



---

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO**  
**POSGRADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**“Nanoestructuras de  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$   
decoradas con grafeno y plata y su aplicación  
en remediación ambiental”**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**  
**MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**PRESENTA:**  
**PÉREZ GONZÁLEZ MARISOL DE JESÚS**



**DIRECTORA: DRA. ESMERALDA MENDOZA MENDOZA**  
**CO-DIRECTORA: DRA. SONIA JUDITH SEGOVIA SANDOVAL**



El programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONAHCyT, registro 000896, en el Nivel Consolidado.

Número de CVU de Beca CONAHCyT: 1143565

El financiamiento de este proyecto se realizó a través de los proyectos CONAHCyT con referencias CB-2016-285350 e INFRA-2018-294130, además del apoyo para “Acciones de Mantenimiento de Infraestructura Científica, Laboratorio Nacional de Micro y Nanofluídica, LAB MyN 2020”, proyecto 314907; así como al programa Investigadoras e investigadores por México, “Eliminación de compuestos farmacéuticos en agua por medio de adsorción sobre nanomateriales de carbono y organoarcillas”, proyecto 864.

<input type="checkbox"/>	Nanoestructuras de BiVO <sub>4</sub> /Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> decoradas con grafeno y plata y su aplicación en remediación ambiental 1 part - 0 words	30%	Marisol de Jesús Pérez González	8 ago 2023 11:42:48	 
--------------------------	--	-----	---------------------------------	---------------------	---



Nanoestructuras de BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> decoradas con grafeno y plata y su aplicación en remediación ambiental de Pérez González Marisol de Jesús tiene una licencia [Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO**



**“Nanoestructuras de  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  decoradas con grafeno y plata y su aplicación en remediación ambiental”**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**  
**MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**PRESENTA:**  
**ING. MARISOL DE JESÚS PÉREZ GONZÁLEZ**

**DIRECTORA:**  
**DRA. ESMERALDA MENDOZA MENDOZA**

**CO-DIRECTORA:**  
**DRA. SONIA JUDITH SEGOVIA SANDOVAL**

**SINODALES**

Dra. Esmeralda Mendoza Mendoza  
Directora

\_\_\_\_\_

Firma

Dra. Sonia Judith Segovia Sandoval  
Co-Directora

\_\_\_\_\_

Firma

Dra. Araceli Jacobo Azuara  
Asesora

\_\_\_\_\_

Firma

Dr. Roberto Leyva Ramos  
Asesor

\_\_\_\_\_

Firma

SAN LUIS POTOSÍ, SLP. A 11 DE AGOSTO 2023

---

San Luis Potosí, S.L.P., México  
Agosto, 2023

**Comité Académico**  
**Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química**  
**Facultad de Ciencias Químicas**  
**Universidad Autónoma de San Luis Potosí**  
**Presente. -**

Por medio de la presente hacemos de su conocimiento que la tesis llevada a cabo por el alumno de Maestría Ing. Marisol de Jesús Pérez González, titulada:

**Nanoestructuras de  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  decoradas con grafeno y plata y su aplicación en remediación ambiental.**

Ha sido concluida y aprobada por el comité tutorial para iniciar con los trámites correspondientes para su titulación, el cual tendrá lugar en la sala audiovisual el día 11 de agosto del presente año a las 13:00 h.

ATENTAMENTE

COMITÉ TUTORIAL

Dra. Esmeralda Mendoza Mendoza  
Presidenta, FCQ/UASLP

\_\_\_\_\_  
Firma

Dra. Araceli Jacobo Azuara  
Secretaria, DCNE/UGTO

\_\_\_\_\_  
Firma

Dra. Sonia Judith Segovia Sandoval  
Vocal, DCNE/UGTO

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Roberto Leyva Ramos  
Vocal, FCQ/UASLP

\_\_\_\_\_  
Firma

## **AGRADECIMIENTOS A INSTITUCIONES**

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de Ciencias Químicas

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT), por la beca otorgada para realizar los estudios de maestría, CVU: 1143565. A los proyectos con referencias CB-2016-285350 e INFRA-2018-294130, además del apoyo para “Acciones de Mantenimiento de Infraestructura Científica, Laboratorio Nacional de Micro y Nanofluídica, LABMyN 2020”, proyecto 314907; así como al programa Investigadoras e investigadores por México, “Eliminación de compuestos farmacéuticos en agua por medio de adsorción sobre nanomateriales de carbono y organoarcillas”, proyecto 864.

## **AGRADECIMIENTOS POR APOYO TÉCNICO:**

A mi directora de tesis, la Dra. Esmeralda Mendoza, por darme la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación. Gracias por el apoyo, orientación, estímulo y oportunidades que me brindó durante mi estancia en el laboratorio, compartiendo en todo momento su experiencia y motivándome a fortalecer valores como la responsabilidad y la autonomía.

A la Dra. Sonia Judith Segovia Sandoval por ser parte fundamental en el desarrollo de este proyecto, comenzando con su instrucción en la síntesis de BVO/BWO por sales fundidas, fotodeposición de NPs-Ag, así como su apoyo en la realización de técnicas de caracterización e interpretación de resultados. Por estar al pendiente e impulsarme a lo largo de todo el proyecto para obtener los mejores resultados.

A los miembros de mi comité tutorial, Dra. Araceli Jacobo Azuara por su buena disposición y por las observaciones y correcciones que han ayudado para mejorar y culminar exitosamente este trabajo; al Dr. Roberto Leyva Ramos por compartir sus conocimientos y brindarme su apoyo para el desarrollo y mejora del proyecto, por el tiempo dedicado y por sus recomendaciones.

A las doctoras Brenda Azharel Jiménez López y Sonia Judith Segovia Sandoval por su apoyo en la interpretación del análisis de adsorción, por sus recomendaciones y asesoría en el laboratorio.

A la Dra. Aida Catalina Hernández Artega por su ayuda en el análisis del potencial Zeta.

A la Ing. Celina González Gallegos por la disposición brindada para la realización del estudio de fotoluminiscencia.

A la Dra. Ma. Selene Berber Mendoza por su apoyo en el análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.

A la Q. Laura Hernández de la Rosa y Q. Korina Loreda Martínez por su disposición y apoyo en la realización de diversas técnicas analíticas.

A la Dra. Damarys Haidee Carrales Alvarado por su apoyo técnico.

Al Dr. Joelis Rodríguez Hernández por la realización e interpretación de los resultados de difracción de rayos-X.

Al Dr. Hiram Joazet Ojeda Galván por su apoyo en el análisis de espectroscopia Raman de los NCs preparados.

Al Dr. Antonio Aragón Piña por su disposición en la realización de los análisis de microscopía electrónica de barrido.

Al Dr. Rogelio Flores Ramírez por su ayuda en el análisis de Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

Al Dr. Fidel Martínez Gutiérrez por el asesoramiento y apoyo durante los experimentos de fotoactivación y por su disponibilidad en todo momento.

## **AGRADECIMIENTOS PERSONALES**

A mis padres y mi hermana por ser siempre mi apoyo más grande y guiarme hasta este punto de mi vida, por ayudarme a cumplir mis metas más anheladas y brindarme todo su amor.

Al Ing. Erick Joshua Martínez Cruz por su paciencia y por confiar en mis capacidades, por preocuparse por mí y siempre estar presente cuando lo necesitaba.

A mi abuelita, por ser el pilar más fuerte de la familia y apoyarme siempre de muchas maneras, por todo su amor y motivación a siempre dar lo mejor de mí. Al resto de mi familia, por siempre estar presente en los momentos más bonitos de mi vida y quererme con mucho amor.

A mi directora de tesis, la Dra. Esmeralda Mendoza Mendoza por sus conocimientos compartidos y su mejor actitud, por no dejarme rendir y guiarme a lo largo de este proyecto. A mis buenos y grandes amigos del Laboratorio de Materiales Avanzados, Soni, Ceci, Katy, Bety, Liz, Brenda, Luisa, Aram, Oscar, Dani y Abraham, por compartir siempre sus conocimientos y ayudarme cuando los necesite, por todas aquellas experiencias tan bonitas que hacían los días en el laboratorio los mejores momentos de este trayecto en mi vida.



**DEDICATORIA**

*A Dios quien me da las fuerzas  
día a día para dar siempre lo  
mejor de mí y por escuchar mis  
oraciones y nunca permitirme  
olvidar mis sueños.*

*A mi familia que amo con todo  
mi corazón, por su paciencia y  
esfuerzo que me han permitido  
llegar hasta este punto de mi  
vida, por ser mi ejemplo a seguir  
y apoyo incondicional.*

*A mis mejores amigos Joshua  
y Fid por apoyarme a cumplir  
esta meta y estar conmigo en  
los momentos más difíciles.  
Gracias.*

**RESUMEN**

En este estudio se sintetizaron exitosamente  $\text{BiVO}_4$  (BVO) y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (BWO) y heterojuntas del tipo n-n de BVO/BWO por medio de un proceso hidrotérmal optimizado. Se realizó la decoración de BVO/BWO con nanopartículas de plata (NPs-Ag) y eco-grafeno funcionalizado (G) empleando procedimientos sencillos y de química verde. A través de difracción de rayos-X y Raman se confirmó la coexistencia de las fases monoclinica de BVO y ortorrómbica de BWO, además de la presencia de NPs-Ag y G. Microscopia electrónica de barrido (MEB) reveló la morfología tipo mancuerna de BVO y microflor de BWO. La banda prohibida ( $E_g$ ) para todos los nanocompuestos (NCs) sintetizados se encontró entre 2.07 y 3.02 eV. El BVO y G-BVO/BWO presentaron punto isoeléctrico ( $\text{pH}_{\text{PIE}}$ ) a pH de 2.6 y 2.2, respectivamente, y el resto de NCs mostraron una carga superficial negativa entre pH 2 y 12. La heterojunta Ag-G-BVO/BWO obtuvo la actividad fotocatalítica más alta en la degradación de tetraciclina (TC), alcanzando 77 % en 40 min de irradiación con un LED (Light emitting diode) azul de 50 W. Dicha actividad se relacionó con la menor recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados en Ag-G-BVO/BWO. Se encontró que el pH de la solución (3, 5 y 7), dosis de fotocatalizador (15/100, 30/100 y 50/100 mg/L) y concentración inicial de TC (10, 15 y 20 mg L<sup>-1</sup>) impactan en el desempeño fotocatalítico de Ag-G-BVO/BWO. Se determinó que los huecos y superóxidos son las especies principales que causan la oxidación de TC. Mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-MS) se identificaron diversos ácidos orgánicos y alcoholes generados por la degradación de TC. Por otra parte, BVO/BWO presentó la capacidad de adsorción de TC más alta,  $q_m = 21.3 \text{ mg g}^{-1}$ , mientras que 19.1 mg g<sup>-1</sup> fue la máxima masa de TC adsorbida sobre Ag-G-BVO/BWO a pH 5. El estudio de los efectos de pH de la solución y fuerza iónica en el equilibrio de adsorción corroboraron que el mecanismo principal de adsorción de TC sobre Ag-G-BVO/BWO es la formación de complejos químicos estables superficiales a pH 5 y 7, en tanto que a pH 3 son las interacciones electrostáticas atractivas. Asimismo, con el uso Ag-G-BVO/BWO y en 240 min de irradiación, se consiguió la reducción de 7.24, 7.52, 7.60, 6.92 y 7.85 Log<sub>10</sub> UFC mL<sup>-1</sup> de *A. baumannii*, *K. pneumoniae*, *P. aeruginosa*, *E. faecalis* y *S. aureus*), respectivamente, bacterias Gram positivas y negativas resistentes a TC.

**Palabras clave:**  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , tetraciclina, fotodegradación, adsorción, fotoinactivación

**ABSTRACT**

In this study, BiVO<sub>4</sub> (BVO) and Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> (BWO), and n-n-type BVO/BWO heterojunctions were successfully synthesized by an optimized hydrothermal process. The decoration of BVO/BWO with silver nanoparticles (NPs-Ag) and functionalized eco-graphene (G) was conducted via simple and green chemistry procedures. The coexistence of monoclinic BVO and orthorhombic BWO phases, as well as the presence of NPs-Ag and G, was confirmed by X-ray diffraction and Raman. Scanning electron microscopy (SEM) revealed the dumbbell- and microflower-like shapes for BVO and BWO, respectively. The band gap (E<sub>g</sub>) obtained for the as-synthesized nanocomposites (NCs) was between 2.07 and 3.02 eV. BVO and G-BVO/BWO presented isoelectric point (pH<sub>PIE</sub>) at pH 2.6 and 2.2, respectively, and the other NCs showed a negative surface charge between pH 2 and 12. The Ag-G-BVO/BWO heterojunction obtained the highest photocatalytic activity in tetracycline (TC) degradation, reaching 77 % within 40 min of irradiation using a 50 W blue LED (Light emitting diode). This activity was related to the lower recombination of photogenerated electron-hole pairs in Ag-G-BVO/BWO. Solution pH (3, 5, and 7), photocatalyst dosage (15/100, 30/100, and 50/100 mg L<sup>-1</sup>), and initial TC concentration (10, 15, and 20 mg L<sup>-1</sup>) affected the photocatalytic performance of Ag-G-BVO/BWO. It was determined that holes and superoxide radicals are the main species causing the oxidation of TC. Through gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS), various organic acids and alcohols generated by TC degradation were identified. On the other hand, BVO/BWO presented the highest TC adsorption capacity,  $q_m = 21.3 \text{ mg g}^{-1}$ , while 19.1 mg g<sup>-1</sup> was the maximum mass of TC adsorbed on Ag-G-BVO/BWO at pH 5. The study of the effects of solution pH and ionic strength on the adsorption equilibrium corroborated that the main mechanism of TC adsorption on Ag-G-BVO/BWO is the formation of stable surface chemical complexes at pH 5 and 7, whereas, at pH 3, it is attractive electrostatic interactions. Likewise, using Ag-G-BVO/BWO and 240 min as irradiation time, it was attained the reduction of 7.24, 7.52, 7.60, 6.92, and 7.85 Log<sub>10</sub> CFU mL<sup>-1</sup> of *A. baumannii*, *K. pneumoniae*, *P. aeruginosa*, *E. faecalis*, and *S. aureus*), correspondingly, Gram-positive, and negative bacteria resistant to TC.

**Keywords:** BiVO<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, tetracycline, photodegradation, adsorption, photoinactivation

**ÍNDICE GENERAL**

<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	xvi
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	xx
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO</b> .....	3
2.1 La química verde .....	3
2.2 Fotocatálisis .....	4
2.2.1 Principios de la fotocatálisis heterogénea .....	6
2.3 Fotocatalizadores .....	8
2.3.1 Adición de dopantes .....	9
2.3.2 Deposición de metales nobles .....	10
2.3.3 Formación de heterojuntas .....	10
2.4 Modelos cinéticos en fotocatálisis .....	12
2.4.1 Primer orden (PO) .....	12
2.4.2 Segundo orden (SO) .....	13
2.5 Adsorción .....	13
2.5.1 Fundamentos de la adsorción .....	14
2.6 Adsorbentes .....	15
2.7 Modelos de isotermas de adsorción .....	16
2.7.1 Isotherma de Langmuir .....	17
2.7.2 Isotherma de Freundlich .....	17
2.7.3 Isotherma de Radke-Prausnitz .....	18
2.8 Inactivación de bacterias .....	18
2.8.1 Clasificación de las bacterias .....	18
2.8.2 Resistencia antibacteriana .....	19
<b>CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES</b> .....	21
3.1 Importancia del agua .....	21
3.2 Contaminación y escasez del agua .....	22
3.2.1 Contaminantes emergentes: Los fármacos .....	24
3.3 Tetraciclina (TC) .....	26

3.3.1 Propiedades de la TC.....	26
3.3.2 Usos y principales fuentes de contaminación de TC.....	27
3.3.3 Resistencia a los antimicrobianos .....	28
3.4 Eliminación de contaminantes emergentes presentes en soluciones acuosas.....	29
3.4.1 Filtración por membranas.....	29
3.4.2 Procesos electroquímicos .....	30
3.4.3 Fotocatálisis.....	30
3.4.4 Adsorción .....	31
3.5 Nanocompuestos (NCs) a base de bismuto.....	31
3.5.1 Vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) .....	32
3.5.2 Tungstato de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) .....	33
3.6 Procesos para la obtención de heterojuntas .....	33
3.7 Decoraciones con grafeno y nanopartículas de plata (NPs-Ag) .....	34
3.8 Aplicación de heterojuntas BVO/BWO en la degradación de moléculas orgánicas e inactivación de microorganismos en soluciones acuosas .....	35
<b>CAPÍTULO 4. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS .....</b>	<b>38</b>
4.1 Justificación .....	38
4.2 Hipótesis .....	39
4.3 Objetivos.....	39
4.3.1 Objetivo general .....	39
4.3.2 Objetivos específicos.....	39
<b>CAPÍTULO 5. REACTIVOS, SUSTANCIAS Y EQUIPOS DE LABORATORIO ...</b>	<b>41</b>
5.1 Fotocatalizadores y adsorbentes .....	41
5.2 Sustancia contaminante.....	41
5.3 Reactivos y solventes.....	41
5.4 Soluciones patrón.....	42
5.5 Instrumentos y equipo de laboratorio .....	42
5.6 Sistema fotocatalítico empleado en la degradación de TC. ....	42
5.7 Adsorbedor experimental de lote empleado en la adsorción de TC. ....	42
<b>CAPÍTULO 6. MATERIAL Y MÉTODOS.....</b>	<b>43</b>
6.1 Síntesis de NCs .....	43

6.1.1 Precursores BVO y BWO .....	43
6.1.2 Heterojunta BVO/BWO .....	43
6.1.3 BVO/BWO decorada con NPs-Ag.....	45
6.1.4 BVO/BWO decorada con G.....	46
6.1.5 BVO/BWO decorada con G y NPs-Ag.....	47
6.2 Caracterización fisicoquímica de NCs.....	48
6.2.1 Difracción de rayos X (DRX) .....	48
6.2.2 Raman.....	49
6.2.3 Absorbancia y reflectancia difusa (UV-Vis DRS).....	49
6.2.4 Potencial Zeta.....	51
6.2.5 Fotoluminiscencia .....	51
6.2.6 Espectroscopia infrarroja (FT-IR).....	52
6.2.7 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	52
6.3 Determinación de la concentración de TC en solución .....	53
6.4 Métodos de obtención de los datos experimentales.....	54
6.4.1 Actividad fotocatalítica .....	54
6.4.2 Efectos de la dosis de fotocatalizador, concentración inicial TC, pH de la solución y especies oxidativas en la actividad fotocatalítica .....	55
6.4.3 Equilibrio de adsorción .....	55
6.4.4 Equilibrio de desorción .....	56
6.4.5 Fotoinactivación de bacterias.....	56
6.5 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-MS) .....	57
<b>CAPÍTULO 7. DATOS EXPERIMENTALES Y CÁLCULOS.....</b>	<b>59</b>
7.1 Datos obtenidos del análisis de potencial Zeta .....	59
7.2 Cálculo de la concentración de TC .....	59
7.3 Cálculo del porcentaje de fotodegradación de TC.....	59
7.4 Cálculo de la masa de TC adsorbida.....	60
7.5 Cálculo de porcentaje de desviación promedio .....	61
7.6 Cálculo de la masa de TC que permanece adsorbida en un experimento de desorción .....	61
7.7 Datos experimentales de la fotodegradación de TC: Estudio de diversos efectos.....	62
7.8 Datos experimentales e interpretación de las isothermas de adsorción de TC .....	63

7.9 Datos experimentales del proceso de fotoinactivación de bacterias.....	63
<b>CAPÍTULO 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>65</b>
8.1 Caracterización fisicoquímica de NCs.....	65
8.1.1 Difracción de rayos X (DRX) .....	65
8.1.2. Espectroscopia Raman .....	66
8.1.3 Absorbancia y reflectancia difusa (UV-Vis DRS).....	68
8.1.4 Potencial Zeta.....	68
8.1.5 Fotoluminiscencia .....	69
8.1.6 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	70
8.2 Actividad fotocatalítica de los NCs para degradar TC .....	70
8.2.1 Actividad fotocatalítica de BVO, BWO y BVO/BWO.....	71
8.2.2 Actividad fotocatalítica de Ag-BVO/BWO, G-BVO/BWO y Ag-G-BVO/BWO .....	72
8.2.3 Efectos dosis de fotocatalizador, concentración inicial de TC y pH de la solución .....	73
8.2.4 Especies oxidativas .....	75
8.2.5 Ciclos de reúso .....	75
8.3 Identificación de intermediarios y ruta propuesta de degradación de TC por CG-MS .....	76
8.4 Adsorción de TC.....	78
8.4.1 Equilibrio de adsorción de TC.....	78
8.4.2 Efecto del pH de la solución sobre la capacidad de Ag-G-BVO/BWO para adsorber TC.....	79
8.4.3 Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de TC sobre Ag-G-BVO/BWO.....	81
8.4.4 Reversibilidad de la adsorción de TC sobre Ag-G-BVO/BWO .....	82
8.5 Fotoinactivación de bacterias.....	83
<b>CAPÍTULO 9. CONCLUSIONES.....</b>	<b>85</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>88</b>
<b>ANEXO A. CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA DETERMINAR LA CONCENTRACIÓN DE TC.....</b>	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>ANEXO B. DATOS EXPERIMENTALES DE LA FOTODEGRADACIÓN DE TC SOBRE LOS NANOCOMPUESTOS SINTETIZADOS.....</b>	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>

<b>ANEXO C. FOTODEGRADACIÓN DE TC SOBRE Ag-BVO/BWO IRRADIADO DURANTE 70 MIN .....</b>	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>ANEXO D. DATOS EXPERIMENTALES DEL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE TC SOBRE LOS NANOCOMPUESTOS SINTETIZADOS .....</b>	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>ANEXO E. DATOS EXPERIMENTALES DE LA FOTOINACTIVACIÓN DE DIVERSAS BACTERIAS SOBRE LA HETEROJUNTA Ag-G-BVO/BWO .....</b>	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>ANEXO F. CROMATOGRAMAS OBTENIDOS DE CG-MS ....</b>	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>108</b>
<b>PRESENTACIONES Y CONGRESOS .....</b>	<b>112</b>
<b>RECONOCIMIENTOS .....</b>	<b>112</b>



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 3.1.</b> Propiedades fisicoquímicas de los principales tipos de TCs.	<b>29</b>
<b>Tabla 5.1.</b> Lista de reactivos y solventes.	<b>46</b>
<b>Tabla 5.2.</b> Lista de soluciones patrón.	<b>47</b>
<b>Tabla 5.3.</b> Instrumentos y equipos de laboratorio.	<b>47</b>
<b>Tabla 7.1.</b> Datos experimentales de la distribución de la carga superficial de los NCs sintetizados.	<b>70</b>
<b>Tabla 7.2.</b> Datos experimentales de la distribución de la carga superficial de Ag-G-BVO/BWO con TC adsorbida a diferente pH y concentraciones iniciales de TC.	<b>71</b>
<b>Tabla 8.1.</b> Modos vibracionales presentes en los espectros Raman de las heterojuntas sintetizadas.	<b>82</b>
<b>Tabla 8.2.</b> Borde óptico (BO) y banda prohibida (Eg) de los NCs sintetizados.	<b>85</b>
<b>Tabla 8.3.</b> Concentración inicial de TC ( $C_{A0}$ ), porcentaje de adsorción (%Ads) y degradación de TC (% $X_{TC}$ ), constante de velocidad del modelo cinético de segundo orden ( $k_2$ ), coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y porcentaje de desviación promedio ( $\overline{\%D}$ ) de la fotodegradación de TC con el uso de los NCs BVO, BWO y BVO/BWO. $C_{A-120} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ( $t = -120 \text{ min}$ , adsorción en oscuridad) y pH 5.	<b>92</b>
<b>Tabla 8.4.</b> Concentración inicial de TC ( $C_{A0}$ ), porcentaje de adsorción (%Ads) y degradación de TC (% $X_{TC}$ ), constante de velocidad del modelo cinético de segundo orden ( $k_2$ ), coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y porcentaje de desviación promedio ( $\overline{\%D}$ ) de la fotodegradación de TC con el uso de BVO/BWO y su decoración con Ag, G y Ag-G. $C_{A-120} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ( $t = -120 \text{ min}$ , adsorción en oscuridad) y pH 5.	<b>94</b>
<b>Tabla 8.5.</b> Concentraciones de TC ( $t = -120 \text{ min}$ , $C_{A-120}$ ; $t = 0 \text{ min}$ , $C_{A0}$ ), porcentajes de adsorción (%Ads) y degradación de TC (% $X_{TC}$ ), constantes de velocidad del SO ( $k_2$ ), coeficientes de correlación ( $R^2$ ) y porcentajes de desviación promedio ( $\overline{\%D}$ ) obtenidos en la fotodegradación de TC con el uso de Ag-G-BVO/BWO: Efectos dosis, concentración TC, pH de la solución, especies secuestrantes y ciclos de reúso.	<b>96</b>
<b>Tabla 8.6.</b> Posibles subproductos encontrados por CG-MS en la degradación de TC con tiempo de retención de 0-25 min y 40 min de irradiación.	<b>103</b>
<b>Tabla 8.7.</b> Porcentajes de desorción de los experimentos adsorción-desorción de TC sobre Ag-G-BVO/BWO a pH = 5, F.I. = 0.01 N y T = 25 °C.	<b>113</b>

<b>Tabla A1.</b> Curva de calibración elaborada para la determinación de la concentración de TC en solución acuosa a F.I. = 0.01 N, pH 3 y T = 25 °C.	<b>140</b>
<b>Tabla A2.</b> Curva de calibración preparada para la determinación de la concentración de TC en solución acuosa a F.I. = 0.01 N, pH 5 y T = 25 °C.	<b>140</b>
<b>Tabla A3.</b> Curva de calibración elaborada para la determinación de la concentración de TC en solución acuosa a F.I. = 0.01 N, pH 7 y T = 25 °C.	<b>141</b>
<b>Tabla A4.</b> Curva de calibración elaborada para la determinación de la concentración de TC en solución acuosa a F.I. = 0.1 N, pH 5 y T = 25 °C.	<b>141</b>
<b>Tabla A5.</b> Curva de calibración elaborada para la determinación de la concentración de TC en solución acuosa a F.I. = 1 N, pH 5 y T = 25 °C.	<b>142</b>
<b>Tabla A6.</b> Curva de calibración elaborada para la determinación de la concentración de TC en solución acuosa a pH 3 y T = 25 °C.	<b>142</b>
<b>Tabla A7.</b> Curva de calibración elaborada para la determinación de la concentración de TC en solución acuosa a pH 5 y T = 25 °C.	<b>143</b>
<b>Tabla A8.</b> Curva de calibración elaborada para la determinación de la concentración de TC en solución acuosa a pH 7 y T = 25 °C.	<b>143</b>
<b>Tabla B1.</b> Datos correspondientes a los experimentos de fotodegradación de TC sobre BVO (m = 50 mg, pH = 5).	<b>144</b>
<b>Tabla B2.</b> Datos correspondientes a los experimentos de fotodegradación de TC sobre BWO (m = 50 mg, pH = 5).	<b>144</b>
<b>Tabla B3.</b> Datos correspondientes a los experimentos de fotodegradación de TC sobre BVO/BWO (m = 50 mg, pH = 5).	<b>144</b>
<b>Tabla B4.</b> Datos correspondientes a los experimentos de fotodegradación de TC sobre Ag-BVO/BWO (m = 50 mg, pH = 5).	<b>145</b>
<b>Tabla B5.</b> Datos correspondientes a los experimentos de fotodegradación de TC sobre G-BVO/BWO (m = 50 mg, pH = 5).	<b>145</b>
<b>Tabla B6.</b> Datos correspondientes a los experimentos de fotodegradación de TC sobre Ag-G-BVO/BWO (m = 50 mg, pH = 5).	<b>145</b>
<b>Tabla B7.</b> Datos correspondientes a los experimentos de fotodegradación de TC sobre Ag-G-BVO/BWO (pH = 5, C <sub>0</sub> = 10 mg L <sup>-1</sup> , m = 15 mg). Efecto dosis del fotocatalizador.	<b>146</b>
<b>Tabla B8.</b> Datos correspondientes a los experimentos de fotodegradación de TC sobre Ag-G-BVO/BWO (pH = 5, C <sub>0</sub> = 10 mg L <sup>-1</sup> , m = 30 mg). Efecto dosis del fotocatalizador.	<b>146</b>

- Tabla B9.** Datos correspondientes a los experimentos de fotodegradación de TC sobre Ag-G-BVO/BWO (pH = 5,  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m = 100 \text{ mg}$ ). Efecto dosis del fotocatalizador. **146**
- Tabla B10.** Datos correspondientes a los experimentos de fotodegradación de TC sobre Ag-G-BVO/BWO ( $m = 50 \text{ mg}$ , pH = 5,  $C_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$ ). Efecto concentración inicial de TC. **147**
- Tabla B11.** Datos correspondientes a los experimentos de fotodegradación de TC sobre Ag-G-BVO/BWO ( $m = 50 \text{ mg}$ , pH = 5,  $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ). Efecto concentración inicial de TC. **147**
- Tabla B12.** Datos correspondientes a los experimentos de fotodegradación de TC sobre Ag-G-BVO/BWO ( $m = 50 \text{ mg}$ ,  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH = 3). Efecto pH de la solución. **147**
- Tabla B13.** Datos correspondientes a los experimentos de fotodegradación de TC sobre Ag-G-BVO/BWO ( $m = 50 \text{ mg}$ ,  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH = 7). Efecto pH de la solución. **148**
- Tabla B14.** Datos correspondientes a los experimentos de fotodegradación de TC sobre Ag-G-BVO/BWO ( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH = 5,  $m = 50 \text{ mg}$ ). Especies oxidativas. **148**
- Tabla B15.** Datos correspondientes a los experimentos de fotodegradación de TC sobre Ag-G-BVO/BWO ( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH = 5,  $m = 50 \text{ mg}$ ). Ciclos de reúso. **149**
- Tabla C1.** Concentración inicial de TC ( $C_{A0}$ ), porcentaje de adsorción (%Ads) y degradación de TC (% $X_{TC}$ ), constante de velocidad del modelo cinético de segundo orden ( $k_2$ ), coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y porcentaje de desviación promedio ( $\overline{\%D}$ ) de la fotodegradación de TC con el uso de Ag-BVO/BWO.  $C_{A-120} = 10 \text{ mg L}^{-1}$  ( $t = -120 \text{ min}$ , adsorción en obscuridad) y pH 5. **150**
- Tabla D1.** Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TC sobre BVO en solución acuosa, a pH = 5, F. I. = 0.01 N y T = 25 °C. **151**
- Tabla D2.** Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TC sobre BWO en solución acuosa, a pH = 5, F. I. = 0.01 N y T = 25 °C. **151**
- Tabla D3.** Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TC sobre BVO/BWO en solución acuosa, a pH = 5, F. I. = 0.01 N y T = 25 °C. **151**
- Tabla D4.** Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TC sobre Ag-BVO/BWO en solución acuosa, a pH = 5, F. I. = 0.01 N y T = 25 °C. **152**
- Tabla D5.** Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TC sobre G-BVO/BWO en solución acuosa, a pH = 5, F. I. = 0.01 N y T = 25 °C. **152**
- Tabla D6.** Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TC sobre Ag-G-BVO/BWO en solución acuosa, a pH = 5, F. I. = 0.01 N y T = 25 °C. **152**
- Tabla D7.** Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TC sobre Ag-G-BVO/BWO en solución acuosa, a pH = 3, F. I. = 0.01 N y T = 25 °C. Efecto pH. **153**

- Tabla D8.** Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TC sobre Ag-G-BVO/BWO en solución acuosa, a pH = 7, F. I. = 0.01 N y T = 25 °C. Efecto pH. **153**
- Tabla D9.** Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TC sobre Ag-G-BVO/BWO en solución acuosa, a pH = 5, F. I. = 0.1 N y T = 25 °C. Efecto fuerza iónica. **153**
- Tabla D10.** Datos experimentales del equilibrio de adsorción de TC sobre Ag-G-BVO/BWO en solución acuosa, a pH = 5, F. I. = 1 N y T = 25 °C. Efecto fuerza iónica. **154**
- Tabla D11.** Datos experimentales del equilibrio de adsorción-desorción de TC sobre Ag-G-BVO/BWO en solución acuosa, a pH = 5, F. I. = 0.01 N y T = 25 °C. Efecto reversibilidad. **154**
- Tabla D12.** Parámetros y %D de las isothermas de Langmuir, Freundlich y Radke-Prausnitz para la adsorción de TC sobre los NCs sintetizados, a pH = 5, F. I. = 0.01 N y T = 25 °C. **154**
- Tabla D13.** Parámetros y %D de las isothermas de Langmuir, Freundlich y Radke-Prausnitz para la adsorción de TC sobre Ag-G-BVO/BWO, F. I. = 0.01 N y T = 25 °C. Efecto pH. **155**
- Tabla D14.** Parámetros y %D de las isothermas de Langmuir, Freundlich y Radke-Prausnitz para la adsorción de TC sobre Ag-G-BVO/BWO, a pH = 5 y T = 25 °C. Efecto fuerza iónica. **155**
- Tabla E1.** Datos experimentales de la fotoinactivación de *A. baumannii* sobre el fotocatalizador Ag-G-BVO/BWO. **156**
- Tabla E2.** Datos experimentales de la fotoinactivación de *K. pneumoniae* sobre el fotocatalizador Ag-G-BVO/BWO. **156**
- Tabla E3.** Datos experimentales de la fotoinactivación de *P. aeruginosa* sobre el fotocatalizador Ag-G-BVO/BWO. **157**
- Tabla E4.** Datos experimentales de la fotoinactivación de *E. faecalis* sobre el fotocatalizador Ag-G-BVO/BWO. **158**
- Tabla E5.** Datos experimentales de la fotoinactivación de *S. aureus* sobre el fotocatalizador Ag-G-BVO/BWO. **158**

**ÍNDICE DE FIGURAS**

<b>Figura 2.1.</b> Mecanismo del proceso de fotocatalisis.	<b>7</b>
<b>Figura 2.2.</b> Posición del nivel de energía de Fermi (EF) para semiconductores tipo-n y tipo-p.	<b>9</b>
<b>Figura 2.3.</b> Diagrama de las bandas de energía y la separación de los pares $e^-/h^+$ en una heterojunta del tipo p-n.	<b>12</b>
<b>Figura 2.4.</b> Diagrama de las bandas de energía y la separación de los pares $e^-/h^+$ en una heterojunta del tipo p-p.	<b>13</b>
<b>Figura 2.5.</b> Diagrama de las bandas de energía y la separación de los pares $e^-/h^+$ en una heterojunta del tipo n-n.	<b>14</b>
<b>Figura 2.6.</b> Mecanismo de adsorción: a) previo a la adsorción; b) posterior a la adsorción.	<b>16</b>
<b>Figura 3.1.</b> Distribución de agua en el mundo.	<b>23</b>
<b>Figura 3.2.</b> Estructura química de la molécula de TC.	<b>30</b>
<b>Figura 3.3.</b> Diagrama de especiación de la molécula de TC.	<b>31</b>
<b>Figura 5.1.</b> Representación esquemática del sistema fotocatalítico empleado en la degradación de TC.	<b>49</b>
<b>Figura 5.2.</b> Representación esquemática del adsorbedor experimental de lote empleado en la adsorción de TC.	<b>50</b>
<b>Figura 6.1.</b> Esquema representativo del procedimiento seguido en R1, que considera la obtención de la heterojunta BVO/BWO mediante la incorporación de BWO previamente sintetizado.	<b>52</b>
<b>Figura 6.2.</b> Esquema representativo del procedimiento empleado en R2, que considera la obtención de la heterojunta BVO/BWO a partir de 4 soluciones iniciales, A, B, C y D.	<b>53</b>
<b>Figura 6.3.</b> Esquema representativo empleado en R3, que considera la obtención de la heterojunta BVO/BWO en un solo paso y partiendo únicamente de 2 soluciones.	<b>54</b>
<b>Figura 6.4.</b> Procedimiento de fotodeposición química de NPs-Ag seguido en la decoración de BVO/BWO con 1.25 % en relación p/p de Ag.	<b>55</b>
<b>Figura 6.5.</b> Esquema representativo del proceso seguido en la obtención del grafeno funcionalizado (G) con AC (0.50 M).	<b>57</b>
<b>Figura 6.6.</b> Esquema representativo del procedimiento seguido para la obtención de la heterojunta G-BVO/BWO.	<b>58</b>

- Figura 6.7.** Curva de calibración preparada para determinar la concentración de TC en solución acuosa a pH=5. **64**
- Figura 8.1.** Difractogramas de rayos-X correspondientes a las rutas R1, R2, R3 y R4 seguidas en la preparación de BVO/BWO. Los índices de Miller de las fases BVO y BWO en el difractograma R3 se muestran en color naranja y negro, respectivamente. **78**
- Figura 8.2.** Difractogramas de rayos-X de BVO, BWO y BVO/BWO. Los índices de Miller de las fases BVO monoclinica y BWO ortorrómbica se muestran en color naranja y negro, respectivamente, mientras que los de la fase tetragonal de BVO se indican en color rosa. **79**
- Figura 8.3.** Difractogramas de rayos-X de BVO/BWO y su decoración con 3 % G y 1.25 % Ag<sup>0</sup>. Los índices de Miller de las fases BVO monoclinica y BWO ortorrómbica se muestran en color naranja y negro, respectivamente. **80**
- Figura 8.4.** Espectros Raman de BVO, BWO y BVO/BWO. En color azul se presenta la deconvolución de los modos característicos de BWO, mientras que los de color verde corresponden a BVO. **82**
- Figura 8.5.** Espectros Raman de BVO/BWO y su decoración con NPs-Ag y/o G. En color azul se presenta la deconvolución de los modos característicos de BWO, mientras que en línea verde los de BVO. Ampliación de los espectros Raman (1200 – 1700 cm<sup>-1</sup>) en la región en que aparecen los modos D y G para Ag-G-BVO/BWO (a) y G-BVO/BWO (b). La deconvolución de los modos D y G se muestra con líneas de color rosa. **83**
- Figura 8.6.** a) Espectros de absorbancia UV-Vis DRS de los NCs sintetizados; b) representación tipo Tauc para la determinación de E<sub>g</sub> de los NCs. **85**
- Figura 8.7.** Distribución de potencial Zeta de BVO y BWO y BVO/BWO (a) y BVO/BWO decorada con NPs-Ag y/o G (b) en el intervalo de pH de 2 a 12. Las líneas representan el ajuste polinomial de los datos. **86**
- Figura 8.8.** Espectros de fotoluminiscencia (emisión) para BVO/BWO, G-BVO/BWO y Ag-G-BVO/BWO. **88**
- Figura 8.9.** Fotomicrografías de MEB obtenidas para Ag-G-BVO/BWO a diferentes aumentos y con empleo del detector de electrones secundarios (a, b, c y e); análisis EDX realizados sobre BVO y BWO (d y f). **89**
- Figura 8.10.** Fotomicrografías de MEB (a y c) y análisis EDX (b y d) de Ag-G-BVO/BWO. **90**
- Figura 8.11.** a) Curvas de decaimiento de la concentración adimensional (C<sub>A</sub>/C<sub>A0</sub>) de TC en función del tiempo de irradiación (t = 0-40 min) con el uso de BVO, BWO y BVO/BWO a pH = 5, C<sub>A-120</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup> y 50 mg de fotocatalizador, b) Espectros de absorción UV-Vis de la

degradación de TC a diferentes tiempos iluminación empleando BVO/BWO. Las líneas discontinuas en (a) representan el ajuste al modelo cinético de SO. **91**

**Figura 8.12.** Curvas de decaimiento de la concentración adimensional ( $C_A/C_{A0}$ ) de TC en función del tiempo en obscuridad ( $t = -120-0$  min) y de irradiación ( $t = 0-40$  min) con el uso de BVO/BWO a pH = 5,  $C_{A-120} = 10$  mg L<sup>-1</sup> y 50 mg de fotocatalizador. **93**

**Figura 8.13.** a) Curvas  $C_A/C_{A0}$  de TC en función del tiempo de irradiación ( $t = 0-40$  min) con el uso de BVO/BWO y su decoración con Ag, G y Ag-G a pH = 5,  $C_{A-120} = 10$  mg L<sup>-1</sup> y 50 mg de NC, b) Espectros de absorción UV-Vis de la degradación de TC a diferentes tiempos de iluminación con el empleo de Ag-G-BVO/BWO. Las líneas discontinuas en (a) representan el ajuste al modelo cinético de SO. **94**

**Figura 8.14.** Curvas  $C_A/C_{A0}$  de TC en función del tiempo de irradiación ( $t = 0-40$  min) con el uso de Ag-G-BVO/BWO a pH = 5 y  $C_{A-120} = 10$  mg L<sup>-1</sup>. Efecto dosis del fotocatalizador a 15/100, 30/100, 50/100 y 100/100 mg mL<sup>-1</sup>. Las líneas discontinuas representan el ajuste al modelo cinético de SO. **95**

**Figura 8.15** Curvas  $C_A/C_{A0}$  de TC en función del tiempo de irradiación ( $t = 0-40$  min) para diversas concentraciones de TC ( $C_{A-120} = 10, 15$  y  $20$  mg L<sup>-1</sup>) con el uso de Ag-G-BVO/BWO a pH = 5 y 50 mg de fotocatalizador. Las líneas discontinuas representan el ajuste al modelo cinético de SO. **97**

**Figura 8.16.** Curvas  $C_A/C_{A0}$  de TC en función del tiempo de irradiación ( $t = 0-40$  min) a pH 3, 5 y 7 con el uso de Ag-G-BVO/BWO,  $C_{A-120} = 10$  mg L<sup>-1</sup> y 50 mg de fotocatalizador. Las líneas discontinuas representan el ajuste al modelo cinético de SO. **98**

**Figura 8.17.** Curvas  $C_A/C_{A0}$  de TC en función del tiempo de irradiación ( $t = 0-40$  min) con el uso de Ag-G-BVO/BWO y la adición de especies secuestrantes a pH = 5,  $C_{A-120} = 10$  mg L<sup>-1</sup> y 50 mg de fotocatalizador. Las líneas discontinuas representan el ajuste al modelo cinético de SO. **99**

**Figura 8.18.** Curvas  $C_A/C_{A0}$  de TC en función del tiempo de irradiación ( $t = 0-40$  min) obtenidas para las pruebas de reúso de Ag-G-BVO/BWO a pH = 5,  $C_0 = 10$  mg L<sup>-1</sup> y 50 mg de fotocatalizador. Las líneas discontinuas representan el ajuste al SO. **100**

**Figura 8.19.** a) Difractogramas de rayos-X del Ag-G-BVO/BWO sintetizado y el recuperado del segundo y tercer ciclo fotocatalítico; b) Espectros FT-IR de TC, Ag-G-BVO/BWO sintetizado y recuperado del segundo y tercer reúso. Las líneas discontinuas en b) señalan la posición de los enlaces químicos asociados a TC y fotocatalizador. **101**

**Figura 8.20.** Ampliación a los espectros FT-IR de TC en el intervalo de 2000-1000 cm<sup>-1</sup>, Ag-G-BVO/BWO sintetizado y recuperado del segundo y tercer reúso fotocatalítico. Los enlaces químicos señalados corresponden a TC. **102**

**Figura 8.21.** Ruta propuesta en la degradación de TC. **105**

- Figura 8.22.** Isotermas de adsorción de TC con el uso de BVO, BWO, BVO/BWO, G-BVO/BWO, Ag-BVO/BWO y Ag-G-BVO/BWO en solución acuosa a pH = 5, F.I. = 0.01 N y T = 25 °C. Las líneas discontinuas representan el ajuste al modelo de la isoterma de adsorción de Radke-Prausnitz. **106**
- Figura 8.23.** Isotermas de adsorción de TC con el uso de Ag-G-BVO/BWO en solución acuosa a pH 3, 5 y 7, F.I. = 0.01 N y T = 25 °C. Las líneas discontinuas representan el ajuste al modelo de la isoterma de adsorción de Radke-Prausnitz. **108**
- Figura 8.24.** a) Distribución de potencial Zeta de Ag-G-BVO/BWO a diferentes concentraciones iniciales de TC a pH 3, 5 y 7, T = 25 °C y F.I. = 0.01 N; b) Diferencia de potencial Zeta en función de la masa de TC adsorbida. **110**
- Figura 8.25.** Isotermas de adsorción de TC con el uso de Ag-G-BVO/BWO en solución acuosa a pH = 5 y T = 25 °C. Efecto de fuerza iónica en la capacidad de adsorción a F.I. de 0.01, 0.1 y 1 N. Las líneas discontinuas representan el ajuste al modelo de la isoterma de adsorción de Radke-Prausnitz. **111**
- Figura 8.26.** Isotermas de adsorción de TC con el uso de Ag-G-BVO/BWO en solución acuosa a pH = 5 y T = 25 °C, y la isoterma de desorción a pH 5. Las líneas discontinuas representan el ajuste al modelo de la isoterma de adsorción de Radke-Prausnitz. **113**
- Figura 8.27.** Inactivación de los patógenos Gram negativos *A. baumannii* (a), *K. pneumoniae* (b) y *P. aeruginosa* (c) con el uso del fotocatalizador Ag-G-BVO/BWO. **115**
- Figura 8.28.** Inactivación de los patógenos Gran positivos *E. feacalis* (a) y *S. aureus* (b) con el uso del fotocatalizador Ag-G-BVO/BWO. **116**
- Figura C1.** Curvas de decaimiento de la concentración adimensional ( $C_A/C_{A0}$ ) de TC en función del tiempo de irradiación (t = 0-70 min) con el uso de Ag-BVO/BWO a pH = 5,  $C_{A-120} = 10$  mg L<sup>-1</sup> y 50 mg de fotocatalizador. Las líneas discontinuas en representan el ajuste al modelo cinético de SO. **150**
- Figura F1.** Cromatograma de iones totales obtenido por CG-MS al final del experimento fotocatalítico. **160**
- Figura F2.** Cromatograma correspondiente al subproducto ácido 2-propionil benzoico obtenido en la degradación de TC y extraído de la base de datos del análisis por CG-MS. **160**
- Figura F3.** Cromatograma correspondiente al subproducto 4-metil-2-tert-octifenol obtenido en la degradación de TC y extraído de la base de datos del análisis por CG-MS. **161**
- Figura F4.** Cromatograma correspondiente al subproducto ácido nonanoico obtenido en la degradación de TC y extraído de la base de datos del análisis por CG-MS. **161**
- Figura F5.** Cromatograma correspondiente al subproducto 4,N-dimetil-benzamida obtenido en la degradación de TC y extraído de la base de datos del análisis por CG-MS. **162**



**Figura F6.** Cromatograma correspondiente al subproducto 9-ácido octadecenoico obtenido en la degradación de TC y extraído de la base de datos del análisis por CG-MS. **162**

## **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**

Es bien sabido que el agua es un recurso vital para la preservación de todos los ecosistemas; sin embargo, su calidad se ha visto afectada diariamente a consecuencia de la gran cantidad de contaminantes que son desechados por diversas actividades humanas e industriales. Los contaminantes son incorporados en los ríos, lagos, arroyos, aguas subterráneas y océanos de todo el mundo, ocasionando una amenaza a la salud humana, envenenamiento de la fauna y daños al medio ambiente. Alrededor del 70 % de la tierra está cubierta por agua, de la cual únicamente el 2.5 % corresponde a agua dulce y el 1 % de ésta es accesible. Los sistemas de agua dulce son esenciales para el desarrollo social, ya que de ellos se obtiene el agua potable. No obstante, el aumento poblacional, la escasez y la contaminación de este recurso han desencadenado la crisis actual de agua dulce (National Geographic, 2023).

De la gran variedad de contaminantes presentes en medios acuosos destacan los contaminantes emergentes (CE), los cuales son moléculas orgánicas que persisten en el agua aún después de los procesos de tratamiento convencionales. La presencia de CE, aún en concentraciones bajas, puede ocasionar modificaciones en la estructura y actividades metabólicas de los organismos vivos, impactos toxicológicos en humanos, especies marinas y plantas (Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, 2021). Entre los CE existentes destacan los fármacos, p.ej., la tetraciclina (TC), que es un antibiótico de amplio espectro utilizado en el tratamiento de infecciones causadas por bacterias. En México se ha reportado la presencia de TC en aguas residuales y en aguas tratadas en concentraciones desde 13 a 50 ng L<sup>-1</sup> (Lesser y cols., 2018, Estrada-Arriaga y cols., 2016). La persistencia e incremento en la concentración de TC en medios acuosos por conducto del consumo humano indiscriminado, animal o disposición final inadecuada de TC genera resistencia a los antimicrobianos (RAM); esto es, las bacterias se vuelven resistentes a los antibióticos como la TC. La Organización Mundial de la Salud (OMS) estimó que para el año 2050 la RAM ocasionará 10 millones de muertes.

En este contexto, surge la necesidad de emplear tecnologías alternativas y eficientes para la remoción de TC de soluciones acuosas, entre las cuales destacan la adsorción y la fotocatalisis heterogénea. La adsorción ha permitido exitosamente el tratamiento de soluciones acuosas contaminadas con CE. Es una tecnología sencilla, económica y de alta

eficacia. Los materiales carbonosos, arcillas, zeolitas y, en las últimas décadas, nanomateriales diversos se han empleado satisfactoriamente como adsorbentes de CE. Este proceso es esencial y antecede al proceso de degradación de CE vía fotocatalisis. Por su parte, la fotocatalisis heterogénea considera el uso de un semiconductor (fotocatalizador), el cual da lugar a especies fotogeneradas (electrones y huecos) que al entrar en contacto con el oxígeno disuelto en el agua y el propio contaminante forman especies de carácter fuertemente oxidante (huecos, radicales superóxidos e hidroxilo) capaces de degradar un CE y transformarlo en H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>. El TiO<sub>2</sub> y ZnO son fotocatalizadores tradicionalmente empleados; sin embargo, su valor de banda prohibida ( $E_g > 3.2$  eV) imposibilita la activación con luz visible. En las últimas décadas, los compuestos basados en bismuto han atraído considerablemente la atención, debido a su estabilidad química, baja toxicidad, abundancia, simplicidad de síntesis y menor  $E_g$  ( $< 3.0$  eV), que permite su activación con luz visible, solar o simulada. Entre éstos destacan el BiVO<sub>4</sub> (BVO) y Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> (BWO); sin embargo, aplicados como fases puras presentan baja absorción y alta velocidad de recombinación de las especies fotogeneradas. Para resolver esto, es posible acoplar BVO con BWO y conformar una heterojunta, con lo cual se favorece la separación efectiva de los portadores de carga. Otra alternativa para intensificar la eficiencia de las heterojuntas es decorar la superficie con grafeno (G) y nanopartículas de plata (NPs-Ag).

En esta investigación se prepararon por química verde heterojuntas del tipo BVO/BWO decoradas con G y/o NPs-Ag. Se realizó la caracterización fisicoquímica de las heterouniones por diversas técnicas analíticas. Se estudió la actividad fotocatalítica de las heterojuntas en la degradación de TC con luz visible. Se analizó el impacto de las condiciones experimentales (efecto dosis, concentración inicial TC y pH de la solución) en el desempeño catalítico de la heterojunta con la actividad más alta, Ag-G-BVO/BWO. Se determinaron las especies oxidativas que causan la degradación de TC y se analizó la posibilidad de reúso de Ag-G-BVO/BWO. Se estudió la capacidad de las heterojuntas sintetizadas para adsorber TC. Los estudios del efecto del pH y fuerza iónica de la solución y reversibilidad de adsorción permitieron dilucidar el mecanismo de adsorción de TC sobre Ag-G-BVO/BWO. Además, se analizó el potencial de Ag-G-BVO/BWO para fotoinactivar bacterias Gram positivas y negativas de aislados clínicos, las cuales han mostrado resistencia a TC.

## CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 La química verde

La química verde, también conocida como química sostenible, es un enfoque y una filosofía en el campo de la química que busca diseñar, desarrollar y aplicar procesos químicos que reduzcan o eliminen el uso y la generación de sustancias tóxicas y peligrosas. El objetivo principal de la química verde es minimizar el impacto ambiental y promover la eficiencia en el uso de recursos, buscando, además, la producción de productos químicos y materiales de manera segura y económicamente viable (Pinto, A. L., 2020).

P. Anastas y J. Warner (1988) establecieron 12 principios de la química verde, los cuales proporcionan un marco de referencia para diseñar y llevar a cabo procesos químicos de manera más amigable con el medio ambiente (Serrano y del Carmen, 2009). Estos principios se enlistan a continuación:

- 1.- Prevención: Es preferible prevenir la generación de residuos en lugar de tratarlos o eliminarlos después de su formación.
- 2.- Economía atómica: Se busca la participación de todos los reactivos, solventes, etc., en la formación del producto final sin la generación de residuos.
- 3.- Uso de metodologías que generen productos menos tóxicos: Los métodos de síntesis deberán diseñarse para efectuar la función deseada y con la menor toxicidad posible.
- 4.- Generar productos eficaces, pero no tóxicos: Considera la generación de productos no tóxicos, pero, que, a la vez, mantengan la eficacia.
- 5.- Reducir el uso de sustancias auxiliares: Se refiere a evitar el uso de sustancias que no sean imprescindibles, por lo que se propone el empleo de solventes ideales (los fluidos supercríticos, los líquidos iónicos o el agua).
- 6.- Disminuir el consumo energético: Los métodos sintéticos deben diseñarse para ser lo más eficientes posibles en términos de consumo de energía. Así como la disminución del uso de combustibles fósiles o la utilización de energía eléctrica.

- 7.- Uso de materias primas renovables: Es preferible que las materias primas utilizadas sean renovables en lugar de agotables, siempre y cuando sea económicamente viable.
- 8.- Uso de materias primas y productos químicos auxiliares más seguros: Minimizar el uso de reactivos auxiliares (p.ej., agentes de protección, desprotección), y, de ser necesarios, deberán ser lo más seguros posibles.
- 9.- Uso de catálisis: Se prefieren las reacciones catalíticas en lugar de reacciones que requieran reactivos en exceso.
- 10.- Generar productos biodegradables: Se busca que los productos generados no persistan en el medio ambiente y que se degraden rápidamente de manera segura en productos inocuos.
- 11.- Desarrollar metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real: El control y monitoreo en tiempo real de los procesos químicos es esencial para prevenir la formación de sustancias peligrosas.
- 12.- Minimizar el potencial de accidentes químicos: Se debe optar por el empleo de sustancias que minimicen el riesgo de accidentes químicos, p.ej., derrames, incendios, explosiones, etc.

Como se presentará más adelante, en este proyecto se sintetizaron nanoestructuras basadas en bismuto, empleando una ruta de química verde optimizada, que considera un sistema de reacción hidrotermal. Dicha metodología cumple con al menos diez de los doce principios presentados previamente, entre los cuales destacan los siguientes. Se utilizaron reactivos no peligrosos y los subproductos químicos generados no son tóxicos. Además, la síntesis se realizó en agua como medio de reacción, lo que redujo el uso de sustancias auxiliares y minimizó el potencial de ocurrencia de accidentes químicos. A través de un método hidrotermal que empleó temperaturas moderadas (180 °C), presión autógena y un tiempo corto de reacción (12 h), se logró reducir considerablemente el consumo de energía en comparación con otros métodos convencionales. El rendimiento químico de la reacción fue de alrededor a 88 % y se consiguió reproducibilidad. La selección adecuada de los reactivos empleados en la obtención de las nanoestructuras

deseadas permitió la participación efectiva de todos los reactantes involucrados, economía atómica, y la síntesis en un solo paso.

## 2.2 Fotocatálisis

La fotocatálisis es un fenómeno que involucra un fotocatalizador (semiconductor), el cual al ser expuesto a la luz cambia la velocidad de una reacción química. En los fotocatalizadores los electrones ( $e^-$ ) se mueven desde la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), dejando huecos ( $h^+$ ) en la BV (Pinedo y cols., 2016). El término fotocatalizador es una combinación en dos palabras: foto, relacionado con fotón; catalizador, sustancia que altera la velocidad de reacción (Ameta y cols., 2018) La fotocatálisis se clasifica dentro de los procesos avanzados de oxidación (AOPs, por sus siglas en inglés) y ha atraído gran atención en las últimas décadas, debido a la utilización eficaz de la energía solar (Segovia-Sandoval y cols., 2022); además, se considera una técnica respetuosa con el medio ambiente, limpia y sostenible. Cuenta con diversas aplicaciones, entre las cuales destacan la producción de hidrógeno, la conversión de dióxido de carbono en combustible, la fotorreducción de metales pesados a estados de oxidación menos tóxicos y la mineralización de contaminantes orgánicos presentes en el agua (Moral-Rodríguez y cols., 2022).

Las reacciones fotocatalíticas se clasifican en dos tipos, las cuales difieren del estado físico de los reactivos involucrados, como son:

- ❖ **Fotocatálisis homogénea:** Se trata de reacciones que consideran un fotocatalizador (que no es un material semiconductor) y un reactivo en la misma fase, es decir, gas, sólido o líquido. En este caso, la degradación es principalmente inducida por luz y la formación de radicales a partir de especies fuertemente oxidantes. Se sabe que los procesos fotocatalíticos homogéneos llegan a producir grandes cantidades de desechos y la separación entre la mezcla reactiva y el fotocatalizador es compleja (Prekodravac y cols., 2021). Hermsillo-Arellano y cols., 2019, emplearon la fotocatálisis homogénea en la degradación de un medicamento antiepiléptico, carbamazepina, utilizando peróxido de hidrógeno y persulfato de potasio, que al incorporarse y disolverse en la solución que contenía el fármaco y

por conducto de luz UV (lámpara de Hg de 700 W, emisión principal 240 -320 nm) generaron radicales hidroxilo y persulfato que degradaron la carbamazepina.

- ❖ Fotocatálisis heterogénea: Hacen referencia al uso de un semiconductor y un reactivo (o más) en fases diferentes, p.ej. sólido y líquido. El uso de fotocatálisis heterogénea es preferible en comparación con la homogénea, debido a su bajo costo, facilidad de recuperación y reutilización del fotocatalizador (Qu y Duan, 2013). Existen diversos reportes en literatura relacionados con fotocatálisis heterogénea. Zhu y cols., 2013, estudiaron la degradación de tetraciclina (TC) en solución acuosa, utilizando TiO<sub>2</sub> (P25) como fotocatalizador, el cual se activó con una fuente de luz UV con longitud de onda inferior a 290 nm, que empleó un vidrio de borosilicato para filtrar la radiación. Se alcanzó un 95 % de degradación de TC en 60 min de irradiación.

### 2.2.1 Principios de la fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que consiste en la absorción directa o indirecta de energía radiante (que puede ser visible o UV) por un sólido, generalmente llamado fotocatalizador. Entre el fotocatalizador y una solución acuosa existen reacciones químicas inducidas por la absorción de fotones, las cuales producen radicales que degradan al contaminante adsorbido sobre la superficie del fotocatalizador. El proceso de fotocatálisis heterogénea consta de al menos cinco etapas, desde el punto de vista de la ingeniería de la reacción (Rueda-Márquez y cols., 2020). Estas etapas son las siguientes:

- ❖ Transferencia del contaminante hacia la superficie del fotocatalizador.
- ❖ Adsorción del contaminante sobre la superficie del fotocatalizador.
- ❖ Activación del fotocatalizador y degradación del contaminante adsorbido.
- ❖ Desorción de los productos de reacción.
- ❖ Eliminación de los productos de reacción de la superficie del fotocatalizador.

Este AOP facilita el uso de diferentes fuentes de energía, p.ej., la luz visible; sin embargo, el aprovechamiento de estas fuentes depende del ancho de banda prohibida ( $E_g$ ). La  $E_g$  se define como la diferencia entre los potenciales de la BV y la BC del fotocatalizador, la cual puede modificarse mediante las siguientes estrategias (Zhao y cols., 2005, Gaya y Abdullah, 2008):

- ❖ Cambios estructurales y químicos. Consiste en la modificación o incorporación de elementos químicos ajenos a la red cristalina del fotocatalizador, denominado dopaje. Este proceso considera la introducción de metales de transición (como lo son el V, Cr, Fe, Ni y W) o metaloides (como el C, N y S) en la estructura anfitriona del semiconductor (Thareja, 2020).
- ❖ Decoraciones superficiales. Estas decoraciones no son químicas y tampoco modifican la estructura del fotocatalizador, usualmente se caracterizan por la incorporación superficial de metales nobles, los cuales funcionan como trampas de electrones y presentan una excelente conductividad (Guo y cols., 2019). Otra decoración superficial considera la incorporación de grafeno, que actúa como puente de electrones y mejora el rendimiento fotocatalítico, debido a las excelentes propiedades de conducción y fisicoquímicas de este material (Whitener y Sheehan, 2014).

La energía que incide sobre el fotocatalizador debe de ser igual o superior al valor de  $E_g$ , permitiendo la excitación de los  $e^-$  de la BV a la BC. Con lo anterior, se generan  $h^+$  en la BV, los cuales se encargan de la oxidación del agua para producir radicales hidroxilos ( $\cdot OH$ ), mientras que los  $e^-$  que permanecen en la BC reducen el oxígeno presente y forman radicales superóxido ( $\cdot O_2^-$ ) (Akpan y Hameed, 2009). Los radicales libres ( $\cdot OH$  y  $\cdot O_2^-$ ) y los  $h^+$  son los encargados de interactuar químicamente con los grupos orgánicos del contaminante en solución, logrando la formación de subproductos no tóxicos,  $CO_2$  y  $H_2O$  (Ahmed y cols., 2011). El mecanismo del proceso de fotocatalisis se representa esquemáticamente en la figura 2.1.

Una de las desventajas de esta tecnología es la alta tasa de recombinación de los pares electrón/hueco ( $e^-/h^+$ ) fotogenerados, lo que influye en la eficiencia catalítica. Por lo tanto, se busca retrasar la recombinación de pares  $e^-/h^+$  mediante modificaciones del fotocatalizador que promuevan las reacciones fotocatalíticas. Algunos de los factores que afectan la actividad fotocatalítica son la naturaleza del fotocatalizador, la fuente e intensidad de la luz, el contaminante a degradar, el pH y temperatura de la solución, y los reactivos de sacrificio (Rauf y cols., 2011).



### 2.3 Fotocatalizadores

Como se hizo referencia previamente, los fotocatalizadores son esencialmente semiconductores, los cuales poseen un intervalo de  $E_g$ . En general, el  $E_g$  de los materiales se clasifica en las tres categorías básicas siguientes (Ameta y cols., 2018):

- ❖ Metal o conductor:  $E_g < 1.0$  eV.
- ❖ Semiconductor:  $E_g < 1.5 - 3.0$  eV.
- ❖ Aislante:  $E_g > 5.0$  eV.

Los semiconductores se pueden clasificar en los siguientes dos tipos:

- ❖ Intrínsecos: Son aquellos a los que no se les ha introducido ninguna impureza (o dopante) en su estructura. Los semiconductores elementales típicos son el germanio (Ge) y el silicio (Si) y han sido ampliamente utilizados en la industria de la electrónica. En ellos existe el mismo número de huecos y de electrones, lo que quiere decir que por cada electrón de conducción se produce también un hueco, y a temperatura a 0 K se comportan como aislantes.
- ❖ Extrínsecos: En estos semiconductores se adiciona un átomo diferente (dopante), lo cual produce un cambio en su estructura cristalina y, además, modifica su  $E_g$ . Los dopajes se agregan con la intención de mejorar las características conductoras del semiconductor, puesto que se genera un exceso de cargas eléctricas por efecto del dopaje.

En el caso de los semiconductores extrínsecos, la impureza (dopante o átomo externo) adicionada puede ser aceptora o donadora. El primer caso, se refiere a la incorporación de átomos con valencia menor a la del semiconductor, generando menor cantidad de electrones en la red cristalina y mayor cantidad de especies positivas, huecos, por lo que se les conoce como semiconductores tipo-p. Por otro lado, los semiconductores con impurezas donadoras son aquellos a los cuales se les ha agregado un átomo con valencia mayor a la del semiconductor, por lo que, cuentan con mayor cantidad de electrones en la red cristalina, siendo los huecos la especie portadora minoritaria, y se les conoce como semiconductores tipo-n (Sanz, F. y Manzanares, J., 1990, Seeger, 2004).

En el estado fundamental, y a 0 K, la BV y la BC son las bandas más cercanas al nivel de energía de Fermi (EF), el cual determina la conductividad eléctrica del material y proviene de las estadísticas de Fermi-Dirac. En semiconductores, el nivel de EF se encuentra dentro de la región de  $E_g$  y establece que ningún electrón poseerá energía suficiente para pasar por encima de la “superficie del mar de Fermi”, siendo el mar de Fermi los niveles más bajos de energía disponibles. En los semiconductores del tipo-p, el nivel de EF se encuentra cerca de la BV y se denomina nivel aceptor de energía ( $E_A$ ), mientras que para los del tipo-n el nivel de EF se localiza cerca de la BC y se designa como nivel donador de energía ( $E_D$ ) (Alivisatos, 1996). Dichos niveles de energía en semiconductores tipo p y n se esquematizan en la Figura 2.2.

Un buen fotocatalizador debe ser fotoactivo con luz visible y/o cercana al UV, biológica y químicamente inerte, fotoestable y económico (Mills y Hunte, 1997). Sin embargo, también existen ciertas limitaciones que limitan que un material sea idóneo para su uso en fotocatalisis, como son: i) un  $E_g$  superior a 3.2 eV, que impida su activación con fuentes de luz visible y/o cercana al UV; ii) la recombinación de los pares  $e^-/h^+$ , que puede ocasionar la disipación de energía en forma de calor y provoca bajas eficiencias fotocatalíticas.

Para mejorar el rendimiento fotocatalítico, se ha efectuado la adición de iones metálicos como dopantes en la estructura de un semiconductor, la deposición de metales nobles (Pt, Au, Pd y Ag) con respuesta plasmónica de superficie localizada (LSPR) en la superficie del fotocatalizador, y la formación de heterojuntas (heterouniones), mediante el acoplamiento de dos o más semiconductores (Wang y cols., 2014, Segovia-Sandoval y cols., 2023)

### 2.3.1 Adición de dopantes

La adición de iones metálicos en semiconductores implica la introducción de un electrón o un hueco en el semiconductor, lo cual permite la reducción del  $E_g$ , debido a la adición efectiva de un dopante en la estructura anfitriona (Ameta y cols., 2018). Cada tipo de dopante impacta de manera única en la red cristalina del semiconductor, permitiendo la mejora de la respuesta fotocatalítica en la región visible, debido a la creación de nuevos niveles de energía (niveles de impureza), localizados entre la BV y la BC, evitando así, la recombinación de los pares  $e^-/h^+$  y potenciando el atrapamiento de electrones (Xiao y cols., 2008).

### 2.3.2 Deposición de metales nobles

La adición de partículas de metales nobles con efecto LSPR sobre la superficie del fotocatalizador permite la mejora de la actividad fotocatalítica. Esto es debido a que se trata de nanopartículas (NPs) fotosensibles con mayor capacidad de absorber la luz visible, e inclusive, infrarroja (Segovia-Sandoval y cols., 2022, Mori y cols., 2010). Para este tipo de decoraciones, los metales como Pt, Au, Pd y Ag reciben los electrones excitados del semiconductor unido y evitan su recombinación con huecos, por lo que actúa como guías de ondas o antenas debido al efecto LSPR (Zada y cols., 2019, Segovia-Sandoval y cols., 2023).

#### 2.3.2.1 Efecto de respuesta plasmónica de superficie localizada (LSPR)

Este efecto puede describirse como un fenómeno de oscilación colectiva inducida por fotones resonantes de los electrones de valencia, que se establece cuando la frecuencia de la luz incidente concuerda con la frecuencia de vibración electrónica de una superficie metálica. Con lo anterior, se genera lo que se conoce como una onda electrónica o efecto LSPR que experimenta un metal noble (Linic y cols., 2011). La longitud de onda del fotón resonante es diferente para cada metal como plata (Ag), oro (Au), cobre (Cu) o platino (Pt), etc., Dichos metales nobles coinciden en la característica de que exhiben una absorción significativa en la región visible del espectro electromagnético. Por lo tanto, la modificación de fotocatalizadores con metales es una buena estrategia que intensifica la absorción de fotones de luz visible e incrementa la actividad fotocatalítica (Wu y cols., 2020).

### 2.3.3 Formación de heterojuntas

En los últimos años, se ha buscado mejorar la actividad fotocatalítica de los diversos semiconductores existentes por conducto de la fabricación de heterojuntas. El término heterojunta se refiere al acoplamiento de un semiconductor con otro semiconductor que cuente con un valor de  $E_g$  mejor, lo que permite ampliar la respuesta a la luz visible y facilita la separación de pares  $e^-/h^+$  fotogenerados (Chaiwichian y cols., 2014, Segovia-Sandoval y cols., 2023). En la unión de dos semiconductores con niveles de EF diferentes, se forma un campo eléctrico en la interfaz de la heterojunta, el cual es ocasionado por la transferencia de  $e^-$  desde el semiconductor con mayor nivel de EF (tipo-n) al de menor nivel de EF (tipo-p). Asimismo,

el semiconductor con mayor EF reducirá su diferencia entre bandas, mientras que el semiconductor con menor EF aumentará sus bandas, hasta generar un equilibrio térmico, debido al proceso de difusión (Yang, 2021). Con base a esto, se tiene la existencia de tres tipos de heterojuntas distintas.

### 2.3.3.1 Heterojunta tipo p-n

Este tipo de heterojunta considera la unión de un semiconductor tipo-p (A) con uno tipo-n (B). En esta heterounión, los  $e^-$  se transfieren hacia la BC del semiconductor B, mientras que los  $h^+$  migran a la BV del semiconductor A, como se muestra en la Figura 2.3. Con lo anterior, se reduce la tasa de recombinación de los pares  $e^-/h^+$ , debido a que dichas cargas eléctricas se separan entre los dos semiconductores y se mejora la actividad fotocatalítica (Wang y cols., 2014).

### 2.3.3.2 Heterojunta tipo p-p

En este tipo de heterojunta, ambos semiconductores cuentan con nivel de EF diferente, pero cerca de la BV. Se refiere a la unión de dos semiconductores de tipo-p, los cuales, al entrar en contacto, provocan la difusión espontánea de los  $e^-$  que irán desde el semiconductor con nivel de EF mayor (A) hacia el de menor nivel de EF (B). Al irradiar al semiconductor con una fuente de energía igual o mayor que el  $E_g$ , se generan portadores de carga excitados capaces de moverse entre los dos semiconductores en forma de zigzag. Aquí, los  $e^-$  presentes en la BC del semiconductor A pasan a la BV del semiconductor B, los cuales, enseguida, son promovidos a la BC de B, Figura 2.4.

### 2.3.3.3 Heterojunta tipo n-n

En esta heterojunta, ambos semiconductores cuentan con nivel de EF diferente, pero cerca de la BC; esto es, dos semiconductores tipo-n. Al irradiar la heterounión con una fuente de energía igual o mayor que el  $E_g$ , ambos semiconductores se fotoactivan, generando  $e^-$  en su BC y  $h^+$  en su BV. En este caso, los  $e^-$  se difunden espontáneamente desde la BC del semiconductor con nivel de EF mayor (A) a la BV del semiconductor con nivel de EF menor (B) y se recombinan con los  $h^+$  fotoexcitados en la BV de B. En este proceso de difusión de  $e^-$  se genera

un campo eléctrico con dirección de B hacia A, el cual impedirá la difusión continua de  $e^-$  en las BC de A y B, logrando un estado de equilibrio térmico entre los semiconductores. Al igual que la heterojunta de tipo p-p, el mecanismo de transferencia y recombinación de pares  $e^-/h^+$  es de tipo zigzag, lo que permite alargar la vida útil de los  $e^-$  fotoexcitados en la BC de B y los  $h^+$  en la BV de A, dando como resultado un rendimiento fotocatalítico mejorado, Figura 2.5.

## 2.4 Modelos cinéticos en fotocatalisis

Los procesos de fotocatalíticos se pueden interpretar por modelos cinéticos, entre éstos los modelos de orden cero, uno y dos, además de orden n. Generalmente, los datos experimentales de fotodegradación se ajustan a los modelos cinéticos de orden uno y dos.

### 2.4.1 Primer orden (PO)

El modelo cinético de primer orden (PO) considera una reacción química cuya velocidad depende de la concentración de los reactivos elevada a la primera potencia (Chang R., 2002). En la ecuación de PO se parte del cambio en la concentración en un instante determinado, el cual es proporcional a la velocidad de reacción y se representa de la siguiente forma:

$$\frac{dC(t)}{dt} = -k_1 C(t) \quad (2.1)$$

Donde  $k_1$  es la constante de velocidad cinética,  $\text{min}^{-1}$ ;  $C(t)$  es la concentración en un tiempo definido,  $\text{mg L}^{-1}$ .

Si se considera que,  $t = 0$  y  $t = t$ , esto es:

$$C(t)|_{t=0} = C_0 \quad (2.2)$$

$$C(t)|_{t=t} = C_t \quad (2.3)$$

Donde  $C_0$  representa la concentración en el tiempo cero ( $t = 0$  min), que indica el momento en el que se inicia la irradiación,  $\text{mg L}^{-1}$ ;  $C_t$  es la concentración en el tiempo determinado ( $t = t$  min),  $\text{mg L}^{-1}$ .

Con base a esto, es posible integrar la ecuación 2.1 con los límites desde 0 a t:

$$\int_0^t \frac{dC(t)}{dt} = -k_1 \int_0^t C(t) \quad (2.4)$$

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_1 t \quad (2.5)$$

Al aplicar el exponencial al ln de la ecuación 2.5, y despejar  $C_t$  se obtiene la siguiente expresión:

$$C_t = C_0 * e^{-k_1 t} \quad (2.6)$$

### 2.4.2 Segundo orden (SO)

El modelo cinético de segundo orden (SO) considera que la concentración tiene un efecto muy importante en la cinética de reacción del sistema. El segundo orden de reacción hace referencia a la potencia a la cual se eleva la concentración, de acuerdo con la ley de velocidad cinética, y se representa con la siguiente ecuación (Gaya, 2014):

$$\frac{dC(t)}{dt} = -k_2 C^2(t) \quad (2.7)$$

Donde  $k_2$  es la constante de velocidad cinética,  $L \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ;  $C(t)$  es la concentración en un tiempo definido  $t$ ,  $\text{mg L}^{-1}$ .

Tomando en cuenta los límites de  $t = 0$  y  $t = t$  y realizando la integración de la ecuación anterior se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \quad (2.8)$$

### 2.5 Adsorción

Actualmente, la adsorción es uno de los métodos de eliminación de contaminantes en aguas superficiales más ampliamente utilizado, debido a que es una tecnología sencilla, escalable y económica. Este proceso permite la adsorción eficiente de diversos contaminantes en solución acuosa sobre la superficie de diferentes adsorbentes.

### 2.5.1 Fundamentos de la adsorción

La adsorción se define como un fenómeno superficial que se efectúa entre un soluto (contaminante) y un material adsorbente (generalmente un sólido poroso). El soluto es atraído hacia la superficie del adsorbente por conducto de interacciones físicas (fisisorción) o químicas (quimisorción) hasta que se establece un equilibrio y, una vez adsorbido el soluto, se denomina adsorbato, Figura 2.6.

La fisisorción es el tipo de adsorción reversible, debido a que se rige por interacciones débiles, como son: fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrogeno, atracciones electrostáticas, entre otras. Por otro lado, la quimisorción es irreversible, por lo que, las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son más fuertes y considera la formación de enlaces químicos (Gusain y cols., 2019).

Los factores que influyen en la capacidad de adsorción son los siguientes (Leyva-Ramos, 2007):

- ❖ La temperatura. Representa uno de los principales parámetros en consideración, debido a que las moléculas cuentan con energía de vibración que puede cambiar al modificar la temperatura. La adsorción puede ser endotérmica, cuando el incremento de la temperatura de la solución aumenta la máxima masa adsorbida, y puede estar relacionada con el mayor movimiento de las moléculas o a un incremento de los sitios activos. Por otro lado, cuando se presenta una disminución de la masa adsorbida al incrementar la temperatura, se trata de un proceso exotérmico, y puede deberse a una disminución de las fuerzas de atracción entre el soluto y los sitios activos en la superficie del adsorbente.
- ❖ El pH de la solución. La variación del pH es uno de los factores más importantes que influyen en el proceso de adsorción, ya que las propiedades superficiales del adsorbente dependen del pH de la solución. Asimismo, cuando se trata de solutos que se ionizan, la variación del pH provoca la variación del grado de ionización de la molécula y, por ende, las interacciones entre soluto y adsorbente pueden ser diversas.

- ❖ Concentración inicial del soluto. La capacidad de adsorción depende de la relación entre la concentración del soluto y los sitios disponibles en la superficie del adsorbente. La saturación de los sitios de adsorción disminuye el porcentaje de remoción del contaminante. La concentración inicial del adsorbato representa la fuerza impulsora que permite la transferencia de masa entre la solución y el adsorbente.
- ❖ La masa de adsorbente. Comúnmente, la capacidad de adsorción aumenta al incrementar la masa del adsorbente, esto debido a la mayor presencia de sitios activos disponibles para la adsorción del soluto; pero, es recomendable que para que el proceso de adsorción no sea costoso cuando se usa un nanomaterial sintético se emplee la menor masa posible de adsorbente.
- ❖ Carga superficial del adsorbente. Los mecanismos de adsorción entre el adsorbente y el soluto pueden explicarse mediante la distribución de la carga superficial del adsorbente, la cual es función del pH de la solución y la química superficial y la propia naturaleza del adsorbente.

## 2.6 Adsorbentes

La capacidad de adsorción depende en gran medida de las propiedades fisicoquímicas del adsorbente, y en la actualidad existe una gran variedad de materiales adsorbentes aplicados en la remoción de compuesto tóxicos presentes en aguas contaminadas. En general, un buen material adsorbente debe contar con las siguientes características:

- ❖ Alta área específica.
- ❖ Buena selectividad hacia el adsorbato.
- ❖ Gran capacidad de adsorción.
- ❖ Bajo costo, disponibilidad y facilidad de manejo.
- ❖ Posibilidad de regeneración.

La adsorción es una técnica de tratamiento de alta eficiencia en la remoción de contaminantes y se considera como una técnica versátil, ya que los adsorbentes pueden ser regenerados para usos posteriores, además, es posible la adsorción multicomponente. Algunos de los materiales adsorbentes más utilizados se enlistan a continuación:



- ❖ **Carbón activado:** Es un adsorbente versátil, debido a su gran área superficial y estructura porosa. Estas propiedades pueden variar dependiendo de la materia prima utilizada para la obtención del carbón activado. Dentro de sus principales aplicaciones es el tratamiento de agua para su purificación y remoción de diversos tipos de contaminantes presentes en efluentes residuales.
- ❖ **Zeolitas:** Son materiales que están constituidos por aluminosilicatos cristalinos unidos por átomos de oxígeno en los vértices. Sus cavidades están ocupadas por moléculas de agua y cationes metálicos, los cuales pueden ser intercambiados por otros cationes durante el proceso de adsorción. Su aplicación es principalmente en la remoción de metales pesados en solución acuosa.
- ❖ **Alúmina activada:** Este material cuenta con carácter anfótero, lo que le permite comportarse como base en soluciones ácidas y como ácido en soluciones básicas. Esta constituido básicamente por óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y es un buen adsorbente de contaminantes en fase gaseosa y líquida en concentraciones nano y micrométricas, así como de aniones arseniato y fluoruro presente en agua potable.
- ❖ **Arcillas:** Su estructura se basa en el apilamiento de hojas tetraédricas (T) y octaédricas (O) y pueden actuar como intercambiadores iónicos, debido a la carga negativa entre las hojas y la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar. Se caracterizan por su mecanismo de hidratación e hinchamiento, que se debe a la presencia de moléculas de agua en el espacio interlaminar, lo que les adjudica el carácter de hidrofílicas.

## 2.7 Modelos de isotermas de adsorción

En un balance de masa, la isoterma de adsorción se define como la relación matemática entre la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente en función de la concentración de soluto en el equilibrio a temperatura constante. Las isotermas de Langmuir, Freundlich y Radke-Prausnitz son las que se emplean comúnmente para interpretar los datos experimentales del equilibrio de adsorción (Padilla-Ortega y cols., 2013).

### 2.7.1 Isoterma de Langmuir

Este modelo se desarrolló de manera teórica y se establece bajo las siguientes suposiciones:

- ❖ La adsorción se lleva a cabo solo en sitios específicos localizados en la superficie del adsorbente.
- ❖ Solo una molécula de adsorbato se puede adsorber en un solo sitio activo del adsorbente.
- ❖ No se presentan interacciones entre las moléculas adsorbidas adyacentes.
- ❖ En todos los sitios se tiene el mismo calor de adsorción.

Este modelo se representa como:

$$q = \frac{q_m KC}{1 + KC} \quad (2.9)$$

Donde  $q$  es la masa adsorbida,  $\text{mg g}^{-1}$ ;  $q_m$  es la máxima capacidad de adsorción que presenta el adsorbente,  $\text{mg g}^{-1}$ ;  $K$  es la constante de la isoterma de Langmuir,  $\text{L mg}^{-1}$ ;  $C$  es la concentración del soluto en el equilibrio,  $\text{mg L}^{-1}$ .

### 2.7.2 Isoterma de Freundlich

Este modelo se obtuvo de manera empírica y considera lo siguiente:

- ❖ Es posible aplicarlo a adsorbentes con superficies de adsorción energéticamente heterogéneas.
- ❖ Las superficies cuentan con sitios disponibles heterogéneos que poseen diferentes energías de adsorción.

Dicho modelo se representa matemáticamente de la siguiente manera:

$$q = kC^{1/n} \quad (2.10)$$

Donde  $k$  es la constante de Freundlich y se relaciona con la capacidad de adsorción,  $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ ;  $C$  es la concentración del soluto en el equilibrio,  $\text{mg L}^{-1}$ ;  $n$  es la intensidad de la adsorción.

En este modelo, la masa de soluto adsorbido sobre el adsorbente continúa aumentando conforme se incrementa la concentración del soluto. A diferencia de la isoterma de Langmuir, la isoterma de Freundlich no se hace asintótica en altas concentraciones.

### 2.7.3 Isoterma de Radke-Prausnitz

En este modelo se cuenta con tres constantes de ajuste, a diferencia de los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich, las cuales tienen dos constantes. Por tal motivo, la isoterma de Radke-Prausnitz llega a ajustar mejor los datos experimentales de adsorción, en comparación con los otros dos modelos de isotermas (Leyva-Ramos, 2007). El modelo se representa por la siguiente ecuación:

$$q = \frac{aC}{1+bC^\beta} \quad (2.11)$$

Donde  $a$  ( $L g^{-1}$ ),  $b$  ( $L g^{-1}$ ) $^\beta$  y  $\beta$  son las tres constantes de la isoterma de Radke-Prausnitz;  $C$  es la concentración de soluto en el equilibrio,  $mg L^{-1}$ .

Con base a lo anterior, en este tipo de modelo de isoterma se tienen los tres casos particulares siguientes:

- ❖ La isoterma de Radke-Prausnitz se convierte en la de Langmuir cuando  $\beta = 1$ .
- ❖ La isoterma se transforma en la de Freundlich cuando el término  $bC^\beta$  es mucho mayor que la unidad.
- ❖ La isoterma es lineal cuando el término  $bC^\beta$  es mucho menor que la unidad.

## 2.8 Inactivación de bacterias

### 2.8.1 Clasificación de las bacterias

De acuerdo con la Real Academia Española (RAE), las bacterias se definen como microorganismos unicelulares sin núcleo diferenciado, por lo que, son células procariotas. Etimológicamente, la palabra bacteria procede del griego *baktería*, que significa “bastón” y gran mayoría de estos microorganismos presentan dicha forma (bastoncillos alargados con extremos redondeados), a los cuales se les conoce como bacilos. Además de los bacilos, existen múltiples formas de bacterias, como lo son los cocos (forma de esfera, las cuales pueden agruparse y

formar cadenas conocidas como estreptococos) y los espirilos (de apariencia helicoidal) (Lehrer, 2022).

En general, la mayoría de las bacterias permiten la descomposición de la materia orgánica, mientras que otras son conocidas como patógenas, ya que provocan enfermedades graves. La TC es un antibiótico habitualmente prescrito en el tratamiento de infecciones provocadas por bacterias patógenas (Kang y cols., 2019), por lo que, es de amplio espectro e inhibe a bacterias Gram negativas y Gram positivas (Mai-Prochnow y cols., 2016):

- ❖ Gram negativas: Este grupo de bacterias se diferencian por teñirse de color rojo. Esto de acuerdo con el método de tinción de Gram, desarrollado en 1884 por el Dr. Hans Christian Joachim Gram (Madani, 2003). Las bacterias Gram negativas cuentan con pared celular relativamente fina, menor a 10 nm, y una membrana externa adicional con poros y apéndices.
- ❖ Gram positivas: Estas poseen con pared celular gruesa, entre 20-80 nm, como capa externa. A diferencia de las Gram negativas, las Gram positivas se tiñen de color violeta.

### 2.8.2 Resistencia antibacteriana

Dado que las aguas residuales también pueden contener algunos microorganismos nocivos, la presencia constante de concentraciones de TC en aguas superficiales ha provocado que las bacterias generen resistencia a los antimicrobianos (RAM) (Ameta y cols., 2018). La lista de patógenos prioritarios publicada por la OMS considera a las bacterias *A. baumannii* y *P. aeruginosa* (resistentes a cabapenémicos) en prioridad crítica, mientras que *S. aureus* está clasificada entre las bacterias de prioridad elevada. Esta lista no sólo requiere esfuerzos en investigación y desarrollo de antibióticos innovadores, sino que la existencia de dichos microorganismos en aguas residuales precisa implementar tecnologías alternativas y verdes que permitan su inactivación de forma eficiente.

Dado que los procesos de remediación comúnmente aplicados al tratamiento de agua llegan a ser insuficientes, se buscan tecnologías alternativas para la remoción de los CE; por ejemplo, la fotocatalisis heterogénea, la cual permite eficazmente la degradación de CE a

subproductos menos tóxicos y, en el mejor de los casos, su mineralización completa; además de ser considerado un método eficaz para la inactivación de organismos presentes en soluciones acuosas, debido a la generación de especies oxidativas, como lo son los huecos ( $h^+$ ), los radicales hidroxilo ( $\cdot OH$ ) y los superóxidos ( $\cdot O_2^-$ ), que pueden oxidar los CE y modificar la configuración celular de los microorganismos (Hoffmann y cols., 1995, Huh y Kwon, 2011).

En este trabajo, se utilizaron diversas cepas con perfiles de resistencia para ser inactivadas mediante fotocátalisis. Estas cepas fueron aisladas de procesos infecciosos de pacientes hospitalizados, entre las que se encuentran: *Acinetobacter baumannii* (*A. baumannii*), *Klebsiella pneumoniae* (*K. pneumoniae*), *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*) como bacterias Gram negativas, además de *Enterococcus faecalis* (*E. faecalis*) y *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), como bacterias Gram positivas.

## CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES

### 3.1 Importancia del agua

El agua es un bien natural que permite el desarrollo de la humanidad, influyendo tanto en la existencia de organismos vivos como en el progreso de la sociedad. Por tal motivo, el agua se considera como un recurso esencial para el medio ambiente, y su disponibilidad en términos de cantidad y calidad es una condición primordial para la salud y bienestar de la población. Anualmente, se cuenta con un promedio de 1,386 billones de  $\text{hm}^3$  de agua en todo el mundo, de la cual únicamente el 2.5 % corresponde a agua dulce (35 billones de  $\text{hm}^3$ ) y, de esta cantidad, el 70 % se encuentra en glaciares, nieve y hielo, lo que la hace no disponible para el consumo humano; mientras que el 30 % de agua restante pertenece a agua subterránea y está técnicamente disponible para consumo humano, ya que solo el 0.4 % se localiza en lagos, ríos, humedad del suelo y depósitos subterráneos relativamente poco profundos. Por lo anterior, se establece que únicamente el 0.7 % del agua total es agua dulce accesible al ser humano (Conagua, 2021), Figura 3.1.

Al año 2020, la Organización de las Naciones Unidas (ONU) estimó un total de 7,794.8 millones de personas, de las cuales, el 83.7 % se concentra principalmente en países en desarrollo. De acuerdo con el censo de población realizado en el mismo año por el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), México es el onceavo país con mayor número de habitantes, 126 millones; y, además, ocupa el cuarto lugar entre los países con mayor extracción de agua (89.5 miles de millones de  $\text{m}^3/\text{año}$ ). El uso que México le da al agua se puede clasificar en tres sectores: uso agrícola, uso para el abastecimiento público, y uso industrial, los cuales utilizan 75.7, 14.7 y 9.6 % del agua extraída, respectivamente (Conagua, 2020, FAO, 2021).

Para el año 2020 se estimó que, en México, la cantidad máxima de agua factible de explorar sin alterar el ecosistema (agua renovable total) fue de 461,640 millones de  $\text{m}^3/\text{año}$ , lo que corresponde a 3,663  $\text{m}^3/\text{hab}/\text{año}$  y posiciona a México en el lugar número 93 en la lista de los países con mayor agua renovable per cápita (Conagua, 2022). Hablando de otros países, por ejemplo, Estados Unidos de América (tercer país con mayor número de habitantes, 327

millones) la cantidad per cápita de agua renovable es de 9,383 m<sup>3</sup>/hab/año, la cual es aproximadamente 2.5 veces mayor a la cantidad de agua renovable per cápita en México (Conagua, 2021).

Con el aumento de la población y el desarrollo económico, la Organización para la Cooperación Económica y el Desarrollo (OCDE) manifiesto que la demanda del agua aumentará un 55 % a nivel mundial entre los años 2000 y 2050, debido particularmente al progreso de la industria manufacturera, la generación de energía térmica y el uso doméstico (OCDE, 2012). Un estudio realizado por el Grupo de Recursos Mundiales (WRG, por sus siglas en inglés) concluyó que para el año 2030 el mundo podría enfrentar una falta de agua de hasta el 40 % (2030 WRG, 2009). Asimismo, la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (ONUAA, mejor conocida como FAO), evaluó un incremento del 5.5 % en las extracciones de agua destinadas al uso agrícola entre el año 2008 y 2050 (FAO, 2011).

En este contexto sobre la conservación del agua y los datos expuestos en relación con la cantidad de agua renovable en México al año 2020, se debe tomar a conciencia el suministro y cantidad que se tiene de este recurso para lograr su preservación; ya que la escasez de agua podría limitar el crecimiento económico y la creación de mejores empleos en las próximas décadas (WWAP, 2016).

### **3.2 Contaminación y escasez del agua**

De acuerdo con la Unicef, en 2020 el 74 % de la población mundial utilizó servicios de agua potable gestionados de forma segura. Las plantas potabilizadoras mejoran la calidad del agua que proviene de aguas subterráneas y superficiales para el uso público urbano, lo cual mejora la calidad de vida de la población, reduce la mortalidad infantil provocada por enfermedades infecciosas y permite la sustentabilidad ambiental (Conagua, 2021). Sin embargo, la creciente escasez del agua disminuye la disponibilidad de agua para el saneamiento e incrementa el riesgo a la exposición a aguas contaminadas. Lo anterior, llega a afectar principalmente a las regiones marginadas (zonas rurales), ya que carecen de suministros adecuados y confiables de agua potable, provocando el riesgo de contraer enfermedades transmitidas por el agua contaminada (Banco Mundial/CFI/MIGA, 2016).

Además de la escasez de agua que se vive en los últimos años, la contaminación de los recursos de agua dulce es otra problemática de interés. Zandaryaa y Mateo-Sagasta, 2018, atribuyen la contaminación del agua al aumento en la descarga de aguas residuales, la intensificación de los cultivos y la reducción de los ríos, debido a la extracción del agua. En México, la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), estimó que el reúso directo de aguas residuales tratadas antes de su descarga fue de 50.8 m<sup>3</sup>/s y especificó que entre las ventajas del reúso destaca su menor costo y que, además, satisfacen las demandas que no exigen calidad de agua potable (CONAGUA, 2021). Con anterioridad, se ha demostrado que el uso de aguas residuales tratadas, por ejemplo, para el riego en la agricultura, incrementa la escasez de agua e impacta al cambio climático de manera extrema (Drechsel y cols., 2015, Hettiarachchi y Ardatania, 2016).

Por lo anterior, se busca incrementar la práctica de reutilización de agua potable en lugar del uso de aguas no tratadas o parcialmente tratadas, ya que estas se asocian a la generación de riesgos en la salud humana y ambiental. En los últimos años, países como la India, Estados Unidos de América y Namibia han implementado la práctica de reutilización de agua potable, haciendo frente a la escasez recurrente de agua (WWAP, 2016). Por su parte, Europa considera cada vez más la reutilización del agua como un recurso hídrico alternativo, y de acuerdo al Water Reuse Europe, 2018, solo el 2 % de las aguas residuales tratadas se llega a reutilizar en Europa.

El agua cada vez se reporta más contaminada con patógenos, metales pesados, residuos orgánicos, fertilizantes y pesticidas. En México existen diversas normas que son aplicadas en el tema del agua, de las cuales, las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) son regulaciones técnicas de observancia obligatoria, mientras que las Normas Mexicanas (NMX) son de aplicación voluntaria (CONAGUA, 2021).

En la actualidad existe la NOM-117-SSA 1-1994, que determina los métodos de prueba para la determinación de metales pesados en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica. Por su parte, la NOM-127-SSA 1-1994 establece los límites permisibles de características bacteriológicas, así como los métodos de tratamiento que se deben



aplicar para garantizar el abastecimiento de agua para uso y consumo humano con calidad adecuada (CONAGUA, 2020).

### 3.2.1 Contaminantes emergentes: Los fármacos

Los contaminantes se definen como sustancias químicas presentes en el medio ambiente, las cuales alteran nocivamente la pureza o las condiciones normales de una cosa o un medio y al entrar en contacto con los seres vivos pueden causar efectos adversos para su salud. Los contaminantes se pueden clasificar en dos tipos:

- ❖ Contaminantes inorgánicos. Entre éstos se encuentran los ácidos, bases, metales pesados, aniones y cationes (Kim y cols., 2018).
- ❖ Contaminantes orgánicos. Dentro de los cuales se encuentran los contaminantes emergentes (CE). Su clasificación considera pesticidas, tensoactivos, plastificantes, aditivos industriales, productos de cuidado personal y fármacos (Rosenfeld y Feng, 2011).

Los CE han ganado gran importancia en los últimos años, debido a que son sustancias orgánicas tóxicas que permanecen en el ambiente por largos periodos y, al no degradarse con facilidad, se acumulan en aguas superficiales, causando afectaciones en la salud de los seres humanos, mal crecimiento de cultivos e inhibición del crecimiento celular (Segovia-Sandoval y cols., 2023).

Actualmente, la concentración de los CE en aguas no está regulada por alguna norma mexicana, lo cual representa un desafío adicional en la calidad del agua, con amenazas graves para la salud humana y los ecosistemas. Normalmente, la existencia de estos contaminantes se presenta en concentraciones de  $\mu\text{g L}^{-1}$ , por lo que la prevalencia de éstos no se investigó a fondo, debido a los instrumentos y técnicas analíticas que eran incapaces de determinar estas sustancias químicas en concentraciones mínimas (Osuoha y cols., 2023). Hoy en día, el avance y desarrollo en torno a las técnicas de detección posibilita estudiar la presencia de CE en diversos medios (Rasheed y cols., 2019).

Los CE son productos químicos que han existido durante mucho tiempo en el ecosistema, los cuales ingresan en el medio ambiente y en los suministros de agua potable tras ser vertidos

por las plantas tratadoras de aguas residuales o al ser lixiviados por el estiércol aplicado a las tierras de cultivo (Derksen y cols., 2004). Sin duda, los fármacos han desempeñado un papel fundamental en la salud y el bienestar humano; sin embargo, su mal aprovechamiento termina por convertirlos en residuos y su eliminación se vuelve un problema de interés mundial, reconociéndolos como contaminantes de preocupación emergente.

De acuerdo a Rivera-Utrilla y cols., 2013, algunas de las características que complican la eliminación de los fármacos y los diferencian del resto de los contaminantes son:

- ❖ Amplia variación de peso molecular, estructura, funcionalidad y forma.
- ❖ Son moléculas polares que pueden ionizarse y sus propiedades dependen en gran medida del pH del medio.
- ❖ Las moléculas farmacéuticas sufren reacciones metabólicas luego de ser consumidas o absorbidas, modificando su estructura química.

El acceso a medicamentos de alta calidad, seguros y factibles para la población mundial también es relevante. Un informe realizado sobre las tendencias globales de uso y gasto en medicamentos con perspectivas para el 2025 (*Global Medicine Spending and Usage Trends: Outlook to 2025*, 2021.) estima un crecimiento del 3-6 % en la tasa de crecimiento anual compuesto (CAGR, por sus siglas en inglés) hasta 2025. Lo anterior, da lugar a la expansión de la industria farmacéutica, despertando una preocupación de salud pública mundial, ya que el aumento en las ventas y el uso de medicamentos representa mayores cantidades de productos químicos que entran en el medio ambiente (Almeida Freitas y Rádis-Baptista, 2021).

Los fármacos pueden clasificarse principalmente como: analgésicos, antiinflamatorios, reguladores lipídicos, medicamentos psiquiátricos,  $\beta$  bloqueadores, rayos-X de contraste y antibióticos (Gros y cols., 2007). Entre éstos, se ha dado especial interés a los antibióticos, los cuales son utilizados en el tratamiento y prevención de enfermedades infecciosas en la medicina humana y animal, así como en el aumento de la eficiencia alimenticia y crecimiento de la industria ganadera (Gao y cols. 2012, Pan y cols., 2011, Chen y cols., 2011). Investigaciones previas atribuyen el ingreso de antibióticos al medio acuático a las descargas directas de aguas residuales, a los efluentes de las plantas tratadoras y a la aplicación del estiércol en las tierras

agrícolas (Shelver y cols. 2010; Chen y cols. 2011), dando lugar a problemas ambientales y daños a la salud humana.

### 3.3 Tetraciclina (TC)

La tetraciclina es un antibiótico descubierto en el año 1940; y no fue hasta 1950 que empezó a ser utilizada para preservar la salud humana (Chopra y Roberts, 2001, Roberts, 2003). En la actualidad, su aplicación se enfoca en el crecimiento de cultivos, en la prevención y el tratamiento de enfermedades infecciosas en animales de granja y como aditivo de alimentos para promover el crecimiento de los animales (Ding y Mou, 2000, Chen y cols., 2011, Sczesny y cols., 2003).

#### 3.3.1 Propiedades de la TC

La clortetraciclina (CTC), la oxitetraciclina (OTC) y la tetraciclina (TC) son los tres compuestos principales pertenecientes a la familia de las tetraciclinas (TCs) (López-Penalver y cols., 2010, Jeong y cols., 2010, Halling-Sorensen y cols., 2002). La CTC se obtuvo a partir de la cepa de *Streptomyces aureofaciens* y fue descubierta por Benjamin Duggar en 1945, la OTC fue descubierta en 1950 por Alexander Finlay y se derivó de la cepa *Streptomyces rimosus*. Finalmente, en 1953, relacionado de una modificación en la CTC se obtuvo un antibiótico de alta eficiencia, la TC (Nelson y Levy, 2011).

Las TCs se caracterizan por ser relativamente estables en medios ácidos, pero no en medios alcalinos, presentan alta solubilidad en agua ( $0.008 - 0.062 \text{ mol L}^{-1}$ ), bajo coeficiente de partición octanol-agua ( $\log K_{ow}$  de  $-1.3$  a  $-1.12$ ) y tres valores de  $pK_a$  (Halling-Sorensen y cols., 2002). La Tabla 3.1 enlista la fórmula y peso molecular, la estructura química, y los valores de  $pK_a$  para los tres tipos de TCs.

La Figura 3.2 muestra la estructura molecular de la TC, la cual consta de un núcleo de cuatro anillos fusionados linealmente (anillos designados como A, B, C y D) con tres grupos funcionales ionizables. En el anillo A, posición 4, se localiza el grupo dimetilamino. Las posiciones 11 y 12 corresponden al sistema ceto-enol, el cual junto con el anillo fenólico (anillo D) forman el grupo dicetona fenólico. El último grupo consiste en la unión de la carboxamida

(posición 2) y los grupos enol (posiciones 1 y 3), dando lugar al grupo tricarbonilamida del anillo A (Chopra y Roberts, 2001).

De acuerdo con Blackwood, 1985, las tetraciclinas son fuertes agentes quelantes y tanto sus propiedades farmacocinéticas como antimicrobianas se ven influenciadas por la quelación de iones metálicos. Los sitios de quelación incluyen el sistema  $\beta$ -dicetona (posiciones 11 y 12) y el grupo tricarbonilamida.

Al estar en solución acuosa, la TC puede existir en cuatro especies distintas, las cuales son dependientes del pH de trabajo, esto se puede representar mejor mediante el diagrama de especiación de la TC como el que se muestra en la Figura 3.3. De acuerdo con la figura, a valores de pH por debajo de 3 la especie predominante es la especie catiónica ( $\text{TCH}_3^+$ ), para valores de pH entre 3 y 7 la especie que prevalece es la especie zwitteriónica ( $\text{TCH}_2^\pm$ ), mientras que a valores de pH por arriba de 7 predominan las especies aniónicas ( $\text{TCH}^-$  y  $\text{TC}^{2-}$ ) (Ortiz-Ramos y cols., 2022).

### 3.3.2 Usos y principales fuentes de contaminación de TC

El antibiótico TC tiene diversas aplicaciones. En medicina humana ha sido utilizada en el tratamiento de infecciones provocados por diversas bacterias, principalmente infecciones respiratorias como la neumonía; así como en el tratamiento de la malaria ocasionada por el parásito *Plasmodium* (Roberts, 2003). La TC cuenta con efectos antibacterianos y antiinflamatorios, permite la cicatrización de heridas y mejora la regeneración o cicatrización de la encía (Chopra y Roberts, 2001, Chaidemenos, 2001, Roberts, 2003). Por otro lado, en el área de la ganadería, la TC es utilizada en la prevención y el tratamiento de enfermedades gastrointestinales, respiratorias y cutáneas provocadas por bacterias (Giguère y cols., 2013, Michalova y cols., 2004), así como en el crecimiento de ganado vacuno, porcino y ovino (Kim y cols., 2010).

Debido al amplio uso de la TC y a que en su mayoría la ingesta es por vía oral, gran parte de este antibiótico es liberado a través de la orina, las heces y el estiércol de animales después

de ser suministrados, debido a que no se metaboliza completamente (Jjemba, 2006, Halling-Sorensen, 2000).

Daghrir y cols., 2013, determinó que, al ser liberada la TC, ya sea por el estiércol o la orina de los animales, esta llega al suelo para después pasar a las aguas superficiales y subterráneas por medio de lixiviación, ocasionando contaminación. En cuanto a la contaminación provocada por los humanos, esta se ocasiona por las heces que ingresan al alcantarillado, las cuales posteriormente pasan a las plantas de tratamiento de aguas residuales. Otras formas de incorporación de TC en diferentes fuentes de agua pueden ser los residuos de su propia fabricación, desechos hospitalarios, y la disposición final de este fármaco no utilizado (Meléndez-Marmolejo, 2020).

A pesar de los pocos estudios realizados en América Latina sobre el monitoreo de CE, se ha logrado la detección de TCs presentes en diferentes medios acuíferos. En Brasil, se determinó la presencia de TC en ríos y arroyos en concentraciones entre 2.5 - 11 ng L<sup>-1</sup> (Jank y cols., 2014). En Costa Rica, se reportó en concentraciones entre 44 - 93 ng L<sup>-1</sup> en muestras tomadas en aguas superficiales (Spongberg y cols., 2011), en tanto que, en México, la TC se identificó tanto en aguas residuales (45.9-51.1 ng L<sup>-1</sup>) como en aguas tratadas (13.8 ng L<sup>-1</sup>), (Lesser y cols., 2018, Estrada-Arriaga y cols., 2016). Por lo anterior, se considera que las plantas convencionales encargadas del tratamiento de aguas residuales no son capaces de eliminar eficazmente antibióticos como la TC (Meléndez-Marmolejo, 2020).

### **3.3.3 Resistencia a los antimicrobianos**

Debido a la constante presencia de CE en el medio ambiente, particularmente los antibióticos, se favorece la evolución o desarrollo de microorganismos resistentes a diversos agentes antimicrobianos (Daghrir y cols., 2013). Esto llega a causar efectos adversos para la salud humana, aumentando el riesgo a contraer enfermedades infecciosas, ya que dichos microorganismos pueden estar presentes en el agua potable o de riego utilizada para los cultivos (Arikan y cols., 2008). La contaminación por patógenos presentes en el agua, es un problema que llega a afectar mayoritariamente a países en desarrollo, debido a la baja calidad del agua y al saneamiento (OMS/UNICEF, 2017).

Como ya se ha mencionado con anterioridad, la TC es utilizada en el tratamiento de infecciones provocadas por bacterias, esto debido a que presenta gran actividad contra una amplia gama de bacterias tanto Gram positivas como Gram negativas (Daghrir y cols., 2013); sin embargo, el uso generalizado de TCs y la resistencia a los antimicrobianos (RAM) por parte de diversos patógenos generan un grave peligro para la salud. En un estudio realizado por Rossi y cols., 2008, se corroboró la pérdida de actividad antimicrobiana de la OTC para combatir *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) ATCC 29213 tras 120 min de tiempo de electrólisis con empleo de 50 mA cm<sup>2</sup>.

### **3.4 Eliminación de contaminantes emergentes presentes en soluciones acuosas**

El contar con una mejor calidad del agua y conservarla a largo plazo es una necesidad esencial para todos los seres vivos. Para esto, es prioritario la remoción de contaminantes presentes en aguas residuales, especialmente la eliminación de CE, por medio de técnicas factibles y amigables con el medio ambiente (Chaiwichian y cols., 2014). Algunas de las metodologías empleadas en el tratamiento de aguas contaminadas son las siguientes.

#### **3.4.1 Filtración por membranas**

Esta técnica se considera como una tecnología ecológica y de bajo costo energético (Daghrir y cols., 2013). La ósmosis inversa, la nanofiltración y la ultrafiltración son tecnologías clasificadas dentro de los procesos de filtración por membrana, que han sido aplicados en el tratamiento de aguas residuales, agua potable y recuperación de antibióticos (Radjenovic y cols. 2008, Koyuncu y cols., 2008). La técnica se basa en la separación de sustancias a través de membranas semipermeables que actúan como barreras selectivas. La fuerza impulsora en esta técnica son los gradientes de concentración, presión aplicada y presión osmótica. La filtración por membranas permite segregar los sólidos en suspensión, colorantes y bacterias mediante el mecanismo de flujo convectivo de poros conforme a la ley de Darcy. Las membranas utilizadas pueden ser poliméricas o cerámicas y cuentan con tamaños de poro diferentes dependiendo de su aplicación (Rezakazemi y cols., 2017). En un estudio sobre el agua potable en Alemania, se ha reportado la remoción de carbamazepina, cafeína, diclofenaco y naproxeno hasta de 95 % mediante la técnica de ósmosis inversa, en donde la eficacia de la técnica se le atribuyó al tamaño

de los poros de las membranas utilizadas, los cuales fueron de aproximadamente 0.5 nm (Heberer, 2002).

### 3.4.2 Procesos electroquímicos

Los métodos electroquímicos combinan la química y la ciencia electrónica, y es considerado como una técnica limpia y simple para el tratamiento de aguas residuales (Grimm y cols., 1998). En estos procesos no se requiere de la adición de productos químicos, ya que los contaminantes pueden ser eliminados mediante oxidaciones anódicas directas e indirectas. En el primer caso, el contaminante se distribuye en la superficie del ánodo, mientras ocurre la transferencia de electrones hacia la superficie del electrodo. La oxidación anódica puede ocurrir mediante conversión electroquímica (el contaminante se oxida parcialmente y se requiere un tratamiento posterior) o por combustión electroquímica (el contaminante se transforma en  $H_2O$ ,  $CO_2$  y otros componentes inorgánicos). Por otro lado, el proceso se vuelve indirecto cuando se electrogenera un fuerte agente oxidante en la superficie del ánodo y destruye el contaminante en solución, estos agentes oxidantes pueden ser especies intermediarias como lo son los radicales hidroxilo ( $\cdot OH$ ) y el peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) (Panizza y Cerisola, 2009, Homem y Santos, 2011). Hoy en día, la técnica permite ser aplicada para la eliminación de antibióticos como la TC, empleando diferentes condiciones experimentales. Miyata y cols., 2011, favorecieron la reducción de TC de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  hasta  $0.6 \text{ mg L}^{-1}$  bajo la influencia de una densidad de corriente de 1.5 A durante 6 h y utilizando Ti/IrO<sub>2</sub> como ánodo. A pesar de los buenos resultados en la oxidación de TC, la técnica sigue siendo limitada, debido al alto costo de operación ocasionado por el alto consumo de energía eléctrica (Anglada y cols., 2009).

### 3.4.3 Fotocatálisis

La fotocatálisis heterogénea permite la mineralización de los contaminantes orgánicos, formando productos intermediarios menos tóxicos,  $CO_2$  y  $H_2O$  (Ahmed y cols., 2011, Gupta y cols., 2015). Esta técnica se considera de gran potencial, debido a su bajo costo, y a que es un proceso sostenible en el tratamiento de aguas residuales (Chong y cols. 2011). En la literatura, se han reportados diversos trabajos sobre la degradación de TC, los cuales coinciden en la eficiencia del proceso. Addamo y cols., 2005, utilizaron un fotocatalizador de  $TiO_2$

(anatasa/rutilo), el cual fue irradiado con una fuente de luz UV durante 2 h para la degradación de TC, logrando un 98 % de fotodegradación. Por otro lado, Bu y Zhuang, 2013, utilizaron 0.4 g de un fotocatalizador de Cu/TiO<sub>2</sub> bajo una fuente de irradiación UV de 360 nm y lograron eliminar el 80 % de CTC.

#### 3.4.4 Adsorción

Entre los adsorbentes más utilizados se encuentra el carbón activado (CA), que representa, además, uno de los referentes en adsorción por su química superficial, propiedades de textura y altas capacidades de adsorción. Choi y cols., 2008, utilizaron CA para eliminar el antibiótico TC (10 – 100 µg L<sup>-1</sup>) presente en agua sintética y agua de río, logrando una eliminación del 94 % en el agua sintética, mientras que en el agua de río únicamente fue del 67 %. Por otro lado, Ortiz-Ramos y cols., 2022, investigaron la adsorción de TC en solución acuosa sobre diversas arcillas (bentonita, sepiolita, vermiculita, halloysita, flogopita y caolinita), demostrando que la bentonita presenta una alta capacidad de adsorción (283.5 mg g<sup>-1</sup>) a pH = 3, lo cual fue atribuido a la característica de hinchamiento por parte de la bentonita, la naturaleza de los cationes interlaminares y el tamaño de la molécula de TC.

#### 3.5 Nanocompuestos (NCs) a base de bismuto

En los procesos de fotocatalisis, se han utilizado diferentes fotocatalizadores, como son: TiO<sub>2</sub> y ZnO; sin embargo, su utilización en condiciones de irradiación con luz visible (simulada o solar) es ineficiente, debido a sus valores de ancho de banda prohibida (E<sub>g</sub>) y la alta recombinación de los pares electrón-hueco (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>), lo cual limita sus aplicaciones prácticas.

Otros fotocatalizadores estudiados en las últimas décadas son los nanocompuestos (NCs) de bismuto. Un estudio realizado en el año 2022 en torno a la producción de bismuto situó a México como el noveno país a nivel mundial, lo que considera a los fotocatalizadores a base de bismuto como materiales alternativos, prometedores y estratégicos nacionales. Entre estos NCs, el BiVO<sub>4</sub> (BVO) y Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> (BWO) presentan alta estabilidad química, baja toxicidad, buena disponibilidad, simplicidad en la síntesis y menor valor de E<sub>g</sub>, por lo que, permiten ser aplicados con éxito en remediación ambiental vía fotocatalisis con luz visible (Sharifi y cols., 2021).



### 3.5.1 Vanadato de bismuto (BiVO<sub>4</sub>)

El BVO es conocido como un fotocatalizador eficaz para la descomposición de compuestos orgánicos bajo irradiación visible (Nikam y Joshi, 2016, Tao y cols., 2015). Es un semiconductor tipo-n, cuenta con un  $E_g$  estrecho (2.4 eV), no es tóxico, es de bajo costo y presenta una gran estabilidad química en solución acuosa (Sánchez y cols., 2020). El BVO puede presentarse en las tres fases cristalinas siguientes (Moral-Rodríguez y cols., 2022):

- ❖ Scheelita monoclinica (m-s): Es considerada la fase más activa, debido a su estructura electrónica y su propiedad optoeléctrica de absorción de luz visible (Xi y Ye, 2010).
- ❖ Scheelita tetragonal (t-s): Es una variante de m-s, pero con estructura tetragonal. Las longitudes de los enlaces entre los átomos de Bi-O en t-s presentan menos deformación en comparación con los de (m-s), lo que provoca una actividad fotocatalítica inferior (Tokunaga y cols., 2001, Yu y Kudo, 2006).
- ❖ Circón tetragonal (t-z): Se caracteriza por ser una fase metaestable e inactiva. La fase t-z presenta una simetría mayor que la fase t-s y cuenta con una superficie rugosa y desordena. En consecuencia, las interacciones entre los átomos Bi-O no es efectiva (Saison y cols., 2015).

Pese a que la actividad fotocatalítica de m-s es superior a la de t-s y t-z, presenta algunos inconvenientes, como son: la elevada tasa de recombinación de los pares  $e^-/h^+$  y baja área específica, lo que limita su aplicación en fotocatalisis como fase pura (Sánchez y cols., 2020). La fase m-s ha sido aplicada como fotoánodo para la oxidación del agua bajo exposición solar, e inclusive, en la degradación de contaminantes como la rodamina B (RhB) (Bhatt y Lee, 2015, Dong y cols., 2014).

En un estudio realizado por H. Naing y cols., 2020, se probó la actividad fotocatalítica de un NC BVO (m-s)/sepiolita (30 %), activado con una fuente de luz visible de 420 nm para degradar TC (10 mg L<sup>-1</sup>) empleando 100 mg de NC. Alrededor del 78 % de TC fue degradado después de 240 min de irradiación.

### 3.5.2 Tungstato de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ )

El BWO, es un semiconductor tipo-n con un  $E_g$  entre 2.7 – 2.85 eV. Cuenta con buena estabilidad y alta actividad fotocatalítica, debido a que pertenece a las estructuras de la familia Aurivillius con capas alternadas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  y  $(\text{WO}_4)^{2-}$  (Wang y cols., 2020, Segovia-Sandoval y cols., 2022). Cuenta con propiedades interesantes como baja toxicidad, piezoelectricidad, ferroelectricidad y buena actividad fotocatalítica (Monisha y cols., 2020, Yue y cols., 2021). Debido a estas propiedades es posible su aplicación como conductor iónico, material dieléctrico, luminiscente y fotocatalizador (Shang y cols., 2019). Sin embargo, el BWO puro también presenta algunas desventajas, p.ej., alta tasa de recombinación de pares  $e^-/h^+$ , baja absorción de la luz visible y sitios activos limitados (Liang y cols., 2020, Segovia-Sandoval y cols., 2022).

Liang y cols., 2019, desarrollaron un NC de BWO modificado con biomasa de carbón (BWO/C) para la degradación de TC ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) con 100 mg de NC usando una lamara de Xenón de 420 nm. En este estudio se consiguió la degradación de 85.4 % en 90 min.

### 3.6 Procesos para la obtención de heterojuntas

La recombinación de  $e^-/h^+$  y la baja absorción de BVO y BWO empleados como fases independientes en fotocatálisis promueve la búsqueda de alternativas que inhiban dichos inconvenientes. Entre estas alternativas destaca el acoplamiento de ambos NCs; esto es, el diseño de heterojuntas del tipo BVO/BWO (Wang y cols., 2019, Chen y cols., 2016, Xue y cols., 2015). De acuerdo con lo descrito en el capítulo 2, una heterojunta es la unión de dos semiconductores con propiedades distintas. En las heterouniones, la tasa de recombinación de  $e^-/h^+$  se disminuye al ocurrir la transferencia eficiente de especies fotogeneradas entre las fases constituyentes y, por ende, se incrementa el desempeño fotocatalítico.

A continuación, se enlistan algunos de los procesos de síntesis empleados en la obtención de heterojuntas (Gan y cols., 2020, Yongchun y cols., 2023, Gupta y Mao, 2021):

- ❖ Síntesis hidrotérmal. Este proceso es uno de los métodos más utilizados en la preparación de NCs. Involucra el uso de un reactor autoclave, en el cual se llevará acabo la reacción y precipitación de las fases de interés a partir de una solución precursora. Como medio de reacción en este proceso se emplea agua y se aplican

diversas temperaturas, que van desde temperatura ambiente hasta temperaturas intermedias, p.ej. 270 °C. Las condiciones de presión pueden ser modificadas para controlar la morfología de las fases obtenidas.

- ❖ Síntesis solvotermal. Este proceso es muy similar al hidrotérmal, a diferencia de que los medios de reacción de la solución precursora son no acuosos, por lo que, deberá utilizarse alguna otra clase de solvente, p.ej., etilenglicol. En esta síntesis el solvente juega un papel muy importante ya que provee un medio para transferir presión, además de participar como componente químico. Puede ocurrir a altas presiones (entre 1 y 10,000 atm) y temperaturas entre (100 y 1000 °C).
- ❖ Síntesis por sales fundidas. Es una ruta sintética, la cual se basa en el uso de solventes inorgánicos o líquidos iónicos que funcionan como el medio de reacción y poseen punto de fusión relativamente bajos del estado sólido al líquido. Las sales empleadas facilitan la solubilidad, difusión y reacción de las especies involucradas en la síntesis de las fases pretendidas. En general este método implica tres etapas: i) Mezclado de los reactivos precursores con las sales seleccionadas; ii) Calentamiento de la mezcla a temperatura ligeramente superior al punto de fusión de las sales, creando así un solvente inorgánico y viscoso; iii) Nucleación y crecimiento, en donde toma lugar la formación de enlaces químicos y estructuras y el crecimiento de las partículas para conformar la morfología final.

### 3.7 Decoraciones con grafeno y nanopartículas de plata (NPs-Ag)

Algunos autores han adicionado NPs-Ag y grafeno a diversas heterojuntas para aumentar la absorción de fotones y permitir un buen flujo de electrones (Zhang y Ma, 2017, Wu y cols., 2020, Liang y cols., 2020, Segovia-Sandoval y cols., 2023).

El grafeno cuenta con excelentes propiedades fisicoquímicas, posee una estructura bidimensional única, alta conductividad, alta área específica y buena movilidad de electrones, siendo ésta última característica la que le permite actuar como puente para la migración de electrones durante el proceso fotocatalítico. Por tal motivo, la decoración de grafeno en BVO/BWO permite mejorar su rendimiento fotocatalítico (Whitener y cols., 2014).

Por otra parte, como ya se mencionó en el capítulo 2, los metales nobles, p.ej. NPs-Ag, incorporados en la superficie de fotocatalizadores o heterouniones exhiben el efecto LSPR, intensificando la capacidad de absorción de fotones en condiciones de luz visible, por lo que, actúan como aceptores de electrones y permiten la separación eficiente de las especies fotogeneradas durante la degradación fotocatalítica.

En este contexto, la incorporación de grafeno y/o NPs-Ag a las heterojuntas de BVO/BWO permitiría intensificar el desempeño catalítico, debido a la transferencia eficaz de las cargas fotogeneradas en las heterouniones decoradas por conducto de una sinergia efectiva entre las fases constituyentes.

### **3.8 Aplicación de heterojuntas BVO/BWO en la degradación de moléculas orgánicas e inactivación de microorganismos en soluciones acuosas**

En los últimos años, se ha realizado diversos estudios sobre la degradación de contaminantes orgánicos mediante procesos de fotocatalisis y la aplicación de heterojuntas del tipo BVO/BWO.

Segovia-Sandoval y cols., 2023, sintetizaron heterojuntas de BVO/BWO decoradas con nanopartículas de plata (NPs-Ag, 6 % en peso) y grafeno (3% en peso) a través de sales fundidas. Se analizó la degradación de TC y RhB ( $5 - 10 \text{ mg L}^{-1}$ ), utilizando una fuente de radiación de 19 W a una longitud de onda de 465 nm y una dosis de fotocatalizador de 50 – 100 mg. Se demostró que, en general, la incorporación de grafeno y Ag mejoraron la actividad catalítica y, entre las heterouniones decoradas la que contenía NPs-Ag presentó el desempeño más alto. Se reportó un 73 % de degradación de TC en 40 min de irradiación, en tanto que se consiguió el 100 % de eliminación de RhB en los 180 min empleando la heterojunta decorada únicamente con NPs-Ag.

Por otra parte, Zhang y cols., 2023, siguieron un proceso hidrotérmal para la obtención de BVO/BWO. Se analizó la degradación de OTC a una concentración de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  con 10 mg de la heterounión y una fuente de irradiación de Xe que empleó filtros de longitud de onda mayores a 400 nm. La fotodegradación de OTC alcanzada fue del 75 % en 60 min de irradiación.

Hu y cols., 2021, desarrollaron una heterojunta ternaria por un proceso hidrotermal, intercalando BVO/BWO entre láminas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (nitruro de carbono) y la aplicaron en la degradación de TC. En esta investigación se empleó una concentración inicial de 20 mg L<sup>-1</sup> de TC, 40 mg de heterounión y una lámpara de Xe (300 W). Se logró degradar el 94.8 % de TC después de 60 min de iluminación.

Chaiwichian y cols., 2014, formaron una heterojunta de BVO/BWO por síntesis hidrotermal para su aplicación en la degradación de azul de metileno (MB). La masa de BVO/BWO utilizada fue 50 mg, la concentración de MB igual a 2x10<sup>-4</sup> M y se usó una lámpara halógena de 50 W con un filtro para impedir el paso de radiación UV. La degradación de MB conseguida fue de 69 % en 120 min.

Zhang y cols., 2012, sintetizaron una heterojunta de BVO/BWO por un proceso hidrotermal y la aplicaron para la degradación de fenol. Se alcanzó el 81 % de degradación después de 6 h en condiciones de irradiación con luz visible.

Ju y cols., 2014, obtuvieron la heterojunta de BVO/BWO por síntesis hidrotermal y un proceso de calcinación posterior a 600 °C. La dosis de fotocatalizador aplicada fue de 100/100 mg mL<sup>-1</sup> y la concentración de RhB igual a 1x10<sup>-5</sup> M. Los resultados mostraron un 100 % de degradación de RhB después de 30 min de irradiación con una lámpara de Xe (300 W).

Ju y cols., 2016, analizaron la fotoinactivación de *E. coli*, *P. aeruginosa* y *S. aureus* en concentraciones de 3x10<sup>6</sup>, 8.5x10<sup>6</sup> y 3x10<sup>6</sup> UFC mL<sup>-1</sup>, respectivamente, con el uso de una heterounión BWO/BVO que se fotoactivó con una lámpara de Xe (500 W). En este estudio se consiguió el 100 % de inactivación en 30 min de irradiación para todas las bacterias, y se concluyó que la incorporación de BiVO<sub>4</sub> mejora significativamente la actividad fotocatalítica de la heterounión.

Lee y Dhakal, 2018, evaluaron la actividad bactericida de 5 % Ag-BiVO<sub>4</sub> contra *E. coli* (8x10<sup>8</sup> UFC mL<sup>-1</sup>). Se logró el 100 % de inactivación en 30 min con una fuente de luz de Xe (150 W) con un filtro de corte de radiación UV en 420 nm. Los autores asociaron la alta actividad antibacteriana a la presencia de NP-Ag.

Bermúdez-Jiménez y cols., 2019, fabricaron un hidrogel con incrustaciones de Au con morfología de nanobarras (AuNRs) y lo aplicaron en la fotoinactivación de *Staphylococcus epidermidis* (*S. epidermidis*,  $1.7 \pm 0.6 \mu\text{g mL}^{-1}$ ), *S. aureus* ( $0.1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ), *A. baumannii* ( $0.7 \pm 0.14 \mu\text{g mL}^{-1}$ ), *E. coli* ( $2.3 \pm 0.6 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) y *P. aeruginosa* ( $0.4 \pm 0.17 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) utilizando un LED infrarrojo (200 mW) durante 2 min. En esta investigación se concluyó la inactivación exitosa del 100 % de las bacterias.

## CAPÍTULO 4. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

### 4.1 Justificación

En la actualidad, el desarrollo industrial y el crecimiento demográfico ha producido la generación irracional de desechos orgánicos e inorgánicos. Estos desechos son los que tienen mayor repercusión en el medio ambiente, debido a la dificultad de eliminarlos de forma eficaz y sin generar subproductos más tóxicos. La acumulación de diversos contaminantes emergentes (CE) en aguas superficiales se ha confirmado recurrentemente, lo cual representa una gran preocupación, debido a la inexistencia de alguna norma que determine o regule la concentración máxima permisible de CE. Los CE pueden causar diversas enfermedades en los seres humanos, como son: actividad hepática, efectos cognitivos, desórdenes sexuales y afectaciones en el sistema cardiaco. La tetraciclina (TC) es uno de los CE que mayor revuelo ha causado, debido a que se utiliza frecuentemente en el tratamiento de infecciones provocadas por bacterias. Además, el consumo irracional y las malas prácticas al desechar la TC ha inducido que diversos patógenos generen resistencia a dicho antimicrobiano. En este contexto, es necesario la implementación de métodos alternativos y eficaces que permitan el tratamiento de aguas contaminadas con CE, entre los cuales destacan la adsorción y la fotodegradación. En literatura se ha reportado la utilización exitosa de semiconductores a base de bismuto, que permiten la remoción eficiente de TC vía adsorción y fotocatalisis heterogénea. A pesar de estos avances, se continúa en la búsqueda de semiconductores (fotocatalizadores) de bismuto que aumenten la eficiencia, por ejemplo, las heterouniones (o heterojuntas) de fotocatalizadores de compuestos de bismuto acoplados. No obstante, aun en estas heterojuntas, se presenta baja absorción y rápida recombinación de pares electrón-hueco fotogenerados, por lo que se requiere la incorporación de otras fases que aumenten la respuesta óptica y separen eficientemente los pares fotogenerados. Una alternativa es la decoración de heterojuntas con nanopartículas de plata (NPs-Ag) y grafeno (G), que destacan por su efecto LSPR y puente para la migración de electrones, respectivamente. Ante este escenario, las heterojuntas activas con luz visible del tipo  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  sintetizadas por química verde y decoradas con NPs-Ag y G representan una alternativa viable que puede aplicarse en la adsorción y fotodegradación de TC y en la inactivación de bacterias en solución resistentes a este antibiótico.

## 4.2 Hipótesis

El acoplamiento de los semiconductores n-BVO y n-BWO vía la formación de heterojuntas del tipo BVO/BWO decoradas con Ag y G y sintetizadas por química verde permitirán la remoción eficiente de tetraciclina e inactivación de bacterias patógenas en soluciones acuosas.

## 4.3 Objetivos

### 4.3.1 Objetivo general

Sintetizar por química verde heterojuntas n-n del tipo  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  decoradas con nanopartículas de plata y grafeno activas con luz visible y su aplicación en la remoción de tetraciclina e inactivación de microorganismos en soluciones acuosas, vía adsorción y fotocatalisis.

### 4.3.2 Objetivos específicos

- ❖ Sintetizar por química verde  $\text{BiVO}_4$  (BVO),  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (BWO), BVO/BWO y BVO/BWO decorada con nanopartículas de Ag (NPs-Ag) y/o grafeno funcionalizado (G).
- ❖ Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los nanocompuestos (NCs) sintetizados por diversas técnicas analíticas, como son: Difracción de Rayos X (DRX), espectroscopia Raman, absorbancia y reflectancia difusa (UV-Vis DRS), potencial Zeta, fotoluminiscencia (PL), espectroscopia infrarroja (FT-IR) y microscopía electrónica de barrido (MEB).
- ❖ Analizar la actividad fotocatalítica de BVO, BWO y heterojuntas BVO/BWO decoradas con NPs-Ag y G en la degradación de TC, empleando un LED (Light emitting diode) azul de baja potencia (50 W) como fuente visible de activación.
- ❖ Estudiar los efectos dosis (masa de fotocatalizador/volumen TC), concentración inicial de TC y pH de la solución en la actividad fotocatalítica de la heterojunta con el desempeño catalítico más alto.
- ❖ Determinar las principales especies oxidativas causantes de la degradación de TC.



- ❖ Realizar la identificación de los productos de degradación de TC al máximo tiempo de fotodegradación por medio de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-MS).
- ❖ Analizar la estabilidad química y estructural mediante ciclos de reúso de la heterojunta con la actividad catalítica más alta.
- ❖ Investigar la capacidad de adsorción de TC sobre los NCs sintetizados. Analizar el efecto pH y fuerza iónica de la solución en la máxima masa adsorbida de TC sobre el NC con la capacidad de adsorción más alta.
- ❖ Elucidar el mecanismo de adsorción de TC sobre el NC con el desempeño catalítico más alto.
- ❖ Evaluar la capacidad de la heterojunta con el desempeño catalítico más alto en la fotoinactivación de diversas bacterias con perfiles de resistencia.

## CAPÍTULO 5. REACTIVOS, SUSTANCIAS Y EQUIPOS DE LABORATORIO

### 5.1 Fotocatalizadores y adsorbentes

En el presente trabajo se sintetizaron diversos nanocompuestos (NCs) que fueron empleados como fotocatalizadores y adsorbentes. Se prepararon los NCs  $\text{BiVO}_4$  (BVO) y  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (BWO), los cuales conforman la heterojunta  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (BVO/BWO) en relación 1:1 (% en peso). Una vez obtenida esta heterojunta, se procedió su decoración con lo siguiente:

- ❖ Nanopartículas de plata (NPs-Ag) en dosis de 1.25 % (% en peso con respecto a BVO/BWO) por el proceso de fotodeposición, heterojunta 1.25 Ag-BVO/BWO.
- ❖ Grafeno funcionalizado con ácido cítrico (0.5 M) adicionado al 3 % (% en peso respecto a BVO/BWO), heterojunta G-BVO/BWO.
- ❖ NPs-Ag y G añadidos al 1.25 y 3 % (% en peso respecto a BVO/BWO), respectivamente, heterojunta Ag-G-BVO/BWO.

Lo anterior, dio lugar a la obtención de 6 NCs que serán utilizados a lo largo de este trabajo. Los detalles de los procedimientos y técnicas empleadas en su preparación se describen en el capítulo 6.

### 5.2 Sustancia contaminante

Para este trabajo se empleó tetraciclina (TC) provista por Sigma-Merck (SKU: 60-54-8, assay  $\geq 88$  % (HPLC)). La TC se utilizó en solución acuosa a diferentes concentraciones, valores de pH y fuerza iónica de la solución. La preparación de las diversas soluciones de TC se realizó en agua desionizada.

### 5.3 Reactivos y solventes

La Tabla 5.1 enlista los reactivos utilizados, en la que se hace énfasis en la fórmula química, especificaciones y aplicación en el desarrollo experimental de esta investigación.

#### **5.4 Soluciones patrón**

Las soluciones patrón utilizadas en este trabajo fueron preparadas haciendo uso de agua desionizada como disolvente. La Tabla 5.2 presenta el volumen y/o masa empleados en su preparación.

#### **5.5 Instrumentos y equipo de laboratorio**

La Tabla 5.3 enlista los diversos instrumentos y equipos de laboratorio utilizados en el desarrollo experimental de este trabajo, además de su marca y modelo.

#### **5.6 Sistema fotocatalítico empleado en la degradación de TC.**

El estudio de la actividad fotocatalítica de los NCs sintetizados se realizó en un fotorreactor como el que se muestra en la Figura 5.1. El fotorreactor consta de una luz LED (Light Emitting Diode) azul que emplea tecnología chip on board (COB, por sus siglas en inglés) con emisión principal en 465 nm (color azul) y potencia de 50 W (255,000 lux). Además, el LED está equipado con un disipador de calor y ventilador. Se suministró aire al sistema por medio de una bomba marca Elite, modelo A-801, conectada a una manguera de látex que se sumerge en la suspensión y emplea un flujo de aire alto y constante durante todo el tiempo de irradiación.

#### **5.7 Adsorbedor experimental de lote empleado en la adsorción de TC.**

El estudio de la capacidad de adsorción para los NCs sintetizados se realizó en un adsorbedor experimental de lote como el que se muestra en la Figura 5.2. El adsorbedor consta de tubos falcón de 50 mL situados en una gradilla la cual se sumerge parcialmente dentro de un baño de acrílico con agua a temperatura constante, 25 °C, controlada con un recirculador de inmersión.

## CAPÍTULO 6. MATERIAL Y MÉTODOS

### 6.1 Síntesis de NCs

En esta investigación se sintetizaron por química verde NCs de BVO y BWO, además de heterojuntas del tipo BVO/BWO decoradas con NPs-Ag y G.

#### 6.1.1 Precursores BVO y BWO

La síntesis por química verde consideró una metodología hidrotermal. Para la obtención de BVO, se disolvieron 4.50 mmol de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 90 mL de  $\text{HNO}_3$  (2 M), denominada solución A. En paralelo, se diluyeron 4.50 mmol de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  en 90 mL de  $\text{NaOH}$  (1 M), identificada como solución B. Ambas soluciones, se mantuvieron bajo agitación magnética a 500 rpm durante 30 min. Posteriormente, la solución B se incorporó gota a gota a la solución A, dando origen a la solución C, la cual se mantuvo en agitación, en las mismas condiciones que A y B, y se le ajustó el pH a 7, agregando gotas de una solución de  $\text{NaOH}$  (10 M). La mezcla resultante se transfirió a un autoclave de acero inoxidable de 250 mL revestido de teflón. Enseguida, el autoclave se colocó dentro de una estufa para calentarse a 180 °C durante 12 h. Transcurrido este tiempo, se retiró el líquido sobrenadante y se iniciaron los lavados de BVO, los cuales se realizaron por 3 ocasiones con agua desionizada y 2 con una solución etanol:agua (1:1, V/V), utilizando una centrifuga a 4500 rpm durante 15 min para cada lavado. Finalmente, el BVO obtenido se secó a 60 °C por 12 h. El polvo fino de BVO presentó un color amarillo brillante.

La preparación de BWO consideró el mismo procedimiento anteriormente descrito, excepto que se disolvieron 4.18 mmol de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en la solución A y 2.09 mmol de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en la solución B (en lugar de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ). El polvo obtenido de BWO mostró una coloración blanca/aperlada.

#### 6.1.2 Heterojunta BVO/BWO

La síntesis de la heterojunta BVO/BWO se realizó por 4 rutas diferentes. Esto con la finalidad de obtener únicamente las fases cristalinas monoclinica del BVO y ortorrómbica del BWO.

**RUTA 1 (R1).** Se disolvieron 1.5 mmol de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 15 mL de etilenglicol (EG) para formar la solución A. Enseguida, se preparó una solución B, a partir de la disolución de 1.50 mmol de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  en 15 mL de NaOH (1 M). Después, ambas soluciones se mantuvieron en agitación magnética a 500 rpm durante 1 h. Posteriormente, se incorporó la solución B en la solución A gota a gota para dar origen a la solución C, a la cual se le ajustó el pH a 7 con gotas de  $\text{HNO}_3$  (10 M). A la par de la solución C, se preparó una suspensión D, que contenía 0.49 g de BWO previamente sintetizado (apartado 6.1.1) en 30 mL de agua desionizada a un pH de 7. Enseguida, se incorporó la suspensión D en la solución C para dar lugar a la suspensión E, que se mantuvo en agitación durante 30 min y se ajustó nuevamente a pH 7. Esta suspensión, se transfirió a un autoclave de 100 mL revestido de teflón, el cual se colocó dentro de una estufa para iniciar un tratamiento térmico a 180 °C durante 12 h. Finalmente, se realizaron operaciones de lavado y secado de manera análoga al procedimiento empleado para BVO y BWO. El esquema representativo de la metodología seguida en R1 se muestra en la Figura 6.1.

**RUTA 2 (R2).** En esta ruta, se partió de 4 soluciones iniciales, A, B, C y D. La solución A y solución C se obtuvieron por la disolución de 1.50 y 1.40 mmol de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, en 15 mL de  $\text{HNO}_3$  (2 M). Para la solución B, se disolvieron 1.50 mmol de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  en 15 mL de NaOH (1 M) y, por último, para la solución D se disolvieron 0.70 mmol de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 15 mL de agua desionizada. Todas las soluciones se mantuvieron en agitación magnética a 500 rpm durante 30 min. La solución B se incorporó a la solución A por goteo para formar la solución E, mientras que la solución D se adicionó a la solución C para obtener la solución F. Las soluciones E y F se mantuvieron en agitación magnética a 500 rpm por 30 min y se les ajustó el pH a 7, con la adición de gotas de NaOH (10 M). Transcurridos los 30 min de agitación, se incorporó la solución F en la solución E por goteo, dando lugar a la solución G, la cual también se mantuvo en agitación por 30 min y a pH 7. Enseguida, la solución G se sometió a un tratamiento hidrotermal a 180 °C por 12 h. Concluido el tratamiento, se siguió el mismo procedimiento de lavado y secado descrito en la sección 6.1.1. El esquema representativo de esta síntesis se muestra en la Figura 6.2.

**RUTA 3 (R3).** Inicialmente, se preparó una solución A con 8.68 mmol de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  disueltos en 90 mL de  $\text{HNO}_3$  (2 M). A la par de la preparación de la solución A, se elaboró la solución B, disolviendo 4.50 mmol de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  y 2.09 mmol de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 90 mL de  $\text{NaOH}$  (1 M). Las soluciones A y B se mantuvieron en agitación magnética a 500 rpm por 30 min. Enseguida, se incorporó B en A, gota a gota, para formar la solución C, a la cual se le ajustó el pH a 7 con  $\text{NaOH}$  (10 M). La solución resultante se transfirió a un reactor autoclave de 250 mL revestido de teflón para iniciar el tratamiento hidrotermal a 180 °C durante 12 h. Transcurrido este tiempo, el BVO/BWO fue lavado y secado, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 6.1.1. La metodología seguida en R3 se representa esquemáticamente en la Figura 6.3.

**RUTA 4 (R4).** En esta ruta, se siguió exactamente el mismo procedimiento para la obtención de BVO/BWO por R3; excepto que el pH se ajustó a 9 en lugar de 7, adicionando mayor número de gotas de  $\text{NaOH}$  (10.0 M).

### 6.1.3 BVO/BWO decorada con NPs-Ag

En la incorporación de NPs-Ag a la heterojunta BVO/BWO (R3) se siguió el procedimiento de fotodeposición química (Figura 6.4). El porcentaje considerado para la decoración con NPs-Ag fue de 1.25 % en peso con respecto a BVO/BWO. Como primer paso, se preparó una suspensión A con 0.50 g de BVO/BWO en 80 mL de una solución metanol:agua (1:7 V/V), la cual se mantuvo en agitación magnética a 500 rpm durante 30 min. Enseguida, se preparó una solución B, que considera la disolución de la cantidad adecuada de  $\text{AgNO}_3$  (en función del 1.25 % de NPs-Ag) en 20 mL de agua desionizada, la cual se agitó durante 15 min a 500 rpm. Transcurridos los 15 min, se incorporó la solución B en la suspensión A, para formar la suspensión C, que se mantuvo en agitación durante 15 min adicionales. Posteriormente, se colocó la suspensión C dentro de un fotoreactor fabricado con LEDs blancos (SMD 5050, 78 LEDs, 15,000 lux, 19 W) y se mantuvo en agitación a 500 rpm. Esta suspensión se irradió durante 4 h a una distancia de 0.50 cm, manteniendo la temperatura en torno a 25 °C. En esta metodología, el metanol se oxida con los huecos que son generados durante la fotoactivación

del BVO/BWO, cediendo electrones a la Ag para reducirla a  $Ag^0$ . Al termino de las 4 h, se retiró el líquido sobrenadante y las partículas se lavaron 2 veces con agua desionizada y 1 ocasión con etanol al 96 %. Finalmente, las partículas obtenidas se secaron a 80 °C durante 24 h y se identificaron como Ag-BVO/BWO.

#### **6.1.4 BVO/BWO decorada con G**

En cuanto a la decoración de BVO/BWO con G, primero se sintetizó eco-grafeno (E-G), y, posteriormente, se funcionalizó con una solución de ácido cítrico (AC) a una concentración de 0.50 M.

##### **6.1.4.1 Obtención de eco-grafeno (E-G)**

Se preparó una solución A, disolviendo 5.80 g de CTAB en 40 mL de agua desionizada, en condiciones de agitación magnética a 500 rpm durante 35 min. Simultáneamente, se obtuvo una solución B con 15.30 g de glucosa disuelta en 100 mL de agua desionizada, empleando agitación constante de 500 rpm durante 15 min. Posteriormente, la solución B se incorporó a la solución A, utilizando 13 mL adicionales de agua desionizada para incorporar completamente B en A, y con ello dar origen a la solución C. Esta solución, se mantuvo en agitación durante 15 min a 550 rpm. Transcurrido este tiempo, se adicionaron 17 mL de  $NH_4OH$  a la solución C, con lo cual se generó la solución D, la cual se mantuvo en agitación a 500 rpm durante 15 min adicionales. Al finalizar, la solución D se transfirió a un autoclave de 250 mL revestido de polifenileno (PPL), que resiste temperaturas elevadas, y se inició el proceso hidrotermal, el cual se llevó a cabo a 250 °C durante 4 h. Una vez concluidas las 4 h, se separaron las partículas del sobrenadante por centrifugado a 4500 rpm durante 15 min. Enseguida, se realizaron 10 lavados del E-G con agua desionizada, los cuales consistieron en ciclos de agitación magnética a 500 rpm por 15 min, intercalados con operaciones de centrifugado a 4500 rpm por 15 min, hasta obtener un sobrenadante incoloro de pH cercano a 7. Posteriormente, las partículas del E-G se recuperaron en un tubo Falcon de 50 mL y se congelaron durante 20 h, aproximadamente. Finalmente, el tubo se colocó en una cámara de vacío durante 2 d para realizar el secado de las partículas.

#### 6.1.4.2 Eco-grafeno funcionalizado (G)

Se preparó una solución de ácido cítrico (AC) 0.50 M en un matraz volumétrico de 25 mL que se precalentó a 60 °C sobre una placa de calentamiento. Posteriormente, se tomaron 20 mL de la solución y se agregaron a un vaso de precipitado, el cual contenía 1 g de E-G. Enseguida, la suspensión se sometió a agitación durante 2 h a 200 rpm, manteniendo la temperatura en 60 °C. Transcurridas las 2 h, las partículas se dejaron sedimentar durante toda la noche. El sobrenadante se centrifugó a 4500 rpm durante 15 min para recuperar algunas partículas suspendidas. A continuación, las partículas de G sedimentadas se secaron a 80 °C durante 24 h en un vaso de precipitado de 100 mL, el cual se colocó dentro de otro vaso de 250 mL para evitar algún derrame. Al concluir las 24 h, se incrementó la temperatura a 110 °C por 3 h. Después, se removieron las partículas y se humedecieron con 30 mL de agua desionizada. Se realizaron 5 lavados de G, los cuales consistieron en agitación magnética a 500 rpm por 30 min, con operaciones de centrifugado intercaladas a 4500 rpm durante 15 min, hasta obtener un sobrenadante con un pH cercano a 2.8 (Figura 6.5).

#### 6.1.4.3 Decoración de BVO/BWO con G

Se preparó una suspensión A, a partir de una determinada masa de G (3% en peso, con relación al peso de BVO/BWO) en 40 mL de agua desionizada, empleado un baño ultrasónico y 6 lapsos de 5 min cada uno (c/u). Al terminar los 6 lapsos, se incorporaron 0.50 g de BVO/BWO a la suspensión A para formar la suspensión B, la cual nuevamente se dispersó con las condiciones previamente descritas. Enseguida, la suspensión B se mantuvo en agitación magnética a 700 rpm por 24 h. Posteriormente, se realizaron 4 lavados con agua desionizada, centrifugando la muestra a 4500 rpm durante 15 min. Finalmente, se realizó un secado a 60 °C durante 24 h, y el producto obtenido fue identificado como G-BVO/BWO. Este procedimiento experimental se representa en la Figura 6.6.

#### 6.1.5 BVO/BWO decorada con G y NPs-Ag

Inicialmente, se realizó la decoración de BVO/BWO con G, tal como se describió en el apartado 6.1.4.3, aunque con la diferencia de que durante el último lavado se inició con la



decoración de NPs-Ag (detallado en el apartado 6.1.3). Este procedimiento se efectuó únicamente para la muestra con 1.25 % de NPs-Ag. La heterojunta obtenida se denominó Ag-G-BVO/BWO.

## 6.2 Caracterización fisicoquímica de NCs

### 6.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Actualmente, la técnica de Difracción de rayos X (DRX) es una de las más adecuadas para efectuar la determinación de la estructura y composición de fases de diversos materiales cristalinos. Esta técnica permite asociar e identificar una serie de planos cristalográficos, los cuales son específicos de cada mineral o compuesto cristalino. Dichos planos se conocen como índices de Miller y se representan como (h k l) (Bragg, 1913).

La técnica consiste en el bombardeo de una muestra cristalina con rayos X de longitud de onda específica ( $\lambda$ ). Los rayos X se difractan con un ángulo específico ( $\theta$ ), los cuales poseen una distancia interplanar (d) característica del material analizado. La Ley de Bragg es la base de esta técnica y su expresión matemática describe el comportamiento de la difracción al entrar y salir de la muestra (Aragón, 2021). La ecuación de Bragg se expresa de la siguiente forma:

$$n\lambda = 2d * \text{sen}\theta \quad (6.1)$$

En donde n es el orden de difracción (para difracción de polvos se emplea  $n = 1$ ),  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X ( $\lambda = 0.154$  nm para Cu), d la distancia interplanar de la estructura cristalina y  $\theta$  es el ángulo de difracción; cada familia de planos se difracta a un ángulo de  $2\theta$  específico.

Es importante resaltar que, en promedio, una fase deberá estar presente en al menos un 4 % en peso para que ésta pueda ser detectada por la técnica. DRX es un análisis no destructivo, rápido y no representa daño a la salud humana, ya que el equipo cuenta con paredes que contienen plomo y vidrio de berilio, los cuales evitan la salida de los rayos X.

Con el fin de identificar las fases cristalinas que integran los NCs sintetizados, se realizaron análisis por DRX de BVO, BWO, BVO/BWO y BVO/BWO decorada con NPs-Ag

y/o G. El análisis se realizó en un difractómetro de rayos X, marca Rigaku, modelo Ultima IV, con un intervalo de medición de 10 a 80 ° (2θ), utilizando radiación de Cu-K<sub>α</sub> (λ = 0.154 nm). Las fases presentes en cada NC se identificaron por comparación con los estándares reportados en la base de datos Powder Diffraction File (PDF).

### 6.2.2 Raman

La obtención de los espectros Raman se realizó en un espectrómetro HORIBA, modelo xploRa PLUS. Esta técnica se centra en la identificación de los modos vibracionales de materiales a partir de su interacción con la luz. Esta técnica es útil incluso para determinar la coexistencia de otros materiales en muy bajas concentraciones o pequeñas regiones dentro de un material base. La luz al ser dispersada por la muestra, proporciona espectros específicos de la estructura del material analizado, formando así una “huella molecular” (Mulvaney y Keating, 2000).

Los espectros fueron adquiridos en un intervalo de 50 – 1000 cm<sup>-1</sup>, a excepción de las heterojuntas decoradas con G, las cuales se analizaron hasta los 1700 cm<sup>-1</sup>, debido a la presencia del grafeno. Los espectros Raman de los materiales basados en carbono suelen mostrar dos picos característicos, el pico D y G, los cuales suelen presentarse a frecuencias de 1350 y 1570 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Para el análisis de BVO, BWO, BVO/BWO y Ag-BVO/BWO (1.25 % NPs-Ag), se utilizó como fuente de excitación un láser con longitud de onda de 785 nm, mientras que para G-BVO/BWO y Ag-G-BVO/BWO se utilizó otro de 532 nm. Finalmente, los espectros Raman se analizaron mediante el programa Fityk, aproximando los datos experimentales a una curva obtenida mediante la deconvolución de los modos vibracionales a través de funciones Lorentzianas.

### 6.2.3 Absorbancia y reflectancia difusa (UV-Vis DRS)

La técnica UV-Vis DRS fue utilizada para el estudio de la respuesta óptica de los NCs, la determinación del borde óptico (BO) y ancho de banda prohibida (E<sub>g</sub>). Se usó un espectrofotómetro UV-Vis, marca SHIMADZU, modelo UV-2600, el cual permite acoplar una esfera de integración Shimadzu, modelo ISR-2600 PLUS (200 – 1400 nm), empleando BaSO<sub>4</sub> como material de referencia.

Los valores de BO se estimaron al extrapolar con una línea tangente a la región lineal de los espectros de absorbancia hasta interceptar con el eje X ( $\lambda = 200 - 1400$  nm). A partir del análisis de los datos de reflectancia, es posible obtener los valores de  $E_g$  para los NCs, aplicando el método Kubelka-Munk (KM) modificado (Welter y cols., 2023) y una representación del tipo Tauc. El coeficiente  $\alpha$  y la energía del fotón incidente ( $h\nu$ ) se relacionan directamente con el  $E_g$ , representación tipo Tauc (Chaiwichian y cols., 2014), de acuerdo con la siguiente expresión:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/n} \quad (6.2)$$

En donde  $\alpha$  se refiere al coeficiente de absorción,  $h\nu$  es la energía del fotón incidente,  $A$  la constante de proporcionalidad y  $n$  es el parámetro de transición dependiente del semiconductor,  $n = 1/2$  para transiciones indirectas y  $n = 2$  para transiciones directas.

El método (KM) modificado considera la relación con la reflectancia ( $R$ ) del material, la ecuación se describe como:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (6.3)$$

En donde  $R$  es la reflectancia difusa y  $F(R)$  es proporcional a  $\alpha$ .

Multiplicando  $F(R)$  y la energía del fotón ( $h\nu$ ) y aplicando el coeficiente  $n$  apropiado en función de la transición electrónica del semiconductor, se llega a la siguiente expresión (Segovia-Sandoval y cols., 2022):

$$[F(R)h\nu]^n = A(h\nu - E_g) \quad (6.4)$$

Los valores de  $E_g$  se obtuvieron extrapolarando la fracción lineal del modelo de KM modificado  $[F(R)h\nu]^n$  frente a la energía del fotón incidente ( $h\nu$ ); en donde el coeficiente  $n$  está asociado a las transiciones electrónicas. Cuando el máximo de la banda de valencia coincide con el mínimo de la banda de conducción se tiene una transición directa, mientras que se trata de transiciones indirectas cuando el máximo de la banda de valencia no coincide con el mínimo de la banda de conducción. En el caso de los NCs sintetizados, se utilizó  $n = 1/2$ , transición indirecta.

Para el análisis, los polvos se colocaron en un portamuestras de 1 cm de diámetro y 5 mm de espesor. El portamuestras fue colocado en el juego óptico de la esfera de integración para la obtención de los espectros de absorbancia y reflectancia difusa contra la longitud de onda.

#### 6.2.4 Potencial Zeta

La distribución de la carga superficial de los NCs sintetizados en función del pH de la solución se realizó en un zetámetro, marca Malvern, modelo Zetasizer Nano ZS90. El pH de la solución es uno de los principales factores que influyen en la carga superficial de las partículas en suspensión. Inicialmente, se prepararon 11 suspensiones que contenían 10 mg de NC y 50 mL de solución con fuerza iónica constante (0.01 N). El pH de las suspensiones fue ajustado en el intervalo de pH de 2 – 12, adicionando gotas de soluciones de NaOH y HCl (0.01 N). Durante 10 d, las suspensiones se mantuvieron en un baño a temperatura constante de 25 °C. Dichas suspensiones fueron diariamente agitadas con un Vortex por 10 min y ajustadas al pH específico. Al concluir los 10 d, las suspensiones se sonicaron por 10 min en un sonicador marca Branson, modelo 1800. Posteriormente, se extrajo una alícuota de 1 mL y se vertió en una celda de plástico marca Malvern, modelo DTS 1060, la cual se colocó dentro del zetámetro. En esta técnica, la magnitud de la fuerza de repulsión entre las partículas está directamente relacionada con la magnitud del potencial Zeta y, cuanto más se aleje el pH de la suspensión del  $pH_{PIE}$ , mayor será la carga superficial y el potencial Zeta (Greenwood, 2003).

Asimismo, se determinó el potencial Zeta de la heterojunta Ag-G-BVO/BWO saturada con TC, empleado una solución de fuerza iónica 0.01 N y tres valores de pH distintos (3, 5 y 7). Las suspensiones contenían 30 mg de la heterojunta dispersos en 20 mL de soluciones de TC, con concentraciones desde 5 hasta 120 mg L<sup>-1</sup>. Las suspensiones se mantuvieron en contacto durante 10 d al pH deseado y, transcurrido este tiempo, se midió el potencial Zeta de los coloides.

#### 6.2.5 Fotoluminiscencia

La emisión de fotoluminiscencia (photoluminescence, PL, por sus siglas en inglés) ha sido empleada para el análisis de la recombinación y separación del par electrón-hueco

fotogenerados; ya que, una baja recombinación de dichos portadores de carga contribuye a la mejora de la actividad fotocatalítica del fotocatalizador (Lidong y cols., 2019).

El análisis PL de los NCs se llevó a cabo en un espectrofotómetro de fluorescencia, marca Agilent Technologies, modelo Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer. Se prepararon 4 suspensiones que contenían 10 mg de NC en 10 mL de agua desionizada, las cuales se sonicaron durante 5 min. De estas suspensiones, se extrajeron alícuotas de 4 mL y se vertieron en una celda de cuarzo. Para este análisis, se estableció una longitud de onda de excitación de 360 nm.

#### **6.2.6 Espectroscopia infrarroja (FT-IR)**

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) es una técnica rápida y no destructiva para la determinación de componentes o grupos funcionales presentes en diversas muestras (Jaggi y Vij, 2006). La técnica permite la identificación de la composición de materias primas y compuestos, e incluso, ha sido utilizada en el análisis de moléculas pequeñas, células o tejidos y semiconductores (Berthomieu y Hienerwadel, 2009). El método de reflectancia total atenuada (attenuated total reflectance, ATR, por sus siglas en inglés) permite examinar superficies de muestras altamente absorbentes, las cuales no pueden ser estudiadas en modo de transmisión (Orsini y cols., 2000). Se eligió ATR/FT-IR para observar los cambios en los grupos funcionales presentes en los NCs sintetizados, en los NCs reutilizados en fotocatalisis y para los NCs con TC absorbida.

En la obtención de los espectros FT-IR de los NCs se empleó un espectrómetro, marca Agilent Technologies, modelo Carry 600. Inicialmente, se realizó la calibración del equipo, esto para eliminar las interferencias causadas por humedad y CO<sub>2</sub> en el ambiente. Enseguida, los NCs en forma de polvos fueron colocados en el módulo de ATR. Finalmente, los espectros FT-IR se obtuvieron en el intervalo de longitudes de onda de 3000 – 500 cm<sup>-1</sup>.

#### **6.2.7 Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

La morfología de la heterojunta Ag-G-BVO/BWO se observó en un microscopio electrónico de barrido (MEB), marca JEOL, modelo JSM-6610LV. Para el análisis, la muestra se secó previamente a 60 °C por 24 h. Posteriormente, la muestra en polvo se colocó sobre una cinta de carbón con adhesivo doble cara, la cual, a su vez, se adhirió sobre un portamuestra de

aluminio. Enseguida, el portamuestra se colocó dentro de una cámara de alto vacío para recubrir las partículas con una ligera capa de oro. Una vez recubierta la muestra, el portamuestra se introdujo dentro de la cámara del microscopio y se inició el vacío ( $>10^{-4}$  Torr). Las condiciones de operación del MEB fueron las siguientes: distancia de trabajo (working distance, WD, por sus siglas en inglés) 9 mm, convergencia del haz de electrones (spot size, SS por sus siglas en inglés), SS medio entre 40-45 que permitió la obtención de una imagen con detalles finos, y voltaje de aceleración de 12 a 15 kV. Las fotomicrografías se obtuvieron mediante electrones secundarios (SE, Secondary electrons).

### 6.3 Determinación de la concentración de TC en solución

La concentración inicial ( $C_{A0}$ ) y final ( $C_A$ ) de TC en solución acuosa se determinó en un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz, marca SHIMADZU, modelo UV-1900, y con el uso de una microcelda de cuarzo de 0.7 mL, marca Hellma Analytics. La absorbancia de TC se midió con 3 longitudes de onda ( $\lambda$ ) distintas: 356.5, 357.4 y 358.6 nm para pH 3, 5 y 7, respectivamente.

Para la cuantificación de la absorbancia de TC, previamente se elaboraron curvas de calibración a diferentes valores de pH (3, 5 y 7). Las curvas de calibración se prepararon a partir de soluciones estándar de TC con concentraciones en el intervalo entre 0.1 y 40 mg L<sup>-1</sup>. La Figura 6.7 presenta la curva de calibración a pH 5 y la ecuación de la regresión lineal de los datos. La ecuación se emplea para obtener la concentración real de TC a partir de la absorbancia de las diferentes soluciones estándar que conforman la curva de calibración.

La ecuación que determina la concentración de TC por medio de la curva de calibración a pH 5 fue la siguiente:

$$C_{TC} = 35.165 * Abs - 0.1731 \quad (6.5)$$

En esta ecuación, la variable  $y$  corresponde a la concentración de TC, mg L<sup>-1</sup>, mientras que la variable  $x$  es la absorbancia.

## 6.4 Métodos de obtención de los datos experimentales

### 6.4.1 Actividad fotocatalítica

Se prepararon 100 mL de una solución de TC a una concentración de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , la cual se transfirió a un vaso de precipitado de 250 mL. A este vaso, se adicionaron previamente 50 mg del fotocatalizador correspondiente. Enseguida, la suspensión se sonicó 2 veces durante 3 min para dispersar las partículas. Posteriormente, se ajustó el pH de la solución a 5, adicionando gotas de soluciones de NaOH y HCl (0.01 N). Esta suspensión, se sonicó nuevamente por 2 min y se colocó inmediatamente sobre una placa de calentamiento/agitación para iniciar el proceso de agitación a 500 rpm. Esta agitación, en condiciones de obscuridad y temperatura de  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , se realizó por 120 min para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción de la molécula de TC sobre la superficie del fotocatalizador, monitoreando el pH de la suspensión a lo largo del proceso y ajustándolo con la adición de gotas de HCl y NaOH (0.01 N). Al concluir este tiempo, el LED, ubicado a una distancia de 3 cm de la suspensión, fue encendido para comenzar la irradiación durante 40 min, manteniendo la agitación constante en 500 rpm y controlando la temperatura por debajo de  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$  con ayuda de un ventilador externo e independiente a la fuente de irradiación; además del suministro constante de aire. Para determinar la concentración de TC en la solución durante el proceso de fotocátalisis, se tomaron 9 alícuotas de 1 mL en diferentes tiempos de irradiación,  $t = 0, 1, 3, 6, 10, 15, 20, 30$  y 40 min. El volumen total extraído de la suspensión fue inferior al 10 %. Las alícuotas fueron centrifugadas 3 veces para separar las partículas de la solución. La concentración final de TC en las alícuotas fue analizada por espectrofotometría UV-Vis a la longitud de onda específica y de acuerdo con el pH de la solución. La ecuación para obtener el porcentaje de degradación de TC ( $\%X_{\text{TC}}$ ) se muestra en la sección 7.3.

Por otro lado, los datos experimentales del proceso fotocatalítico se ajustaron al modelo cinético de segundo orden (SO) y la ecuación de este modelo se presenta en la sección 7.3.

#### 6.4.2 Efectos de la dosis de fotocatalizador, concentración inicial TC, pH de la solución y especies oxidativas en la actividad fotocatalítica

De entre las heterojuntas sintetizadas, la que presentó mayor actividad fotocatalítica fue Ag-G-BVO/BWO, por lo que, esta heterounión se empleó en el estudio de las distintas condiciones experimentales que afectan el desempeño catalítico de Ag-G-BVO/BWO en la degradación de TC. El proceso fotocatalítico se realizó empleando la misma metodología descrita en la sección anterior y, en función del efecto por analizar, se modificaron algunas condiciones iniciales.

El efecto dosis de fotocatalizador (masa fotocatalizador/volumen TC) se llevó a cabo variando la masa del NC de la siguiente forma: 15/100, 30/100, 50/100 y 100/100 mg mL<sup>-1</sup>. Para el efecto de la concentración inicial (C<sub>A0</sub>) de TC, se emplearon concentraciones de 10, 15 y 20 mg L<sup>-1</sup>. En cuanto al efecto de pH de la solución, se utilizaron soluciones a pH de 3, 5 y 7. Finalmente, para la determinación de las principales especies oxidativas que causan la fotodegradación de TC se añadieron, de forma individual y 5 min antes de encender el LED, las especies siguientes: EDTA-Na<sub>2</sub> (20 mg), IPA (1 mL) y AA (10 mg), como secuestrantes de huecos ( $h^+$ ), radicales hidroxilo ( $\cdot OH$ ) y superóxidos ( $\cdot O_2^-$ ), respectivamente.

#### 6.4.3 Equilibrio de adsorción

Para la obtención de los datos experimentales del equilibrio de adsorción, se empleó un adsorbedor de lote como el que se representa en la sección 5.7. El adsorbedor consta de tubos falcón de 50 mL, dentro de cada tubo se contactaron 30 mg de NC con 20 mL de solución de TC en concentraciones en el intervalo de 5 hasta 120 mg L<sup>-1</sup>, fuerza iónica de 0.01 N y pH 5. A lo largo de 10 d, o hasta alcanzar el equilibrio, los adsorbedores fueron diariamente agitados con un Vortex por 10 min y, posteriormente, se les ajustó el pH con la adición de soluciones de NaOH y HCl (0.01 N). Transcurridos los 10 d, tiempo en el que se alcanzó el equilibrio de adsorción, los adsorbedores se centrifugaron a 4500 rpm por 10 min para separar las partículas del NC y, seguidamente, se cuantificó la concentración final de TC. Se estudió la capacidad de adsorción de TC en solución acuosa sobre BVO, BWO, BVO/BWO, G-BVO/BWO, Ag-



BVO/BWO y Ag-G-BVO/BWO. La masa adsorbida de TC por gramo de NC se determinó mediante un balance de masa, el cual se representa en la sección 7.4.

#### 6.4.4 Equilibrio de desorción

Este estudio se realizó en dos etapas, la etapa de adsorción y la de desorción. Los experimentos de adsorción-desorción fueron efectuados para conocer la reversibilidad de la adsorción de TC sorbida sobre Ag-G-BVO/BWO. Al inicio de la etapa de adsorción, se contacta el NC con una solución de  $C_0$  conocida de TC. Esta concentración disminuye conforme se va adsorbiendo la TC sobre el NC, hasta alcanzar el equilibrio de adsorción,  $C_e$ . Mientras se reduce la concentración de TC en la solución, la masa adsorbida de TC,  $q$ , irá en aumento. Al alcanzar el equilibrio de adsorción, se retira la solución de TC del adsorbedor y, posteriormente, el NC con TC adsorbida se adiciona a 20 mL de una solución sin TC a pH 5, dando inicio a la segunda etapa, la de desorción. El pH de la solución se midió y ajusto durante 12 d, hasta alcanzar el equilibrio de desorción,  $C_d$ , siguiendo los mismos pasos que en la etapa de adsorción para conocer la masa de TC que no se desorbió ( $q_d$ ). Finalmente, una vez obtenido el valor de  $q_d$  es posible conocer el porcentaje de desorción de TC por medio de las ecuaciones que se presentan en la sección 7.6.

#### 6.4.5 Fotoinactivación de bacterias

En la capacidad de inactivación del fotocatalizador Ag-G-BVO/BWO se utilizaron diversas cepas con perfiles de resistencia, las cuales fueron aisladas de pacientes hospitalizados, entre ellas se encuentran aislados con procesos infecciosos por Gram negativos tales como: *Acinetobacter baumannii* (*A. baumannii*), *Klebsiella pneumoniae* (*K. pneumoniae*), *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*), además de *Enterococcus faecalis* (*E. faecalis*) y *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), como bacterias Gram positivas. Los materiales utilizados en este estudio fueron previamente esterilizados a 121 °C durante 20 min en una autoclave. Las pruebas de fotoinactivación se llevaron a cabo bajo irradiación con una fuente de luz LED azul, con longitud de onda de 450 nm y 19 W de potencia total. La temperatura de la suspensión fotocatalizador/bacteria se mantuvo en un intervalo entre 20 y 25 °C, utilizando un baño de agua fría con ayuda de un recirculador. Se suspendió una masa de 10 mg de Ag-G-BVO/BWO en 10

mL de una solución estéril de medio mínimo, conformado por agua destilada y glucosa al 5 %, el cual fue capaz de dar los nutrientes y las condiciones osmóticas para que los microorganismos se mantuvieran estables bajo las condiciones de trabajo. En seguida, se adicionó la solución de bacterias, dicha solución se ajustó a la escala de McFarland a una absorbancia entre 0.08 a 0.1 a 600 nm, lo cual equivale a una concentración de  $1.5 \times 10^8$  unidades formadoras de colonias (UFC) por mL. Esta suspensión se mantuvo bajo irradiación constante y agitación a 500 rpm. A lo largo del tiempo de iluminación se extrajeron alícuotas de 10  $\mu$ L a diferentes intervalos de tiempo (0, 30, 60, 120, 180 y 240 min) y se realizó un conteo celular por el método Miles Misra, en placas incubadas con agar nutritivo a 37 °C durante 24 h.

### 6.5 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-MS)

Diversos subproductos se forman a consecuencia de la fotodegradación de TC, los cuales pueden ser identificados por la técnica analítica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-MS). Esta técnica se utiliza para separar y analizar compuestos volátiles y semivolátiles (Liu y cols., 2018). La identificación de los productos de TC generados al tiempo máximo de irradiación (40 min) se realizó en un cromatógrafo, marca Agilent Technologies, modelo 5975C, que emplea una columna marca Agilent, modelo 7683.

Para llevar a cabo la identificación de los productos, se realizó un experimento de fotocátalisis con la heterojunta Ag-G-BVO/BWO, bajo las mismas condiciones experimentales descritas en la sección 6.4.1. Se tomó una alícuota de 1 mL al finalizar el proceso de fotocátalisis ( $t = 40$  min). Posteriormente, la alícuota para análisis se preparó mediante un método de extracción, utilizando una mezcla de cloroformo-acetona (50/50 V/V).

Se utilizaron viales cónicos para la mezcla cloroformo-acetona y la alícuota ( $t = 40$  min) y se agitaron con un vortex por 30 s y se centrifugaron por 3 min. Después, se extrajo la fase formada en la parte superior del vial y se traspasó a un vial nuevo, realizando este procedimiento 2 veces. Posteriormente, se realizó el proceso de evaporación, utilizando  $N_2$ , hasta evaporar casi por completo la fase móvil. El equipo utilizado en esta etapa es un evaporador marca Biotage, modelo TurvoVap LV. A continuación, se incorporaron 200  $\mu$ l de hexano al vial cónico y se traspasó a otro vial de vidrio color ámbar para cromatografía y se selló. El análisis por la técnica

CG-MS empleó el programa Masas Offline Data Analysis, que permite la obtención de los cromatogramas con tiempo de retención de 0 - 25 min.

## CAPÍTULO 7. DATOS EXPERIMENTALES Y CÁLCULOS

### 7.1 Datos obtenidos del análisis de potencial Zeta

Siguiendo la metodología descrita en la sección 6.2.4, se obtuvo la distribución de la carga superficial en función del pH de la solución para BVO, BWO, BVO/BWO, Ag-BVO/BWO, G-BVO/BWO y Ag-G-BVO/BWO. Estos datos experimentales se presentan en la Tabla 7.1. Asimismo, se obtuvo la distribución de la carga superficial de TC adsorbida sobre Ag-G-BVO/BWO en función de la concentración inicial de TC (30, 45, 60, 90 y 120 mg L<sup>-1</sup>) a pH 3, 5 y 7 y fuerza iónica de 0.01 N (Tabla 7.2).

### 7.2 Cálculo de la concentración de TC

Siguiendo la metodología descrita en la sección 6.4, se determinó la concentración de TC en los experimentos de fotocálisis y adsorción. El Anexo A incluye los datos experimentales de las curvas de calibración a diferente pH y fuerza iónica utilizadas a lo largo de este trabajo. Las curvas se obtuvieron mediante un método de mínimos cuadrados como el que se describe en la ecuación 7.4.

### 7.3 Cálculo del porcentaje de fotodegradación de TC

Para conocer la actividad fotocatalítica de los NCs sintetizados se empleó la ecuación 7.1, que determina el porcentaje de degradación de TC (%X<sub>TC</sub>).

$$\%X_{TC} = \left(1 - \frac{C_A}{C_{A0}}\right) \times 100 \quad (7.1)$$

En donde %X<sub>TC</sub> determina el porcentaje de degradación, %; C<sub>A0</sub> es la concentración inicial de TC en t = 0 min, mg L<sup>-1</sup>; C<sub>A</sub> es la concentración de TC en un tiempo específico, mg L<sup>-1</sup>.

Enseguida, los datos obtenidos fueron interpretados por la ecuación del modelo cinético de segundo orden (SO), el cual se denota por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{C_{A0}} - \frac{1}{C_A} = k_2 * t \quad (7.2)$$

En donde  $k_2$  es la constante de velocidad para el modelo cinético de segundo orden,  $L \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ;  $C_{A0}$  es la concentración inicial de TC en  $t = 0 \text{ min}$ ,  $\text{mg L}^{-1}$ ;  $C_A$  es la concentración de TC en un tiempo específico,  $\text{mg L}^{-1}$ .

Enseguida, se demuestra detalladamente un ejemplo sobre el cálculo empleado en la determinación del  $\%X_{TC}$  de BVO a un tiempo de 40 min de irradiación (experimento No.BVO-40 del Anexo B, Tabla B1):

$$C_{A0} = 7.72 \text{ mg L}^{-1}$$

$$C_A = 2.35 \text{ mg L}^{-1}$$

$$\%X_{TC} = \left(1 - \frac{C_A}{C_{A0}}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{2.35 \text{ mg L}^{-1}}{7.72 \text{ mg L}^{-1}}\right) \times 100 = 69.56 \%$$

#### 7.4 Cálculo de la masa de TC adsorbida

La masa adsorbida de TC por gramo de NC se determinó mediante un balance de masa, el cual se expresa de la siguiente forma:

$$q = \frac{V}{m} (C_0 - C_e) \quad (7.3)$$

En donde  $q$  corresponde a la masa adsorbida de TC por gramo de fotocatalizador,  $\text{mg g}^{-1}$ ;  $V$  es el volumen de la solución de TC en el adsorbedor,  $L$ ;  $m$  es la masa del fotocatalizador,  $g$ ;  $C_0$  es la concentración inicial de TC,  $\text{mg L}^{-1}$ ;  $C_e$  concentración de TC en el equilibrio,  $\text{mg L}^{-1}$ .

Los datos experimentales se analizaron por medio de un programa que aplica un método de optimización basado en el algoritmo de Rosenbrock-Newton. De esta forma, se obtuvieron los parámetros de ajuste de 3 modelos de isothermas de adsorción, el modelo de Langmuir, Freundlich y Radke-Prausnitz. Para determinar la isoterma de adsorción que presentó el mejor ajuste a los datos experimentales, se utilizó la función de mínimos cuadrados, la cual representa mediante la siguiente expresión:

$$\text{Mínimo} = \sum (q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})^2 \quad (7.4)$$

En donde  $q_{\text{exp}}$  corresponde a la masa experimental de TC adsorbida por gramo de fotocatalizador,  $\text{mg g}^{-1}$ ;  $q_{\text{cal}}$  es la masa calculada de TC por gramo de fotocatalizador,  $\text{mg g}^{-1}$ .

Enseguida, se muestra con detalle un ejemplo sobre el cálculo empleado para determinar la cantidad de TC adsorbida sobre BVO a una concentración de 5 mg L<sup>-1</sup> (experimento No. BVO-5 del Anexo D, Tabla D1):

$$m = 0.0303 \text{ g}$$

$$V = 0.0206 \text{ L}$$

$$C_0 = 5.33 \text{ mg L}^{-1}$$

$$C_e = 2.76 \text{ mg L}^{-1}$$

$$q = \frac{V}{m}(C_0 - C_e) = \frac{0.0206 \text{ L}}{0.0303 \text{ g}}(5.33 \text{ mg L}^{-1} - 2.76 \text{ mg L}^{-1}) = 1.74 \text{ mg g}^{-1}$$

### 7.5 Cálculo de porcentaje de desviación promedio

El porcentaje de desviación promedio ( $\overline{\%D}$ ) para cada curva de decaimiento de la concentración adimensional ( $C_A/C_{A0}$ ) de TC en función del tiempo de irradiación se obtuvo mediante la siguiente ecuación:

$$\overline{\%D} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{C_{i,\text{exp}} - C_{i,\text{calc}}}{C_{i,\text{exp}}} \right| \times 100 \quad (7.5)$$

En donde:  $C_{i,\text{exp}}$  es la concentración de TC experimental, mg L<sup>-1</sup>;  $C_{i,\text{cal}}$  corresponde a la concentración de TC teórica, mg L<sup>-1</sup>.

Aplicando la ecuación 7.5 se calculó el  $\overline{\%D}$  para cada isoterma de adsorción obtenida, la única diferencia fue el uso de los valores de masa de TC adsorbida experimentalmente ( $q_{i,\text{exp}}$  en mg g<sup>-1</sup>) y la masa de TC adsorbida teóricamente ( $q_{i,\text{cal}}$  en mg g<sup>-1</sup>), en lugar de los valores de la concentración ( $C_i$ ).

### 7.6 Cálculo de la masa de TC que permanece adsorbida en un experimento de desorción

La reversibilidad de la adsorción se obtuvo con un experimento de adsorción-desorción. Utilizando la ecuación 7.6 es posible calcular la cantidad de TC adsorbida al final del experimento de desorción ( $q_d$ ), tal como se describe a continuación:

$$q_d = q_0 - \frac{V}{m}(C_d) \quad (7.6)$$

En donde  $q_0$  representa la masa de TC adsorbida al inicio del experimento de desorción,  $\text{mg g}^{-1}$ ;  $q_d$  la masa de TC adsorbida al final del experimento de desorción,  $\text{mg g}^{-1}$ ;  $V$  es el volumen de la solución de TC en el adsorbedor, L;  $m$  es la masa del fotocatalizador en g;  $C_d$  es la concentración en el equilibrio del experimento de desorción,  $\text{mg L}^{-1}$ .

Una vez obtenida  $q_d$ , es posible conocer el porcentaje de desorción de TC por medio de la siguiente ecuación:

$$\% \text{Desorción} = \frac{q_0 - q_d}{q_0 - q_{d,\text{rev}}} \times 100 \quad (7.7)$$

En donde  $q_0$  representa la masa de TC adsorbida al inicio del experimento de desorción,  $\text{mg g}^{-1}$ ;  $q_d$  la masa de TC adsorbida al final del experimento de desorción,  $\text{mg g}^{-1}$ ;  $q_{d,\text{rev}}$  corresponde a la masa de TC desorbida,  $\text{mg g}^{-1}$ .

Enseguida, se demuestra detalladamente un ejemplo del cálculo para determinar la cantidad de TC que permanece adsorbida sobre Ag-G-BVO/BWO a una concentración de  $45 \text{ mg L}^{-1}$  en la etapa de adsorción y pH 5 para adsorción-desorción (experimento No. Ag-G-BVO/BWO-45 del Anexo D, Tabla D11):

$$m = 0.0299 \text{ g}$$

$$V = 0.0209 \text{ L}$$

$$q_0 = 16.35 \text{ mg g}^{-1}$$

$$C_e = 0.313 \text{ mg L}^{-1}$$

$$q_d = q_0 - \frac{V}{m} (C_d) = 16.35 \text{ mg g}^{-1} - \frac{0.0209 \text{ L}}{0.0299 \text{ g}} (0.313 \text{ mg L}^{-1}) = 16.14 \text{ mg g}^{-1}$$

El porcentaje de masa de TC desorbida se calculó mediante la ecuación 7.7. Para el ejemplo anterior, el %Desorción se obtuvo como se ejemplifica a continuación:

$$\% \text{Desorción} = \frac{q_0 - q_d}{q_0 - q_{d,\text{rev}}} \times 100 = \frac{(16.35 - 16.14) \text{ mg g}^{-1}}{(16.35 - 13.02) \text{ mg g}^{-1}} \times 100 = 6.32 \%$$

### 7.7 Datos experimentales de la fotodegradación de TC: Estudio de diversos efectos

Los datos experimentales correspondientes a la degradación de TC sobre los NCs sintetizados ( $m = 50 \text{ mg}$ ,  $C_{-120} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 5) se presentan en el Anexo B (Tablas B1-B6).

De igual forma, el efecto dosis del fotocatalizador Ag-G-BVO/BWO ( $C_{-120} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 5,  $m = 15 - 100$ ), el efecto concentración inicial de TC ( $m = 50 \text{ mg}$ , pH 5,  $C_{-120} = 10, 15 \text{ y } 20 \text{ mg L}^{-1}$ ), el efecto pH de la solución ( $m = 50 \text{ mg}$ ,  $C_{-120} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH= 3, 5 y 7), especies oxidativas (IPA, EDTA- $\text{Na}_2$  y AA con  $m = 50 \text{ mg}$ ,  $C_{-120} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 5), y los ciclos de reúso de Ag-G-BVO/BWO ( $m = 50 \text{ mg}$ ,  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 5) se muestran en el Anexo B (Tablas B7-B15).

El Anexo C demuestra un estudio realizado de la actividad fotocatalítica que presentó Ag-BVO/BWO para degradar TC, el cual confirma el equilibrio alcanzado por la heterojunta a partir de los 40 min.

### 7.8 Datos experimentales e interpretación de las isothermas de adsorción de TC

Los datos experimentales correspondientes a la adsorción de TC sobre BVO, BWO, BVO/BWO, Ag-BVO/BWO, G-BVO/BWO y Ag-G-BVO/BWO (pH 5, F.I. 0.01 N,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) se presentan en el Anexo D (Tablas D1-D6). De igual forma, el efecto pH de la solución en la adsorción de TC sobre Ag-G-BVO/BWO a pH de 3 y 7 (F.I. 0.01 N,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) se reporta en el Anexo D (Tablas D7 y D8). Los datos de la influencia de la fuerza iónica 0.1 y 1 N en la capacidad de Ag-G-BVO/BWO para adsorber TC (pH 5,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) se muestran en el Anexo D (Tablas D9 y D10). Finalmente, los estudios de reversibilidad de adsorción de TC sobre Ag-G-BVO/BWO (pH 5, F.I. 0.01 N,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) se exponen en el Anexo D (Tabla D11).

Por medio de los modelos de isothermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Radke-Prausnitz se interpretaron los datos experimentales del equilibrio de adsorción, sección 2.6 Los parámetros del mejor ajuste se determinaron por medio del método de mínimos cuadrados y el cálculo de  $\overline{\%D}$ , empleando las ecuaciones 7.4 y 7.5, respectivamente. En las Tablas D12 - D14 del Anexo D se muestran los valores de los parámetros y  $\overline{\%D}$  para los diferentes modelos de isothermas de adsorción de TC.

### 7.9 Datos experimentales del proceso de fotoinactivación de bacterias

Los datos experimentales correspondientes a la fotoinactivación de *A. baumannii*, *K. pneumoniae*, *P. aeruginosa*, *E. faecalis* y *S. aureus* con el uso del fotocatalizador Ag-G-BVO/BWO se presentan en el Anexo E (Tablas E1-E5). En las tablas se muestran las 3 lecturas UFC  $\text{mL}^{-1}$  obtenidas para cada tiempo, así como los valores de  $\text{Log}_{10}$ , de los cuales se obtuvo



el promedio y la desviación estándar (DE) para cada uno. Cabe mencionar, el uso de dos controles. En el primero se trata de la solución de bacterias expuestas a la luz, en las mismas condiciones de análisis, pero sin la adición del fotocatalizador (indicado como control sin NCs), mientras que en el segundo se colocó la suspensión del fotocatalizador y las bacterias sin luz. Esto para desestimar el efecto de las condiciones de trabajo, como la agitación, temperatura y de la luz en la inactivación del microorganismo, o bien, que el fotocatalizador posea carácter antimicrobiano en ausencia de luz.

## CAPÍTULO 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 8.1 Caracterización fisicoquímica de NCs

#### 8.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 8.1 presenta los difractogramas de rayos X correspondientes a las 4 rutas de síntesis seguidas para la obtención de BVO/BWO. Como se observa en la figura, los difractogramas de las rutas R1, R2 y R4 presentan picos de difracción que coinciden con la fase tetragonal del BVO (PDF-083-1812). En cuanto a la ruta R3, se identificó la presencia de únicamente las reflexiones cristalográficas de la fase monoclinica del BVO (PDF-083-1699), de acuerdo con los picos de difracción localizados en las posiciones 18.81, 28.83, 30.53, 34.69, 39.81, 49.99, 53.35 y 59.71 ° ( $2\theta$ ) y relacionados con los índices de Miller (011), (013), (004), (200), (211), ( $\bar{2}20$ ), (116), (026), respectivamente. Dichos índices de Miller se indican en color naranja en el difractograma de R3. Además, se observa el conjunto de planos cristalográficos asociados a la fase ortorrómbica del BWO (PDF-079-2381), cuyas reflexiones principales se encuentran en las posiciones 28.37, 32.83, 47.14, 55.87, 58.62, 76.02 y 78.42 ° ( $2\theta$ ) y se asocian a los índices de Miller (131), (002), (260), (133), (262), (391), (204), correspondientemente. Estas reflexiones cristalinas están identificadas en color negro en el mismo difractograma. Los estándares reportados en el ICDD (International Center of Diffraction Data) para BiVO<sub>4</sub> monoclinico y Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> ortorrómbico se incluyen en la parte inferior y superior de la figura para facilitar la comparación con los difractogramas experimentales.

Los difractogramas obtenidos para BVO y BWO se muestran en la Figura 8.2. Los picos de difracción del BWO coinciden con la estructura ortorrómbica de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> (PDF-079-2381). Las posiciones de las reflexiones en 28.37, 32.83, 47.14, 55.87, 58.62, 76.02 y 78.42 ° ( $2\theta$ ) para el difractograma experimental de BWO se asocian a los índices de Miller (131), (002), (260), (133), (262), (391) y (204), respectivamente. En el caso de BVO, se identificaron, además de los picos de difracción de la fase monoclinica otros en 18.21, 24.39, 32.60 y 48.46 ° ( $2\theta$ ), relacionados con los índices de Miller (101), (200), (112) y (312) característicos de la fase tetragonal de BVO (PDF-083-1812).

La Figura 8.3 contiene los difractogramas de la heterojunta BVO/BWO y su decoración con Ag, G y Ag-G (Ag-BVO/BWO, G-BVO/BWO y Ag-G-BVO/BWO). En estos difractogramas se encontraron el grupo de reflexiones de BVO monoclinico y BWO ortorrómbico sin que se identificara por esta técnica picos adicionales relacionados con NPs-Ag o G, lo cual está asociado al bajo contenido de NPs-Ag (1.25 %) y a la estructura bidimensional (2D) del G.

### 8.1.2. Espectroscopia Raman

En la Figura 8.4 se muestran los espectros Raman de BVO, BWO y BVO/BWO. Las líneas negras punteadas corresponden a los espectros experimentales, las líneas rojas al ajuste y las líneas de otra coloración representan la descomposición del ajuste a partir de funciones Lorentzianas. El espectro Raman de BWO exhibe los modos vibracionales característicos del  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  en el intervalo de números de onda de 100 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . La estructura cristalina del BWO sólo presenta seis modos activos en Raman ( $2A_{1g} + B_{1g} + 3E_g$ ). El modo Raman localizado en 153  $\text{cm}^{-1}$  se asigna al movimiento de la red de los iones Bi. La banda en 306  $\text{cm}^{-1}$  muestra un modo pronunciado, que es asociado a las vibraciones de estiramiento W-O. La señal vibracional en 418  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al modo antisimétrico del octaedro  $\text{WO}_6^{6-}$ . La banda en 707  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye al modo antisimétrico de la cadena del  $\text{WO}_6$  y a los modos traslacionales de Bi-W, mientras que los modos en 795 y 826  $\text{cm}^{-1}$  se asocian a  $A_{1g}$  simétricos y antisimétricos de la vibración terminal O-W-O (Dong y cols., 2018, Liang y cols., 2019, Nagyné-Kovács y cols., 2019; Pinatti, 2020). El espectro Raman de BVO confirmó la coexistencia de la fase tetragonal y monoclinica, lo cual es resultado de la transición de segundo orden de la fase tetragonal a la monoclinica durante la síntesis de  $\text{BiVO}_4$ . La fase monoclinica presenta 18 modos activos en Raman ( $8A_g + 10 B_g$ ), mientras que la tetragonal exhibe 13 modos activos ( $3A_g + 5B_g + 5E_g$ ) (Moral-Rodríguez y cols., 2022; Pellicer-Porres y cols., 2018). Se identificaron seis modos asociados a la simetría monoclinica de BVO. La señal en 128  $\text{cm}^{-1}$  está asociada al modo externo de  $\text{BiVO}_4$  (rotacional/traslacional) y aporta poca información sobre los cambios estructurales. Las vibraciones en 210, 325 y 708  $\text{cm}^{-1}$  se relacionan con los modos  $A_{3g}$ ,  $A_{4g}$  y  $A_{7g}$ .

respectivamente. El modo  $A_{5g}$  en  $367\text{ cm}^{-1}$  es debido a la flexión del tetraedro  $\text{VO}_4^{3-}$ , mientras que el  $A_{8g}$  situado en torno a  $830\text{ cm}^{-1}$  se asocia al estiramiento de la vibración V-O. En cuanto a la fase tetragonal, se localizaron únicamente dos modos Raman en  $852$  y  $247\text{ cm}^{-1}$  referidos a la vibración antisimétrica V-O y al estiramiento del enlace Bi-O, respectivamente (Sánchez y cols., 2020), los cuales presentan una intensidad muy baja en comparación con los modos vibracionales de la simetría monoclinica (Lee y Dhakal, 2018, Soltani y cols., 2019, Lakhera y cols., 2019, Packiaraj y cols., 2020).

En la Tabla 8.1 se incluyen las posiciones específicas a los 5 modos Raman característicos de la heterojunta BVO/BWO. Asimismo, se presentan las posiciones específicas de dichos modos vibracionales de la heterojunta BVO/BWO decorada con Ag, G y Ag-G.

La Figura 8.5 muestra los espectros Raman de las heterojuntas BVO/BWO decoradas. En las heterouniones decoradas con Ag y/o G se aprecia un ligero desplazamiento y ensanchamiento de los fonones 1-5 (Tabla 8.1) hacia frecuencias menores (Red shift), lo cual está relacionado con el efecto LSPR de  $\text{Ag}^0$  en BVO/BWO (Yu y cols., 2015). En el caso de las heterojuntas decoradas con G, se observan dos señales Raman en  $1327$  y  $1585\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a los modos vibracionales D y G característicos del grafeno, Figura 8.5(a) y (b). El modo G se debe al movimiento de estiramiento de enlaces en el plano de los átomos de carbono con hibridación  $\text{sp}^2$ , mientras que el D se asocia a defectos y desórdenes locales en los bordes del grafeno  $\text{sp}^3$ . En ambas heterojuntas, G-BVO/BWO y Ag-G-BVO/BWO, el modo D se percibe atenuado, lo que se puede atribuir a un mayor grado de desorden en los bordes del grafeno, originando una señal G ancha (Kudin y cols., 2007).

El grado de grafitización de los materiales a base de carbono puede determinarse a través de la relación de la intensidad de los modos vibracionales D y G ( $I_D/I_G$ ). Si la relación  $I_D/I_G$  es cercana a 1, se trata de una exfoliación efectiva de grafeno. La  $I_D/I_G$  obtenida en ambas heterojuntas decoradas con G fue de 0.4, lo que sugiere un grado bajo de exfoliación. Kurniasari y cols. (2017) atribuyen la existencia de relaciones  $I_D/I_G$  bajas a la menor formación de defectos, lo que supone menor formación de dominios  $\text{sp}^2$ .

### 8.1.3 Absorbancia y reflectancia difusa (UV-Vis DRS)

La respuesta óptica de los NCs sintetizados se analizó mediante la técnica UV-Vis DRS. La Figura 8.6(a) muestra los espectros de absorbancia UV-Vis DRS para BVO, BWO, BVO/BWO, G-BVO/BWO, 1.25 Ag-BVO/BWO y Ag-G-BVO/BWO, y se observa que el borde óptico (BO) de BVO y BWO es de 526 y 425 nm, respectivamente. Por su parte, el BO de la heterojunta BVO/BWO decorada con NPs-Ag y/o G se encuentra entre 529 y 548 nm. El espectro de absorbancia de BWO demuestra que es principalmente activo en la región UV; sin embargo, el BO observado para el resto de NCs confirma que poseen respuesta en la región Vis (Chaiwichian y cols., 2014). Las heterojuntas 1.25 Ag-BVO/BWO y Ag-G-BVO/BWO mostraron la banda de absorción característica de la respuesta plasmónica de superficie localizada (LSPR) de NPs-Ag en torno a 550-700 nm, la cual se aprecia muy tenue y ancha. La forma e intensidad del plasmón LSPR de Ag es dependiente de la concentración, tamaño y morfología de las partículas (Wu y cols., 2020). Las heterojuntas decoradas con G mostraron un fondo de absorción en la región Vis-IR, que es una peculiaridad en NCs que contienen grafeno u otro material de carbono (Y. Chen y cols., 2017).

La banda prohibida ( $E_g$ ) de los NCs se determinó mediante el método K-M modificado y la representación tipo Tauc, (Zhang y Ma, 2017; Chen y cols., 2016), Figura 8.6(b). Los valores de  $E_g$  se encontraron en el intervalo de 2.27 a 3.02 eV (Tabla 8.2), los cuales resultaron similares a los reportados en literatura (Wang y cols., 2019, Hu y cols., 2021). Las heterojuntas Ag-BVO/BWO y Ag-G-BVO/BWO presentaron el menor valor de  $E_g$ , lo que supone un mejor desempeño fotocatalítico (Sánchez y cols., 2020; Wu y cols., 2020).

### 8.1.4 Potencial Zeta

El análisis del potencial Zeta permite determinar el pH del punto isoeléctrico ( $pH_{PIE}$ ) y la distribución de la carga superficial de los NCs sintetizados en función del pH de la solución. Las Figuras 8.7(a) y (b) exhiben el potencial Zeta en el intervalo de pH desde 2 a 12 para BVO, BWO, BVO/BWO, G-BVO/BWO, 1.25 Ag-BVO/BWO y Ag-G-BVO/BWO. Como se observa, únicamente BVO y G-BVO/BWO presentaron  $pH_{PIE}$  en 2.6 y 2.2, respectivamente.

Estos valores de  $\text{pH}_{\text{PIE}}$  indican que el BVO y G-BVO/BWO tienen carga superficial neutra; es decir, a dicho pH cuentan con el mismo número de cargas positivas y negativas. Para valores de  $\text{pH} < 2.6$ , el BVO y G-BVO/BWO presentan carga superficial positiva, mientras que a un  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PIE}}$  exhiben una carga negativa. El resto de los NCs mostraron carga superficial negativa en todo el intervalo del pH analizado.

Además, en la Figura 8.7(b) se observa que la distribución de la carga de Ag-BVO/BWO es muy similar a BVO/BWO (Figura 8.7(a)), esto se puede atribuir al bajo contenido de  $\text{Ag}^0$  en la heterojunta (1.25 %), lo cual no modificó considerablemente la carga superficial del NC. Aunado a lo anterior, las heterojuntas BVO/BWO decoradas presentan un incremento en la densidad de carga conforme aumenta el pH de la solución. El diagrama de especiación de TC (Figura 3.3) muestra la existencia de las especies  $\text{TCH}_3^+$ ,  $\text{TCH}_2^+$ ,  $\text{TCH}^-$  y  $\text{TC}^{2-}$  en función del pH de la solución, las cuales predominan en diferente valor de pH y de acuerdo con las constantes de disociación,  $\text{pK}_{\text{a}1} = 3.32$ ,  $\text{pK}_{\text{a}2} = 7.78$ , y  $\text{pK}_{\text{a}3} = 9.58$  (Ortiz-Ramos y cols., 2021). A pH entre 3 y 7, la especie predominante es la especie zwitteriónica (especie neutra,  $\text{TCH}_2^+$ ), a pH menor a 3 la molécula se encuentra cargada positivamente ( $\text{TCH}_3^+$ ) y a pH mayor a 7 se encuentra cargada negativamente ( $\text{TCH}^-$  y  $\text{TC}^{2-}$ ). De acuerdo con esto, en el intervalo de pH de 1 a 7, las interacciones electrostáticas atractivas entre la molécula de la TC y la superficie de las partículas pueden ser favorecidas.

### 8.1.5 Fotoluminiscencia

En la Figura 8.8 se muestran los espectros de fotoluminiscencia de BVO, BVO/BWO, G-BVO/BWO y Ag-G-BVO/BWO. La señal de emisión en 489 nm es más intensa en BVO, lo que indica mayor recombinación de  $e^-$  y  $h^+$ . La tasa de recombinación observada en BVO coincide con lo reportado en otros estudios (Geng y cols., 2014). Por su parte, BVO/BWO, G-BVO/BWO y Ag-BVO/BWO exhibieron una señal significativamente menos intensa, lo que sugiere una eficiente separación de  $e^-$  y  $h^+$  y supone un mejor desempeño fotocatalítico. Este comportamiento concuerda con otras investigaciones en torno a fotocatalizadores a base de bismuto decorados con NPs-Ag y grafeno (F. Chen y cols., 2016, Liang y cols., 2020).

### 8.1.6 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las Figura 8.9 y 8.10 presentan el análisis morfológico y químico realizado por MEB para Ag-G-BVO/BWO. En la Figura 8.9(a) se observa la existencia de dos morfologías distintas con tamaño micrométrico para BVO y BWO (indicadas con flechas de color verde y azul, respectivamente), Figura 8.9(b), las cuales pueden apreciarse mejor a mayores aumentos. En el caso de BVO, la forma es de tipo mancuerna con tamaño aproximado de 5  $\mu\text{m}$ , y está de acuerdo con el tipo de morfología reportada en literatura (Chen, F., y cols., 2016), Figura 8.9(c). En la Figura 8.9(d) se presenta el microanálisis realizado sobre BVO (indicado con el recuadro verde en (c), el cual confirma la presencia de los elementos químicos bismuto (Bi), vanadio (V) y oxígeno (O). Por su parte BWO, exhibe forma tipo microflor de tamaño aproximado a 2  $\mu\text{m}$ , que está constituida por nanoláminas, Figura 8.9(e). Este tipo de forma es similar a las reportadas con anterioridad para BWO (Ju y cols., 2016). El microanálisis realizado sobre la morfología de BWO (recuadro azul en la Figura 8.9(e)) ratificó la coexistencia de Bi, W y O, Figura 8.9(f).

El análisis elemental sobre la superficie de BVO (recuadro de color rojo en la Figura 8.10(a)) permitió identificar la presencia de NPs-Ag. En el EDX se corroboró la existencia de Bi, V, O y Ag, Figura 8.10(b). Además, se observó una morfología tipo lámina, la cual corresponde a un acumulado de G, Figura 8.10(c). El EDX realizado en G (recuadro marcado con rosa en la Figura 10(c)) confirmó la presencia de carbono (C), Figura 8.10(d). Se puede apreciar que las fases BVO y BWO no están localizadas sobre la superficie de G, sin embargo, el G está en contacto con BVO.

## 8.2 Actividad fotocatalítica de los NCs para degradar TC

Estos estudios se llevaron a cabo para evaluar la actividad catalítica de BVO, BWO, BVO/BWO, Ag-BVO/BWO (0.5–10 % Ag), G-BVO/BWO y Ag-G-BVO/BWO en la fotodegradación de TC. Los datos experimentales para determinar el porcentaje de adsorción (%Ads,  $t = 0$  min) y fotodegradación de TC (% $X_{\text{TC}}$ ,  $t = 40$  min), se obtuvieron siguiendo la

metodología descrita en la sección 6.4.1. Además, los datos experimentales de la fotodegradación de TC se ajustaron al modelo cinético de segundo orden (SO).

### 8.2.1 Actividad fotocatalítica de BVO, BWO y BVO/BWO

La Figura 8.11(a) muestra las curvas de decaimiento de la concentración adimensional ( $C_A/C_{A0}$ ) de TC en función del tiempo de irradiación ( $t = 0 - 40$  min) con el uso de BVO, BWO y BVO/BWO. Se realizó un experimento, empleando las mismas condiciones experimentales de fotocatalisis, pero sin la adición de fotocatalizador, denominado no fotocatalisis. Dicho experimento confirmó que la molécula de TC es estable bajo irradiación con luz LED azul. Los %Ads tras 120 min de agitación en obscuridad para BVO, BWO y BVO/BWO fueron 23, 21 y 28 %, respectivamente, mientras que los % $X_{TC}$  en 40 min de iluminación resultaron de 69, 71 y 71 %, correspondientemente, Tabla 8.3. El %Ads de BVO/BWO fue 1.22 y 1.33 veces mayor que el de BVO y BWO, respectivamente. Asimismo, el valor de  $k_2$  de BWO resultó 1.72 y 1.35 veces mayor que el de BVO y BVO/BWO, lo que sugiere que BWO es la fase que mejora la actividad catalítica en la heterounión BVO/BWO. Si bien,  $k_2$  es inferior en BVO/BWO en comparación con BWO, el % $X_{TC}$  en 40 min es equivalente.

Los espectros de absorbancia UV-Vis que se exhiben en la Figura 8.11(b) corresponden a la degradación de TC con el empleo de BVO/BWO. Se aprecian dos señales principales en el espectro UV-Vis de TC; la primera en 270 nm está asociada al cromóforo del anillo aromático A de TC, que contiene al acilamino e hidroxilo de la molécula, mientras que la situada en 357 nm se relaciona con los anillos aromáticos B, C y D de TC, incluyendo los cromóforos (Kang y cols., 2019; Zhu y cols., 2013). En estos espectros UV-Vis se observa la disminución de la concentración de TC en función de tiempo de irradiación, por conducto de la reducción de la absorbancia de la señal de 357 nm, concerniente a la ruptura de los grupos fenólicos en el anillo aromático B (Chu y cols., 2016). La señal en 270 nm se asocia a la degradación del anillo aromático A y la formación de subproductos de TC menor tamaño, provocando la disminución y un ligero desplazamiento de la señal hacia longitudes de onda menores, denominado efecto hipsocrómico (Y. Wang y cols., 2011b).



En la Tabla 8.3 se presenta el porcentaje de adsorción (%Ads), la concentración inicial ( $C_{A0}$ ), porcentaje de degradación de TC ( $\%X_{TC}$ ), constantes de velocidad para el modelo cinético de segundo orden ( $k_2$ ), coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y porcentaje de desviación promedio ( $\overline{\%D}$ ) para la fotodegradación de TC con el uso de BVO, BWO y BVO/BWO.

La Figura 8.12 describe el proceso del experimento general para la heterojunta BVO/BWO a condiciones de pH = 5,  $C_{A0} = 10 \text{ mg L}^{-1}$  y  $m = 50 \text{ mg}$ . El experimento consta del contacto entre la solución contaminada y el fotocatalizador durante 120 min en obscuridad (tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción), seguido del proceso de irradiación con la fuente LED durante 40 min. La temperatura se mantuvo por debajo de los 30 °C durante todo el proceso, el pH fue monitoreado y ajustado constantemente.

### 8.2.2 Actividad fotocatalítica de Ag-BVO/BWO, G-BVO/BWO y Ag-G-BVO/BWO

La Figura 8.13(a) presenta las curvas  $C_A/C_{A0}$  de TC con el uso de BVO/BWO y su decoración con Ag, G y Ag-G. Los valores de  $\%X_{TC}$  obtenidos en 40 min de irradiación fueron 71, 67, 72 y 77 % para BVO/BWO, G-BVO/BWO, Ag-BVO/BWO y Ag-G-BVO/BWO, correspondientemente, mientras que sus %Ads resultaron de 28, 26, 21 y 22 % (Tabla 8.4). La heterojunta que obtuvo  $\%X_{TC}$  más alto fue Ag-G-BVO/BWO, alcanzando  $\%X_{TC} = 77\%$ , en tanto que su  $k_2$  fue 1.5, 2.2 y 1.5 veces superior que la obtenida para Ag-BVO/BWO, G-BVO/BWO y BVO/BWO, respectivamente. Por su parte, la heterojunta G-BVO/BWO no mostró un aumento significativo en el %Ads y  $\%X_{TC}$  en comparación con BVO/BWO, lo que podría estar relacionado con una ineficiente dispersión y baja interacción entre G y BVO/BWO. Los espectros de absorbancia UV-Vis de la degradación de TC con el uso de Ag-G-BVO/BWO presentan una notoria disminución de las señales en 270 y 354 nm, Figura 8.13(b).

Estos resultados confirman que existe una sinergia al decorar BVO/BWO con NPs-Ag y G, favoreciendo el  $\%X_{TC}$ , aun cuando el %Ads obtenido para Ag-G-BVO/BWO fue el más bajo (22 %) en comparación con las otras heterojuntas. Con base en esto, se seleccionó esta heterojunta para realizar el estudio subsiguiente de los diversos efectos que tienen impacto en

el desempeño fotocatalítico de Ag-G-BVO/BWO (dosis de fotocatalizador, concentración inicial TC, pH de la solución, especies oxidativas y ciclos de reúso).

### 8.2.3 Efectos dosis de fotocatalizador, concentración inicial de TC y pH de la solución

#### 8.2.3.1 Dosis del fotocatalizador

En la Figura 8.14 se exhiben las curvas  $C_A/C_{A0}$  de TC para las diferentes dosis analizadas. Los  $\%X_{TC}$  alcanzados fueron de 56, 66, 77 y 69 % para 15/100, 30/100, 50/100 y 100/100 mg mL<sup>-1</sup>, correspondientemente, en tanto que los  $\%Ads$  obtenidos para estas dosis fueron 10, 15, 22 y 40 %, Tabla 8.6. La actividad fotocatalítica disminuyó significativamente entre 50/100, 30/100 y 15/100 mg mL<sup>-1</sup>, lo cual se atribuye, por una parte, a la menor producción de especies oxidativas, ( $h^+$ ,  $\cdot OH$  y  $\cdot O_2^-$ ) generadas por la menor cantidad de fotocatalizador y causantes de la degradación de TC y, por otra, a la disminución del número de sitios disponibles para la adsorción de TC sobre el fotocatalizador, lo cual guarda concordancia con los  $\%Ads$  obtenidos para estas dosis al mantener constante la concentración de TC en la solución. El valor de  $k_2$  para la dosis 50/100 mg mL<sup>-1</sup> fue 1.6 y 3.8 veces mayor que para 30/100 y 15/100 mg mL<sup>-1</sup>. La dosis 100/100 mg mL<sup>-1</sup> mostró disminución en la actividad catalítica, lo que podría asociarse a la cantidad excesiva de partículas suspendidas en la solución ocasionando la dispersión de luz. De acuerdo con estos resultados, la dosis 50/100 mg mL<sup>-1</sup> se seleccionó como la adecuada para analizar los efectos posteriores.

En la Tabla 8.5 se presentan los diversos valores de  $\%X_{TC}$ ,  $\%Ads$ ,  $k_2$ ,  $R^2$  y  $\overline{\%D}$  obtenidos de los distintos efectos analizados y su impacto en la actividad fotocatalítica de la heterojunta Ag-G-BVO/BWO.

#### 8.2.3.2 Concentración inicial de TC

La Figura 8.15 exhibe las curvas  $C_A/C_{A0}$  de TC para las diferentes concentraciones analizadas,  $C_{A-120}$ . Los  $\%X_{TC}$  alcanzados fueron de 77, 65 y 65 %, para  $C_{A-120}$  de 10, 15 y 20 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, y los  $\%Ads$  obtenidos fueron 22, 22 y 18 %, en el mismo orden (Tabla 8.5). Los resultados demuestran que el desempeño fotocatalítico disminuye a medida que incrementa la concentración inicial de TC, debido a la cantidad constante e insuficiente de

especies oxidativas fotogeneradas necesarias para degradar mayor cantidad de moléculas de TC. Al incrementar la  $C_{A-120}$  de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  a  $15$  y  $20 \text{ mg L}^{-1}$  el valor de  $k_2$  se redujo 1.7 y 2.1 veces, respectivamente.

### 8.2.3.3 pH de la solución contaminante

El pH de la solución del contaminante tiene un rol importante en el proceso de adsorción y degradación, puesto que el pH de la solución determina la especie predominante del contaminante en solución y la distribución de la carga superficial de las partículas en suspensión.

Las curvas  $C_A/C_{A0}$  de TC para los diferentes pH analizados se muestran en la Figura 8.16. Los  $\%X_{TC}$  alcanzados fueron de 57, 77 y 66 % a pH de la solución de pH 3, 5 y 7, respectivamente, en tanto que los  $\%Ads$  obtenidos fueron 31, 22 y 32 %, en el mismo orden (Tabla 8.5). Pese a que los  $\%Ads$  a pH 3 y 7 resultaron mayores, el  $\%X_{TC}$  se favoreció a pH = 5. Además, el valor de  $k_2$  a pH 5 fue 1.4 y 2.7 veces mayor que a pH 7 y 3, respectivamente.

Con base en el diagrama de especiación de la TC (Figura 3.3) y la carga superficial negativa de Ag-G-BVO/BWO, en el intervalo de pH de 2 a 7, los  $\%Ads$  obtenidos en  $t = 0$  min podrían explicarse de la siguiente manera:

- ❖ A pH = 3, las especies predominantes son  $TCH_3^+$  (70 %) y  $TCH_2^+$  (30 %), de modo que, la molécula de TC presentará mayor densidad de cargas positivas, favoreciéndose las interacciones electrostáticas atractivas entre TC y la superficie negativa de Ag-G-BVO/BWO.
- ❖ A pH=5, la especie principal es  $TCH_2^+$  (100 %), por lo que, la densidad de las cargas positivas de TC es menor que a pH = 3, pero suficiente para que exista interacción entre el grupo  $TCH_2^+$  de TC y superficie de Ag-G-BVO/BWO cargada negativamente.
- ❖ A pH=7 las especies presentes son  $TCH_2^+$  (85 %) y  $TCH^-$  (15 %), siendo probable que se establezcan interacciones electrostáticas predominantemente repulsivas entre  $TCH^-$  y la carga negativa de Ag-G-BVO/BWO, desfavoreciendo la adsorción. No obstante, el  $\%Ads$  a este pH resultó superior que a pH=5, lo que podría atribuirse a la mayor densidad

de carga superficial de Ag-G-BVO/BWO a pH = 7, atrayendo con más fuerza a la especie  $\text{TCH}_2^\pm$ , por conducto del grupo tricarbonilamida.

En este contexto, se estableció pH 5 como el óptimo para efectuar los procesos de adsorción y fotodegradación de TC.

#### 8.2.4 Especies oxidativas

Las principales especies oxidativas causantes de la degradación de TC se determinaron mediante la adición de agentes secuestrantes durante el proceso de degradación, Figura 8.17. Los huecos ( $h^+$ ), los radicales hidroxilo ( $\cdot OH$ ) y los superóxidos ( $\cdot O_2^-$ ) pueden capturarse por la incorporación de EDTA- $\text{Na}_2$ , IPA y AA, respectivamente. Como se puede observar en la figura, al incorporar el IPA, el  $\%X_{\text{TC}}$  fue ligeramente afectado, el  $\%X_{\text{TC}}$  resultó de 72 %, que es 5 % menor que el  $\%X_{\text{TC}}$  obtenido sin la presencia del agente secuestrante, lo que indica que los  $\cdot OH$  no representan la especie oxidante principal de TC. Sin embargo, la adición de EDTA- $\text{Na}_2$  y AA disminuyó significativamente el  $\%X_{\text{TC}}$ , consiguiendo un  $\%X_{\text{TC}}$  de 11 y 6 %, respectivamente, lo cual revela que los  $\cdot O_2^-$  y los  $h^+$  corresponden a las especies oxidantes primordiales en la degradación de TC (Tabla 8.5).

#### 8.2.5 Ciclos de reúso

La estabilidad estructural y posibilidad de reúso de la heterojunta Ag-G-BVO/BWO en la degradación de TC se evaluó mediante ciclos de reúso. La Figura 8.18 muestra que el  $\%X_{\text{TC}}$  alcanzado en el primer ciclo fue de 77 %, mientras que el  $\%X_{\text{TC}}$  resultó de 69 y 52 % en el segundo y tercer ciclo, correspondientemente. El valor de  $k_2$  del primer ciclo resultó 1.4 y 3.0 veces superior a los valores obtenidos en el segundo y tercer ciclo (Tabla 8.5). La disminución del  $\%X_{\text{TC}}$  podría atribuirse a la reducción en la capacidad de Ag-G-BVO/BWO para adsorber TC, lo cual puede deberse a la desorción incompleta de las moléculas de TC, por lo que, la TC permanece ocupando los sitios activos que deberían estar disponibles para la adsorción de TC entre cada ciclo.

La estabilidad estructural de Ag-G-BVO/BWO se ratificó mediante DRX. Para esto, se recuperó el fotocatalizador al finalizar el segundo y tercer ciclo de fotocátalisis y se compararon

con el difractograma de rayos X de la heterojunta sintetizada inicialmente (Figura 8.19a). Al analizar los difractogramas, se confirmó que no existen cambios estructurales, dado que las fases BVO y BWO coexisten en Ag-G-BVO/BWO empleada en el segundo y tercer ciclo de reúso.

Asimismo, mediante FT-IR se identificaron los grupos funcionales de TC, Ag-G-BVO/BWO sintetizado y recuperado del segundo y tercer ciclo de fotocátalisis, Figura 8.19(b). En el espectro de TC se encontraron las señales en 1647 y 1574  $\text{cm}^{-1}$  asociadas al grupo carbonilo C=O de la amida y el anillo C, respectivamente. La señal que se muestra en 1513  $\text{cm}^{-1}$  se relaciona con las vibraciones de estiramiento del grupo -NH<sub>2</sub> del anillo A y la señal en 1451  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al -CH<sub>2</sub>. Finalmente, la señal en 1394  $\text{cm}^{-1}$  está asignada a las vibraciones de tensión del enlace C-NR<sub>2</sub> (Chartone-Souza y cols., 2005). En el espectro de Ag-G-BVO/BWO se determinaron las vibraciones asimétricas y simétricas de V-O en 816 y 657  $\text{cm}^{-1}$  (Geng y cols., 2014b, Packiaraj y cols., 2020). La señal localizada en 731  $\text{cm}^{-1}$  se puede atribuir a las vibraciones de estiramiento de W-O (Geng y cols., 2014). Las vibraciones C-O y C=O=C se relacionan con las señales en 1219 y 1049  $\text{cm}^{-1}$  (A. Wang y cols., 2015). Por último, la señal en 1630  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al grupo -OH, debido a la humedad absorbida en la superficie del fotocatalizador (Basavalingaiah y cols., 2020).

La Figura 8.20 corresponde a una ampliación de la región 2000-1000  $\text{cm}^{-1}$  de la figura 8.19(b), en la cual se logra observar las señales correspondientes a la TC que queda adsorbida sobre Ag-G-BVO/BWO aun después del reacondicionamiento. Para el segundo ciclo se aprecian las señales en 1650, 1456 y 1396  $\text{cm}^{-1}$  que se relacionan con los grupos C=O, -CH<sub>2</sub> y C-NR<sub>2</sub>, respectivamente, mientras que para el tercer ciclo se presentaron las señales en 1575, 1456 y 1396  $\text{cm}^{-1}$ . Lo anterior confirma que la TC permanece adsorbida sobre Ag-G-BVO/BWO.

### 8.3 Identificación de intermediarios y ruta propuesta de degradación de TC por CG-MS

Durante el proceso de degradación de la TC con el uso de Ag-G-BVO/BWO se generaron numerosos subproductos a partir de la molécula de TC original. Para la identificación de los

subproductos, se utilizó la técnica CG-MS. Se identificaron 10 productos intermediarios mediante el análisis de los espectros de masas obtenidos de los cromatogramas, los cuales se compararon con la base de datos del NIST 2014 (National Institute of Standards and Technology). Las posibles estructuras de los subproductos se muestran en la Tabla 8.6. Se especula que los productos intermediarios se generaron principalmente a partir de dos vías: i) ruptura del anillo aromático y ii) escisión del carbono central (Liu y cols., 2018; Zhu y col., 2013).

Los experimentos de especies secuestrantes presentados previamente demostraron que los  $h^+$  y  $\cdot O_2^-$  son las principales especies oxidativas que inducen la degradación de TC. Debido a que estas especies no son selectivas, causan la formación de productos intermediarios complejos mediante reacciones de oxidación. Se propone que los subproductos son formados inicialmente por el rompimiento del anillo aromático (subproductos del 1-5). Después de la ruptura del anillo aromático, se forman subproductos menos complejos, (subproductos del 6-10) como ácidos orgánicos y alcoholes, esto debido a la reacción del carbono con los  $h^+$  y  $\cdot O_2^-$  presentes. Resultados similares se han reportado en literatura en la degradación de TC con el uso de fotocatalizadores del tipo AgI/BiVO<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, y Ag/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> (Zhao y cols., 2019; Chu y cols., 2016; Liu y cols. 2018).

Con base en la Tabla 8.6, se propone una posible ruta de degradación de TC, la cual se ilustra en la Figura 8.21. De acuerdo con esta ruta, inicialmente la molécula de TC se degrada en los subproductos 1-5 y, parte de estos, a su vez, se subdividen en intermediarios menos complejos como los subproductos 6-10.

En el Anexo F se presenta el cromatograma de iones totales de CG-MS al final del experimento fotocatalítico. Asimismo, se exhiben algunos cromatogramas de los subproductos de la degradación de TC, extraídos de la base de datos del análisis por CG-MS.

## 8.4 Adsorción de TC

### 8.4.1 Equilibrio de adsorción de TC

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de TC sobre BVO, BWO y las heterojuntas sintetizadas se interpretaron mediante los modelos de las isothermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Radke-Prausnitz. Las constantes de las isothermas de adsorción se obtuvieron a través de un método de optimización por mínimos cuadrados. Para la elección del modelo que mejor ajustó los datos experimentales, se consideró el modelo que presentó el menor porcentaje de desviación promedio ( $\overline{\%D}$ , ecuación 7.5). Los valores de las constantes y los  $\overline{\%D}$  bajo diferentes condiciones experimentales se muestran en las Tablas D12-D14 del Anexo D. En este trabajo, de los 10 experimentos realizados, 6 fueron mejor interpretados por el modelo de adsorción de Radke-Prausnitz, ya que presentó los menores  $\overline{\%D}$ . Los  $\overline{\%D}$ , obtenidos empleando dicho modelo se encontraron en el intervalo de valores entre 2.70 y 13.04 %.

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de TC sobre BWO, BVO, BVO/BWO, G-BVO/BWO, Ag-G-BVO/BWO y Ag-BVO/BWO a pH = 5, F.I. = 0.01 N y T = 25 °C se muestran en la Figura 8.22. Se eligió pH 5 debido a que, a este pH prevalece la especie zwitteriónica de TC (Figura 3.3), lo cual podría promover la interacción de esta especie con la superficie de las heterojuntas. Los resultados revelaron que el BVO/BWO presentó la máxima capacidad de adsorción (23.7 mg g<sup>-1</sup>) de TC. Las capacidades de adsorción disminuyeron en el orden siguiente: BVO/BWO > Ag-BVO/BWO > Ag-G-BVO/BWO > G-BVO/BWO > BVO > BWO. A una concentración de TC en el equilibrio de 75 mg L<sup>-1</sup>, las capacidades de adsorción fueron 9.9, 10, 17.9, 19.1, 20.1 y 21.3 mg g<sup>-1</sup> para BWO, BVO, G-BVO/BWO, Ag-G-BVO/BWO, Ag-BVO/BWO y BVO/BWO, respectivamente. Por lo tanto, la capacidad de BVO/BWO para adsorber TC fue 1.1, 1.2 y 2.1 veces mayor que la de Ag-G-BVO/BWO, G-BVO/BWO y BWO, correspondientemente.

Los materiales BVO y BWO mostraron la menor capacidad de adsorción de TC; sin embargo, la formación de la heterojunta BVO/BWO favoreció la adsorción. Por otro lado, la decoración con G, NPs-Ag y G/NPs-Ag generó la disminución en la capacidad de la heterojunta de BVO/BWO para adsorber TC. Este efecto se atribuyó a que la decoración obstruye el acceso

de algunos sitios activos donde puede adsorberse la TC. Cabe resaltar que, las capacidades de adsorción de TC obtenidas sobre BVO/BWO y las heterojuntas decorados con G, NPs-Ag y G/NPs-Ag son similares a las reportadas por otros autores sobre materiales adsorbentes a base de bismuto (Lyu y cols., 2018, Huang y cols., 2019, Soltani y cols., 2019, Zhong y cols., 2022).

#### 8.4.2 Efecto del pH de la solución sobre la capacidad de Ag-G-BVO/BWO para adsorber TC

El pH de la solución es uno de los factores que influyen en la capacidad de adsorción. En la Figura 8.23 se muestra el efecto del pH de la solución en capacidad de Ag-G-BVO/BWO para adsorber TC. Para analizar este efecto, se obtuvieron los datos experimentales del equilibrio de adsorción a pH de 3, 5 y 7,  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $F. I. = 0.01\text{ N}$ . Esta heterojunta se eligió debido a que mostró la mejor actividad fotocatalítica. Se nota que, el pH de la solución influyó ligeramente en la capacidad de adsorción de TC. A una concentración en el equilibrio de  $75\text{ mg L}^{-1}$ , las capacidades de adsorción a pH de 3, 5 y 7 fueron 19.5, 19.1 y  $20.8\text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente; por lo que la adsorción de TC sobre Ag-G-BVO/BWO disminuye en el siguiente orden:  $\text{pH } 7 > \text{pH } 3 > \text{pH } 5$ . La disminución del pH de la solución de 7 a 3 y de 7 a 5 representó una reducción en la capacidad de Ag-G-BVO/BWO para adsorber TC de 1.06 y 1.09 veces, correspondientemente.

De acuerdo con la distribución de potencial Zeta (Figura 8.7(b)) la carga superficial del Ag-G-BVO/BWO es negativa en el intervalo de pH de 2 a 12. Además, el diagrama de especiación de la TC (Figura 3.3) indicó que a pH 3 las especies presentes son  $\text{TCH}_3^+$  y  $\text{TCH}_2^{\pm}$ , a pH 5 predomina la especie  $\text{TCH}_2^{\pm}$  y a pH 7 prevalece la especie aniónica ( $\text{TCH}^-$ ). Por lo tanto, la capacidad de adsorción a pH 3 se relaciona con la existencia de interacciones electrostáticas atractivas entre la molécula de TC cargada positivamente ( $\text{TCH}_3^+$  o  $\text{TCH}_2^{\pm}$ ) y la carga superficial negativa del Ag-G-BVO/BWO. A pH 5, se aumenta la carga superficial negativa del Ag-G-BVO/BWO, no obstante, la molécula de TC se encuentra únicamente en forma  $\text{TCH}_2^{\pm}$ , por lo que, se redujo la atracción electrostática y la capacidad de adsorción del Ag-G-BVO/BWO disminuyó. Por otro lado, a pH 7, la TC y la superficie de la heterojunta se encuentran cargadas negativamente. De modo que, existen interacciones electrostáticas repulsivas entre la carga



negativa del Ag-G-BVO/BWO y la especie aniónica  $\text{TCH}^-$ . Debido a que, la máxima capacidad de adsorción a pH de 7 fue  $23.4 \text{ mg g}^{-1}$  se infiere que en el mecanismo de adsorción de TC sobre Ag-G-BVO/BWO a pH 7 no gobiernan las interacciones electrostáticas. Esta capacidad de adsorción puede atribuirse a la existencia de otros mecanismos de adsorción tales como la formación de complejos superficiales. Algunos autores han propuesto que la adsorción de TC se debe a interacciones no electrostáticas, como son: interacciones hidrofóbicas, puentes de hidrógeno y formación de complejos superficiales (Turku y cols., 2007; Priya y cols., 2015; Huang y cols., 2019; Soltani y cols., 2019; Lyu y cols., 2019).

Para corroborar los mecanismos de adsorción de TC sobre Ag-G-BVO/BWO se midió el potencial Zeta de la heterojunta Ag-G-BVO/BWO con diferentes concentraciones de TC adsorbida a pH 3, 5 y 7. En la Figura 8.24(a) se exhibe la distribución de potencial Zeta del Ag-G-BVO/BWO con y sin TC adsorbida, y se nota que la carga superficial negativa de la heterojunta varía a pH de 3 y 7 al adsorber TC. A pH = 3, la carga superficial negativa del Ag-G-BVO/BWO es balanceada por la adsorción de  $\text{TCH}_3^+$  o  $\text{TCH}_2^\pm$ , debido a las atracciones electrostáticas. Por lo tanto, al incrementar la concentración de TC, la carga superficial negativa de Ag-G-BVO/BWO disminuyó drásticamente pasando de negativa a positiva. De modo contrario, a pH = 5 la adsorción de la molécula de TC no afectó la carga superficial de la heterojunta. Así mismo, la concentración de TC a este pH no influyó en la carga superficial negativa. Lo anterior se debe a que la adsorción de TC a pH de 5 ocurre por otros mecanismos de adsorción distintos a las atracciones electrostáticas, como puede ser la formación de complejos superficiales (Lyu y cols., 2018, Zhang y cols., 2015). A pH 7, la adsorción de la molécula cargada negativamente ( $\text{TCH}^-$ ) sobre la superficie negativa del Ag-G-BVO/BWO, ocasiona un aumento en la carga superficial negativa. Sin embargo, al incrementar la concentración de  $\text{TCH}^-$  a este valor de pH no se modifica la carga superficial, lo cual confirma la contribución de otros mecanismos de adsorción como la formación de complejos superficiales.

Para ejemplificar este efecto se graficó la masa de TC adsorbida ( $q$ ) contra la diferencia de potencia Zeta ( $\Delta PZ$ ) de la heterojunta Ag-G-BVO/BWO saturada con TC ( $PZ_{\text{HetTC}}$ ) y sin saturar ( $PZ_{\text{Het}}$ ). El  $\Delta PZ$  se calculó utilizando la ecuación siguiente:

$$\Delta PZ = PZ_{\text{HetTC}} - PZ_{\text{Het}} \quad (8.1)$$

Los valores de  $q$  vs.  $\Delta PZ$  a pH 3, 5 y 7 se muestran en la Figura 8.24(b). Se observa que, el incremento en  $q_{\text{TC}}$  provoca un aumento lineal en el  $\Delta PZ$  a pH 3, lo cual está asociado a la adsorción de las moléculas de TC ( $\text{TCH}_3^+/\text{TCH}_2^\pm$ ) sobre los sitios cargados negativamente en la superficie del Ag-G-BVO/BWO, vía atracciones electrostáticas. Por otra parte, a pH 5 y 7 no se observa un incremento en el  $\Delta PZ$ , por lo que no influyen las atracciones electrostáticas a estos valores de pH.

#### 8.4.3 Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de TC sobre Ag-G-BVO/BWO

Para evaluar la contribución de las interacciones electrostáticas en el mecanismo de adsorción de TC sobre Ag-G-BVO/BWO a pH = 5, se evaluó el efecto de la F.I. de la solución en la capacidad de adsorción de Ag-G-BVO/BWO. Para ello, se realizaron las isothermas de adsorción a concentraciones de F.I. de 0.01, 0.1 y 1 N, pH = 5 y T = 25 °C, y los resultados se exhiben en la Figura 8.25. Se nota que, la capacidad de Ag-G-BVO/BWO para adsorber TC aumentó al incrementar la fuerza iónica de la solución. A una concentración en el equilibrio de 75 mg L<sup>-1</sup>, la masa adsorbida de TC sobre Ag-G-BVO/BWO fue de 19.1, 20.9 y 29.2 mg g<sup>-1</sup> a F.I. de 0.01, 0.1 y 1 N, respectivamente. Lo anterior, representa un incremento de aproximadamente 1.5 veces al aumentar la F.I. de 0.01 a 1 N.

De acuerdo con el efecto del pH de la solución en la adsorción de TC sobre Ag-G-BVO/BWO, se encontró que a pH 5 disminuyen las atracciones electrostáticas. Por lo tanto, al incrementar la F.I. de la solución, los iones cargados positivamente ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) se adsorben sobre la superficie negativa del Ag-G-BVO/BWO, disminuyendo la densidad de carga superficial negativa. Entonces, se reducen las repulsiones electrostáticas entre la superficie negativa de la heterojunta y la carga parcialmente negativa de la especie zwitteriónica. Así, al aumentar la F.I., se atraen más moléculas  $\text{TCH}_2^\pm$  y aumenta la capacidad de adsorción. Este efecto es nombrado

de *apantallamiento* o *salting out* y se ha referido como un mecanismo de adsorción (Mansour y cols., 2018).

Por otro lado, al incrementar la fuerza iónica de la solución se mejora la actividad del coeficiente hidrofóbico de los compuestos orgánicos, disminuyendo su solubilidad, lo que favorece la adsorción de TC (Li y cols. 2018). La distribución de carga superficial indicó que a pH 5 las interacciones electrostáticas no corresponden al mecanismo principal de adsorción de TC sobre Ag-G-BVO/BWO. Por lo tanto, el efecto de la fuerza iónica corroboró la existencia de otros mecanismos de adsorción, como pueden ser interacciones hidrofóbicas, puentes de hidrógeno o de complejación. Estudios previos demostraron que el incremento en la F.I. favorece la capacidad de adsorción de TC, debido a la formación de complejos estables con fuertes energías de enlace (Zhang y cols., 2015).

#### 8.4.4 Reversibilidad de la adsorción de TC sobre Ag-G-BVO/BWO

Para comprender los mecanismos de adsorción de TC a pH 5, se realizó el estudio de la reversibilidad de adsorción (desorción). Primero, se llevó a cabo un experimento de equilibrio de adsorción a pH 5 y, posteriormente, de desorción a pH 5. Cabe señalar, que un sistema de adsorción será reversible cuando los datos experimentales de desorción se localicen sobre la isoterma de adsorción al pH al cual se desorbió el contaminante (adsorción física). Por el contrario, si el equilibrio de desorción no se sitúa sobre la isoterma de adsorción, entonces la adsorción será irreversible (adsorción química).

En la Figura 8.26 se muestran los datos experimentales del equilibrio de adsorción ( $A(1-7)$ ) y desorción ( $D(1-7)$ ) de TC a pH 5. Se observa que, la adsorción de la molécula de TC a pH 5 sobre Ag-G-BVO/BWO fue irreversible, ya que los datos experimentales de desorción no se encuentran sobre la isoterma de adsorción a pH 5.

Se calculó la capacidad de desorción ( $q_d$ ), la capacidad de desorción reversible ( $q_{d,rev}$ ) y el porcentaje de desorción (%Desorción) (Ecuación 7.7), y los valores obtenidos se muestran en

la Tabla 8.7. Se nota que, los %Desorción determinados se encuentran en el intervalo de valores entre 0.11 y 31.51 %, mientras que, el %Desorción promedio resultó de 15.7 %.

Estos resultados confirman la participación de mecanismos de adsorción de tipo químico (quimisorción) como la formación de complejos o la formación de puentes de hidrógeno en la adsorción de TC sobre Ag-G-BVO/BWO.

### 8.5 Fotoinactivación de bacterias

Los microorganismos empleados son representativos de los principales géneros bacterianos enlistados por la OMS como prioridad en el desarrollo de nuevos antimicrobianos, entre ellos se encuentran los bacilos Gram negativos, tales como: *Acinetobacter*, *Pseudomonas* y *Klebsiella*, resistentes a carbapenems y cefalosporinas, los cuales han sido clasificados de importancia crítica. Así mismo se encuentran los géneros de cocos Gram positivos, tales como: *Enterococcus* y *Staphylococcus*, resistentes a meticilina, los cuales se han clasificado de importancia alta. Todos ellos de importancia por sus implicaciones clínica y su capacidad de soportar condiciones ambientales.

Las Figuras 8.27 y 8.28 muestran el decaimiento de la concentración de las diferentes bacterias en función del tiempo de irradiación con el uso del fotocatalizador Ag-G-BVO/BWO. En todos los casos, se utilizaron los controles sin NCs y sin luz, los cuales demostraron que la ausencia del fotocatalizador o luz en el sistema no produce la inactivación de las bacterias. La Figura 8.27 representa el cambio en la concentración ( $\text{Log}_{10}$  UFC  $\text{mL}^{-1}$ ) de bacterias Gram negativas en función del tiempo de irradiación durante la fotoactivación de Ag-G-BVO/BWO. Se observa que en el caso de *A. baumannii* se consiguió la reducción de 7.24  $\text{Log}_{10}$  UFC  $\text{mL}^{-1}$  en 240 min, Figura 8.27(a).

Con respecto a *K pneumoniae* y *P. aeruginosa* se alcanzó la reducción de 7.52 y 7.60  $\text{Log}_{10}$  UFC  $\text{mL}^{-1}$  en 240 min, respectivamente, Figura 8.27 (b-c). A partir de lo anterior, se observa que la mejor acción se obtuvo para *K pneumoniae* y *P. aeruginosa* ya que terminaron con 0.56 y 0.60  $\text{Log}_{10}$  UFC  $\text{mL}^{-1}$  a los 240 min, respetivamente; mientras que *A. baumannii* termino con 0.79  $\text{Log}_{10}$  UFC  $\text{mL}^{-1}$  en el mismo tiempo, siendo más resistente.

En la Figura 8.28 (a) y (b) se presenta la fotoinactivación conseguida para las bacterias Gram positivas *E. faecalis* y *S. aureus* por conducto del fotocatalizador Ag-G-BVO/BWO. En 240 min de irradiación, se obtuvo una reducción de 6.92 Log<sub>10</sub> UFC mL<sup>-1</sup> para *E. faecalis*, mientras que para *S. aureus* fue de 7.85 Log<sub>10</sub> UFC mL<sup>-1</sup>, respectivamente. De acuerdo con los resultados, *E. faecalis* obtuvo la menor acción ya que termino con 1.16 Log<sub>10</sub> UFC mL<sup>-1</sup>; por otro lado, para *S. aureus* se presentó una mejor acción, terminando en 0.48 Log<sub>10</sub> UFC mL<sup>-1</sup>, La reducción de Log<sub>10</sub> de UFC de *S. aureus* es constante a lo largo del intervalo de irradiación, mientras que en *E. faecalis* se promueve posterior a los 60 min de irradiación.

## CAPÍTULO 9. CONCLUSIONES

En este trabajo se sintetizaron exitosamente heterouniones del tipo  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (BVO/BWO) decoradas con grafeno (G) y nanopartículas de plata (NPs-Ag), las cuales fueron aplicadas eficientemente en la adsorción y fotodegradación de tetraciclina en solución acuosa, así como en la fotoinactivación de diversas bacterias Gram positivas y negativas.

- ❖ Se realizó la síntesis verde de heterojuntas del tipo BVO/BWO mediante un método hidrotermal optimizado. Los procedimientos de decoración de BVO/BWO fueron sencillos y responsables con el medio ambiente. En el caso de la deposición de NPs-Ag se realizó vía fotodeposición química, mientras que la decoración con grafeno consistió en un proceso sencillo de decoración e interacción física.
- ❖ Se preparó grafeno (G) a través de un proceso hidrotermal que consideró el uso de CTAB e  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agentes de control estructural. Además, se adicionaron sitios ácidos al G obtenido, empleando ácido cítrico y siguiendo una metodología de funcionalización sencilla.
- ❖ Los estudios de DRX confirmaron que la fase monoclinica de BVO y ortorrómbica de BWO coexisten en las heterojuntas preparadas. Dichas fases cristalinas se ratificaron por espectroscopia Raman, a través de la identificación de los modos vibracionales característicos de BVO y BWO, además de la coexistencia de NPs-Ag y G en las heterojuntas.
- ❖ El borde óptico de absorción presentó valores entre 425 – 548 nm, lo que confirma que las heterojuntas son activas en la región visible. Los valores de  $E_g$  obtenidos se encontraron en el intervalo entre 2.27 y 3.02 eV.
- ❖ Mediante potencial Zeta se encontró que los NCs sintetizados presentaron carga superficial negativa en el intervalo de pH de 2 a 12, siendo BVO y G-BVO/BWO los únicos que exhibieron un  $\text{pH}_{\text{PIE}}$  en 2.6 y 2.2, respectivamente. Se observó que la incorporación de NPs-Ag no modificó significativamente la carga superficial de los NCs decorados con respecto a la heterojunta BVO/BWO, lo cual se atribuye al bajo contenido de NPs-Ag (1.25 %). En todas las heterojuntas sintetizadas, la densidad de carga superficial se tornó más negativa conforme se incrementó el pH de la solución.

- ❖ Con el análisis de fotoluminiscencia se determinó que el material con menor tasa de recombinación de electrones ( $e^-$ ) y huecos ( $h^+$ ) fue la heterojunta Ag-G-BVO/BWO, lo cual estuvo de acuerdo con su desempeño fotocatalítico.
- ❖ El análisis SEM reveló que la morfología de BVO y BWO en Ag-G-BVO/BWO es de tipo mancuerna y microflor, respectivamente. El tamaño de las mancuernas es de 5  $\mu\text{m}$  en promedio, mientras que las microflores son de 2  $\mu\text{m}$ . Además, se logró determinar la presencia de Ag sobre la superficie de BVO y la presencia de G con contacto con BVO.
- ❖ Entre los NCs sintetizados, la heterojunta Ag-G-BVO/BWO presentó la actividad fotocatalítica más alta, alcanzando un  $\%X_{\text{TC}}$  de 77 % en 40 min, bajo irradiación de una fuente LED azul de 50 W y un consumo nominal de energía del proceso de 0.03 kWh.
- ❖ Los estudios de fotocatalisis fueron ajustados al modelo cinético de SO, y el valor de  $k_2$  para Ag-G-BVO/BWO fue de 11 L  $\text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ , siendo 1.5, 1.5 y 2.2 veces superior al  $k_2$  obtenido por BVO/BWO, Ag-BVO/BWO y G-BVO/BWO, respectivamente.
- ❖ Los estudios del efecto de las distintas condiciones experimentales en el desempeño catalítico de Ag-G-BVO/BWO encontraron que el  $\%X_{\text{TC}}$  obtenido es dependiente de la dosis del fotocatalizador, la concentración inicial de TC y el pH de la solución.
- ❖ Por medio del experimento de especies secuestrantes, se determinó que las especies oxidativas principales en la degradación de TC son los  $h^+$  y los  $\bullet\text{O}_2^-$ .
- ❖ Se analizó la capacidad de reúso de Ag-G-BVO/BWO y se encontró que la actividad fotocatalítica se afectó 25 % después de 3 ciclos. El análisis por DRX no mostró cambios en su estructura de Ag-G-BVO/BWO después del reacondicionamiento de la heterojunta, pero el estudio por FT-IR determinó la presencia de TC adsorbida sobre Ag-G-BVO/BWO en el NC recuperado del 2do y 3er ciclo de reúso.
- ❖ El análisis por CG-MS permitió la identificación de 10 productos intermediarios generados al término del proceso de fotodegradación de TC con el uso de Ag-G-BVO/BWO y relacionados principalmente con la ruptura del anillo aromático y la escisión del carbono central en TC, que derivó en la formación de subproductos menos complejos como ácidos orgánicos y alcoholes.

- ❖ La heterojunta BVO/BWO presentó la capacidad de adsorción de TC más alta,  $q_m = 21.3 \text{ mg g}^{-1}$ , mientras que en Ag-G-BVO/BWO fue de  $19.1 \text{ mg g}^{-1}$ , para una concentración de TC en el equilibrio de  $75 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$  y  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- ❖ La máxima masa adsorbida de TC sobre Ag-G-BVO/BWO no se vio afectada al variar el pH de la solución. La capacidad de adsorción a pH 3 se relacionó con la existencia de interacciones electrostáticas atractivas entre la TC y la carga superficial negativa del Ag-G-BVO/BWO. A pH 5 y 7, la distribución de carga de Ag-G-BVO/BWO saturada con TC no se vio afectada, lo que se atribuyó a la formación de complejos superficiales entre TC y Ag-G-BVO/BWO, quimisorción.
- ❖ El efecto de fuerza iónica de la solución corroboró que el mecanismo principal de adsorción de TC sobre Ag-G-BVO/BWO a pH 5 no son las interacciones electrostáticas, sino la formación de complejos químicos estables con fuertes energías de enlace entre TC y Ag-G-BVO/BWO.
- ❖ Por medio del estudio de reversibilidad se demostró que el mecanismo de adsorción a pH 5 es de tipo químico, obteniendo un %Desorción promedio de 15.7 %.
- ❖ Ag-G-BVO/BWO presentó una aceptable capacidad de fotoinactivación de cepas multirresistentes, las cuales se encontraban presentes en altas concentraciones en soluciones de agua destilada y glucosa. Se consiguió la inactivación de bacterias Gram negativas en torno a reducciones entre  $7.24 - 7.60 \text{ Log}_{10} \text{ UFC mL}^{-1}$ , mientras que en Gram positivas fue entre  $6.92 - 7.85 \text{ Log}_{10} \text{ UFC mL}^{-1}$  a 240 min de irradiación, con respecto a concentraciones iniciales entre  $8.03 - 8.33 \text{ Log}_{10} \text{ UFC mL}^{-1}$ .
- ❖ La bacteria en la que se observó menor eficiencia de fotoinactivación acción fue *E. faecalis* ( $1.16 \text{ Log}_{10} \text{ UFC mL}^{-1}$ ), mientras que el resto de los microorganismos resistentes reportaron valores entre  $0.48 - 0.79 \text{ Log}_{10} \text{ UFC mL}^{-1}$  al finalizar el tiempo de irradiación.
- ❖ La inactivación de los microorganismos Gram positivos y negativos se consiguió con muy bajo consumo de potencia nominal ( $0.08 \text{ kWh}$ ) del fotoreactor empleado, que resultó significativamente inferior en comparación con el uso de lámparas convencionales de alta potencia aplicadas en la fotoinactivación de diversas bacterias.



## REFERENCIAS

- 2030 Water Resources Group. Charting our Water Future: Economic frameworks to inform decision-making, 2009. Washington, DC: U.S.A.  
<https://2030wrg.org/charting-our-water-future-economic-frameworks-inform-decision-making/>
- Addamo, M., Augugliaro, V., Di Paola, A., García-López, E. I., Loddo, V., Marci, G., y Palmisano, L. (2005). Removal of drugs in aqueous systems by photoassisted degradation. *J Appl Electrochem*, 35, 765-774.  
<https://doi.org/10.1007/s10800-005-1630-y>
- Ahmed, S., Rasul, M., Brown, R. J. C., y Hashib, M. A. (2011). Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 311-330.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.08.028>
- Akpan, U., y Hameed, B. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2-3), 520-529.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.039>
- Alivisatos, A. P. (1996). Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31), 13226-13239.  
<https://doi.org/10.1021/jp9535506>
- Almeida Freitas, L. A., y Rádis-Baptista, G. (2021). Pharmaceutical Pollution and Disposal of Expired, Unused, and Unwanted Medicines in the Brazilian Context. *Journal of xenobiotics*, 11(2), 61-76.  
<https://doi.org/10.3390/jox11020005>
- Ameta, R., Solanki, M., Benjamin, S., y Ameta, S. C. (2018). Chapter 6, Photocatalysis. Elsevier eBooks (135-175).  
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-810499-6.00006-1>
- Anglada, Á., Urriaga, A., y Ortiz, I. (2009). Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84(12), 1747-1755.  
<https://doi.org/10.1002/jctb.2214>
- Aragón, A. (2021). Técnicas de caracterización más importantes en la caracterización de minerales. *Técnicas de caracterización y procedimientos empleados en la mineralogía aplicada al beneficio de minerales (23-26)*. San Luis Potosí: Ibukku, LLC.
- Arikan, O. A., Rice, C. P., y Codling, E. (2008). Occurrence of antibiotics and hormones in a major agricultural watershed. *Desalination*, 226(1-3), 121-133.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.238>

- Baltakesmez, A., Taşer, A., Kudaş, Z., Güzeldir, B., Ekinci, D., y Sağlam, M. (2019). Barrier Height Modification of n-InP Using a Silver Nanoparticles Loaded Graphene Oxide as an Interlayer in a Wide Temperature Range. *J. Electron. Mater.*, 48(5), 3169-3182.  
<https://doi.org/10.1007/s11664-019-07088-8>
- Banco Mundial/CFI/MIGA. Climate Change Action Plan 2016-2020, 2016. Washington, DC, Banco Mundial.  
<https://openknowledge.worldbank.org/server/api/core/bitstreams/56d435aa-0b1f-534c-ae8d-ae430c123380/content>
- Basavalingaiah, K., Udayabhanu, Harishkumar, S., Nagaraju, G., y Chikkahanumantharayappa. (2020). Uniform deposition of silver dots on sheet like BiVO<sub>4</sub> nanomaterials for efficient visible light active photocatalyst towards methylene blue degradation. *FlatChem*, 19, 100142.  
<https://doi.org/10.1016/j.flatc.2019.100142>
- Bermúdez-Jiménez, C., Romney, M. G., Roa-Flores, S. A., Martínez-Castañón, G. A., y Bach, H. (2019). Hydrogel-embedded gold nanorods activated by plasmonic phototherapy with potent antimicrobial activity. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 22, 102093.  
<https://doi.org/10.1016/j.nano.2019.102093>
- Berthomieu, C., y Hienerwadel, R. (2009). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosynth Res*, 101(2-3), 157-170.  
<https://doi.org/10.1007/s11120-009-9439-x>
- Bhatt, M. D., y Lee, J. S. (2015). Recent theoretical progress in the development of photoanode materials for solar water splitting photoelectrochemical cells. *Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability*, 3(20), 10632-10659.  
<https://doi.org/10.1039/c5ta00257e>
- Blackwood, R. K. (1985). *Structure Determination and Total Synthesis of the Tetracyclines*. Springer eBooks (59-136).  
[https://doi.org/10.1007/978-3-642-70304-1\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-642-70304-1_3)
- Bragg, W. (1913). The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays. *Proceedings of the Royal Society of London*, 89(610), 248-277.  
<https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0083>
- Bu, D., y Zhuang, H. (2013). Biotemplated synthesis of high specific surface area copper-doped hollow spherical titania and its photocatalytic research for degrading chlorotetracycline. *Applied Surface Science*, 265, 677-685.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.080>
- Chaidemenos, G. (2001). Tetracycline and niacinamide in the treatment of blistering skin diseases. *Clinics in Dermatology*, 19(6), 781-785.  
[https://doi.org/10.1016/s0738-081x\(00\)00187-5](https://doi.org/10.1016/s0738-081x(00)00187-5)

- Chaiwichian, S., Inceesungvorn, B., Wetchakun, K., Phanichphant, S., Kangwansupamonkon, W., y Wetchakun, N. (2014). Highly efficient visible-light-induced photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiVO<sub>4</sub> heterojunction photocatalysts. *Materials Research Bulletin*, 54, 28-33.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.03.012>
- Chang, R. (2002). *Cinética Química. Química (509-560)*. Ciudad de México, México: McGraw-Hill.
- Chartone-Souza, E., Loyola, T. L., Bucciarelli-Rodriguez, M., De Barros Correia Menezes, M. Â., Rey, N. A., y Pereira-Maia, E. C. (2005). Synthesis and characterization of a tetracycline–platinum (II) complex active against resistant bacteria. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99(5), 1001-1008.  
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2005.01.004>
- Chen, F., Yu, H., Sun, J., Yao, F., Wang, S., Wang, Y., Wang, X., Li, X., Zeng, G., y Wang, D. (2016). Enhanced Photocatalytic Degradation of Tetracycline by AgI/BiVO<sub>4</sub> Heterojunction under Visible-Light Irradiation: Mineralization Efficiency and Mechanism. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(48), 32887-32900.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b12278>
- Chen, G., Zhao, L., y Dong, Y. (2011). Oxidative degradation kinetics and products of chlortetracycline by manganese dioxide. *Journal of Hazardous Materials*, 193, 128-138.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.039>
- Chen, L., Meng, D., Wu, X., Wang, A., Wang, J., Yu, M., y Liang, Y. (2016). Enhanced visible light photocatalytic performances of self-assembled hierarchically structured BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterojunction composites with different morphologies. *RSC Advances*, 6(57), 52300-52309.  
<https://doi.org/10.1039/c6ra08685c>
- Chen, Y., Ma, X., Li, D. M., Wang, H., y Huang, C. (2017). Mechanism of enhancing visible-light photocatalytic activity of BiVO<sub>4</sub> via hybridization of graphene based on a first-principles study. *RSC Advances*, 7(8), 4395-4401.  
<https://doi.org/10.1039/c6ra25721f>
- Choi, K., Kim, S., y Kim, S. U. (2008). Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *Journal of Hazardous Materials*, 151(1), 38-43.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.059>
- Chong, M. N., Jin, B., Laera, G., y Saint, C. P. (2011). Evaluating the photodegradation of Carbamazepine in a sequential batch photoreactor system: Impacts of effluent organic matter and inorganic ions. *Chemical Engineering Journal*, 174(2-3), 595-602.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.065>

- Chopra, I., y Roberts, M. C. (2001). Tetracycline Antibiotics: Mode of Action, Applications, Molecular Biology, and Epidemiology of Bacterial Resistance. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 65(2), 232-260.  
<https://doi.org/10.1128/mubr.65.2.232-260.2001>
- Chu, X., Shan, G., Chang, C., Fu, Y., Yue, L., y Zhu, L. (2016). Effective degradation of tetracycline by mesoporous  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  under visible light irradiation. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 10(2), 211-218.  
<https://doi.org/10.1007/s11783-014-0753-y>
- CONAGUA. Estadísticas del agua de la Región Hidrológica Administrativa XIII Aguas del Valle de México, 2021. Ciudad de México, México.  
<https://www.gob.mx/conagua/documentos/estadisticas-del-agua-de-la-region-hidrologica-administrativa-xiii-aguas-del-valle-de-mexico>
- CONAGUA. Numeragua 2022, 2022. Ciudad de México, México.  
<https://www.gob.mx/conagua/acciones-y-programas/publicaciones-estadisticas-y-geograficas-60692>
- CONAGUA. Subdirección General de Administración del Agua, 2020. Ciudad de México, México.  
<https://www.gob.mx/conagua/acciones-y-programas/sistema-nacional-de-informacion-del-agua-sina>
- Daghrir, R., y Drogui, P. (2013). Tetracycline antibiotics in the environment: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 11(3), 209-227.  
<https://doi.org/10.1007/s10311-013-0404-8>
- Derksen, J. G. M., Rijs, G., y Jongbloed, R. H. (2004). Diffuse pollution of surface water by pharmaceutical products. *Water Science and Technology*, 49(3), 213-221.  
<https://doi.org/10.2166/wst.2004.0198>
- Ding, X., y Mou, S. (2000). Ion chromatographic analysis of tetracyclines using polymeric column and acidic eluent. *Journal of Chromatography A*, 897(1-2), 205-214.  
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00779-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00779-2)
- Dong, H., Yin, Y., y Guo, X. (2018). Synthesis and characterization of  $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{GO}$  composite for the fast degradation of tylosin under visible light. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(12), 11754-11766.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-1296-8>
- Dong, S., Feng, J., Li, Y., Hu, L., Liu, M., Yifei, W., Pi, Y., Sun, J., y Sun, J. (2014). Shape-controlled synthesis of  $\text{BiVO}_4$  hierarchical structures with unique natural-sunlight-driven photocatalytic activity. *Applied Catalysis B-environmental*, 152-153, 413-424.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.059>
- Drechsel, P., Qadir, M. y Wichelns, D. (2015). *Wastewater: Economic Asset in an Urbanizing World*. Springer, Dordrecht, 3-14.

- [https://doi.org/10.1007/978-94-017-9545-6\\_1](https://doi.org/10.1007/978-94-017-9545-6_1)
- Estrada-Arriaga, E. B., Cortés-Muñoz, J. E., González-Herrera, A., Calderón-Mólgora, C. G., De Lourdes Rivera-Huerta, M., Ramírez-Camperos, E., Montellano-Palacios, L., Gelover-Santiago, S. L., Pérez-Castrejón, S., Cardoso-Vigueros, L., Martín-Domínguez, A., y García-Sánchez, L. (2016). Assessment of full-scale biological nutrient removal systems upgraded with physico-chemical processes for the removal of emerging pollutants present in wastewaters from Mexico. *Science of The Total Environment*, 571, 1172-1182.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.118>
- FAO. Status and trends in land and water resources. *The State of the World's Land and Water Resources for Food and Agriculture: Managing Systems of Risk*, 2011. Londres/Roma, Earthscan/FAO.  
[www.fao.org/nr/solaw/solaw-home/en/](http://www.fao.org/nr/solaw/solaw-home/en/)
- FAO. (2021). Base de Datos Principal AQUASTAT, 2021. Londres/Roma, Earthscan/FAO.  
<http://www.fao.org/nr/water/aquastat/data/query/index.html?lang=es>
- Gan, Y., Jayatissa, A. H., Yu, Z., Chen, X., y Li, M. (2020). Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*, 2020, 1-3.  
<https://doi.org/10.1155/2020/8917013>
- Gao, P., Ding, Y., Li, H., y Xagorarakis, I. (2012). Occurrence of pharmaceuticals in a municipal wastewater treatment plant: Mass balance and removal processes. *Chemosphere*, 88(1), 17-24.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.017>
- Gaya, U. I. (2014). Kinetic Concepts of Heterogeneous Photocatalysis. *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*. Springer eBooks (43-50).  
<https://doi.org/10.1007/978-94-007-7775-0>
- Gaya, U. I., y Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-photochemistry Reviews*, 9(1), 1-12.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>
- Geng, Y., Zhang, P., y Kuang, S. (2014). Fabrication and enhanced visible-light photocatalytic activities of BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> composites. *RSC Advances*, 4(86), 46054-46059.  
<https://doi.org/10.1039/c4ra07427k>
- Ghadim, E. E., Manouchehri, F., Soleimani, G., Hosseini, H., Kimiagar, S., y Nafisi, S. (2013). Adsorption Properties of Tetracycline onto Graphene Oxide: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *PLoS ONE*, 8(11), e79254.  
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0079254>

- Giguère, S., Prescott, J. F., y Dowling, P. M. (2013). Chapter 1, Antimicrobial Drug Action and Interaction. *Antimicrobial Therapy in Veterinary Medicine*. Wiley-Blackwell (1-10).  
<https://doi.org/10.1002/9781118675014.ch1>
- Greenwood, R. (2003). Review of the measurement of zeta potentials in concentrated aqueous suspensions using electroacoustics. *Advances in Colloid and Interface Science*, 106(1-3), 55-81.  
[https://doi.org/10.1016/s0001-8686\(03\)00105-2](https://doi.org/10.1016/s0001-8686(03)00105-2)
- Grimm, J. L., Bessarabov, D., y Sanderson, R. D. (1998). Review of electro-assisted methods for water purification. *Desalination*, 115(3), 285-294.  
[https://doi.org/10.1016/s0011-9164\(98\)00047-2](https://doi.org/10.1016/s0011-9164(98)00047-2)
- Gros, M., Petrovic, M., y Barceló, D. (2007). Wastewater treatment plants as a pathway for aquatic contamination by pharmaceuticals in the ebro river Basin (Northeast Spain). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26(8), 1553-1562.  
<https://doi.org/10.1897/06-495r.1>
- Guo, J., Yuan, S., Jiang, W., Yue, H., Cui, Z., y Liang, B. (2016). Adsorption and photocatalytic degradation behaviors of rhodamine dyes on surface-fluorinated TiO<sub>2</sub> under visible irradiation. *RSC Advances*, 6(5), 4090-4100.  
<https://doi.org/10.1039/c5ra14379a>
- Guo, Y., Wei, J., Yang, T., Lv, Z., y Xu, Z. (2019). Manipulation of surface plasmon resonance for high photocatalytic activity of Ag-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> hetero-architecture. *Optik*, 180, 285-294.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.11.094>
- Gupta, A. K., Saurav, J. R., y Bhattacharya, S. (2015). Solar light based degradation of organic pollutants using ZnO nanobrushes for water filtration. *RSC Advances*, 5(87), 71472-71481.  
<https://doi.org/10.1039/c5ra10456d>
- Gupta, S., y Mao, Y. J. (2021). Recent Developments on Molten Salt Synthesis of Inorganic Nanomaterials: A Review. *Journal of Physical Chemistry C*, 125(12), 6508-6533.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10981>
- Gusain, R., Gupta, K., Joshi, P., y Khatri, O. P. (2019). Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 272, 102009.  
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102009>
- Halling-Sorensen, B. (2000). Algal toxicity of antibacterial agents used in intensive farming. *Chemosphere*, 40(7), 731-739.  
[https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(99\)00445-2](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(99)00445-2)

- Halling-Sorensen, B., Sengeløv, G., y Tjørnelund, J. (2002). Toxicity of Tetracyclines and Tetracycline Degradation Products to Environmentally Relevant Bacteria, Including Selected Tetracycline-Resistant Bacteria. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 42(3), 263-271.  
<https://doi.org/10.1007/s00244-001-0017-2>
- Heberer, T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131(1-2), 5-17.  
[https://doi.org/10.1016/s0378-4274\(02\)00041-3](https://doi.org/10.1016/s0378-4274(02)00041-3)
- Hermosillo-Arellano, E., Ocampo-Pérez, R., Sanchez-Polo, A. M., Sánchez-Polo, M., Flores-Vélez, L. M., y Mendoza-Mendoza, E. (2019). Role of the radical promoter systems on the degradation of an antiepileptic drug using HO and SO<sub>4</sub><sup>-</sup> species. *Journal of water process engineering*, 27, 162-170.  
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.12.002>
- Hettiarachchi, H. y Ardakanian, R. (2016). *Safe Use of Wastewater in Agriculture: Good Practice Examples*. Dresde, Alemania, Universidad de las Naciones Unidas Instituto para la Gestión Integrada de Flujos de Materiales y de Recursos (UNU-FLORES).  
<https://collections.unu.edu/eserv/UNU:5764/SafeUseOfWastewaterInAgriculture.pdf>
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., y Bahnemann, D. W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1), 69-96.  
<https://doi.org/10.1021/cr00033a004>
- Homem, V., y Santos, L. (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review. *Journal of Environmental Management*, 92(10), 2304-2347.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.023>
- Hu, H., Kong, W., Wang, J., Liu, C., Cai, Q., Kong, Y., Zhou, S., y Yang, Z. (2021). Engineering 2D compressed layered g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets by the intercalation of BiVO<sub>4</sub>-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> composites for boosting photocatalytic activities. *Applied Surface Science*, 557, 149796.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149796>
- Huang, D., Li, J., Zeng, G., Xue, W., Chen, S., Li, Z. y Cheng, M. (2019). Facile construction of hierarchical flower-like Z-scheme AgBr/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> photocatalysts for effective removal of tetracycline: Degradation pathways and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 375, 121991.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121991>
- Huh, A. J., Kwon, Y. G. (2011). “Nanoantibiotics”: A new paradigm for treating infectious diseases using nanomaterials in the antibiotics resistant era. *Journal of Controlled Release*, 156(2), 128-145.  
<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2011.07.002>

- Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Perspectivas de los contaminantes emergentes en el mundo, 2021. Gobierno de México.  
<https://www.gob.mx/imta/articulos/perspectivas-de-los-contaminantes-emergentes-en-el-mundo?idiom=es>
- IQVIA. Global Medicine Spending and Usage Trends: Outlook to 2025, 2021. México.  
<https://www.iqvia.com/insights/the-iqvia-institute/reports/global-medicine-spending-and-usage-trends-outlook-to-2025>
- Jaggi, N., y Vij. (2006). Fourier transform infrared spectroscopy. Springer eBooks (411-450).  
[https://doi.org/10.1007/0-387-37590-2\\_9](https://doi.org/10.1007/0-387-37590-2_9)
- Jank, L., Hoff, R. B., Da Costa, F. J., y Pizzolato, T. M. (2014). Simultaneous determination of eight antibiotics from distinct classes in surface and wastewater samples by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography–electrospray ionisation mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 94(10), 1013-1037.  
<https://doi.org/10.1080/03067319.2014.914184>
- Jeong, J., Song, W., Cooper, W. E., Jung, J., y Greaves, J. (2010). Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. *Chemosphere*, 78(5), 533–540.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.11.024>
- Jjemba, P. (2006). Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63(1), 113-130.  
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2004.11.011>
- Ju, P., Wang, P., Li, B., Fan, H., Ai, S., Zhang, D., y Wang, Y. (2014). A novel calcined Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> /BiVO<sub>4</sub> heterojunction photocatalyst with highly enhanced photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journal*, 236, 430-437.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.001>
- Ju, P., Wang, Y., Sun, Y., y Zhang, D. (2016). Controllable one-pot synthesis of a nest-like Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiVO<sub>4</sub> composite with enhanced photocatalytic antifouling performance under visible light irradiation. *Dalton Transactions*, 45(11), 4588-4602.  
<https://doi.org/10.1039/c6dt00118a>
- Kang, N., Xu, D., y Shi, W. (2019). Synthesis plasmonic Bi/BiVO<sub>4</sub> photocatalysts with enhanced photocatalytic activity for degradation of tetracycline (TC). *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(12), 3053-3059.  
<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.05.008>
- Kim, K., Owens, G. K., Kwon, S., So, K., Lee, D., y Kim, K. (2011). Occurrence and Environmental Fate of Veterinary Antibiotics in the Terrestrial Environment. *Water Air and Soil Pollution*, 214(1-4), 163-174.  
<https://doi.org/10.1007/s11270-010-0412-2>



- Kim, S., Park, C. G., Jang, M., Son, A., Her, N., Yu, M., Snyder, S. A., Kim, D. H., y Yoon, Y. (2018). Aqueous removal of inorganic and organic contaminants by graphene-based nanoadsorbents: A review. *Chemosphere*, 212, 1104-1124.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.033>
- Koyuncu, I., Arikian, O. A., Wiesner, M. R., y Rice, C. P. (2008). Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 309(1-2), 94-101.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.10.010>
- Kudin, K. N., Ozbas, B., Schniepp, H. C., Prud'homme, R. K., Aksay, I. A., y Car, R. (2008). Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano Letters*, 8(1), 36-41.  
<https://doi.org/10.1021/nl071822y>
- Kurniasari, Maulana, A., Nugraheni, A. Y., Jayanti, D. N., Mustofa, S., Baqiya, M. A., y Darminto. (2017). Defect and Magnetic Properties of Reduced Graphene Oxide Prepared from Old Coconut Shell. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 196, 012021.  
<https://doi.org/10.1088/1757-899x/196/1/012021>
- Lakhera, S. K., Hafeez, H. Y., Venkataramana, R., Veluswamy, P., Choi, H., y Neppolian, B. (2019). Design of a highly efficient ternary AgI/rGO/BiVO<sub>4</sub> nanocomposite and its direct solar light induced photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 487, 1289-1300.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.201>
- Lee, S. W., y Dhakal, D. (2018). Visible-light-induced Ag/BiVO<sub>4</sub> semiconductor with enhanced photocatalytic and antibacterial performance. *Nanotechnology*, 29(6), 064001.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaa052>
- Lehrer, L. (2022). Definición de bacteria. Su clasificación, estudio, beneficios y riesgos, y diferencia con virus. *Definicion.com*.  
<https://definicion.com/bacteria/>
- Lesser, L. E., Mora, A., Moreau, C., Mahlkecht, J., Hernández-Antonio, A., Ramírez, A. I., y Barrios-Piña, H. (2018). Survey of 218 organic contaminants in groundwater derived from the world's largest untreated wastewater irrigation system: Mezquital Valley, Mexico. *Chemosphere*, 198, 510-521.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.154>
- Leyva-Ramos, R. (2007). Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida: Sólidos porosos, preparación, caracterización y aplicaciones (155-191). Ediciones Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia.
- Li, M. F., Liu, Y. G., Liu, S. B., Zeng, G. M., Hu, X. J., Tan, X. F. y Liu, X. H. (2018). Performance of magnetic graphene oxide/diethylenetriaminepentaacetic acid

- nanocomposite for the tetracycline and ciprofloxacin adsorption in single and binary systems. *Journal of colloid and interface science*, 521, 150-159.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.03.003>
- Li, S., Li, X., y Wang, D. (2004). Membrane (RO-UF) filtration for antibiotic wastewater treatment and recovery of antibiotics. *Separation and Purification Technology*, 34(1-3), 109-114.  
[https://doi.org/10.1016/s1383-5866\(03\)00184-9](https://doi.org/10.1016/s1383-5866(03)00184-9)
- Li, Z., Chang, P. H., Jean, J. S., Jiang, W. T., y Wang, C. J. (2010). Interaction between tetracycline and smectite in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 341(2), 311-319.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.054>
- Li, Z., Schulz, L., Ackley, C., y Fenske, N. (2010). Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent surface charges. *Journal of Colloid and Interface Science*, 351(1), 254–260.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.07.034>
- Liang, W., Pan, J., Duan, X., Tang, H., Xu, J., y Tang, G. (2020). Biomass carbon modified flower-like  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  hierarchical architecture with improved photocatalytic performance. *Ceramics International*, 46(3), 3623-3630.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.081>
- Lidong, J., Chen, D., Qin, L., Liang, J., Sun, X., y Huang, Y. (2019). Enhanced photocatalytic activity of hydrogenated  $\text{BiVO}_4$  with rich surface-oxygen-vacancies for remarkable degradation of tetracycline hydrochloride. *Journal of Alloys and Compounds*, 783, 10-18.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.290>
- Linic, S., Christopher, P., y Ingram, D. (2011). Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nature Materials*, 10(12), 911–921.  
<https://doi.org/10.1038/nmat3151>
- Liu, Y., Kong, J., Yuan, J., Zhao, W., Zhu, X., Sun, C., y Xie, J. (2018). Enhanced photocatalytic activity over flower-like sphere  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$  plasmonic heterojunction photocatalyst for tetracycline degradation. *Chemical Engineering Journal*, 331, 242-254.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.114>
- López-Peñalver, J., Sánchez-Polo, M., Gómez-Pacheco, C., y Rivera-Utrilla, J. (2010). Photodegradation of tetracyclines in aqueous solution by using UV and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidation processes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85(10), 1325-1333.  
<https://doi.org/10.1002/jctb.2435>

- Lyu, J., Hu, Z., Li, Z., y Ge, M. (2019). Removal of tetracycline by BiOBr microspheres with oxygen vacancies: Combination of adsorption and photocatalysis. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 129, 61-70.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.12.041>
- Madani, K. (2003). Dr. Hans Christian Joachim Gram: inventor of the Gram stain. *Primary Care Update for OB/GYNS*, 10(5), 235-237.  
[https://doi.org/10.1016/s1068-607x\(03\)00055-6](https://doi.org/10.1016/s1068-607x(03)00055-6)
- Mai-Prochnow, A., Clauson, M., Hong, J., y Murphy, A. B. (2016). Gram positive and Gram negative bacteria differ in their sensitivity to cold plasma. *Scientific Reports*, 6(1), 38610.  
<https://doi.org/10.1038/srep38610>
- Mansour, F., Al-Hindi, M., Yahfoufi, R., Ayoub, G. M., y Ahmad, M. N. (2018). The use of activated carbon for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions: a review. *Reviews In Environmental Science And Biotechnology*, 17(1), 109-145.  
<https://doi.org/10.1007/s11157-017-9456-8>
- Meléndez-Marmolejo, J., García-Saavedra, Y., Galván-Romero, V., Díaz de León-Martínez, L., Vargas-Berrones, K., Mejía-Saavedra, J., y Flores-Ramírez, R. (2020). Contaminantes emergentes. Problemática ambiental asociada al uso de antibióticos. Nuevas técnicas de detección, remediación y perspectivas de legislación en América Latina. *Revista de salud ambiental*, 20(1), 53-61.  
<https://ojs.diffundit.com/index.php/rsa/article/view/1033>
- Michalová, E., PNovotna, y Schlegelová, J. (2004). Tetracyclines in veterinary medicine and bacterial resistance to them. *Veterinarni Medicina*, 49(3), 79-100.  
<https://doi.org/10.17221/5681-vetmed>
- Mills, A., y Hunte, S. L. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry*, 108(1), 1-35.  
[https://doi.org/10.1016/s1010-6030\(97\)00118-4](https://doi.org/10.1016/s1010-6030(97)00118-4)
- Miyata, M., Ihara, I., Yoshid, G., Toyod, K., y Umetsu, K. (2011). Electrochemical oxidation of tetracycline antibiotics using a Ti/IrO<sub>2</sub> anode for wastewater treatment of animal husbandry. *Water Science and Technology*, 63(3), 456-461.  
<https://doi.org/10.2166/wst.2011.243>
- Monisha, K., Kavipriya, S., Silambarasan, A., Arulmozhi, R., Abirami, N., y Ramesh, R. (2020). Hydrothermal synthesis of hierarchically structured cobalt doped bismuth tungstate with improved photocatalytic activity. *Optik*, 206, 164366.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164366>
- Moral-Rodríguez, A., Quintana, M., Leyva-Ramos, R., Ojeda-Galván, H., Oros-Ruiz, S., Peralta-Rodríguez, R., y Mendoza-Mendoza, E. (2022). Novel and green synthesis of BiVO<sub>4</sub> and GO/BiVO<sub>4</sub> photocatalysts for efficient dyes degradation under blue LED illumination. *Ceramics International*, 48(1), 1264-1276.

- <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.211>
- Mori, K., Kawashima, M., Che, M., y Yamashita, H. (2010). Enhancement of the Photoinduced Oxidation Activity of a Ruthenium(II) Complex Anchored on Silica-Coated Silver Nanoparticles by Localized Surface Plasmon Resonance. *Angewandte Chemie*, 49(46), 8598-8601.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201004942>
- Mouele, E. S. M., Tijani, J. O., Badmus, K. O., Perea, O., Babajide, O., Zhang, C., Shao, T., Sosnin, E. A., Tarasenko, V. F., Fatoba, O. O., Laatikainen, K., y Petrik, L. F. (2021). Removal of Pharmaceutical Residues from Water and Wastewater Using Dielectric Barrier Discharge Methods—A Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(4), 1683.  
<https://doi.org/10.3390/ijerph18041683>
- Mulvaney, S. P., y Keating, C. D. (2000). Raman Spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 72(12), 145-158.  
<https://doi.org/10.1021/a10000155>
- Nagyné-Kovács, T., Shahnazarova, G., Lukács, I. E., Szabó, A., Hernadi, K., Igricz, T., László, K., Szilágyi, I. M., y Pokol, G. (2019). Effect of pH in the Hydrothermal Preparation of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Nanostructures. *Materials*, 12(11), 1728.  
<https://doi.org/10.3390/ma12111728>
- Naing, H. H., Wang, K., Li, Y., Mishra, A. K., y Zhang, G. (2020). Sepiolite supported BiVO<sub>4</sub> nanocomposites for efficient photocatalytic degradation of organic pollutants: Insight into the interface effect towards separation of photogenerated charges. *Science of The Total Environment*, 722, 137825.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137825>
- National Geographic. (2023). Las fuentes de agua dulce del mundo reciben contaminantes procedentes de una amplia gama de sectores, que amenazan la salud humana y de la fauna. National Geographic.  
<https://www.nationalgeographic.es/medio-ambiente/contaminacion-del-agua>
- Nelson, M. T., y Levy, S. B. (2011). The history of the tetracyclines. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1241(1), 17-32.  
<https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.2011.06354.x>
- Nikam, S., y Joshi, S. S. (2016). Irreversible phase transition in BiVO<sub>4</sub> nanostructures synthesized by a polyol method and enhancement in photo degradation of methylene blue. *RSC Advances*, 6(109), 107463-107474.  
<https://doi.org/10.1039/c6ra14700c>
- OCDE. (2012). OCDE Environmental Outlook to 2050: The Consequences of Inaction. París Publicaciones de la OCDE.  
[www.oecd-ilibrary.org/docserver/9789264122246-en.pdf?expires=1576513787&id=i&d&accname=ocid177643&checksum=E5D1E6D4DB78962941DAA08F2B58D805](http://www.oecd-ilibrary.org/docserver/9789264122246-en.pdf?expires=1576513787&id=i&d&accname=ocid177643&checksum=E5D1E6D4DB78962941DAA08F2B58D805)

- OMS/UNICEF. (2017). Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene: 2017 Update and SDG Baselines. Ginebra/Nueva York, Organización Mundial de la Salud/Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia.  
[www.unicef.org/publications/index\\_96611.html](http://www.unicef.org/publications/index_96611.html).
- Orsini, F., Ami, D., Villa, A., Sala, G., Bellotti, M., y Doglia, S. M. (2000). FT-IR microspectroscopy for microbiological studies. *Journal of Microbiological Methods*, 42(1), 17-27.  
[https://doi.org/10.1016/s0167-7012\(00\)00168-8](https://doi.org/10.1016/s0167-7012(00)00168-8)
- Ortiz-Ramos, U., Rivera-Utrilla, J., Mendoza-Mendoza, E., y Aragón-Piña, A. (2022). Removal of tetracycline from aqueous solutions by adsorption on raw Ca-bentonite. Effect of operating conditions and adsorption mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 432, 134428.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134428>
- Osuoha, J. O., Anyanwu, B. O., y Ejileugha, C. (2023). Pharmaceuticals and personal care products as emerging contaminants: Need for combined treatment strategy. *Journal of hazardous materials advances*, 9, 100206.  
<https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100206>
- Packiaraj, R., Venkatesh, K. S., Devendran, P., Bahadur, S. A., y Nallamuthu, N. (2020). Structural, morphological and electrochemical studies of nanostructured BiVO<sub>4</sub> for supercapacitor application. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 115, 105122.  
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105122>
- Padilla-Ortega, E., Rivera-Utrilla, J., y Flores-Cano, J. (2013). Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays. *Chemical Engineering Journal*, 225, 535-546.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.011>
- Pan, X., Qiang, Z., Ben, W., y Chen, M. (2011). Residual veterinary antibiotics in swine manure from concentrated animal feeding operations in Shandong Province, China. *Chemosphere*, 84(5), 695-700.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.03.022>
- Panizza, M., y Cerisola, G. (2009). Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chemical Reviews*, 109(12), 6541-6569.  
<https://doi.org/10.1021/cr9001319>
- Pellicer-Porres, J., Vázquez-Socorro, D., López-Moreno, S., Muñoz, A., Rodríguez-Hernández, P., Martínez-García, D., Achary, S. N., Rettie, A. J. E., y Mullins, C. B. (2018). Phase transition systematics in BiVO<sub>4</sub> by means of high-pressure-high-temperature Raman experiments. *Physical Review B*, 98(21), 214109.  
<https://doi.org/10.1103/physrevb.98.214109>

- Pinatti, I. M., Gouveia, A. F., Doñate-Buendía, C., Mínguez-Vega, G., Andrés, J., y Longo, E. (2020). Femtosecond-laser-irradiation-induced structural organization and crystallinity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. *Scientific Reports*, 10(1), 4613.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-61524-y>
- Pinedo, A., López, M. B., Leyva, E., Zermeño, B., Serrano, B., y Leyva, E. (2016). Photocatalytic Decomposition of Metoprolol and Its Intermediate Organic Reaction Products: Kinetics and Degradation Pathway. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 14(3), 809-820.  
<https://doi.org/10.1515/ijcre-2015-0132>
- Pino, A. L. (2020). *Química verde. 12 principios. Química verde: Enfoque sistémico (49-70)*. Nuevo León, México: Ediciones UNL.
- Prekodravac, J., Nair, V., O'Brien, S., Hsu, H., y Colmenares, J. C. (2021). Homogeneous photocatalysts immobilized on polymeric supports: Environmental and chemical synthesis applications. *Materials Science in Photocatalysis*. 575-588.  
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821859-4.00002-7>
- Priya, S. S., y Radha, K. V. (2015). A Review on the Adsorption Studies of Tetracycline onto Various Types of Adsorbents. *Chemical Engineering Communications*, 204(8), 821–839.  
<https://doi.org/10.1080/00986445.2015.1065820>
- Qu, Y., y Duan, X. (2013). Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, 42(7), 2568-2580.  
<https://doi.org/10.1039/c2cs35355e>
- Radjenovic, J., Petrovic, M., Ventura, F., y Barceló, D. (2008). Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Research*, 42(14), 3601-3610.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.05.020>
- Rasheed, T., Bilal, M., Nabeel, F., Adeel, M., y Iqbal, H. M. (2019). Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. *Environment International*, 122, 52-66.  
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.11.038>
- Rauf, M. A., Meetani, M. A., y Hisaindee, S. (2011). An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transition metals. *Desalination*, 276(1-3), 13-27.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.071>
- Rezazakemi, M., Khajeh, A., y Mesbah, M. (2018). Membrane filtration of wastewater from gas and oil production. *Environmental Chemistry Letters*, 16(2), 367-388.  
<https://doi.org/10.1007/s10311-017-0693-4>

- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M., Prados-Joya, G., y Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93(7), 1268-1287.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>
- Roberts, M. C. (2003). Tetracycline Therapy: Update. *Clinical Infectious Diseases*, 36(4), 462-467.  
<https://doi.org/10.1086/367622>
- Rosenfeld, P., y Feng, L. G. (2011). 16-Emerging Contaminants. Elsevier eBooks (215-222).  
<https://doi.org/10.1016/b978-1-4377-7842-7.00016-7>
- Rossi, A. M., Alves, V. M. C., Da Silva, L., Oliveira, M. B. P., Assis, D. O. S., Santos, F. A., y De Miranda, R. R. S. (2009). Electrooxidation and inhibition of the antibacterial activity of oxytetracycline hydrochloride using a RuO<sub>2</sub> electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39(3), 329-337.  
<https://doi.org/10.1007/s10800-008-9676-2>
- Rueda-Márquez, J. J., Levchuk, I., P, I., y Sillanpää, M. (2020). A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. *Journal of Cleaner Production*, 258, 120694.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120694>
- Saison, T., Chemin, N., Chanéac, C., Durupthy, O., Mariey, L., Maugé, F., Brezová, V., y Jolivet, J. (2015). New Insights Into BiVO<sub>4</sub> Properties as Visible Light Photocatalyst. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(23), 12967-12977.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01468>
- Sánchez, O. A., Rodríguez, J. L., Barrera-Andrade, J. M., Borja-Urby, R., y Valenzuela, M. A. (2020). High performance of Ag/BiVO<sub>4</sub> photocatalyst for 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation under visible light. *Applied Catalysis A: General*, 600, 117625.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117625>
- Sánchez-Martínez, D., Hernández-Uresti, D., Torres-Martínez, L. M., y Mejía-Rosales, S. (2015). Photocatalytic properties of BiVO<sub>4</sub> synthesized by microwave-assisted hydrothermal method under simulated sunlight irradiation. *Research on Chemical Intermediates. Res Chem Intermed* 41, 8839–8854.  
<https://doi.org/10.1007/s11164-015-1932-6>
- Sanz, F. y Manzanares, J. (1991). El láser de semiconductor. España: *Revista Mexicana de Física*, 37(2), 382–390.  
<https://biblat.unam.mx/es/revista/revista-mexicana-de-fisica/articulo/el-laser-de-semiconductor>
- Sczesny, S., Nau, H., y Hamscher, G. (2003). Residue Analysis of Tetracyclines and Their Metabolites in Eggs and in the Environment by HPLC Coupled with a Microbiological Assay and Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(3), 697-703.

- <https://doi.org/10.1021/jf0258407>
- Seeger, K. (2004). Elementary Properties of Semiconductors. *Semiconductor Physics*. Springer eBooks (1-9).  
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-09855-4>
- Segovia-Sandoval, S., Mendoza-Mendoza, E., Jacobo-Azuara, A., Jiménez-López, B. A., y Hernández-Arteaga, A. C. (2023). Highly efficient visible-LED-driven photocatalytic degradation of tetracycline and rhodamine B over Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiVO<sub>4</sub> heterostructures decorated with silver and graphene synthesized by a novel green method. *Environmental Science and Pollution Research*.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-023-27731-6>
- Segovia-Sandoval, S., Mendoza-Mendoza, E., Jacobo-Azuara, A., Leyva-Ramos, R., Ojeda-Galván, H. J., Rodríguez-Hernández, J., y Galindo-Esquivel, I. R. (2023). Visible-LEDs-induced photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiVO<sub>4</sub> heterojunctions prepared by a novel and green methodology. *New Journal of Chemistry*, 47(26), 12403-12417.  
<https://doi.org/10.1039/d3nj01024d>
- Segovia-Sandoval, S., Ojeda-Galván, H. J., Moral-Rodríguez, A. I., Rodríguez-Hernández, J., Peralta, R. D., Gómez-Villegas, K., Hernández-Juárez, N., y Mendoza-Mendoza, E. (2022). A novel green synthesis of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-based photocatalysts for efficient pollutants degradation using low-power UV-A LEDs. *Journal of Alloys and Compounds*, 911, 165018.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165018>
- Serrano, D., y del Carmen, M. (2009). Química verde: un nuevo enfoque para el cuidado del medio ambiente. *Educación Química*, 20(4), 412-420.  
[https://doi.org/10.1016/s0187-893x\(18\)30044-2](https://doi.org/10.1016/s0187-893x(18)30044-2)
- Shang, Y., Cui, Y., Shi, R., y Yang, P. (2019). Effect of acetic acid on morphology of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> with enhanced photocatalytic activity. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 89, 240-249.  
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.09.026>
- Sharifi, T., Crmaric, D., Kovačić, M., Popovic, M., Roković, M. K., Kušić, H., Jozić, D., Ambrožič, G., Kralj, D., Kontrec, J., Zener, B., Štangar, U. L., Dionysiou, D. D., y Bozic, A. L. (2021). Tailored BiVO<sub>4</sub> for enhanced visible-light photocatalytic performance. *Journal of environmental chemical engineering*, 9(5), 106025.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106025>
- Shelver, W. L., Hakk, H., Larsen, G. L., DeSutter, T. M., y Casey, F. X. M. (2010). Development of an ultra-high-pressure liquid chromatography–tandem mass spectrometry multi-residue sulfonamide method and its application to water, manure slurry, and soils from swine rearing facilities. *Journal of Chromatography A*, 1217(8), 1273-1282.  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.12.034>



- Soltani, T., Tayyebi, A., y Lee, B. (2019). Photolysis and photocatalysis of tetracycline by sonochemically heterojunctioned BiVO<sub>4</sub>/reduced graphene oxide under visible-light irradiation. *Journal of Environmental Management*, 232, 713-721.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.133>
- Spongberg, A. L., Witter, J. D., Acuña, J. A., Vargas, J. V. C., Murillo, M. Y., Umaña, G., Gómez, E., y Perez, G. (2011). Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters. *Water Research*, 45(20), 6709-6717.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.10.004>
- Tao, H., Zhang, H., Li, J., y Ding, W. (2015). Biomass based activated carbon obtained from sludge and sugarcane bagasse for removing lead ion from wastewater. *Bioresource Technology*, 192, 611-617.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.006>
- Thareja, S. (2021). Mechanistic Understanding of Heterogeneous Photocatalysis for the Dye Degradation in Wastewater. *Microorganisms for sustainability*. Springer Nature (283-304).  
[https://doi.org/10.1007/978-981-15-6564-9\\_15](https://doi.org/10.1007/978-981-15-6564-9_15)
- Tokunaga, S., Kato, H., y Kudo, A. (2001). Selective Preparation of Monoclinic and Tetragonal BiVO<sub>4</sub> with Scheelite Structure and Their Photocatalytic Properties. *Chemistry of Materials*, 13(12), 4624-4628.  
<https://doi.org/10.1021/cm0103390>
- Turku, I., Sainio, T., y Paatero, E. (2007). Thermodynamics of tetracycline adsorption on silica. *Environmental Chemistry Letters*, 5(4), 225-228.  
<https://doi.org/10.1007/s10311-007-0106-1>
- Wang, A., Shen, S., Zhao, Y., y Wu, W. (2015). Preparation and characterizations of BiVO<sub>4</sub> reduced graphene oxide nanocomposites with higher visible light reduction activities. *Journal of Colloid and Interface Science*, 445, 330-336.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.01.017>
- Wang, H., Zhang, L., Chen, Z., Hu, J., Li, S., Wang, Z., Liu, J., y Wang, X. (2014). Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chemical Society Reviews*, 43(15), 5234-5244.  
<https://doi.org/10.1039/c4cs00126e>
- Wang, P., Yuyang, C., Zhou, X. J., Xu, C., y Yan, Q. (2020). Facile construction of 3D hierarchical flake ball-shaped  $\gamma$ -AgI/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Z-scheme heterojunction towards enhanced visible-light photocatalytic performance. *Applied Surface Science*, 531, 147345.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147345>
- Wang, W., Han, Q., Zhu, Z., Zhang, L., Zhong, S., y Liu, B. (2019). Enhanced photocatalytic degradation performance of organic contaminants by heterojunction photocatalyst BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/RGO and its compatibility on four different tetracycline antibiotics. *Advanced Powder Technology*, 30(9), 1882-1896.

- <https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.06.006>
- Wang, Y., Zhang, H., Zhang, J., Lu, C., Huang, Q., Wu, J., y Liu, F. (2011). Degradation of tetracycline in aqueous media by ozonation in an internal loop-lift reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 192(1), 35-43  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.086>
- Water Reuse Europe. (2018). *Water Reuse Europe: Review 2018*. Reino Unido.  
<https://www.water-reuse-europe.org/about-us/wre-activities/water-reuse-europe-review-2018/#page-content>
- Whitener, K. E., y Sheehan, P. E. (2014). Graphene synthesis. *Diamond and Related Materials*, 46, 25-34.  
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.04.006>
- WHO (2019). *Antimicrobial resistance*. World Health Organization.  
<https://www.who.int/health-topics/antimicrobial-resistance>
- Wu, J., Wang, Y., Liu, Z., Yan, Y., y Zhu, Z. (2020). Preparation of noble metal Ag-modified BiVO<sub>4</sub> nanosheets and a study on the degradation performance of tetracyclines. *New Journal of Chemistry*, 44(32), 13815-13823.  
<https://doi.org/10.1039/d0nj03080e>
- WWAP. (2016). *Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo 2016: agua y empleo*. París, UNESCO.  
<http://www.unesco.org/new/en/natural-sciences/environment/water/wwap/wwdr/2016-water-and-jobs/>
- Xi, G., y Ye, J. (2010). Synthesis of bismuth vanadate nanoplates with exposed {001} facets and enhanced visible-light photocatalytic properties. *Chemical Communications*, 46(11), 1893-1895.  
<https://doi.org/10.1039/b923435g>
- Xiao, Q., Si, Z., Zhang, J., Xiao, C., y Tan, X. (2008). Photoinduced hydroxyl radical and photocatalytic activity of samarium-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystalline. *Journal of Hazardous Materials*, 150(1), 62-67.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.045>
- Xue, S., Wei, Z., Hou, X., Xie, W., Li, S., Shang, X., y He, D. (2015). Enhanced visible-light photocatalytic activities and mechanism insight of BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> composites with virus-like structures. *Applied Surface Science*, 355, 1107–1115.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.004>
- Yang, H. G. (2021). A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms. *Materials Research Bulletin*, 142, 111406.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111406>

- Yongchun, T., Min, F., Jihong, W., Qiaozhen, H., y Qingyun, W. (2023). Solvothermal synthesis and characterization of cobalt blue pigment. *Journal of Solid State Chemistry*, 322, 123977.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.123977>
- Yu, J., y Kudo, A. (2006). Effects of Structural Variation on the Photocatalytic Performance of Hydrothermally Synthesized BiVO<sub>4</sub>. *Advanced Functional Materials*, 16(16), 2163-2169.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.200500799>
- Yu, Y., Liu, Y., Wu, X., Weng, Z., Hou, Y., y Wu, L. (2015). Enhanced visible light photocatalytic degradation of metoprolol by Ag–Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>–graphene composite. *Separation and Purification Technology*, 142, 1-7.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.12.025>
- Yue, J., Pang, J., Zeng, M., Li, S., y Lin, B. (2021). Visible-light photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/Mn<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/graphene oxide composites towards Rhodamine B. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(14), 19635-19645.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-021-06485-2>
- Zada, A., Muhammad, P., Ahmad, W., Hussain, Z., Ali, S., Maaz, K., Khan, Q., y Maqbool, M. (2020). Surface Plasmonic-Assisted Photocatalysis and Optoelectronic Devices with Noble Metal Nanocrystals: Design, Synthesis, and Applications. *Advanced Functional Materials*, 30(7), 1906744.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201906744>
- Zandaryaa, S. y Mateo-Sagasta, J. (2018). Organic matter, pathogens and emerging pollutants. J. Mateo-Sagasta, S. Marjani Zadeh y H. Turrall (eds.), *More People, More Food, Worse Water? A Global Review of Water Pollution from Agriculture*. Roma/Colombo, Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura/Instituto Internacional de Gestión del Agua (FAO, por sus siglas en inglés /IWMI, por sus siglas en inglés), 125–138.  
<https://www.fao.org/3/ca0146en/CA0146EN.pdf>
- Zhang, J., y Ma, Z. (2017). Enhanced visible-light photocatalytic performance of Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterojunctions in removing aqueous dyes and tetracycline hydrochloride. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 78, 212-218.  
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.06.002>
- Zhang, X., Gong, Y., Dong, X., Zhang, X., Ma, C., y Shi, F. (2012). Fabrication and efficient visible light-induced photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiVO<sub>4</sub> heterojunction. *Materials Chemistry and Physics*, 136(2-3), 472-476.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.07.013>
- Zhang, Y., Song, H., Han, J., Liu, Y., Sun, J., Shen, T., Wang, X., Wang, Z., Zhang, W., y Yao, X. (2023). Construction of a Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiVO<sub>4</sub> photocatalytic system for efficient visible light degradation of tetracycline drugs. *RSC Advances*, 13(6), 3612-3622.  
<https://doi.org/10.1039/d2ra07460e>

- Zhang, Z., Lan, H., Liu, H., Li, H., y Qu, J. (2015). Iron-incorporated mesoporous silica for enhanced adsorption of tetracycline in aqueous solution. *RSC Advances*, 5(53), 42407–42413.  
<https://doi.org/10.1039/c5ra05478h>
- Zhao, J., Chen, C., y Ma, W. (2005). Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Under Visible Light Irradiation. *Topics in Catalysis*, 35(3-4), 269-278.  
<https://doi.org/10.1007/s11244-005-3834-0>
- Zhao, W., Li, J., Dai, B., Cheng, Z., Xu, J., Ma, K., Zhang, L., Sheng, N., Mao, G., Wu, H., Wei, K., y Leung, D. Y. (2019). Simultaneous removal of tetracycline and Cr(VI) by a novel three-dimensional AgI/BiVO<sub>4</sub> p-n junction photocatalyst and insight into the photocatalytic mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 369, 716-725.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.115>
- Zhong, S., Yang, J., Zhou, H., Li, C., y Bai, L. (2022). Performance and mechanism of adsorption during synergistic photocatalytic degradation of tetracycline in water under visible (solar) irradiation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 238, 111646.  
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111646>
- Zhu, X. D., Wang, Y. J., Sun, R. J., y Zhou, D. M. (2013). Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO<sub>2</sub>. *Chemosphere*, 92(8), 925-932.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.066>

**LISTA DE ABREVIATURAS**

<b>AA</b>	Ácido ascórbico
<b>AC</b>	Ácido cítrico
<b>AgNO<sub>3</sub></b>	Nitrato de plata
<b>Ag-BVO/BWO</b>	Heterojunta de vanadato de bismuto y tungstato de bismuto decorada con 1.25 % de nanopartículas de plata en relación p/p con BVO/BWO
<b>Ag-G-BVO/BWO</b>	Heterojunta de vanadato de bismuto y tungstato de bismuto decorada con 3 % de eco-grafeno funcionalizado y 1.25 % de nanopartículas de plata en relación p/p con BVO/BWO
<b>ATR</b>	Reflectancia total atenuada (attenuated total reflectance)
<b>AuNRs</b>	Au con morfología de nanobarras
<b>BC</b>	Banda de conducción
<b>Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>*5H<sub>2</sub>O</b>	Nitrato de bismuto (III) pentahidratado
<b>BO</b>	Borde óptico
<b>BVO</b>	Vanadato de bismuto puro
<b>BVO/BWO</b>	Heterojunta de vanadato de bismuto y tungstato de bismuto sin decorar
<b>BWO</b>	Tungstato de bismuto puro
<b>BWO/C</b>	BWO modificado con biomasa de carbón
<b>C<sub>i,exp</sub></b>	Concentración experimental
<b>C<sub>i,calc</sub></b>	Concentración teórica
<b>CA</b>	Carbón activado
<b>CAGR</b>	Tasa de crecimiento anual compuesto
<b>C<sub>A</sub></b>	Concentración inicial en un tiempo específico
<b>C<sub>A</sub>/C<sub>A0</sub></b>	Curvas de decaimiento de la concentración adimensional
<b>C<sub>A0</sub></b>	Concentración inicial
<b>C<sub>d</sub></b>	Concentración en el equilibrio de desorción
<b>C<sub>e</sub></b>	Concentración en el equilibrio
<b>CE</b>	Contaminantes emergentes

<b>CG-MS</b>	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
<b>COB</b>	Chip on board
<b>CTAB</b>	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
<b>CTC</b>	Clortetraciclina
<b>DE</b>	Desviación estándar
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X
$e^-$	Electrón
<b>EDTA-Na<sub>2</sub></b>	Ácido etilendiaminotetraacético disódico
<b>EF</b>	Energía de Fermi
<b>E<sub>g</sub></b>	Banda prohibida
<b>EG</b>	Etilenglicol
<b>E-G</b>	Eco-grafeno
<b>E<sub>D</sub></b>	Nivel donador de energía
<b>E<sub>A</sub></b>	Nivel aceptor de energía
<b>FT-IR</b>	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
<b>G</b>	Eco-grafeno funcionalizado
<b>G-BVO/BWO</b>	Heterojunta de vanadato de bismuto y tungstato de bismuto decorada con 3 % de eco-grafeno funcionalizado en relación p/p con BVO/BWO
$h^+$	Huecos
<b>HCl</b>	Ácido clorhídrico
<b>HNO<sub>3</sub></b>	Ácido nítrico
$h\nu$	Energía del fotón
<b>ICDD</b>	International Center of Diffraction Data
<b>INEGI</b>	Instituto Nacional de Estadística y Geografía
<b>IPA</b>	Alcohol isopropílico
$k_2$	Modelo cinético de segundo orden
<b>KM</b>	Método Kubelka-Munk
<b>LED</b>	Light emitting diode
<b>LSPR</b>	Respuesta plasmónica de superficie localizada
<b>MB</b>	Azul de metileno

<b>MEB</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>NaOH</b>	Hidróxido de sodio
<b>Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>*2H<sub>2</sub>O</b>	Tungstato de sodio dihidratado
<b>NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub></b>	Metavanadato de amonio
<b>NIST</b>	National Institute of Standards and Technology
<b>NCs</b>	Nanocompuestos
<b>NMX</b>	Normas Mexicanas
<b>NOM</b>	Norma Oficial Mexicana
<b>NPs-Ag</b>	Nanopartículas de plata
<b>OCDE</b>	Organización para la Cooperación Económica y el Desarrollo
<b>·O<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	Radical superóxido
<b>·OH</b>	Radical hidroxilo
<b>ONUAA</b>	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
<b>ONU</b>	Organización de las Naciones Unidas
<b>OMS</b>	Organización Mundial de la Salud
<b>OTC</b>	Oxitetraciclina
<b>PDF</b>	Powder Diffraction File
<b>pH<sub>PIE</sub></b>	pH del punto isoelectrico
<b>PL</b>	Photoluminescence (fotoluminiscencia)
<b>PO</b>	Primer orden
<b>PPL</b>	Polifenileno
<b>q<sub>d</sub></b>	Coefficiente de desorción
<b>q<sub>d,rev</sub></b>	Capacidad de desorción reversible
<b>RhB</b>	Rodamina B
<b>R<sup>2</sup></b>	Coefficiente de correlación
<b>RAE</b>	Real Academia Española
<b>RAM</b>	Resistencia a los antimicrobianos
<b>SE</b>	Electrones secundarios
<b>Si</b>	Silicio
<b>SO</b>	Segundo orden

<b>SS</b>	Convergencia del haz de electrones (spot size)
<b>TC</b>	Tetraciclina
<b>UFC</b>	Unidades formadoras de colonias
<b>UV-Vis DRS</b>	Espectrofotometría ultravioleta-visible por reflectancia difusa
<b>WD</b>	Distancia de trabajo (working distance)
<b>WRG</b>	Grupo de Recursos Mundiales
<b>%Ads</b>	Porcentaje de adsorción
<b>%X<sub>TC</sub></b>	Porcentaje de degradación de tetraciclina
<b><math>\overline{\%D}</math></b>	Porcentaje de desviación promedio
<b><math>\lambda</math></b>	Longitud de onda
<b><math>\Delta PZ</math></b>	Diferencia de potencia Zeta



## **PRESENTACIONES Y CONGRESOS**

- ❖ Asistencia al Primer Foro Estatal del Agua, San Luis Potosí, S. L. P., Mayo 2022.
- ❖ Presentación de cartel en Twitter Latin American Conference on Environmental and Chemical Process Systems Engineering, Modalidad virtual, Julio 2022.
- ❖ Asistencia al taller sobre Técnicas de Calorimetría y Calores de Adsorción, San Luis Potosí, S. L. P., Marzo 2023.
- ❖ Asistencia al Segundo Congreso Estatal Queretano de Materiales 2023 y presentación de cartel, Santiago de Querétaro, Qro., Abril 2023.
- ❖ Asistencia al XLIV Encuentro Nacional de la AMIDIQ y presentación de cartel en el área de Catálisis e Ingeniería de las Reacciones, Huatulco, Oaxaca, Junio 2023.

## **RECONOCIMIENTOS**

- ❖ Premio al 1<sup>er</sup> lugar en la categoría Ingeniería de Materiales y Aplicaciones en el Twitter Latin American Conference on Environmental and Chemical Process Systems Engineering, presentación cartel (modalidad virtual), Julio 2022.