HRT of 60 min, and a catalyst M/V ratio of 1mg/L TiO₂-Zn(II)-ZC, in the absence of solar radiation. Under these conditions, the DXM removal efficiency was only 3.2%. This result confirms that the TiO₂-Zn(II)-ZC photocatalyst requires UV irradiation to activate the generation of e[−]/h⁺ pairs and the subsequent formation of reactive oxidative species such as •OH and O₂•[−] radicals, which are essential for the degradation of organic compounds [17].

3.5.3. Effect of Catalyst TiO₂-Zn(II)-ZC Under UV Radiation Lamp

The treatment was conducted at a DXM concentration of 12.5 mg/L, with HRT of 60 min, a catalyst M/V ratio of 1 mg/L TiO₂-Zn(II)-ZC, and exposure to a GS-T5.003 lamp (5 W, λ = 380–400 nm and 16 W/m²). Under these conditions, the DXM removal efficiency was low, achieving only 8%. Photocatalytic activity occurs when the energy of incident photon is equal to or greater than the bandgap energy of the photocatalyst, enabling the generation of e[−]/h⁺ pairs [39]. According to Liu et al. [40] TiO₂-Zn doped materials exhibit photocatalytic activity at λ > 429 nm. Therefore, the low efficiency observed in this experiment is associated with insufficient power and spectral output of the UV lamp, which did not provide adequate energy to initiate photocatalytic reactions. Asgari et al. [41] achieved 87% DXM removal using a UV/H₂O₂/MgO system under optimized conditions: 20 mg/L DXM, 0.5 mM H₂O₂, 30 min of HRT, pH = 3, and 55W UV radiation. Figure 8 presents a comparative overview of the individual effects and optimization of the HSP process on DXM degradation.

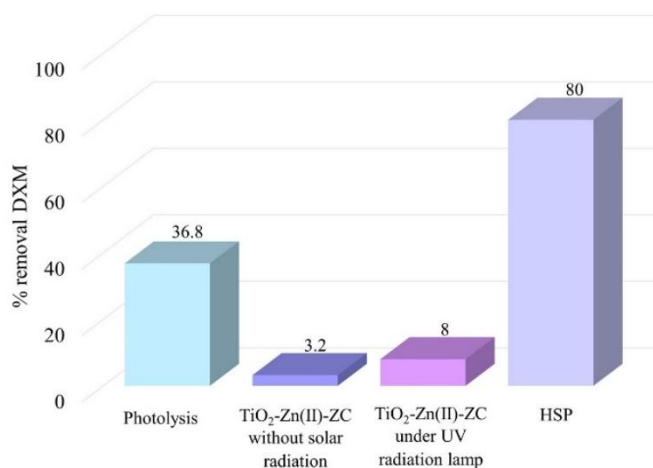


Figure 8. Comparison of the individual effects on DXM degradation.

3.6. Kinetic Parameters

The kinetics of DXM degradation were evaluated in 12.5 mg/L DXM-WW under the optimal conditions established through multiple response optimization: 12.5 mg/L DXM, HRT of 60 min, and a catalyst M/V ratio of 1.0 mg/L TiO₂-Zn(II)-ZC. Along with COD and DXM measurements by UV-Vis, HPLC analysis was performed to monitor degradation. Figure 9 shows the kinetics of degradation of the aqueous DXM solution (Figure 9a) and DXM-WW (Figure 9b), showing the relationship between DXM concentration vs. and accumulated energy in the system. The maximum DXM removal achieved was 88.71% for the aqueous solution and 67.88% for DXM-WW. In both cases, equilibrium was achieved at approximately 100 kJ/L of accumulated energy.

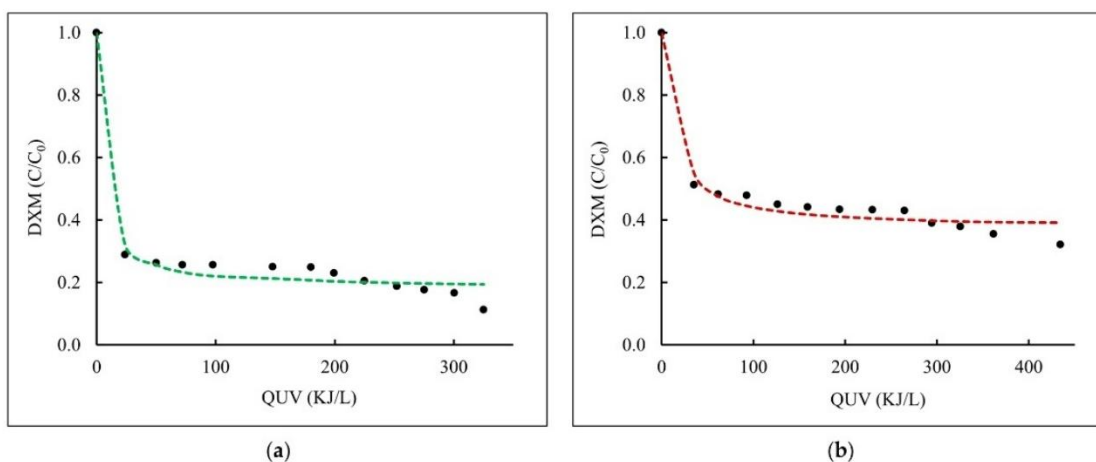


Figure 9. Degradation kinetics of (a) DXM in aqueous solution, and (b) DXM-WW fitted to the BMG model: DXM (C/C_0) Vs. QUV (kJ/L). • Data, --- BMG model, --- BMG model.

Table 5 shows the kinetic constants and coefficients of determination (R^2) for the first-order, second-order, and BMG models applied to both the aqueous DXM solution and DXM-WW. Among these, the BMG model showed the best fit, as reflected by the R^2 values for the aqueous solution: DXM = 0.9021, COD = 0.9837, and HPLC = 0.9875. For the DXM-WW system, the BMG model also exhibited a stronger fit for UV-Vis and HPLC results (DXM = 0.9671 and HPLC = 0.9811), whereas COD was described by the first-order model ($R^2 = 0.9728$). The results are summarized in Table 5.

Table 5. Kinetic constants of DXM removal in aqueous solution and DXM-WW.

Aqueous Solution		First Order		Second Order		BMG	
Quantification Technique		K (m^{-1})	R^2	K (L/mg min)	R^2	m (min)	R^2
UV-Vis		0.0213	0.8859	0.0026	0.9020	30.9402	0.9768
COD		0.0116	0.8416	0.0002	0.8025	279.901	−3.4414
HPLC		0.0848	0.6190	0.0151	0.8987	1.2717	1.2197
DXM-WW		First order		Second order		BMG	
Quantification technique		K (m^{-1})	R^2	K (L/mg min)	R^2	m (min)	R^2
UV-Vis		0.0366	0.9512	0.0055	0.9627	18.0761	0.8829
COD		0.0676	0.9728	0.0016	0.9330	11.559	0.8067
HPLC		0.0273	0.1493	0.0040	0.7043	3.1790	1.5895

The BMG model characterizes the two-stage kinetics typical of AOPs. In this model, the parameter m represents the degradation rate governed by $\bullet\text{OH}$ generation, and b corresponds to the maximum achievable DXM removal. Typically, higher values of m and b indicate a slower degradation, whereas lower values reflect faster kinetics and more efficient degradation [42].

Grilla et al. [12] investigated DXM degradation through simultaneous electrochemical oxidation and simulated solar irradiation, using a boron-doped diamond anode and a stainless-steel cathode in a 0.1 M NaSO_4 electrolyte. Under conditions of 0.5 mg/L DXM, 0.2 A/m² current density, 150 mg/L persulfate, 60 min HRT, and natural solution pH, they achieved 95% DXM removal with a pseudo-first-order rate constant of $K = 0.194 \text{ min}^{-1}$. Shookohi et al. [13] evaluated DXM removal using an $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ process. At 20 mg/L DXM, pH = 3, 0.5 nM persulfate, 30 min HRT, and 55 W UV lamp, they reported a rate constant of $K = 0.0878 \text{ min}^{-1}$.

3.7. DXM-Wastewater Treatment

To evaluate the effectiveness of the HSP process in treating DXM-WW, a comprehensive physicochemical characterization was performed. The experiments were conducted under optimized conditions: 12.5 mg/L DXM, HRT of 60 min, and a catalyst M/V ratio of 1.0 mg/L. Table 6 presents the results for both DXM aqueous solution and DXM-WW, before and after HSP treatment.

Table 6. Physicochemical characterization of DXM aqueous solution.

Parameter	Units	Aqueous Solution			DXM-WW		
		Initial	Final	% Removal	Initial	Final	% Removal
DXM-UV	mg/L	12.5	2.5	80	12.5	1.2	90.4
DXM-HPLC	mg/L	12.5	1.41	88.71	12.5	4.01	67.88
COD	mg/L	68	10	85.29	86	6	93.02
TOC	mg/L	35	6	82.86	63	4.8	92.38
pH	U pH	5	6.5	-	7.5	7.5	-
Color	Pt-Co	0	0	-	355	56	84.22
Turbidity	NTU	0	5	-	147	45	69.38
BOD ₅	mg/L	5.56	2.67	48.02	18	4	77.77
BOD ₅ /COD		0.081	0.267	-	0.209	0.666	-
Nitrates	mg/L NO_3^- -N	1.339	0	100	2.203	1.471	33.22
Nitrites	mg/L NO_2^- -N	0.039	0	100	0.263	0.109	58.55
Phosphate	mg/L PO_4^{3-}	2.456	2.280	7.16	5.893	3.817	35.22
Total phosphorus	mg/L PO_4^{3-} -P	0.802	0.792	11.59	6.520	8.456	-
Chlorides	mg/L Cl^-	9.7	5.4	55.67	76.3	65.5	14.15
Sulfates	mg/L SO_4^{2-}	3.4	0	100	24.8	13.5	45.56

For the DXM aqueous solution, the HSP system demonstrated high removal efficiencies for organic contaminants: with 80% DXM removal by UV-Vis and 88.71% by HPLC, as well as COD removal of 85.29%, and COT removal of 82.86%. BOD₅ decreased from 5.56 to 2.67 mg/L, and the biodegradability index increased from 0.081 to 0.267. In terms of inorganic parameters, the process exhibited excellent removal efficiencies, with nitrates, nitrites, and sulfates being removed by 100%. Chlorides were removed by 55.67%, and total phosphorus and phosphates by 11.59% and 7.16%, respectively. Additionally, the pH increased from 5.0 to 6.5 after treatment, which may contribute to the improved removal of weak acids and bases such as nitrates, sulfates, and chlorides.

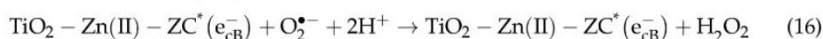
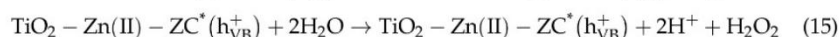
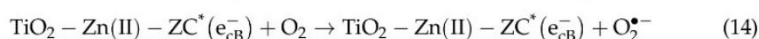
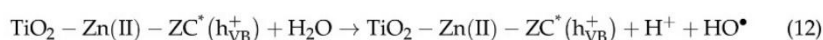
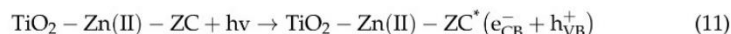
For the DXM-WW, the HSP process demonstrated notable treatment efficiency under optimized conditions; 90.40% DXM removal by UV-Vis, 67.88% DXM by HPLC, 93.02%

COD, and 92.38% TOC were achieved. BOD₅ decreased significantly from 18 mg/L to 4 mg/L (a 77.77% reduction), and the biodegradability index improved from 0.209 to 0.667. Color and turbidity removal was 84.22% and 69.38%, respectively. Regarding inorganic compounds, the following removal efficiencies were observed; nitrates 33.22%, nitrites 58.55%, chlorides 14.15%, sulfates 45.56%, and phosphates 35.22%. Total phosphorus increased from 6.520 mg/L to 8.456 mg/L after treatment. The pH of DXM-WW remained stable at 7.5 after treatment.

According to the results in aqueous solution, the HSP process promotes DXM degradation (88.71% HPLC). Meanwhile, in DXM-WW, the removal was decreased to 67.88%, due to the matrix complexity. The removal of COD and TOC were higher in DXM-WW than aqueous solution, because these organic parameters quantify the biodegradable organic matter and persistent (DXM).

3.8. Mechanism

The activation of TiO₂ is dependent on the wavelength of the incident radiation and the bandgap of the material, the energy difference between the VB and CB. Photocatalytic activation occurs when the energy of the incoming photon ($h\nu$) is equal to or greater than the bandgap energy (Equation (11)), enabling the generation of e^-/h^+ pairs. Once excited, the positive h^+ in the VB can oxidize surface-bound water molecules or HO⁻ radicals, which are highly reactive oxidizing agents in photocatalytic processes (Equations (12) and (13)). Meanwhile, photogenerated e^- in the CB can reduce dissolved oxygen, forming superoxide anion radicals (Equation (14)). These reactive oxygen species, including $\bullet OH$, HO $\bullet_2$, O $\bullet_2^-$ and H₂O₂, can also form through subsequent chain reactions, outlined in Equations (14)–(20), sustaining the radical based degradation cycle as long as light energy is available. The $\bullet OH$ radical is considered the primary oxidizing species for the photocatalytic degradation of organic pollutants. However, the efficiency of the photocatalytic process can be significantly reduced by the recombination of e^-/h^+ pairs, which dissipates energy as heat rather than enabling redox reactions. Therefore, suppressing e_{CB}^-/h_{VB}^+ recombination is essential for enhancing photocatalytic performance.



An electron in the CB can participate in the reduction of DXM while a hole in the VB can facilitate its oxidization [39]. However, in heterogeneous photocatalysis, oxidative pathways are generally more dominant and efficient than reductive pathways (Figure 10).

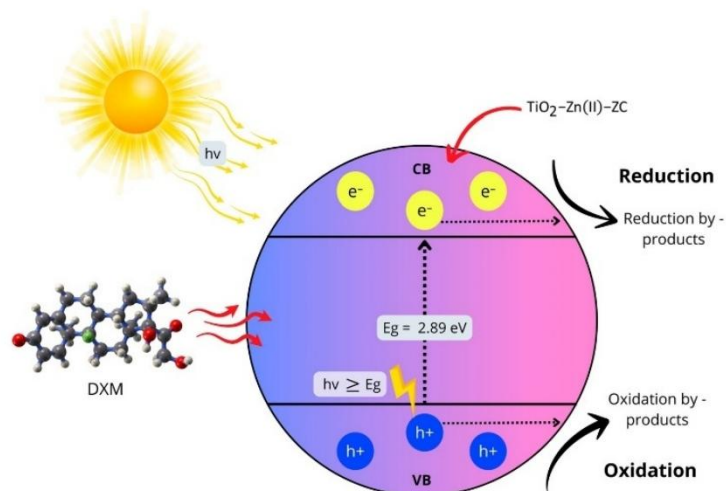


Figure 10. Mechanism degradation DXM by HSP.

Based on previous reports [43], as well as IR and fluorescence spectroscopy analysis before and after HSP treatment (Figures S2 and S3, Supplementary Materials), a mechanism for DXM degradation was proposed. The degradation follows a non-selective oxidation pathway predominantly driven by interactions with $\bullet\text{OH}$. Due to its high electronegativity, F attracts electrons and can form bonds with Zn species supported on the zeolite surface, facilitating adsorption and reaction acceleration. In the initial phase of HSP process, hydrolysis leads to the cleavage of F and phosphate groups from the DXM molecule ($\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{FO}_8\text{P}$) [29]. Subsequently, $\bullet\text{OH}$ radicals target the electron-rich methylene groups and double bonds within the molecular rings of DXM, initiating oxidative ring-opening reactions. This results in the formation of lower molecular weight intermediates such as $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5$ and $(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4)$. Further decarboxylation and oxidation steps yield compounds including $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$, and $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$. The ultimate degradation products are acetic acid ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), formaldehyde (CH_2O), and carbon dioxide (CO_2) [41], indicating a progressive reduction in molecular weight of the by-products during the photocatalytic reaction [44].

4. Conclusions

In this study, the synthesis of a modified TiO_2 -Zn-clinoptilolite catalyst via the electrodeposition method and its application in HSP for the degradation of aqueous DXM and DXM-WW were evaluated.

The synthesis and application of TiO_2 -Zn(II)-ZC by the electrodeposition method successfully reduced the bandgap of TiO_2 , enabling the utilization of solar irradiation for the generation of e^-/h^+ pairs and reactive oxidative species such as $\bullet\text{OH}$, H_2O_2 , and $\text{O}_2^{\bullet-}$, which facilitated the effective photodegradation of DXM and improved wastewater quality.

Multiple response optimization identified the optimal conditions in aqueous solution: 12.5 mg/L DXM, HRT of 60 min, and M/V ratio 1.0 mg/L, achieving maximum removal efficiencies: 88.71% DXM (HPLC), 85.29% COD, and 82.86% TOC, under conditions of 67 °C, 325.12 kJ/L accumulated energy, and 38.77 W/m² incident radiation.

For DXM-WW enriched with 12.5 mg/L DXM, removal efficiencies reached 67.88% DXM (HPLC), 93.02% COD, and 92.38% TOC, with the biodegradability index increasing from 0.209 to 0.667, at 69.4 °C, 434.51 kJ/L, and incident radiation of 50.47 W/m².

These results demonstrate that the catalyst synthesized $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$ by electrodeposition was highly efficient in the removal DXM in aqueous solution and wastewater.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/pr13092781/s1>, Figure S1: EDS spectra: (a) ZC, (b) $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$ (initial). After HSP: (c) $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$ (M/V 0.5), (d) $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$ (M/V 1.0), (e) $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$ (M/V 1.5); Figure S2: IR spectra after HSP treatment of (a) DXM in aqueous solution and (b) DXM-WW; Figure S3: Fluorescence spectroscopy of samples: (a) and (b) DXM solution before and after HSP treatment respectively, (c) and (d) DXM-WW before and after HSP treatment, respectively. Table S1: Experimental Matrix; Table S2: IR bands and corresponding functional groups associated with ZC, TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$; Table S3: Characteristic IR bands associated with DXM in aqueous solution; Table S4. Analysis of variance (ANOVA) showing the statistical significance of factors influencing the HSP process.

Author Contributions: Conceptualization, I.L.-H. and M.C.-J.; methodology, A.G.B.-P.; software, E.A.T.-S. and M.E.-S.; validation, F.S.-T. and M.S.-R.; formal analysis, V.M.-M.; investigation, resources, and data curation, A.G.B.-P., M.C.-J. and I.L.-H.; writing—original draft preparation, A.G.B.-P., M.C.-J. and I.L.-H.; writing—review and editing, V.M.-M. and C.R.F.; visualization, supervision, project administration, and funding acquisition I.L.-H. and V.M.-M. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by Universidad Autónoma del Estado de México, funding number 7214/2025CIB.

Data Availability Statement: The original contributions presented in this study are included in the article. Further inquiries can be directed to the corresponding author.

Acknowledgments: This work was supported by Universidad Autónoma del Estado de México (project 7214/2025CIB) and the scholarship for Briseño-Peña (1289857) awarded by the Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI), México.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

Abbreviations

The following abbreviations are used in this manuscript:

DXM	Dexamethasone
HSP	Heterogeneous solar photocatalysis
DXM-WW	Chocolate industry wastewater
ZC	Zeolite clinoptilolite
HRT	Hydraulic retention time
M/V	Catalyst mass/solution volume
VB	Valence band
CB	Conduction band

References

1. Schröder, S.; Ortiz, I.; San-Román, M.-F. Electrochemical Degradation of Key Drugs to Treat COVID-19: Experimental Analysis of the Toxic by-Products Formation (PCDD/Fs). *Sci. Total Environ.* **2024**, *906*, 167660. [CrossRef] [PubMed]
2. Arvaniti, O.S.; Ioannidi, A.; Politi, A.; Miserli, K.; Konstantinou, I.; Mantzavinos, D.; Frontitis, Z. Dexamethasone Degradation in Aqueous Medium by a Thermally Activated Persulfate System: Kinetics and Transformation Products. *J. Water Process Eng.* **2022**, *49*, 103134. [CrossRef]
3. Onga, L.; Kattel-Salusoo, E.; Preis, S.; Dulova, N. Degradation of Anti-Inflammatory Drug Dexamethasone by Pulsed Corona Discharge: The Effect of Peroxycompounds Addition. *J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, *10*, 108042. [CrossRef]
4. Salari, M.; Akbari, H.; Adibzadeh, A.; Akbari, H. Modeling and Optimization of Advanced Oxidation Treatment of Dexamethasone from Aquatic Solutions Using Electro-Peroxone/Ultrasonic Process: Application for Real Wastewater, Electrical Energy Consumption and Degradation Pathway. *Sep. Purif. Technol.* **2023**, *327*, 124871. [CrossRef]

5. Ghenaatgar, A.; M.A.Tehrani, R.; Khadir, A. Photocatalytic Degradation and Mineralization of Dexamethasone Using WO₃ and ZrO₂ Nanoparticles: Optimization of Operational Parameters and Kinetic Studies. *J. Water Process Eng.* **2019**, *32*, 100969. [\[CrossRef\]](#)
6. Salari, M.; Alahabadi, A.; Rahmani-Sani, A.; Miri, M.; Yazdani-Aval, M.; Lotfi, H.; Saghi, M.H.; Rastegar, A.; Sepehr, M.N.; Darvishmotevalli, M. A Comparative Study of Response Surface Methodology and Artificial Neural Network Based Algorithm Genetic for Modeling and Optimization of EP/US/GAC Oxidation Process in Dexamethasone Degradation: Application for Real Wastewater, Electrical Energy Consumption. *Chemosphere* **2024**, *349*, 140832. [\[CrossRef\]](#)
7. Ioannidi, A.A.; Arvaniti, O.S.; Miserli, K.; Konstantinou, I.; Frontistis, Z.; Mantzavinos, D. Removal of Drug Dexamethasone from Aqueous Matrices Using Low Frequency Ultrasound: Kinetics, Transformation Products, and Effect of Microplastics. *J. Environ. Manag.* **2023**, *328*, 117007. [\[CrossRef\]](#)
8. Quaresma, A.V.; Rubio, K.T.S.; Taylor, J.G.; Sousa, B.A.; Silva, S.Q.; Werle, A.A.; Afonso, R.J.C.F. Removal of Dexamethasone by Oxidative Processes: Structural Characterization of Degradation Products and Estimation of the Toxicity. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 106884. [\[CrossRef\]](#)
9. Rodríguez-Peña, M.; Natividad, R.; Barrera-Díaz, C.E.; Balderas Hernández, P.; Alanis Ramírez, C.I.; Roa-Morales, G. Current Perspective of Advanced Electrochemical Oxidation Processes in Wastewater Treatment and Life Cycle Analysis. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2024**, *19*, 100589. [\[CrossRef\]](#)
10. Preethi, S.P.S.; Kumar, G.; Yogalakshmi, K.N.; Gunasekaran, M.; Banu, J.R. Recent Progress in Mineralization of Emerging Contaminants by Advanced Oxidation Process: A Review. *Environ. Pollut.* **2024**, *341*, 122842. [\[CrossRef\]](#)
11. Arman, K.; Baghdadi, M.; Pardakhti, A. Photochemical Degradation of Dexamethasone by UV/Persulphate, UV/Hydrogen Peroxide and UV/Free Chlorine Processes in Aqueous Solution Using Response Surface Methodology (RSM). *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2024**, *104*, 2056–2074. [\[CrossRef\]](#)
12. Grilla, E.; Taheri, M.E.; Miserli, K.; Venieri, D.; Konstantinou, I.; Mantzavinos, D. Degradation of Dexamethasone in Water Using BDD Anodic Oxidation and Persulfate: Reaction Kinetics and Pathways. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2021**, *96*, 2451–2460. [\[CrossRef\]](#)
13. Shookhi, R.; Faraji, H.; Arabkohsar, A.; Salari, M.; Mahmoudi, M.M. The Efficiency of UV/S₂O₈^{2−} Photo-Oxidation Process in the Presence of Al₂O₃ for the Removal of Dexamethasone from Aqueous Solution: Kinetic Studies. *Water Sci. Technol.* **2019**, *79*, 938–946. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
14. Sarkhosh, M.; Azizi, S.; Mokrani, T.; Seopela, M.; Maaza, M. Simultaneous Cr(VI) Reduction and Dexamethasone Phosphate Oxidation with Organo-Metallic Sludge Formation Under UV Irradiation: Kinetics, Degradation Pathways, and Mechanism. *Arab. J. Sci. Eng.* **2024**, *49*, 9413–9424. [\[CrossRef\]](#)
15. Balapure, A.; Ray Dutta, J.; Ganesan, R. Recent Advances in Semiconductor Heterojunctions: A Detailed Review of the Fundamentals of Photocatalysis, Charge Transfer Mechanism and Materials. *RSC Appl. Interfaces* **2024**, *1*, 43–69. [\[CrossRef\]](#)
16. do Nascimento, R.C.; Cahino, A.; Lucena, L.G.; Barbosa Segundo, I.D.; Espíndola, J.C.; Rocha, E.M.R. A Systematic Review of Heterogeneous Catalysis Applied to the Treatment of Pharmaceutical Wastewater: Operational Conditions and Statistical Analysis. *Photochem.* **2024**, *4*, 285–301. [\[CrossRef\]](#)
17. Chen, X.; Rong, H.; Ndagijimana, P.; Nkinahamira, F.; Kumar, A.; Guo, D.; Cui, B. Towards Removal of PPCPs by Advanced Oxidation Processes: A Review. *Results Eng.* **2023**, *20*, 101496. [\[CrossRef\]](#)
18. Lee, D.E.; Kim, M.K.; Danish, M.; Jo, W.K. State-of-the-Art Review on Photocatalysis for Efficient Wastewater Treatment: Attractive Approach in Photocatalyst Design and Parameters Affecting the Photocatalytic Degradation. *Catal. Commun.* **2023**, *183*, 106764. [\[CrossRef\]](#)
19. Castañeda-Juárez, M.; Linares-Hernández, I.; Martínez-Miranda, V.; Teutli-Sequeira, E.A.; Castillo-Suárez, L.A.; Sierra-Sánchez, A.G. SARS-CoV-2 Pharmaceutical Drugs: A Critical Review on the Environmental Impacts, Chemical Characteristics, and Behavior of Advanced Oxidation Processes in Water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2022**, *29*, 67604–67640. [\[CrossRef\]](#)
20. Hu, G.; Yang, J.; Duan, X.; Farnood, R.; Yang, C.; Yang, J.; Liu, W.; Liu, Q. Recent Developments and Challenges in Zeolite-Based Composite Photocatalysts for Environmental Applications. *Chem. Eng. J.* **2021**, *417*, 129209. [\[CrossRef\]](#)
21. Slavova, M.; Slavov, I.; Terziev, V.; Mladenova, E.; Abrashev, B. Application of Zeolite and Comparable Porous Materials for Enhancing the Performance of Different Types of Secondary Batteries: A Review Article. *J. Energy Storage* **2024**, *98*, 112949. [\[CrossRef\]](#)
22. Castañeda-Juárez, M.; Martínez-Miranda, V.; Almazán-Sánchez, P.T.; Linares-Hernández, I.; Santoyo-Tepole, F.; Vázquez-Mejía, G. Synthesis of TiO₂ Catalysts Doped with Cu, Fe, and Fe/Cu Supported on Clinoptilolite Zeolite by an Electrochemical-Thermal Method for the Degradation of Diclofenac by Heterogeneous Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2019**, *380*, 111834. [\[CrossRef\]](#)
23. Belalcázar-Saldarriaga, A.; Prato-García, D.; Vasquez-Medrano, R. Photo-Fenton Processes in Raceway Reactors: Technical, Economic, and Environmental Implications during Treatment of Colored Wastewaters. *J. Clean. Prod.* **2018**, *182*, 818–829. [\[CrossRef\]](#)

24. Peschke, S.F. Synthesis and Characterization of Rare-Earth Oxide Transition-Metal Arsenides and Selenides. Ph.D. Thesis, Universität München, Munich, Germany, 2017.
25. De Luca, A.; De Benedetto, A.; De Matteis, V.; Cascione, M.; Di Corato, R.; Ingrosso, C.; Corrado, M.; Rinaldi, R. Eco-Friendly TiO₂ Nanoparticles: Harnessing Aloe Vera for Superior Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. *Catalysts* **2024**, *14*, 820. [\[CrossRef\]](#)
26. Muñoz-Aguirre, N.; Martínez-Pérez, L.; Muñoz-Aguirre, S.; Flores-Herrera, L.A.; Vergara Hernández, E.; Zelaya-Angel, O. Luminescent Properties of (004) Highly Oriented Cubic Zinc Blende ZnO Thin Films. *Materials* **2019**, *12*, 3314. [\[CrossRef\]](#)
27. Long, J.; Nand, A.V.; Bunt, C.; Seyfoddin, A. Controlled Release of Dexamethasone from Poly(Vinyl Alcohol) Hydrogel. *Pharm. Dev. Technol.* **2019**, *24*, 839–848. [\[CrossRef\]](#)
28. Abdu, M.; Tibebe, S.; Babaee, S.; Worku, A.; Msagati, T.A.M.; Nure, J.F. Optimization of Photocatalytic Degradation of Eriochrome Black T from Aqueous Solution Using TiO₂-Biochar Composite. *Results Eng.* **2025**, *25*, 104036. [\[CrossRef\]](#)
29. Pazoki, M.; Parsa, M.; Farhadpour, R. Removal of the Hormones Dexamethasone (DXM) by Ag Doped on TiO₂ Photocatalysis. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 4426–4434. [\[CrossRef\]](#)
30. Wilk, J.; Sowik, P.; Stando, K.; Grabowska, A.; Felis, E.; Bajkacz, S. Effect of Sunlight-Initiated Processes on Dexamethasone Degradation in Liquid Samples. *Desalination Water Treat.* **2025**, *321*, 101042. [\[CrossRef\]](#)
31. Wang, T.; Zhou, Z.; Liu, C.; Li, X.; Zhao, Y. Stability of a Novel Integrated Photocatalysis-Ultrafiltration Reactor: Algal Organic Matter Removal and Membrane Fouling Alleviation Mechanism. *J. Memb. Sci.* **2025**, *717*, 123602. [\[CrossRef\]](#)
32. Akpan, U.G.; Hameed, B.H. Parameters Affecting the Photocatalytic Degradation of Dyes Using TiO₂-Based Photocatalysts: A Review. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *170*, 520–529. [\[CrossRef\]](#)
33. Mishra, S.; Sundaram, B. A Review of the Photocatalysis Process Used for Wastewater Treatment. *Mater. Today Proc.* **2023**, *102*, 393–409. [\[CrossRef\]](#)
34. Chakravorty, A.; Roy, S. A Review of Photocatalysis, Basic Principles, Processes, and Materials. *Sustain. Chem. Environ.* **2024**, *8*, 100155. [\[CrossRef\]](#)
35. Chen, Y.-W.; Hsu, Y.-H. Effects of Reaction Temperature on the Photocatalytic Activity of TiO₂ with Pd and Cu Cocatalysts. *Catalysts* **2021**, *11*, 966. [\[CrossRef\]](#)
36. Maniakova, G.; Kowalska, K.; Murgolo, S.; Mascolo, G.; Libralato, G.; Lofrano, G.; Sacco, O.; Guida, M.; Rizzo, L. Comparison between Heterogeneous and Homogeneous Solar Driven Advanced Oxidation Processes for Urban Wastewater Treatment: Pharmaceuticals Removal and Toxicity. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *236*, 116249. [\[CrossRef\]](#)
37. Myers, R.H.; Montgomery, D.C.; Anderson-Cook, C. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments. *Response Surf. Methodol.* **2016**, *705*, 328–335.
38. Montgomery, D. *Design and Analysis of Experiments*, 9th ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Sedona, AZ, USA, 2017; Volume 1.
39. Hassaan, M.A.; El-Nemr, M.A.; Elkatory, M.R.; Ragab, S.; Niculescu, V.-C.; El Nemr, A. Principles of Photocatalysts and Their Different Applications: A Review. *Top. Curr. Chem.* **2023**, *381*, 31. [\[CrossRef\]](#)
40. Liu, X.H.; Deng, Y.; Zhang, Y.C.; Zhou, Y.H. Characterization on the Microstructures and Optical Performances of TiO₂ Doped with Transition Metals. In Proceedings of the International Conference on Advanced Materials (ICAM 2013), Qingdao, China, 23–27 September 2013; Volumes 887–888, pp. 388–394.
41. Asgari, G.; Salari, M.; Molla Mahmoudi, M.; Jamshidi, R.; Dehdar, A.; Faraji, H.; Zabiollahi, S.; Alizadeh, S. Kinetic Studies of Dexamethasone Degradation in Aqueous Solution via a Photocatalytic UV/H₂O₂/MgO Process. *Sci. Rep.* **2022**, *12*, 21360. [\[CrossRef\]](#)
42. Kumar, J.E.; Mulai, T.; Tripathy, A. Behnajady-Modirshahla-Ghanbary Kinetic Model for Degradation of Azo Dye Using Fenton Oxidation Process: A Mini Review. *Next Res.* **2024**, *1*, 100047. [\[CrossRef\]](#)
43. Guo, Z.; Guo, A.; Guo, Q.; Rui, M.; Zhao, Y.; Zhang, H.; Zhu, S. Decomposition of Dexamethasone by Gamma Irradiation: Kinetics, Degradation Mechanisms and Impact on Algae Growth. *Chem. Eng. J.* **2017**, *307*, 722–728. [\[CrossRef\]](#)
44. Ziembowicz, S.; Kida, M. Limitations and Future Directions of Application of the Fenton-like Process in Micropollutants Degradation in Water and Wastewater Treatment: A Critical Review. *Chemosphere* **2022**, *296*, 134041. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

7. DISCUSIÓN

En el presente trabajo de investigación se llevó a cabo el tratamiento de DXM, mediante un proceso de FSH utilizando un catalizador de TiO_2 dopado con Zn(II) y soportado sobre clinoptilolita ($\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$). Se evaluaron diferentes condiciones operativas del sistema, tales como concentración inicial de DXM, relación M/V y TRH, con el objetivo de determinar las condiciones óptimas de operación. Además, se realizaron pruebas tanto en solución acuosa como en aguas residuales industriales reales, enriquecidas con DXM, para evaluar la eficiencia del sistema en diferentes matrices.

De acuerdo con la caracterización del material, el análisis por MEB mostró que las partículas de $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$ están visiblemente recubiertas de TiO_2 , lo que indica una deposición exitosa sobre la zeolita, sin alterar su estructura, la cual actúa como soporte. Los puntos brillantes observados se asocian a la presencia de Zn. El análisis EDS confirmó la presencia de oxígeno (50.80 %), titanio (35.7 %), silicio (6.63 %) y zinc (3.66 %), mientras que el análisis por AA determinó un contenido de 2.2 mg Zn/g de material, validando la eficiencia de la electrosíntesis y el tratamiento térmico en la inmovilización del catalizador.

El patrón DRX presentó picos característicos de la fase anatasa de TiO_2 ($2\theta = 25.78^\circ$, 37.78° , 48.05° , entre otros) y picos asociados a la estructura hexagonal del ZnO ($2\theta = 31.50^\circ$, 32.05° y 32.20°). Además, la espectroscopía IR reveló bandas correspondientes a enlaces Zn-O y Ti-O-Ti, confirmando la incorporación exitosa de Zn en la matriz de TiO_2 .

La solución de DXM presentó un pH de 5.0 y la muestra de DXM-WW un pH de 7.5, ambos por debajo del P_{CC} , por lo que la superficie del catalizador permaneció cargada positivamente. Dado que el DXM se encuentra parcial o completamente ionizado a estos pH, se establece una atracción electrostática entre las especies de DXM cargadas negativamente y los $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$, lo que favorece la degradación fotocatalítica.

Los resultados obtenidos después del proceso de FSH evidencian que el $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$ es eficiente para la degradación del DXM en diferentes matrices acuosas. En solución acuosa, se alcanzaron eficiencias de eliminación elevadas para DXM por UV-Vis (80%), HPLC (88.71%), DQO (85.29%) y COT (82.86%), lo que indica una degradación efectiva de DXM y de la materia orgánica asociada. Por otro lado, en DXM-AR, aunque la eliminación de DXM por HPLC fue menor (67.88%), se observaron eficiencias superiores para parámetros como DQO (93.02%) y COT (92.38%). Esta diferencia puede atribuirse a la complejidad de la matriz residual, que afecta la disponibilidad y la interacción de la DXM con el $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$, pero no limita la capacidad de degradación de materia orgánica.

La Figura 9 muestra la Matriz de Excitación-Emisión (EEM, por sus siglas en inglés) de DXM en solución acuosa a una concentración de 12.5 mg/L, antes del tratamiento de FSH en condiciones óptimas. Se identifica un Pico C localizado a una $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$ de 255/333 nm y tiene una intensidad de fluorescencia de 321.9 unidades arbitrarias de fluorescencia UAF. Además, se observa la presencia de una serie de hombros de fluorescencia que no alcanzan a mostrarse como picos bien definidos. Estos hombros de fluorescencia están localizados un intervalo de 235-330/445 nm y alcanzan una intensidad de fluorescencia de aproximadamente 60 UAF.

La Figura 10 corresponde a la EEM de la DXM en solución acuosa después del tratamiento de FSH bajo condiciones óptimas. Se observa que la muestra tiene los picos D, E y F ubicados a una $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$ de 295/356.6, 305/406.5 y 210/417.5 nm, respectivamente, y tienen una intensidad de fluorescencia de 298.48, 230.02 y 561.19 UAF, respectivamente. En general, la intensidad de fluorescencia global de la muestra disminuyó muy poco con respecto a la muestra inicial, indicando que el tratamiento de FSH redujo mínimamente la intensidad de fluorescencia. Sin embargo, no se observa la presencia de nuevos picos de fluorescencia.

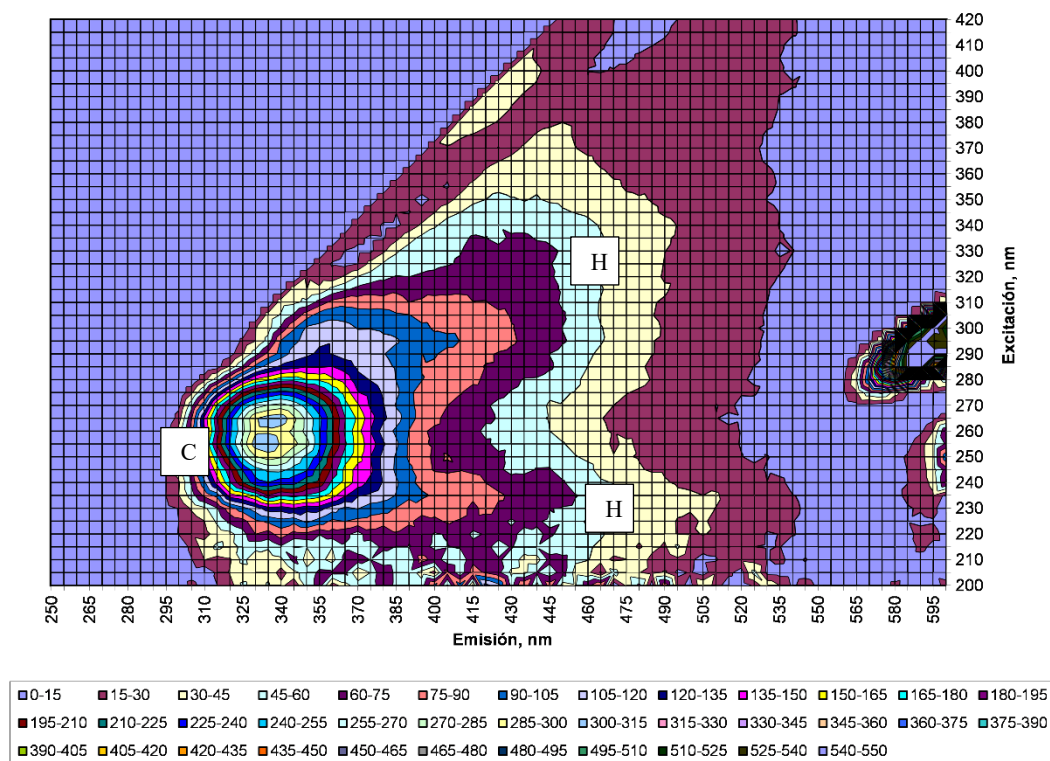


Figura 9. EEM de DXM solución acuosa (12.5 mg / L) antes del tratamiento de FSH.

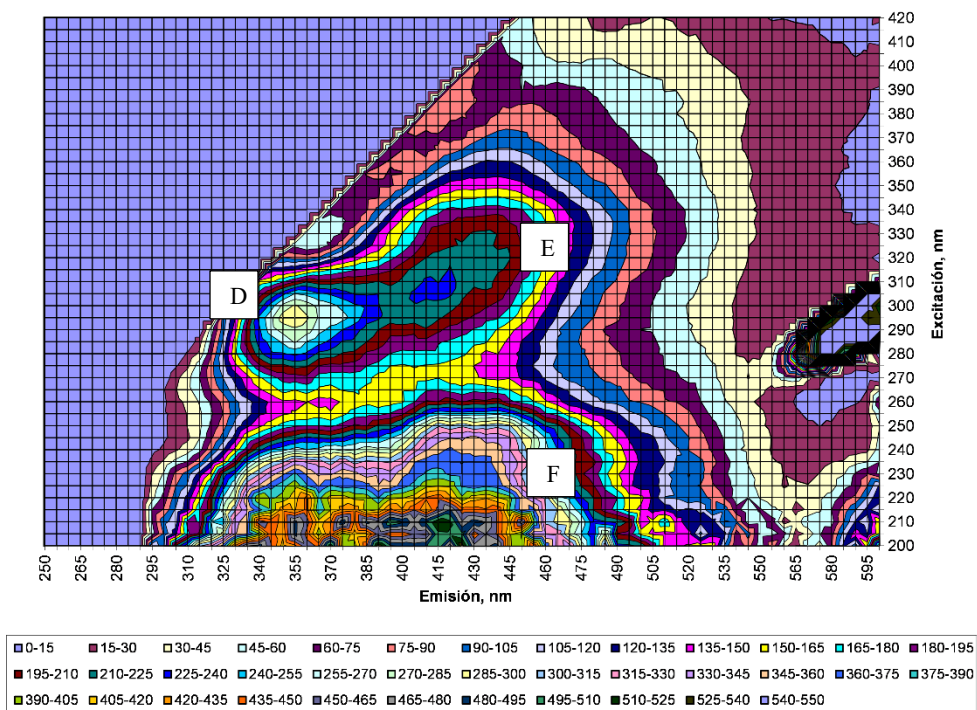


Figura 10. EEM de DXM solución acuosa después del tratamiento de FSH bajo condiciones óptimas.

Por otro lado, en las muestras de DXM-AR, las propiedades de fluorescencia de los Picos A y B se presentan en la Tabla 11, junto con los EEM obtenidos antes y después del tratamiento de FSH (Figuras 11 y 12 respectivamente). Por la ubicación dentro de la EEM, los Picos A y B fueron identificados como triptófano, una proteína aromática. La intensidad de fluorescencia del Pico A se salió del rango máximo del instrumento. La intensidad de fluorescencia del Pico B disminuyó muy poco después del tratamiento de 185.59 a 185.34 UAF, pero no fue significativo.

Tabla 11. Propiedades de fluorescencia de las muestras DXM-AR.

DXM-AR	Pico A			Pico B		
	λ_{ex} , nm	λ_{em} , nm	IF, UAF	λ_{ex} , nm	λ_{em} , nm	IF, UAF
Antes del tratamiento de FSH	225	345	+ 1,000	275	343	185.59
Después del tratamiento de FSH	225	345	+ 1,000	275	346	185.34

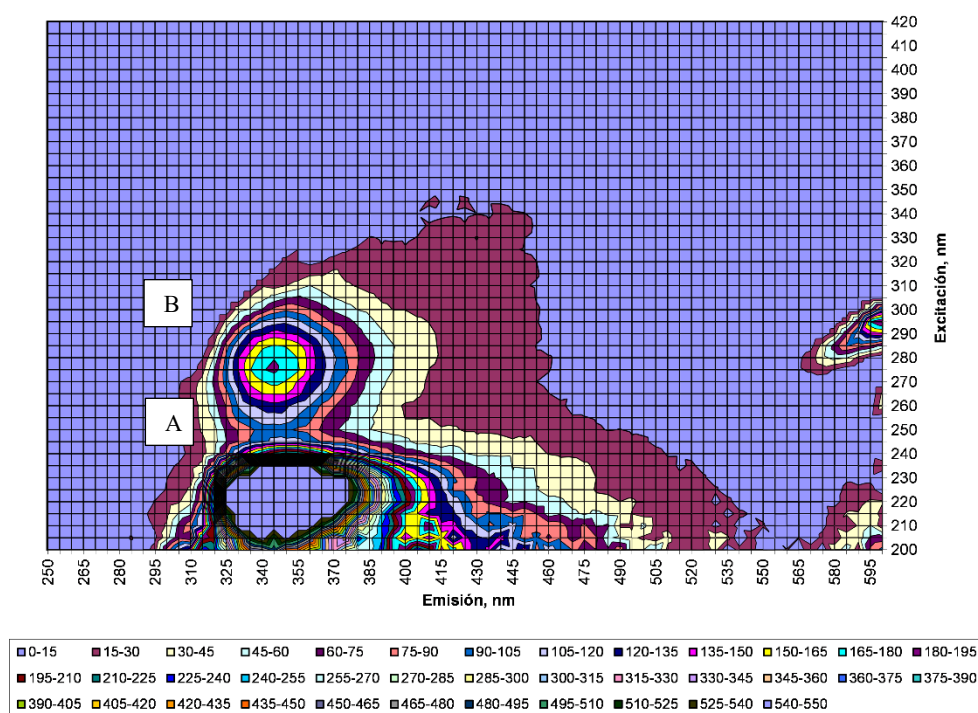


Figura 11. EEM de DXM-AR (12.5 mg / L) antes del tratamiento de FSH.

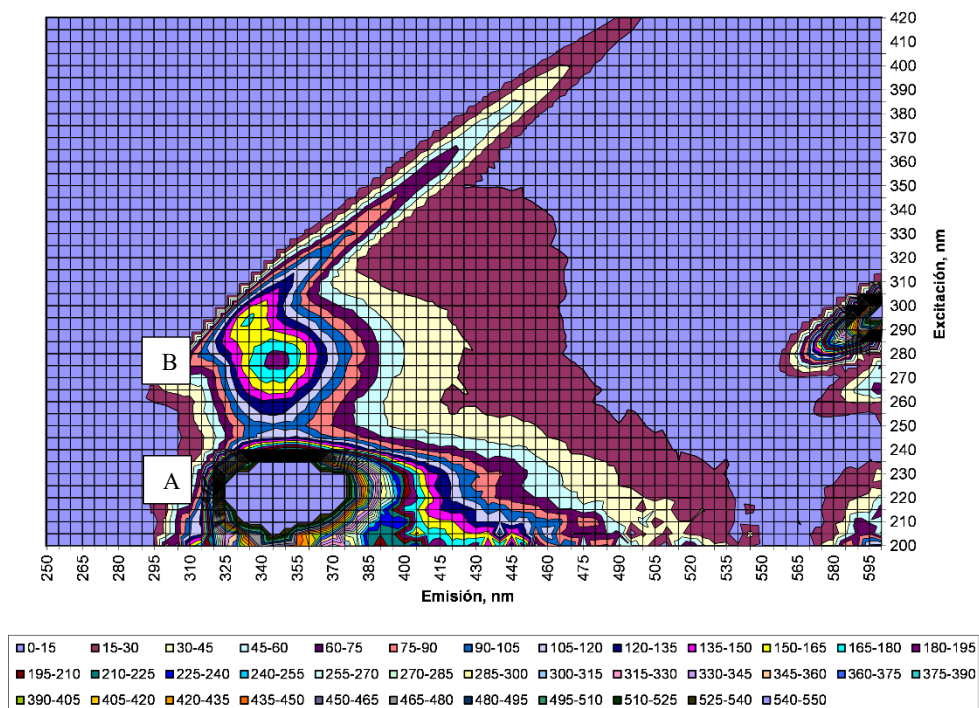


Figura 12. EEM de DXM-AR después del tratamiento de FSH bajo condiciones óptimas.

El modelo para la degradación de DXM obtuvo una $R^2 = 0.80$, considerada aceptable en estudios de superficie de respuesta [55,56], lo que indica un buen ajuste en la optimización del proceso. En cambio, el modelo de DQO tuvo una $R^2 = 0.65$, reflejando un ajuste menor debido a que este parámetro está influenciado tanto por el contaminante como los subproductos de oxidación, lo que genera mayor variabilidad en los datos. Por ello, mientras el modelo de DXM puede considerarse predictivo, los resultados de DQO deben interpretarse con precaución y complementarse con otros análisis.

En la Tabla 11 se presentan los valores- P obtenidos del análisis de varianza (ANOVA) para los factores principales A (DXM inicial), B (TRH) y C (Relación M/V), así como para sus respectivas interacciones. Este análisis permite determinar cuáles de estos efectos contribuyen de manera significativa a la variación observada en las variables de respuesta. Se observa una interacción significativa entre la concentración inicial de DXM y el TRH (Valor- $P = 0.0477$), lo que indica que la concentración de DXM inicial sobre la variable

de respuesta varía en función del TRH, y a su vez, el efecto del TRH también depende de la concentración de DXM inicial.

Tabla 12. Valores-*P* del ANOVA para los factores e interacciones del modelo.

Factor	Valor-<i>P</i>
A: DXM inicial	0.6700
B: TRH	0.9079
C: Relación M/V	0.1390
AA	0.0436
AB	0.0477
AC	0.7101
BB	0.6023
BC	0.9440
CC	0.1766

8. CONCLUSIONES

En el presente trabajo de investigación, se realizó la síntesis de un catalizador modificado de $\text{TiO}_2\text{-Zn-clinoptilolita}$ mediante el método de electrodeposición y su aplicación en FSH para la degradación de DXM en solución acuosa y agua residual.

La optimización de respuesta múltiple identificó las condiciones óptimas en solución acuosa: 12.5 mg/L DXM, HRT de 60 min y relación M/V 1.0 mg/L, logrando eficiencias máximas de remoción de 80% de DXM por UV-Vis, 88.71% por HPLC, 85.29% de DQO y 82.86% de COT a 67°C, a 325.12 kJ/L y radiación incidente de 38.77 W/m².

En muestras de DXM-AR bajo condiciones óptimas, las eficiencias de eliminación fueron de 90.40% de DXM por UV-Vis, 67.88% en HPLC, 93.02% de DQO y 92.38% de COT, el índice de biodegradabilidad aumentó de 0.209 a 0.666 a 69.4°C, 434.51 kJ/L y radiación incidente de 50.47 W/m².

Entre los modelos cinéticos evaluados, el modelo BMG presentó el mejor ajuste según los valores de R^2 obtenidos por HPLC, con 0.9875 para la solución acuosa de DXM y 0.9811 para DXM-AR.

La síntesis y aplicación de $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$ por el método de electrodeposición redujo con éxito la banda prohibida de TiO_2 , lo que permitió la utilización de la irradiación solar para la generación de pares e^-/h^+ y especies oxidativas reactivas como $\cdot\text{OH}$, H_2O_2 y $\text{O}_2^{\cdot-}$ lo que facilitó la fotodegradación efectiva de DXM y mejoró la calidad de las aguas residuales. Estos resultados demuestran que el catalizador $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$, sintetizado mediante electrodeposición, mostró una alta eficiencia en la eliminación de DXM tanto en solución acuosa como en muestras de aguas residuales.

9. RECOMENDACIONES

Considerando que el $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$ mostró estabilidad después del proceso fotocatalítico, se sugiere profundizar en estudios de regeneración y reusó mediante ciclos consecutivos, con el fin de determinar su vida útil y costo-beneficio.

Dado que el modelo utilizado para la optimización del proceso presentó un ajuste aceptable para dexametasona ($R^2 = 0.80$), la predicción de DQO fue menor ($R^2 = 0.65$). Por ello, se recomienda ampliar los rangos de concentración inicial DXM, TRH y relación M/V con la finalidad de identificar las condiciones experimentales que permitan alcanzar la degradación total de DXM.

Si bien en este trabajo se evaluó la eficiencia fotocatalítica del $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$ en aguas residuales que habían recibido un tratamiento previo, se recomienda llevar a cabo experimentos en aguas residuales crudas (sin tratamiento), a fin de determinar la capacidad real del material frente a matrices más complejas y con mayor carga de contaminantes. Esto permitirá establecer con mayor precisión el potencial de aplicación del $\text{TiO}_2\text{-Zn(II)-ZC}$ en escenarios reales de tratamiento.

Es necesario complementar los análisis de eficiencia con estudios de identificación de intermediarios y productos finales de la degradación de DXM, a fin de asegurar que el proceso no genere compuestos más tóxicos o persistentes.

10. PRODUCTOS ACADÉMICOS

<i>Artículo publicado</i> Heterogeneous photocatalytic degradation of a glucocorticoid in aqueous solution and industrial wastewater using TiO₂-Zn(II)-clinoptilolite catalyst.	29 de agosto de 2025.
<i>Curso</i> Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).	23 de abril de 2024
<i>Presentación oral</i> X Encuentro de Estudiantes de Posgrados de Agua en México.	6 y 7 de junio de 2024. Santiago de Querétaro, Querétaro.
<i>Presentación oral</i> 7mo. Coloquio de Investigación en Ingeniería y 16vo Curso-Taller Temas actuales en Ciencias del Agua.	26 de noviembre de 2024, Toluca, Estado de México.
<i>Presentación oral</i> Charlas de Divulgación Académica: “Perspectivas del desarrollo científico y tecnológico, ambiental y social del agua”.	4 de abril de 2025, Toluca, Estado de México.
<i>Panelista, expositor y lector</i> XI Encuentro de Estudiantes de Posgrado de Agua en México.	13 y 14 de mayo de 2025, Toluca, Estado de México.
<i>Cartel</i> Latin American Conference on Environmental and Chemical Process Systems Engineering - 2025.	9 de octubre de 2025.
<i>Presentación oral</i> VI Congreso Colombiano de Proceso de Avanzados de Oxidación.	20 al 24 de octubre de 2025, Medellín, Colombia.

Article

Heterogeneous Photocatalytic Degradation of a Glucocorticoid in Aqueous Solution and Industrial Wastewater Using TiO₂-Zn(II)-Clinoptilolite Catalyst

Andrea G. Briseño-Peña ¹, Monserrat Castañeda-Juárez ¹, Verónica Martínez-Miranda ¹,
Ivonne Linares-Hernández ^{1,*}, Fortunata Santoyo-Tepole ², Marcos Solache-Ríos ³,
Elia Alejandra Teutli-Sequeira ^{1,4}, Carlos R. Fonseca ¹ and Mario Esparza-Soto ¹

- ¹ Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua (IITCA), Universidad Autónoma del Estado de México, Unidad San Cayetano, Km. 14.5, Carretera, Toluca-Atacomulco, Toluca C.P. 50200, Mexico; agbrisenop001@alumno.uaemex.mx (A.G.B.-P.); mcastanedaj_s@uaemex.mx (M.C.-J.); mmirandav@uaemex.mx (V.M.-M.); eateutlis@uaemex.mx (E.A.T.-S.); crfonsecao@uaemex.mx (C.R.F.); mesparzas@uaemex.mx (M.E.-S.)
- ² Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Prolongación de Carpio y Plan de Ayala, Col. Santo Tomás, Miguel Hidalgo C.P. 11340, Mexico; tepole@hotmail.com
- ³ Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca S/N, La Marquesa, Ocoyoacac C.P. 52750, Mexico; mjsolacher_ext@uaemex.mx
- ⁴ Secretaría de Ciencias, Humanidades, Tecnología e Innovación SECIHTI, Cátedras SECIHTI, Ciudad de México C.P. 03940, Mexico
- * Correspondence: ilinaresh@uaemex.mx

Abstract

Dexamethasone (DXM) is a glucocorticoid widely used in treating various diseases, but its extensive use raises environmental concerns due to poor absorption and rapid excretion, leading to its presence in aquatic environments. In this study, aqueous DXM was treated via heterogeneous solar photocatalysis (HSP) using a Zn-doped TiO₂ catalyst supported on zeolite clinoptilolite (TiO₂-Zn(II)-ZC), synthesized by electrodeposition. The catalyst was characterized by IR spectroscopy, SEM-EDS, XRD, atomic absorption spectroscopy, and P₂₅C determination. A Box–Behnken design was applied to evaluate the influence of initial DXM concentration (5–15 mg/L), hydraulic retention time (HRT: 30–60 min), and catalyst dose (0.5–1.5 g/L), using DXM (UV–Vis) and COD as response variables. Optimal conditions (12.5 mg/L DXM, 60 min HRT, 1.0 g/L catalyst) achieved 80% DXM removal (UV–Vis), 88.71% (HPLC), 85.29% COD removal, and 82.86% TOC reduction at 67 °C, 325.12 kJ/L, and 38.77 W/m². Additionally, a treated sample of chocolate industry wastewater enriched with 12.5 mg/L DXM (DXM-WW) achieved 67.88% (HPLC), 93.02% (COD), and 92.38% (TOC) removal. The catalyst reduced the bandgap, enabling sunlight-driven generation of e[−]/h⁺ pairs and reactive oxygen species (*OH, H₂O₂, and O₂*[−]), facilitating DXM degradation.

Keywords: pharmaceutical drugs; zeolite; advanced oxidation processes; solar radiation; electrodeposition



Academic Editor: Christos Argiris

Received: 6 August 2025

Revised: 25 August 2025

Accepted: 26 August 2025

Published: 29 August 2025

Citation: Briseño-Peña, A.G.; Castañeda-Juárez, M.; Martínez-Miranda, V.; Linares-Hernández, I.; Santoyo-Tepole, F.; Solache-Ríos, M.; Teutli-Sequeira, E.A.; Fonseca, C.R.; Esparza-Soto, M. Heterogeneous Photocatalytic Degradation of a Glucocorticoid in Aqueous Solution and Industrial Wastewater Using TiO₂-Zn(II)-Clinoptilolite Catalyst. *Processes* **2025**, *13*, 2781. <https://doi.org/10.3390/pr13092781>

Copyright: © 2025 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Corticosteroids are essential stress hormones, either produced endogenously or administered as pharmaceuticals or veterinary agents. They are typically classified as glucocorticoids or mineralocorticoids and are widely used to treat various medical conditions, primarily as anti-inflammatory agents [1–3]. Dexamethasone (DXM), a synthetic glucocorticoid, structurally similar to the endogenous hormone cortisol, exhibits enhanced

11. REFERENCIAS

1. Grilla, E.; Taheri, M.E.; Miserli, K.; Venieri, D.; Konstantinou, I.; Mantzavinos, D. Degradation of Dexamethasone in Water Using BDD Anodic Oxidation and Persulfate: Reaction Kinetics and Pathways. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2021, 96, 2451–2460, doi:10.1002/jctb.6833.
2. Hernández-Rodríguez, E.A.; Castillo-Suárez, L.A.; Teutli-Sequeira, E.A.; Martínez-Miranda, V.; Vázquez Mejía, G.; Linares-Hernández, I.; Santoyo-Tepole, F.; Benavides, A. Electro-Oxidation and Solar Electro-Oxidation of Commercial Carbamazepine: Effect of the Support Electrolyte. *Separation Science and Technology (Philadelphia)* 2022, 57, 465–483, doi:10.1080/01496395.2021.1900251.
3. Ghenaatgar, A.; M.A.Tehrani, R.; Khadir, A. Photocatalytic Degradation and Mineralization of Dexamethasone Using WO₃ and ZrO₂ Nanoparticles: Optimization of Operational Parameters and Kinetic Studies. *Journal of Water Process Engineering* 2019, 32, 100969, doi:10.1016/j.jwpe.2019.100969.
4. Onga, L.; Kattel-Salusoo, E.; Preis, S.; Dulova, N. Degradation of Anti-Inflammatory Drug Dexamethasone by Pulsed Corona Discharge: The Effect of Peroxycompounds Addition. *J Environ Chem Eng* 2022, 10, doi:10.1016/j.jece.2022.108042.
5. Kasonga, T.K.; Coetzee, M.A.A.; Kamika, I.; Ngole-Jeme, V.M.; Benteke Momba, M.N. Endocrine-Disruptive Chemicals as Contaminants of Emerging Concern in Wastewater and Surface Water: A Review. *J Environ Manage* 2021, 277.
6. Tang, Y.; Zhong, Y.; Li, H.; Huang, Y.; Guo, X.; Yang, F.; Wu, Y. Contaminants of Emerging Concern in Aquatic Environment: Occurrence, Monitoring, Fate, and Risk Assessment. *Water Environment Research* 2020, 92, 1811–1817, doi:10.1002/wer.1438.

7. Kathi, S.; El Din Mahmoud, A. Trends in Effective Removal of Emerging Contaminants from Wastewater: A Comprehensive Review. *Desalination Water Treat* 2024, *317*, doi:10.1016/j.dwt.2024.100258.
8. Wang, F.; Xiang, L.; Sze-Yin Leung, K.; Elsner, M.; Zhang, Y.; Guo, Y.; Pan, B.; Sun, H.; An, T.; Ying, G.; et al. Emerging Contaminants: A One Health Perspective. *Innovation* 2024, *5*.
9. Adomat, Y.; Grischek, T. Occurrence, Fate and Potential Risks of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Elbe River Water during Water Treatment in Dresden, Germany. *Environmental Challenges* 2024, *15*, doi:10.1016/j.envc.2024.100938.
10. Yazdan, M.Md.S.; Ahad, M.T.; Mallick, Z.; Mallick, S.P.; Jahan, I.; Mazumder, M. An Overview of the Glucocorticoids' Pathways in the Environment and Their Removal Using Conventional Wastewater Treatment Systems. *Pollutants* 2021, *1*, 141–155, doi:10.3390/pollutants1030012.
11. SEMARNAT. *NORMA Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021, Que Establece Los Límites Permisibles de Contaminantes En Las Descargas de Aguas Residuales En Cuerpos Receptores Propiedad de La Nación*; Ciudad de México, México, 2022;
12. Morales-Paredes, C.A.; Rodríguez-Díaz, J.M.; Boluda-Botella, N. Pharmaceutical Compounds Used in the COVID-19 Pandemic: A Review of Their Presence in Water and Treatment Techniques for Their Elimination. *Science of the Total Environment* 2022, *814*.
13. Gürcan, S.; Tsapis, N.; Reynaud, F.; Denis, S.; Vergnaud, J.; Özer, Ö.; Fattal, E. Combining Dexamethasone and TNF- α SiRNA within the Same Nanoparticles to Enhance Anti-Inflammatory Effect. *Int J Pharm* 2021, *598*, doi:10.1016/j.ijpharm.2021.120381.

14. Johnson, R.M.; Vinetz, J.M. Dexamethasone in the Management of Covid -19. *The BMJ* 2020, 370.
15. Musee, N.; Kebaabetswe, L.P.; Tichapondwa, S.; Tubatsi, G.; Mahaye, N.; Leareng, S.K.; Nomngongo, P.N. Occurrence, Fate, Effects, and Risks of Dexamethasone: Ecological Implications Post-Covid-19. *Int J Environ Res Public Health* 2021, 18.
16. Quaresma, A. V.; Rubio, K.T.S.; Taylor, J.G.; Sousa, B.A.; Silva, S.Q.; Werle, A.A.; Afonso, R.J.C.F. Removal of Dexamethasone by Oxidative Processes: Structural Characterization of Degradation Products and Estimation of the Toxicity. *J Environ Chem Eng* 2021, 9, doi:10.1016/j.jece.2021.106884.
17. Zhang, J.; Luo, J.; Chang, H.; Xiao, Y. Aerobic Biodegradation of Four Groups of Steroid Hormones in Activated Sludge. *J Chem* 2020, 2020, doi:10.1155/2020/1309183.
18. Yu, S.-Y.; Xie, Z.-H.; Yu Wu, X.-; Zheng, Y.-Z.; Shi, Y.; Xiong, Z.-K.; Zhou, P.; Liu, Y.; He, C.-S.; Pan, Z.-C.; et al. Review of Advanced Oxidation Processes for Treating Hospital Sewage to Achieve Decontamination and Disinfection. *Chinese Chemical Letters* 2023, 108714, doi:10.1016/j.cclet.2023.108714.
19. Liu, W.; Lu, Y.; Dong, Y.; Jin, Q.; Lin, H. A Critical Review on Reliability of Quenching Experiment in Advanced Oxidation Processes. *Chemical Engineering Journal* 2023, 466.
20. Zhang, Y.; Zhang, X.; Wang, S. Recent Advances in the Removal of Emerging Contaminants from Water by Novel Molecularly Imprinted Materials in Advanced Oxidation Processes—A Review. *Science of the Total Environment* 2023, 883.
21. Wang, J.; Wang, S. Reactive Species in Advanced Oxidation Processes: Formation, Identification and Reaction Mechanism. *Chemical Engineering Journal* 2020, 401.

22. Al-Mamun, M.R.; Kader, S.; Islam, M.S.; Khan, M.Z.H. Photocatalytic Activity Improvement and Application of UV-TiO₂ Photocatalysis in Textile Wastewater Treatment: A Review. *J Environ Chem Eng* 2019, 7.
23. Liu, H.; Li, X.; Zhang, X.; Coulon, F.; Wang, C. Harnessing the Power of Natural Minerals: A Comprehensive Review of Their Application as Heterogeneous Catalysts in Advanced Oxidation Processes for Organic Pollutant Degradation. *Chemosphere* 2023, 139404, doi:10.1016/j.chemosphere.2023.139404.
24. Shookohi, R.; Faraji, H.; Arabkohsar, A.; Salari, M.; Mahmoudi, M.M. The Efficiency of UV/S₂O₈²⁻ Photo-Oxidation Process in the Presence of Al₂O₃ for the Removal of Dexamethasone from Aqueous Solution: Kinetic Studies. *Water Science and Technology* 2019, 79, 938–946, doi:10.2166/wst.2019.109.
25. Pazoki, M.; Parsa, M.; Farhadpour, R. Removal of the Hormones Dexamethasone (DXM) by Ag Doped on TiO₂ Photocatalysis. *J Environ Chem Eng* 2016, 4, 4426–4434, doi:10.1016/j.jece.2016.09.034.
26. Arvaniti, O.S.; Ioannidi, A.; Politi, A.; Miserli, K.; Konstantinou, I.; Mantzavinos, D.; Frontistis, Z. Dexamethasone Degradation in Aqueous Medium by a Thermally Activated Persulfate System: Kinetics and Transformation Products. *Journal of Water Process Engineering* 2022, 49, doi:10.1016/j.jwpe.2022.103134.
27. Ioannidi, A.A.; Arvaniti, O.S.; Miserli, K.; Konstantinou, I.; Frontistis, Z.; Mantzavinos, D. Removal of Drug Dexamethasone from Aqueous Matrices Using Low Frequency Ultrasound: Kinetics, Transformation Products, and Effect of Microplastics. *J Environ Manage* 2023, 328, doi:10.1016/j.jenvman.2022.117007.
28. Armaković, S.; Armaković, S. Zeolite-Supported TiO₂ for Enhanced Photocatalytic Performance in Environmental Applications: A Review. *Catalysts* 2025, 15, 174, doi:10.3390/catal15020174.

29. Rai, N.; Morales, L.O.; Aphalo, P.J. Perception of Solar UV Radiation by Plants: Photoreceptors and Mechanisms. *Plant Physiol* 2021, 186, 1382–1396, doi:10.1093/plphys/kiab162.
30. Zheng, Z.; Man, J.H.K.; Wang, X.; Kwan, A.S.K.; Yim, K.T.; Lo, I.M.C. Enhanced Micropollutant Degradation over Catalyst-Free Synergistic Activation of Periodate and Persulfate under Solar Light. *Environmental Science and Pollution Research* 2025, 32, 16931–16944, doi:10.1007/s11356-025-36020-3.
31. Mishra, S.; Sundaram, B. A Review of the Photocatalysis Process Used for Wastewater Treatment. *Mater Today Proc* 2023, doi:10.1016/j.matpr.2023.07.147.
32. Ma, D.; Yi, H.; Lai, C.; Liu, X.; Huo, X.; An, Z.; Li, L.; Fu, Y.; Li, B.; Zhang, M.; et al. Critical Review of Advanced Oxidation Processes in Organic Wastewater Treatment. *Chemosphere* 2021, 275.
33. Koe, W.S.; Lee, J.W.; Chong, W.C.; Pang, Y.L.; Sim, L.C. An Overview of Photocatalytic Degradation: Photocatalysts, Mechanisms, and Development of Photocatalytic Membrane. *Environmental Science and Pollution Research* 2020, 27, 2522–2565.
34. Ambigadevi, J.; Senthil Kumar, P.; Vo, D.V.N.; Hari Haran, S.; Srinivasa Raghavan, T.N. Recent Developments in Photocatalytic Remediation of Textile Effluent Using Semiconductor Based Nanostructured Catalyst: A Review. *J Environ Chem Eng* 2021, 9.
35. Wang, J.; Zhuan, R. Degradation of Antibiotics by Advanced Oxidation Processes: An Overview. *Science of the Total Environment* 2020, 701.
36. Anjum, F.; Ullah, M.S.; Podder, J.; Shahjahan, M.; Rahman, M.M. Electrical and Optical Properties of Zinc Doped Titanium Dioxide Thin Films. In Proceedings of the 2018 International Conference on Innovations in Science, Engineering and

Technology, ICISSET 2018; Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., October 1 2018; pp. 138–142.

37. Basavarajappa, P.S.; Patil, S.B.; Ganganagappa, N.; Reddy, K.R.; Raghu, A. V.; Reddy, C.V. Recent Progress in Metal-Doped TiO₂, Non-Metal Doped/Codoped TiO₂ and TiO₂ Nanostructured Hybrids for Enhanced Photocatalysis. *Int J Hydrogen Energy* 2020, *45*, 7764–7778, doi:10.1016/j.ijhydene.2019.07.241.
38. Liu, X.H.; Deng, Y.; Zhang, Y.C.; Zhou, Y.H. Characterization on the Microstructures and Optical Performances of TiO₂ Doped with Transition Metals. In Proceedings of the Advanced Materials Research; 2014; Vol. 887–888, pp. 388–394.
39. Sultana, M.; Mondal, A.; Islam, S.; Khatun, M.A.; Rahaman, M.H.; Chakraborty, A.K.; Rahman, M.S.; Rahman, M.M.; Nur, A.S.M. Strategic Development of Metal Doped TiO₂ Photocatalysts for Enhanced Dye Degradation Activity under UV–Vis Irradiation: A Review. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* 2023, *7*.
40. Meesombad, K.; Sato, N.; Pitiphattharabun, S.; Panomsuwan, G.; Techapiesancharoenkij, R.; Surawathanawises, K.; Wongchoosuk, C.; Boonsalee, S.; Pee, J.H.; Jongprateep, O. Zn-Doped TiO₂ Nanoparticles for Glutamate Sensors. *Ceram Int* 2021, *47*, 21099–21107, doi:10.1016/j.ceramint.2021.04.113.
41. Jiang, K.; Zhang, J.; Luo, R.; Wan, Y.; Liu, Z.; Chen, J. A Facile Synthesis of Zn-Doped TiO₂ nanoparticles with Highly Exposed (001) Facets for Enhanced Photocatalytic Performance. *RSC Adv* 2021, *11*, 7627–7632, doi:10.1039/d0ra09318a.
42. Bayan, E.M.; Lupeiko, T.G.; Pustovaya, L.E.; Volkova, M.G.; Butova, V. V.; Guda, A.A. Zn–F Co-Doped TiO₂ Nanomaterials: Synthesis, Structure and Photocatalytic Activity. *J Alloys Compd* 2020, *822*, doi:10.1016/j.jallcom.2020.153662.

43. Chawraba, K.; Damiri, F.; Toufaily, J.; Lalevee, J.; Hamieh, T. TiO₂ Supported in Polymethyl Methacrylate (PMMA) Properties, Preparation, and Photocatalytic Activity for the Degradation of Synthetic Dyes. *Letters in Applied NanoBioScience* 2024, 13.
44. Dayan, O.; Kilicer, A.; Bulut, A.; Ceylan, E.; Tayfun, U.; Uzun, O.; Zahmakiran, M.; Yurderi, M. Pumice-Supported Ruthenium Nanoparticles as Highly Effective and Recyclable Catalyst in the Hydrolysis of Methylamine Borane. *Int J Hydrogen Energy* 2024, 52, 1–10, doi:10.1016/j.ijhydene.2022.07.116.
45. Oblak, R.; Kete, M.; Štangar, U.L.; Tasbihi, M. Alternative Support Materials for Titania Photocatalyst towards Degradation of Organic Pollutants. *Journal of Water Process Engineering* 2018, 23, 142–150, doi:10.1016/j.jwpe.2018.03.015.
46. Eddy, D.R.; Ishmah, S.N.; Permana, M.D.; Lutfi Firdaus, M. Synthesis of Titanium Dioxide/Silicon Dioxide from Beach Sand as Photocatalyst for Cr and Pb Remediation. *Catalysts* 2020, 10, 1–11, doi:10.3390/catal1011248.
47. Silva, I. do N.; Damasceno Júnior, E.; Almeida, J.M.F. de; Dias, E.F.; Silva, M. do S.B. da; Fernandes, N.S. Experimental Design for Optimization of the Photocatalytic Degradation Process of the Remazol Red Dye by the TiO₂/Expanded Perlite Composite. *Environmental Technology (United Kingdom)* 2021, 42, 1493–1505, doi:10.1080/09593330.2019.1672794.
48. Yildiz, T.; Yatmaz, H.C.; Öztürk, K. Anatase TiO₂ Powder Immobilized on Reticulated Al₂O₃ Ceramics as a Photocatalyst for Degradation of RO16 Azo Dye. *Ceram Int* 2020, 46, 8651–8657, doi:10.1016/j.ceramint.2019.12.098.
49. Tedesco, S.; Hurst, G.; Imtiaz, A.; Ratova, M.; Tosheva, L.; Kelly, P. TiO₂ Supported Natural Zeolites as Biogas Enhancers through Photocatalytic Pre-Treatment of Miscanthus x Giganteous Crops. *Energy* 2020, 205, doi:10.1016/j.energy.2020.117954.

50. Ullah, R.; Sun, J.; Gul, A.; Munir, T.; Wu, X. Evaluations of Physico-Chemical Properties of TiO₂/Clinoptilolite Synthesized via Three Methods on Photocatalytic Degradation of Crystal Violet. *Chin J Chem Eng* 2021, 33, 181–189, doi:10.1016/j.cjche.2020.09.045.
51. Zhang, S.; Zhang, S.; Peng, F.; Zhang, H.; Liu, H.; Zhao, H. Electrodeposition of Polyhedral Cu₂O on TiO₂ Nanotube Arrays for Enhancing Visible Light Photocatalytic Performance. *Electrochem commun* 2011, 13, 861–864, doi:10.1016/j.elecom.2011.05.022.
52. Yang, M.; Huang, T.; Tang, N.; Ou, B.; Zhang, W. Structure and Catalytic Performance of Zn-Doped TiO₂ Film. *Pigment and Resin Technology* 2019, 48, 508–514, doi:10.1108/PRT-06-2018-0054.
53. Castañeda-Juárez, M.; Antonio Castillo-Suárez, L.; Martínez-Miranda, V.; Tatiana Almazán-Sánchez, P.; Linares-Hernández, I.; Lugo-Lugo, V.; Esparza-Soto, M.; Santoyo-Tepole, F. Oxidation of N-Acetyl-Para-Aminophenol (Acetaminophen) by a Galvanic Fenton and Solar Galvanic Fenton Processes. *Solar Energy* 2020, 199, 731–741, doi:10.1016/j.solener.2020.02.070.
54. Belalcázar-Saldarriaga, A.; Prato-Garcia, D.; Vasquez-Medrano, R. Photo-Fenton Processes in Raceway Reactors: Technical, Economic, and Environmental Implications during Treatment of Colored Wastewaters. *J Clean Prod* 2018, 182, 818–829, doi:10.1016/j.jclepro.2018.02.058.
55. Myers, R.H.; Montgomery, D.C.; Anderson-Cook, C. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments. 2016, 705.
56. Montgomery, D. *Design and Analysis of Experiments*; 9th edition.; John Wiley & Sons, Inc: Arizona , 2017; Vol. 1;.