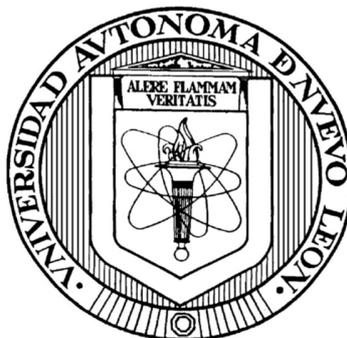


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



DEGRADACIÓN DE CIPROFLOXACINO y ELIMINACIÓN DE *Escherichia coli* y
Enterococcus sp. UTILIZANDO EL FOTOCATALIZADOR ZnO/FeTiO₃/MnS

Por:

M.C. RAISA ESTEFANÍA NÚÑEZ SALAS

Doctorado en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental

Directora: Dra. María de Lourdes Maya Treviño

Codirectora: Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez

2020

DEGRADACIÓN DE CIPROFLOXACINO y ELIMINACIÓN DE *Escherichia coli* Y *Enterococcus* sp. UTILIZANDO EL FOTOCATALIZADOR ZnO/FeTiO₃/MnS

Aprobación de la Tesis:



DRA. MARÍA DE LOURDES MAYA TREVIÑO
Presidente



DRA. LAURA HIÑOJOSA REYES
Secretaria



DR. JOSÉ MARTÍN ROSAS CASTOR
Vocal



DRA. NORMA ALICIA RAMOS DELGADO
Vocal



DRA. DANIELA XULÚ MARTÍNEZ VARGAS
Vocal



DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS
Sub-Directora de Posgrado

DEGRADACIÓN DE CIPROFLOXACINO y ELIMINACIÓN DE *Escherichia coli* Y *Enterococcus* sp. UTILIZANDO EL FOTOCATALIZADOR ZnO/FeTiO₃/MnS

Revisión de la Tesis:



DRA. MARÍA DE LOURDES MAYA TREVIÑO
Asesora



DRA. LAURA HINOJOSA REYES
Comité Tutorial



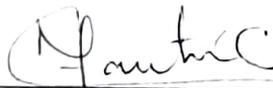
DRA. MELISSA MARLENE RODRÍGUEZ DELGADO
Comité Tutorial



DR. JOSÉ MARTÍN ROSAS CASTOR
Comité Tutorial



DRA. MA. ARACELY HERNÁNDEZ RAMÍREZ
Coasesora



DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS
Sub-Directora de Posgrado

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las instituciones que aportaron a la financiación de esta tesis y a mi formación doctoral: Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de sostenimiento No. 781493 del programa Becas Nacionales 2018. A la Universidad Autónoma de Nuevo León por las becas exención de matrícula (No. 1841008) y por los fondos otorgados mediante el programa de apoyo a la investigación científica y tecnológica (PAICYT-UANL No. CE864-19). A la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL por las becas de exención de cuota interna y de unidades de aprendizaje durante los años 2018 al 2021.

Agradezco a los laboratorios de la Facultad de Ciencias Químicas que facilitaron los espacios para el desarrollo de esta tesis: Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental, Laboratorio de Farmacología Molecular y Modelos Biológicos, Laboratorio de Materiales II, Laboratorio de Microscopia, Laboratorio de Biotecnología y el Centro de Investigación en Biotecnología y Nanotecnología.

Agradezco a mi directora, la Dra. Lourdes Maya Treviño y a mi codirectora, la Dra. Aracely Hernández Ramírez por toda sus valiosas contribuciones, planteamiento metodológico y gestión en la financiación del proyecto.

Agradezco a mi comité tutorial interno la Dra. Laura Hinojosa Reyes, la Dra. Melissa Rodríguez Delgado y el Dr. Martín Rosas Castor, por todas sus contribuciones, revisiones y correcciones durante estos años.

Agradezco a la Dra. Daniela Xulú Martínez Vargas y la Dra. Norma Ramos Delgado por ser juradas externas durante la evaluación de esta tesis. También agradezco al Dr. Jorge Rodríguez Chueca por sus contribuciones durante la evaluación predoctoral al inicio del proyecto.

Agradezco a la Dra. Cinthia Aba Guevara y Dra. Norma Ramos Delgado por permitirme realizar una estancia de investigación en el Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del TecNM-Instituto Tecnológico de Nuevo León. Gracias por su apoyo y contribuciones.

Agradezco al Dr. Jorge Guzmán Mar, al Dr. Jorge Rodríguez Chueca y al Dr. Miguel Gracia Pinilla por haber colaborado en publicaciones científicas en estos años de formación doctoral.

Agradezco a la Lic. Verónica Santos Lozano y Lic. Perla Rodríguez Rubio por sus contribuciones y su apoyo durante el desarrollo de sus tesis como parte de su formación en la carrera de Licenciado Químico Industrial.

Agradezco al MC Juan Felipe Rueda Avellaneda por sus contribuciones, revisiones y correcciones durante el desarrollo de esta tesis.

Agradezco a la oficina de Coordinación de Asuntos Migratorios de la Dirección de Relaciones Internacionales de la UANL en especial a la Lic. María Luisa Rodríguez y a la Lic. María del Rosario Cortés (QEPD), por su gran profesionalismo y todas las atenciones a los alumnos extranjeros.

Agradezco a la Dra. María Elena Cantú, el Dr. Edgar Jocsan Ruiz, el Dr. Jorge Guzmán Mar y a Karina Navarro Zapata por todas sus atenciones y toda su ardua gestión académica y administrativa en beneficio de los estudiantes durante estos años.

Quiero expresar, de manera especial, mi más profundo agradecimiento a las personas que día a día me han apoyado a salir adelante, por fortalecerme y por inspirarme en cada paso que doy:

A mis queridos padres, Rogelio e Imelda, por todo el apoyo que he recibido de su parte a lo largo de mi vida, a la distancia han estado presentes en cada paso que he dado. A mis hermanos Alejandra, Vanessa, Iván y Sergio por todo su apoyo y su cariño que me han dado durante toda mi vida.

A mi amado Juan Felipe por acompañarme en este proceso. Por estar conmigo, por su amor y su compañía. Sobre todo, por iluminar mi camino cuando más lo he necesitado. Gracias por la familia que hemos formado.

A la Dra. Lourdes Maya, mi directora de tesis. Gracias por todo el apoyo, por la confianza, por su amistad, por ser una guía en mi formación académica y personal. Gracias por darme fortaleza cuando más la necesité. Gracias por formar mujeres en la ciencia e inspirarme cada día.

A la Dra. Aracely Hernández, mi codirectora de tesis. Gracias por brindarme todo su apoyo. Gracias por su confianza, su amistad y por todos sus valiosos aportes. Le estaré muy agradecida por las oportunidades y el acompañamiento que me brindó durante mi formación profesional.

A la Dra. Laura Hinojosa. Gracias por su apoyo y colaboración en todas las etapas de esta tesis. Gracias por todas las atenciones y su disposición en atender todas mis dudas. Sobre todo, gracias por su amistad y su confianza. Gracias por inspirarme cada día.

Finalmente, agradezco a México por acogerme. Espero retribuir a esta sociedad tan admirable todas las oportunidades que me ha brindado para salir adelante.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	i
LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS.....	ii
LISTA DE TABLAS.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	iv
CAPÍTULO I.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. ANTECEDENTES.....	8
1.2. ANÁLISIS CRÍTICO.....	14
1.3. HIPÓTESIS.....	15
1.4. OBJETIVOS.....	16
CAPÍTULO II.....	17
2. METODOLOGÍA.....	17
2.1 SÍNTESIS.....	17
2.2 CARACTERIZACIÓN.....	21
2.3 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA.....	24
CAPÍTULO III	31
3. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL FeTiO ₃ /ZnO Y EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA EN LA DEGRADACIÓN DE CIPROFLOXACINO.....	31
3.1 CARACTERIZACIÓN.....	31
3.2 DESEMPEÑO FOTOCATALÍTICO	43
CAPÍTULO IV	52

4. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL MnS/ZnO Y EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA EN LA INACTIVACIÓN DE <i>Escherichia coli</i>	52
4.1 CARACTERIZACIÓN.....	52
4.2 DESEMPEÑO FOTOCATALÍTICO Y EN OSCURIDAD DEL MATERIAL MnS/ZnO EN LA INACTIVACIÓN DE <i>E. coli</i>	64
CAPÍTULO V.....	67
5. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ZnO/FeTiO ₃ /MnS Y EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA ..	67
5.1 CARACTERIZACIÓN.....	67
2.2 DESEMPEÑO FOTOCATALÍTICO EN LA DEGRADACIÓN DE CIPROFLOXACINO	73
2.3 DESEMPEÑO FOTOCATALÍTICO EN LA INACTIVACIÓN DE <i>E. coli</i> y <i>Enterococcus</i> sp.	77
CAPÍTULO VI	82
CONCLUSIONES	82
BIBLIOGRAFÍA.....	84
ANEXO I: PARÁMETROS ANALÍTICOS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CPX	101

RESUMEN

Nombre: Raisa Estefanía Núñez Salas

Fecha de graduación: Diciembre, 2021

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

DEGRADACIÓN DE CIPROFLOXACINO y ELIMINACIÓN DE *Escherichia coli* y *Enterococcus* sp.
UTILIZANDO EL FOTOCATALIZADOR ZnO/FeTiO₃/MnS

Número de páginas:

Candidata al grado de Doctora en Ciencias con orientación en
Química Analítica Ambiental

Área de estudio: Química Analítica Ambiental

Propósito y método de estudio: Se sintetizó un fotocatalizador ternario ZnO/FeTiO₃/MnS para la eliminación de bacterias patógenas y la degradación de ciprofloxacino (CPX). El estudio se dividió en tres etapas. La primera consistió en la síntesis por precipitación química asistida por ultrasonido de FeTiO₃/ZnO y su evaluación fotocatalítica en la degradación de CPX bajo radiación UV-Vis. En la segunda se sintetizó mediante precipitación química asistida con microondas MnS/ZnO y se evaluó en la inactivación de *E. coli* bajo radiación solar natural. Finalmente, en la tercera etapa, se realizó la síntesis por precipitación química asistida por microondas el sistema ZnO/FeTiO₃/MnS y se evaluó su desempeño fotocatalítico en dos procesos: la degradación de CPX y la inactivación de *E. coli* y *Enterococcus* sp. bajo radiación solar simulada. Se estudió el efecto del contenido de FeTiO₃ y MnS en los materiales mediante las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X, espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa y espectroscopía de fotoluminiscencia. La inactivación de las bacterias se realizó mediante el método de dilución y siembra en placa y la degradación de CPX se siguió mediante HPLC-DAD. Se cuantificó la mineralización y la liberación de iones inorgánicos durante la degradación del antibiótico y se determinaron las principales especies reactivas involucradas en el proceso. Finalmente, se realizaron estudios pruebas de reuso para evaluar la estabilidad de los materiales.

Conclusiones y contribuciones: El material FeTiO₃/ZnO presentó morfología esférica y mejor actividad comparada con el ZnO sin modificar. El material con 1 %m/m FeTiO₃/ZnO (ZF1) mejoró su desempeño fotocatalítico al degradar completamente CPX y mineralizar hasta un 30 % bajo radiación UV-Vis en 2 h de reacción. Los h^+ fotogenerados y radicales $\cdot OH$ fueron las especies reactivas responsables de la degradación y mineralización de CPX. Se propuso como vía de degradación la deshalogenación y rompimiento del anillo piperazina. La mejora de la actividad del material FeTiO₃/ZnO se atribuyó principalmente a la disminución de la tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ causados por la heterounión entre el FeTiO₃/ZnO, la presencia de impurezas de Fe₂O₃ formado y vacancias de oxígeno en el material. El acople MnS/ZnO favoreció la actividad fotocatalítica y antimicrobiana del catalizador comparado con el ZnO sin modificar en la inactivación de *E. coli* bajo radiación solar natural. La mayor actividad se atribuyó a la reducción de la E_g , la disminución de la tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ y la presencia de impurezas de MnOx en el catalizador. El material ternario de ZnO/FeTiO₃/MnS presentó menor actividad fotocatalítica en la degradación de CPX e inactivación de *E. coli* y *Enterococcus* sp. que los materiales de ZnO, ZF1 y ZM5 bajo radiación solar simulada. La disminución de la actividad fotocatalítica se podría atribuir a una deficiente transferencia de portadores de carga en el sistema ternario, lo que deriva en un incremento en la tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ . Aunque los h^+ fueron predominantes en el proceso de degradación fotocatalítica, el efecto de éstos fue mayor en el sistema binario FeTiO₃/ZnO. Es probable que la incorporación de MnS en este sistema no está formando una heterounión. Es recomendable ahondar más en la investigación sobre la síntesis de heterouniones ternarias con aplicaciones fotocatalíticas para la degradación de antibióticos e inactivación de bacterias.

Dra. María de Lourdes Maya Treviño
Directora de Tesis

M.C. Raisa Estefanía Núñez Salas
Candidata a Doctora

LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

•OH	Radical hidroxilo
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
CPX	Ciprofloxacino
D	Tamaño promedio de cristalito
DAD	Detector con arreglo de diodos
DRS	Espectroscopia de reflectancia difusa
DRX	Difracción de rayos X
e^-	Electrones
E_g	Energía de banda prohibida
F(R)	Función de Kubelka-Munk
FH	Fotocatálisis heterogénea
h^+	Huecos
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
k	Constante cinética
MB	Azul de metileno
mM	Milimolar
MO	Naranja de metilo
$O_2^{\bullet-}$	Radical superóxido
PL	Espectroscopia de fotoluminiscencia
PTAR	Planta de tratamiento de agua residual
R	Reflectancia de la muestra
RAM	Resistencia antimicrobiana
RB4	Colorante azul reactivo 4
ROS	Especies reactivas de oxígeno
SAED	Microscopia electrónica de alta resolución y difracción de electrones de área selecta
SEM	Microscopia electrónica de barrido
$t_{1/2}$	Tiempo de vida media
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
UV	Ultravioleta
Vis	Visible
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X
β	Ancho a la mitad de la altura del pico más intenso al ángulo de Bragg θ
θ	Ángulo de Bragg

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Cantidades agregadas de precursores para la obtención de los materiales FeTiO ₃ /ZnO.	19
Tabla 2.2 Cantidades agregadas de precursores para la obtención de los materiales MnS/ZnO.	20
Tabla 3. 1 Cuantificación de fases cristalinas presentes en los materiales utilizando el software MAUD.....	32
Tabla 3. 2 Tamaño de cristalito (D) y parámetros de celda del ZnO y los materiales de FeTiO ₃ /ZnO.....	34
Tabla 4. 1 Tamaño de cristalito y parámetros de red de los materiales de MnS/ZnO.....	54
Tabla A. 1 Parámetros analíticos de detección de CPX mediante HPLC-DAD	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura química de ciprofloxacino.	3
Figura 1.2 Tipos de heterouniones.	5
Figura 1.3 Transferencia de portadores de carga en la heterounión ZnO/FeTiO ₃ /MnS.	7
Figura 3. 1 Patrones de difracción de FeTiO ₃ sintetizado por sol-gel y FeTiO ₃ comercial.	32
Figura 3. 2 (a) Patrones de difracción de los materiales ZnO y FeTiO ₃ /ZnO. (b) Pico de difracción del FeTiO ₃ presente en los materiales de FeTiO ₃ /ZnO.	33
Figura 3. 3 Imágenes SEM obtenidas de los materiales de ZnO y FeTiO ₃ /ZnO.	35
Figura 3. 4 Espectro EDAX del material ZF1.	36
Figura 3. 5 mapa de distribución elemental de Zn, O, Fe y Ti en el material ZF1.	37
Figura 3. 6 (a) & (b) Imágenes TEM, (c) SAED and (d) HRTEM del material ZF1.	38
Figura 3. 7 Espectro XPS del material ZF1.	39
Figura 3. 8 Espectro de PL de los materiales ZnO y FeTiO ₃ /ZnO obtenido con una longitud de onda de excitación de 330 nm a temperatura ambiente.....	40
Figura 3. 9 Espectros de UV-Vis con reflectancia difusa de los materiales ZnO, FeTiO ₃ /ZnO y FeTiO ₃	41
Figura 3. 10 Función de Kubelka-Munk para el cálculo de la E _g de los materiales ZnO, FeTiO ₃ /ZnO.	42
Figura 3. 11 Degradación fotocatalítica de CPX utilizando ZnO y FeTiO ₃ /ZnO.	43

Figura 3. 12 liberación de iones.....	49
Figura 3. 13 Estudio del efecto de las especies reactivas y portadores de carga en la degradación fotocatalítica de CPX.	50
Figura 3. 14 Evaluación del material ZF1 en tres ciclos de uso.....	51
Figura 3. 15 Patrones de DRX del material ZF1 usado en tres ciclos.	51
Figura 4. 1 Patrón de difracción de Rayos X del MnS sintetizado.....	53
Figura 4. 2 Patrones de DRX de los materiales ZnO, ZM1, ZM5 y ZM10.	53
Figura 4. 3 (a) Espectro de XPS del material ZM5 en la región Zn 2p y (b) deconvolución de la señal Zn 2p _{3/2}	56
Figura 4. 4 Espectro de XPS del material ZM5 en la región O 1s.....	57
Figura 4. 5 Espectro de XPS del material ZM5 en la región Mn 2p y deconvolución de las señales Mn 2p _{1/2} y Mn 2p _{3/2}	58
Figura 4. 6 Espectro de XPS del material ZM5 en la región Mn 3p.....	59
Figura 4. 7 Espectro de XPS del material ZM5 en la región S 2p.....	60
Figura 4. 8 Espectro de PL de los materiales ZnO y MnS/ZnO obtenido con una longitud de onda de excitación de 330 nm a temperatura ambiente.	61
Figura 4. 9 Espectros de UV-Vis con reflectancia difusa de los materiales ZnO y MnS/ZnO.	62
Figura 4. 10 Función de Kubelka-Munk para el cálculo de la E _g de los materiales ZnO y MnS/ZnO.....	63
Figura 4. 11 Inactivación de <i>E. coli</i> bajo radiación solar natural (SODIS) y por fotocátalisis utilizando los materiales ZnO, ZM1, ZM5 y ZM10.	65
Figura 4. 12 Evaluación en oscuridad del material de los materiales ZnO, ZM1, ZM5 y ZM10.....	66

Figura 5. 1 Patrón de DRX del material ZF1M5 comparado con ZnO, ZF1 y ZM5.....	68
Figura 5. 2 Degradación de CPX utilizando los materiales ZnO, ZF1, ZM5 y ZF1M5.....	74
Figura 5. 3 Cuantificación del COT al final de la degradación fotocatalítica de CPX bajo radiación solar simulada.	75
Figura 5. 4 Efecto de las especies reactivas de oxígeno y portadores de carga fotogenerados en la degradación de CPX con el material ZF1M5	76
Figura 5. 5 Comparación del efecto de los h^+ en la degradación de CPX con el material ZF1M5 y ZF1.....	76
Figura A. 1 Cromatograma de CPX (10 mg/L) obtenido a 277 nm.....	102

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

El crecimiento demográfico, la urbanización y la industrialización han generado una creciente demanda de agua dulce [1]. Se prevé que las variaciones espaciales y temporales de las dinámicas del ciclo hidrológico empeorarán de forma tal que el estrés hídrico será cada vez más agudo provocando un deterioro de las fuentes de agua dulce en términos de cantidad y calidad de las mismas [2,3]. La escasez de agua, a menudo acompañada de contaminantes, crea la necesidad de buscar fuentes alternativas de agua dulce.

El aprovechamiento de agua residual es considerado como una opción viable para contrarrestar la escasez de agua. Sin embargo, la mayoría del agua residual que se genera en el mundo no recibe tratamiento ni aprovechamiento alguno [4]. Por ejemplo, México, considerado uno de los países más desarrollados y poblados de América Latina alcanza a tratar sólo un 53 % del agua municipal generada [5].

La contaminación del agua puede ser de tipo físico, químico o microbiológico. Las enfermedades diarreicas transmitidas por microorganismos presentes en agua son una de las principales causas de muerte en países de ingreso bajo [6]. México tiene la segunda mayor tasa en Latinoamérica de incidencia de esta enfermedad [7], razón

por la cual es importante asegurar la calidad microbiológica del agua y para ello existen diferentes indicadores dentro de los cuales destaca la determinación de los grupos de bacterias *Escherichia coli* (*E. coli*) y *Enterococcus* sp. como indicadores de contaminación fecal [8,9].

E. coli es una bacteria Gramnegativa, no formadora de esporas, que se encuentra en el sistema digestivo de los animales y de los seres humanos, y al ser parte de la flora intestinal se puede utilizar como indicador de contaminación fecal en la evaluación de la seguridad de los alimentos y el agua [10]. Existen variedades de *E. coli* que son patógenas, causantes más comunes de infecciones agudas del tracto urinario y colitis hemorrágica [11]. Los *Enterococcus* sp. son cocos Grampositivos, catalasa negativos, son anaerobios facultativos que crecen óptimamente a 35 °C e hidrolizan la esculina en presencia de sales biliares y también se encuentran en el sistema digestivo. *Enterococcus faecalis* (*E. faecalis*) y *Enterococcus faecium* (*E. faecium*) son los causantes más comunes de infecciones por *Enterococcus* sp. [12]. En México, el límite permisible de *E. coli* para agua residual tratada es de 2.4 NMP/mL [13] y en agua potable está estandarizado como ausencia de *E. coli* y *Enterococcus* sp. [14].

La contaminación química del agua también representa un riesgo para la salud pública. Los contaminantes químicos pueden ocasionar enfermedades que por lo general afectan la salud a mediano y largo plazo, dificultando la detección de las causalidades [15]. Con el desarrollo de métodos analíticos más sensibles se han detectado en el agua una serie de contaminantes emergentes que generalmente han

sido poco monitoreados pero que representan un problema complejo para la calidad de agua, debido a los impactos ambientales y a los riesgos a la salud [16]. Entre los contaminantes detectados se encuentran cosméticos (0.21 - 1.019 $\mu\text{g/L}$), ftalatos (0.038 - 5.24 $\mu\text{g/L}$), desinfectantes (1.93 $\mu\text{g/L}$) y medicamentos como antiepilépticos (0.027 - 1.93 $\mu\text{g/L}$), analgésicos (0.196 - 3.348 $\mu\text{g/L}$) y antibióticos (0.0526 - 2.375 $\mu\text{g/L}$) [17].

Dentro de los antibióticos se encuentran las fluoroquinolonas. Las fluoroquinolonas son antibióticos característicos por tener el grupo fluoruro en el anillo central, de las cuales destaca el ciprofloxacino (CPX). Este antibiótico es activo contra bacterias Grampositivo y Gramnegativo y su estructura se presenta en la **Figura 1.1**. El CPX ha sido identificado en efluentes secundarios de plantas de tratamiento de agua residual (PTAR) [18,19] en el rango de 0.2 a 1 $\mu\text{g/L}$; su presencia en mantos acuíferos puede contribuir al desarrollo de resistencia antimicrobiana (RAM). En México, es el segundo fármaco que más ha contribuido a este problema con un 62 % de resistencia en *E. coli* [20].

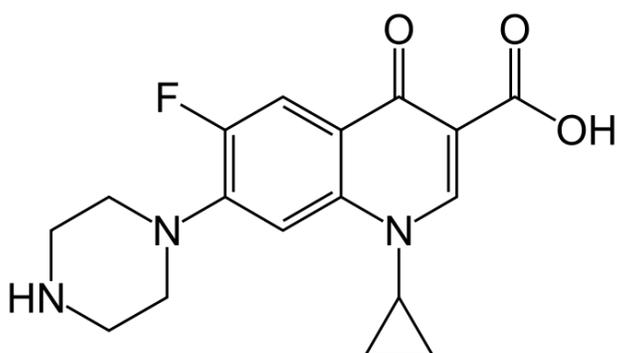


Figura 1.1 Estructura química de ciprofloxacino.

Las PTAR municipales en México utilizan como última etapa el proceso de cloración para la desinfección de microorganismos. Este proceso tiene como desventajas que el uso de Cl_2 implica medidas extremas de seguridad en su manejo y está demostrado que dentro de este proceso se generan subproductos como las cloraminas, las cuales son sustancias tóxicas en bajas concentraciones para especies acuáticas y se distribuyen a lo largo del ecosistema [21]. También se han implementado procesos como la ozonización y radiación UV, que implica altos costos de operación, además de la baja penetración de la radiación UV. Aunado a esto, los procesos convencionales en las PTAR no alcanzan a degradar algunos antibióticos como el CPX [18,19]. Por ello se hace necesario el desarrollo de nuevas tecnologías que sean capaces de contrarrestar estas desventajas y uno de estos procesos es la fotocatalisis heterogénea (FH) [21].

La FH es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de fotones (visible o UV) sobre la superficie de un semiconductor que actúa como fotocatalizador. Cuando un fotón de energía igual o superior a la energía de banda prohibida (E_g) incide sobre el semiconductor en suspensión acuosa, se produce la transición de un electrón (e^-) de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) formando un hueco (h^+) en la banda de valencia, generándose pares electrón-hueco (e^-/h^+). Con el h^+ , el agua se oxida para dar lugar a la formación de radicales $\bullet\text{OH}$ y los electrones reducen el oxígeno disuelto para dar lugar a la formación del ion superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$. Los pares e^-/h^+ si no reaccionan con las especies en la superficie se recombinan y la

energía se disipa, disminuyendo así la eficiencia fotocatalítica [22]. El ZnO se encuentra entre los semiconductores más utilizados en FH, sin embargo, su activación se limita principalmente a la radiación UV además de verse limitado por el fenómeno de recombinación de las especies fotogeneradas, como lo son los pares e^-/h^+ . Con el fin contrarrestar las desventajas antes mencionadas, se ha investigado la modificación del ZnO mediante el acoplamiento con otros semiconductores para formar una heterounión.

Una heterounión se define como el acoplamiento de dos o más semiconductores de distinta E_g [23]. Se reportan tres tipos de heterouniones convencionales: brecha intermedia (tipo I), brecha escalonada (tipo II) y brecha rota (tipo III) (**Figura 1.2**). Para una heterounión tipo I, la BC y BV del semiconductor A son respectivamente más alta y baja que las bandas correspondientes del semiconductor B. En la heterounión tipo II, tanto la BC como la BV del semiconductor A son más altas que las del semiconductor B. El arreglo de las BC y BV en la heterounión tipo III es similar al del fotocatalizador de heterounión de tipo II, excepto que la brecha escalonada se vuelve tan extrema que las E_g no se superponen (brecha rota) [24].

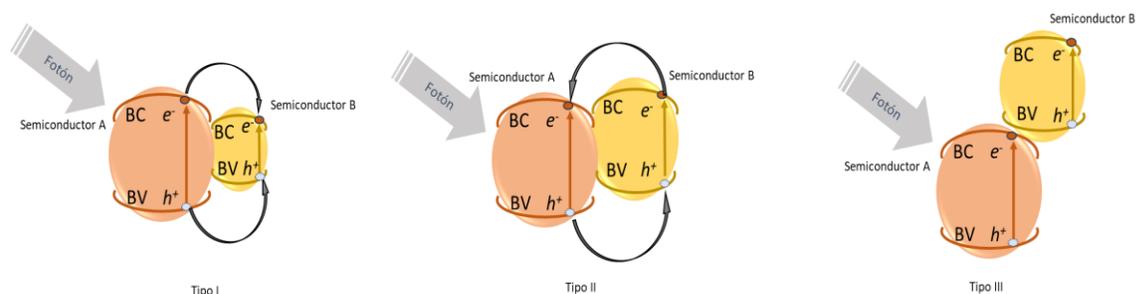


Figura 1.2 Tipos de heterouniones.

De acuerdo con el acoplamiento de las BC y BV en cada tipo de heterounión sucede un mecanismo de transferencia de portadores de carga distinto. En la heterounión tipo I, tanto los e^- como los h^+ son transferidos del semiconductor A al semiconductor B, este efecto reduce la capacidad redox del fotocatalizador. Por el contrario, en la heterounión tipo III, no es posible una transferencia de los portadores de carga. Mientras que en la heterounión tipo II, los e^- se acumulan en el semiconductor A y los h^+ en el semiconductor B. Similar a la heterounión de tipo I, la capacidad redox del fotocatalizador de heterounión de tipo II también se reducirá porque la reacción de reducción en el semiconductor A con menor potencial de reducción y la reacción de oxidación tienen lugar en el semiconductor B con menor potencial de oxidación [25].

Las heterouniones tipo II han demostrado ser las más adecuadas para aplicaciones fotocatalíticas [24]. Una forma de aumentar la generación de especies reactivas de oxígeno es el acoplamiento de tres semiconductores que puedan formar este tipo de heterounión [26]. Es importante que los semiconductores que se acoplen cuenten con potenciales de óxido-reducción superiores al del agua [27]. Además, buscando mejorar la actividad del ZnO, los semiconductores seleccionados deben tener una E_g menor a éste.

Los semiconductores MnS y FeTiO₃ son compuestos que cumplen con estas características. Ambos semiconductores presentan propiedades fotocatalíticas y se espera que debido a la alineación de sus BV y BC se lleve a cabo una adecuada

transferencia de portadores de carga (**Figura 1.3**) que conduzca a una disminución de la recombinación de los pares e^-/h^+ . El FeTiO_3 y el MnS tienen potenciales de óxido-reducción superiores al del agua y una menor E_g que el ZnO correspondiente a una activación en el visible [28]. Por lo cual, se espera que la heterounión $\text{ZnO}/\text{FeTiO}_3/\text{MnS}$ se vea favorecida con el uso de radiación visible.

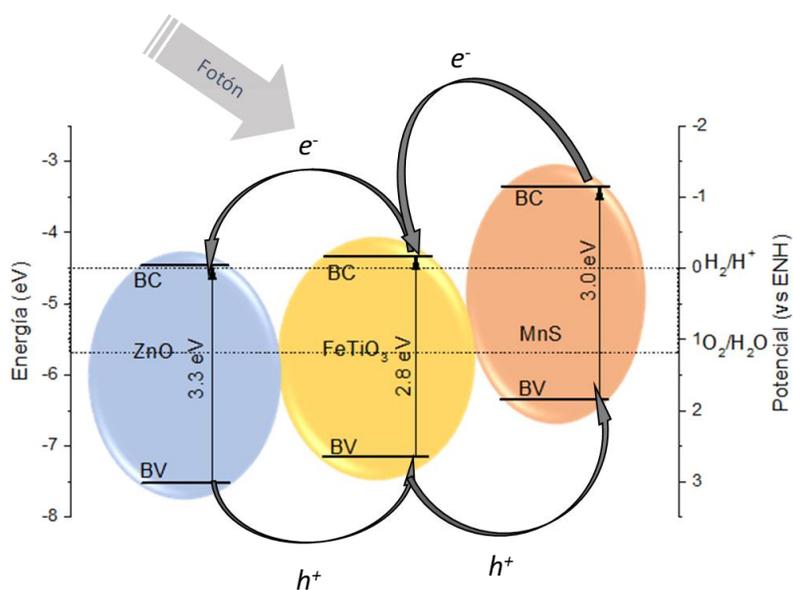


Figura 1.3 Transferencia de portadores de carga en la heterounión $\text{ZnO}/\text{FeTiO}_3/\text{MnS}$.

1.1. ANTECEDENTES

1.1.1 Evaluación fotocatalítica de heterouniones de ZnO, titanatos y sulfuros.

El ZnO ha sido acoplado con diferentes titanatos buscando mejorar su desempeño fotocatalítico. Ren *et al.* en 2012 sintetizaron la heterounión ZnO/BaTiO₃ y la evaluaron en la degradación de naranja de metilo (MO). La evaluación fotocatalítica se realizó bajo radiación UV (313 nm) en un volumen de reacción de 20 mL con una concentración inicial de MO de 10 mg/L, cantidad de catalizador de 1 g/L y relación másica de ZnO/BaTiO₃ 1:2, logrando la degradación completa con la heterounión, mientras que con el ZnO sin modificar obtuvieron sólo 60 % en 90 min [29].

Tu *et al.* en el 2013 sintetizaron ZnO/SrTiO₃ y evaluaron su desempeño fotocatalítico en la degradación de azul de metileno (MB). La evaluación se hizo bajo radiación UV (365 nm), en 3 mL de una disolución MB 0.01 mM. Los materiales fueron soportados en sustratos de vidrio con área de 1 cm². Lograron 80 % de degradación del MB con el material modificado, mientras que con el ZnO alcanzaron la degradación de 40 % en 6 h [30].

Existe sólo un reporte sobre la síntesis de la heterounión ZnO/FeTiO₃ realizado por Sivakumar en 2016, quién estudio el efecto de distintas heterouniones de ZnO/MTiO₃ (donde M: Fe, Mn y Ni) en la degradación del colorante azul reactivo 4 (RB4) bajo radiación UV-Vis. Encontró que la actividad fotocatalítica de la heterouniones (degradación completa) fue mayor que la de ZnO (80 %) y MTiO₃

puros (40, 50 y 40 % para Fe, Mn y Ni, respectivamente). La mayor degradación de RB4 fue a pH 5, una cantidad de catalizador de 0.5 g/L y una concentración inicial de 10 mg/L del colorante. La heterounión ZnO/FeTiO₃ (5 % m/m) mostró un mejor desempeño ($k = 0.0193 \text{ min}^{-1}$) sobre las heterouniones NiTiO₃/ZnO ($k = 0.0118 \text{ min}^{-1}$) y MnTiO₃/ZnO ($k = 0.0118 \text{ min}^{-1}$) atribuido a una disminución en la recombinación de pares e^-/h^+ comprobada mediante espectroscopia de fotoluminiscencia (PL) [31].

El FeTiO₃ ha sido evaluado en la síntesis de heterouniones con otros semiconductores. Zarazúa *et al.* en 2016 sintetizaron FeTiO₃/TiO₂, mediante el método de impregnación usando FeTiO₃ y TiO₂, ambos sintetizados por el método sol-gel. Se varió la concentración de FeTiO₃ en las proporciones 5, 10, 20 y 40 % m/m. La evaluación fotocatalítica se realizó en la degradación de naranja G y 4-clorofenol bajo radiación visible. La mayor actividad fotocatalítica la presentó el material FeTiO₃/TiO₂ (10 % m/m) degradando completamente el naranja G, mineralizando un 40 % de éste y una degradación de 4-clorofenol de 40 % en 2 h con una cantidad de catalizador de 0.4 g/L [32]. Tang, *et al.* en 2018 sintetizaron el catalizador Ag/FeTiO₃/BiFeO₃. El material fue preparado por el método sol-gel y se aplicó en la degradación fotocatalítica de norfloxacin (NFX, 5 mg/L) bajo radiación visible. Los mejores resultados se obtuvieron con el material $2\%_{\text{m/m}}\text{Ag}/1.0\text{FeTiO}_3/0.5\text{BiFeO}_3$, utilizando una relación de 1 g/L y alcanzando un porcentaje de degradación del 97 % en 2.5 h [26].

Hasta el momento, no existe algún reporte de la síntesis de la heterounión MnS/ZnO. Sin embargo, el MnS ha sido acoplado con otros semiconductores para aplicaciones fotocatalíticas. Dan *et al.* en 2017 sintetizaron mediante el método solvotermal el composito MnS/In₂S₃ para probar su actividad fotocatalítica en la producción de H₂ a partir de H₂S. La evaluación se realizó en un reactor de 50 mL que contenía una disolución Na₂S (0.1 M) y Na₂SO₃ (0.6 M), con una cantidad de catalizador de 0.5 g/L bajo radiación visible ($\lambda > 420$ nm). En el reactor se burbujeó H₂S 3 M por 3 h a temperatura ambiente. Obtuvieron como resultado, en el caso de MnS una producción de 4 $\mu\text{mol/g h}$, para In₂S₃ la producción fue de 169 $\mu\text{mol/g h}$. Con el composito MnS/In₂S₃ (70 % mol MnS) la eficiencia aumentó significativamente, con una producción de H₂ de 8360 $\mu\text{mol/g h}$ [33].

Fu *et al.* en 2018 sintetizaron un catalizador de MnS/CoS₂/CDs (CD: puntos cuánticos de carbono), con el fin de evaluar su actividad fotocatalítica en la producción de H₂ a partir de H₂O. Se utilizó un volumen de reacción de 15 mL de agua con una cantidad de catalizador de 6.7 g/L y se irradió con luz visible (420 - 700 nm) durante 20 h, además del composito, evaluaron el desempeño de MnS y MnS/CoS₂. Obtuvieron como resultado que los materiales MnS y MnS/CoS₂ no lograron la producción de H₂. Mientras que el composito (MnS/CoS₂/CDs (55 % mol MnS) logró una producción de H₂ de 0.421 $\mu\text{mol/h}$ [34].

1.1.2 Eliminación de *E. coli* y *Enterococcus* sp. mediante fotocátalisis heterogénea

Rodríguez-Chueca *et al.* en 2018 trabajaron con procesos de microfiltración mediante una membrana cubierta con TiO₂ y radiación UV-C (254 nm), usando una corriente de agua residual simulada que contenía una carga bacteriana de 10⁶ UFC/mL. Los factores evaluados fueron la presión transmembrana (0.5-3.5 bar) y los poros de la membrana (0.20 y 0.50 μm). La cantidad de TiO₂ cargada en la membrana de superficie interna de 212 cm² fue de 0.2 g y los microorganismos utilizados fueron *E. coli*, *E. faecalis* y *C. albicans*. Se logró una remoción de hasta 4.2-log para *E. coli* y hasta 2-log para *E. faecalis* y *C. albicans* con un tamaño de poro de 0.2 μm, una presión de 0.5 bar y tiempo de contacto con la radiación UV-C de 8 s [35].

Mohaghegh *et al.* en 2019 realizaron un estudio sobre la eliminación fotocatalítica de *Escherichia. coli* y *Candida albicans* utilizando distintos sistemas: NiO-ZnO/TiO₂ nanotubos/Ti. Para el estudio se utilizó una carga bacteriana de 1.5x10⁸ UFC/mL para *E. coli* y 1x10⁴ UFC/mL para *C. albicans*. Se obtuvo una disminución de 4-log para *E. coli* y 3-log para *C. albicans* utilizando radiación UV-Vis ($\lambda > 350$ nm) en 180 min [36].

La actividad antimicrobiana fotocatalítica de FeTiO₃ fue reportada por Nurdin *et al.* en 2018, quienes sintetizaron FeTiO₃ por sol-gel y lo evaluaron en la eliminación de *E. coli*, *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) y *Candida albicans* (*C. albicans*) bajo radiación

UV y Vis (λ no reportada). Los microorganismos fueron inoculados en placas independientes junto con el FeTiO_3 y sometidos a radiación. El grado de inactivación se determinó a partir del halo de inhibición en placa de agar nutritivo. En ambos tipos de radiación, el orden de inactivación fue de mayor a menor: *C. albicans*, *S. aureus* y *E. coli* evidenciando la actividad fungicida y bactericida del FeTiO_3 con mejores resultados en radiación visible [37].

La actividad fotocatalítica del MnS en eliminación de bacterias no ha sido reportada. Sin embargo, se ha acoplado a sistemas magnéticos con resinas fenólicas en aplicaciones de adsorción. Kaveh *et al.* en 2019 sintetizaron el sistema poli(resorcinol)/ CoFe_2O_4 /MnS para la adsorción de *Bacillus subtilis* (*B. subtilis*) en disolución 0.9 % NaCl, con una carga inicial de bacterias de 10^8 UFC/mL. Lograron una disminución de un 99 % (2-log) y evidenciaron que el efecto del material era por adsorción mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) [38].

1.1.3 Degradación fotocatalítica de ciprofloxacino

Salma *et al.* en 2016 evaluaron la degradación de CPX (20 mg/L) en agua, estudiando el efecto del pH en la degradación, utilizando TiO_2 inmovilizado (20.5 g/m²), bajo radiación UV-C a 254 nm. Se alcanzó una degradación máxima de 95 % a pH 9 en 500 mL de disolución[39]. Nekouei *et al.* en 2018 lograron la degradación completa de 10 mg/L de CPX con 1 g/L de catalizador en suspensión utilizando el fotocatalizador ZnO modificado con carbón activado a pH 6.5 en 2 h [40]. Eskandari,

et al. en 2018 investigaron los efectos de diferentes parámetros, como el pH de la disolución, la cantidad de ZnO, la concentración inicial de CPX, para la degradación fotocatalítica de este contaminante. Utilizaron una lámpara de mercurio de 9 W (273 nm). Obtuvieron degradación completa a pH 5.0 y 0.15 g/L de ZnO con 10 mg/L de CPX inicial y un tiempo de reacción de 2 h 20 min [41].

1.2. ANÁLISIS CRÍTICO

Las heterouniones han demostrado ser una estrategia eficiente para mejorar el desempeño de fotocatalizadores con aplicación en la degradación de contaminantes y eliminación de bacterias. El ZnO es un semiconductor ampliamente utilizado en degradación de contaminantes y además ha presentado buenas propiedades antibacteriales, además de que ha sido acoplado en heterouniones con titanatos y sulfuros con aplicaciones fotocatalíticas. Se ha estudiado el desempeño fotocatalítico y antibacterial del FeTiO₃. El MnS ha sido acoplado en heterouniones para generación fotocatalítica de H₂ y ha sido evaluado en la eliminación de bacterias. Sin embargo, el acople del ZnO con FeTiO₃ y MnS no ha sido estudiado y debido a su alineación de bandas, la heterounión ZnO/FeTiO₃/MnS podría presentar un mejor desempeño fotocatalítico que los semiconductores individuales. Esta heterounión puede conducir a una degradación completa de contaminantes como el CPX, y así mismo podría ser un material con aplicaciones en desinfección de agua.

1.3. HIPÓTESIS

La eliminación de al menos 4-log de bacterias patógenas (*E. coli* y *Enterococcus* sp.) aisladas de agua residual se lleva a cabo utilizando el fotocatalizador ternario ZnO/FeTiO₃/MnS bajo radiación UV-Vis y la degradación completa de ciprofloxacino se logra utilizando el fotocatalizador ternario ZnO/FeTiO₃/MnS bajo radiación UV-Vis.

1.4. OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo general

Eliminar bacterias de *E. coli* y *Enterococcus* sp. y degradar ciprofloxacino en medio acuoso utilizando el fotocatalizador ternario ZnO/FeTiO₃/MnS bajo radiación UV-Vis.

1.4.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar el catalizador ternario ZnO/FeTiO₃/MnS, y con propósito comparativo llevar a cabo la síntesis de los catalizadores ZnO/FeTiO₃, ZnO/MnS, ZnO, FeTiO₃ y MnS.
2. Determinar las características estructurales, ópticas, texturales y electrónicas de los materiales obtenidos.
3. Degradar ciprofloxacino por fotocátalisis heterogénea utilizando los materiales obtenidos.
4. Llevar a cabo la eliminación fotocatalítica de las bacterias utilizando los materiales sintetizados.
5. Determinar la estabilidad del catalizador con el mejor desempeño en el proceso de degradación de ciprofloxacino y eliminación de bacterias patógenas.

CAPÍTULO II

2. METODOLOGÍA

2.1 SÍNTESIS

2.1.1 Síntesis de ZnO

El ZnO se sintetizó por el método de precipitación química. Se utilizaron 18.3 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en disolución acuosa como precursor y como agente precipitante se utilizaron 8.8 mL de NH_4OH (28 % v/v). La reacción se dejó envejecer por un tiempo de 24 h a temperatura ambiente. El material obtenido se filtró a vacío, se secó a 70 °C durante 20 h y finalmente se calcinó a 450 °C durante 4 h en una mufla utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

2.1.2 Síntesis de FeTiO_3

La síntesis de FeTiO_3 se realizó mediante el método sol-gel. Se utilizaron 2.6 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 55 mL de etanol y 2.3 mL $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. Posteriormente se ajustó el pH entre 1 y 2 con HNO_3 (0.1 M). El sol obtenido se dejó envejecer hasta la formación del gel, para ser filtrado a vacío y secarse a 70 °C durante 20 h para la evaporación de los solventes. El material obtenido se calcinó a 700 °C en un horno tubular con atmósfera de N_2 utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

2.1.3 Síntesis de MnS

La síntesis de MnS se realizó mediante el método de precipitación química asistido con microondas. Se disolvieron 0.1699 g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 10 mL de agua desmineralizada, bajo agitación magnética por 10 min. Se preparó una disolución de 0.3956 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 10 mL de agua desmineralizada. La disolución de Na_2S se goteó lentamente en la disolución de MnSO_4 , bajo agitación magnética por 15 min. En cuatro tubos de teflón para microondas, se añadieron 5 mL de la mezcla de reacción en cada uno. Esta mezcla se sometió a radiación de microondas por 15 min a una temperatura de 150 °C. Cuando los tubos se encontraron a 40 min, el material obtenido fue centrifugado y lavado con etanol. Posteriormente, se secó en estufa a 90 °C por 15 min.

2.1.4 Síntesis de $\text{FeTiO}_3/\text{ZnO}$

La síntesis de $\text{FeTiO}_3/\text{ZnO}$ (1, 5 y 10 % m/m FeTiO_3 nombrados como ZF1, ZF5 y ZF10, respectivamente) se llevó a cabo mediante el método de precipitación química asistida con ultrasonido. Las partículas de FeTiO_3 sintetizadas (ver sección 2.1.2) se suspendieron en 20 mL de agua desmineralizada y fueron sometidas en un baño de ultrasonido por 10 min. Posteriormente, se agregó a la suspensión $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se agregaron gota a gota 3.5 mL NH_4OH (28 % v/v). La reacción se mantuvo en ultrasonido durante 10 min más y posteriormente se filtró a vacío, se secó a 70 °C

durante 24 h y se calcinó a 450 °C durante 4 h con una rampa de temperatura de 10 °C/min. Las cantidades añadidas de los reactivos se presentan en la **Tabla 2.1**.

Tabla 2.1 Cantidades agregadas de precursores para la obtención de los materiales FeTiO₃/ZnO.

Material	Abreviación	FeTiO ₃ (g)	Zn(NO ₃) ₂ 6H ₂ O (g)
1%FeTiO ₃ /ZnO	ZF1	0.005	1.81
5%FeTiO ₃ /ZnO	ZF5	0.025	1.74
10%FeTiO ₃ /ZnO	ZF10	0.050	1.65

2.1.5 Síntesis de MnS/ZnO

La síntesis de MnS/ZnO (1, 5 y 10 % m/m MnS nombrados como ZM1, ZM5 y ZM10, respectivamente) se llevó a cabo mediante el método de precipitación química asistido con microondas. Se agregaron 0.457 g de las partículas de ZnO sintetizadas (ver sección 2.1.1) en 10 mL de agua desmineralizada y se mantuvo en agitación magnética durante 10 min. Se prepararon 20 mL de una disolución acuosa de MnSO₄ y se agregó a la mezcla de reacción con ZnO, agitando durante 20 min. También se preparó una disolución acuosa de 10 mL de Na₂S y se agregó gota a gota a la mezcla de reacción, agitando durante 15 min. Las cantidades agregadas de cada precursor se reportan en la **Tabla 2.2**. Transcurrido el tiempo de agitación, en ocho tubos de teflón para microondas, se añadieron 5 mL de la mezcla de reacción en cada uno. Esta mezcla se sometió a radiación de microondas por 15 min a una temperatura de 150 °C. El material obtenido fue centrifugado y lavado con etanol. Posteriormente, se secó en estufa a 90 °C por 15 min.

Tabla 2.2 Cantidades agregadas de precursores para la obtención de los materiales MnS/ZnO.

Material	Abreviación	MnSO ₄ ·H ₂ O (g)	Na ₂ S ·9H ₂ O (g)
1%MnS/ZnO	ZM1	0.0155	0.0364
5%MnS/ZnO	ZM5	0.0486	0.1136
10%MnS/ZnO	ZM10	0.0971	0.2272

2.1.6 Síntesis de ZnO/FeTiO₃/MnS

Después de realizar la evaluación fotocatalítica de los materiales de FeTiO₃/ZnO y MnS/ZnO se seleccionaron las composiciones con mejor desempeño fotocatalítico para sintetizar el material acoplado ZnO/FeTiO₃/MnS. Estas corresponden a 1 % de FeTiO₃ y 5 % de MnS. El material sintetizado es nombrado en esta investigación como ZF1M5. Las partículas de ZF1 (0.457 g) obtenidas previamente (ver sección 2.1.4) se agregaron en 10 mL de agua desmineralizada y se mantuvo en agitación magnética durante 10 min. Se prepararon 20 mL de una disolución acuosa con 0.0486 g de MnSO₄ ·H₂O (g) y se agregó a la mezcla de reacción con ZF1, agitando durante 20 min. También se prepararon 10 mL de una disolución acuosa de 0.1136 g de Na₂S ·9H₂O (g) y se agregó gota a gota a la mezcla de reacción, agitando durante 15 min. Transcurrido el tiempo de agitación, en ocho tubos de teflón para microondas, se añadieron 5 mL de la mezcla de reacción en cada uno. Esta mezcla se sometió a radiación de microondas por 15 min a una temperatura de 150 °C. El material obtenido se centrifugó y se lavó con etanol. Posteriormente, se secó en estufa a 90 °C por 15 min.

2.2 CARACTERIZACIÓN

2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Todos los materiales sintetizados fueron analizados por difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Bruker D2 Phaser para identificar la fase cristalina formada en un intervalo de 2θ entre 5° y 90° con tamaño de paso de 0.05° . El tamaño de cristalito (D) se calculó utilizando la intensidad del pico principal de difracción en cada fase y la ecuación de Scherrer (**Ecuación 1**).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

Donde D es el tamaño promedio de cristalito, λ es la longitud de onda de los rayos X (Cu, radiación $K\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), β es el ancho a la mitad de la altura del pico más intenso al ángulo de Bragg θ y $k = 0.89$ es el factor de escala que depende de la forma de las partículas, el cual siempre es cercano a la unidad considerando partículas esféricas [42], y los parámetros de celda utilizando el programa UnitCell con el método TJB Holland. La cuantificación de las fases cristalinas presentes en los materiales se calculó utilizando el software MAUD.

2.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM) con análisis de energía dispersiva de Rayos X (EDAX)

La morfología, el tamaño de partícula y la composición química de los materiales se analizó por microscopia electrónica de barrido con análisis de energía dispersiva de Rayos X (SEM-EDAX) usando un microscopio JEOL JSM-6490LV operado a 20 kV.

2.2.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Las heterouniones $\text{FeTiO}_3/\text{ZnO}$ y MnS/ZnO se identificaron por microscopia electrónica de alta resolución y difracción de electrones de área selecta (SAED). El análisis se realizó en un equipo FEI TITAN G22 80-300. Las imágenes obtenidas se procesaron en el software GMS 3.

2.2.4 Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)

Con el fin de determinar los estados de oxidación y enlaces entre los elementos en los materiales se analizaron por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Las muestras fueron analizadas en un equipo Thermo Scientific XPS K-alfa con una radiación monocromática $\text{Al K}\alpha$ (1486.6 eV). Los espectros obtenidos fueron analizados con el software XPSPEAK 4.1.

2.2.5 Espectroscopia ultravioleta-visible con reflectancia difusa (UV-Vis-DRS)

Las muestras se analizaron por UV-Vis-DRS un espectrómetro Thermo Nicolet

Evolution 300 con una esfera de integración (TFS-Praying Mantis) en un rango de longitud de onda de 200 a 800 nm. A partir de este análisis y con base en la ecuación de Kubelka-Munk (**Ecuación 2**) se calculó la E_g de los materiales obtenidos.

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

Donde R es la reflectancia de la muestra. En la función de Kubelka-Munk modificada $(F(R)h\nu)^{1/2}$ contra la energía de la luz absorbida asociada con una transición electrónica directa, se extrapola a $y = 0$ la línea recta obtenida hacia el eje de la abscisa, el valor de energía obtenido corresponde a la E_g [43].

2.2.6 Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL)

Los espectros de fotoluminiscencia de los materiales se obtuvieron en un espectrofluorómetro marca Perkin Elmer modelo LS-55 con una longitud de onda de excitación de 330 nm.

2.3 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA

La evaluación fotocatalítica de los materiales obtenidos se realizó en tres etapas:

- **Etapa I:** Evaluación de FeTiO₃/ZnO bajo radiación UV-Vis en la degradación de CPX.
- **Etapa II:** Evaluación de MnS/ZnO bajo radiación solar natural en la inactivación de *E. coli*.
- **Etapa III:** Evaluación de ZnO/FeTiO₃/MnS bajo radiación solar simulada en la degradación de CPX y la inactivación de *E. coli* y *Enterococcus* sp.

A continuación, se describe la metodología seguida en cada etapa de la investigación.

2.3.1 Etapa I: Evaluación de FeTiO₃/ZnO bajo radiación UV-Vis en la degradación de CPX.

2.3.1.1 Sistema de reacción

Los experimentos para la evaluación de la degradación fotocatalítica de CPX utilizando los materiales ZF1, ZF5 y ZF10 se realizaron en agua destilada con una concentración inicial de 10 mg/L del antibiótico al pH natural de la solución (pH 7). Las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo en un reactor batch de 100 mL con agitación constante y una cantidad de catalizador de 1 g/L. Para la evaluación se utilizó radiación UV-Vis (lámpara Philips Par38), la cual cuenta con un rango de

longitud de onda que va de los 350 a los 700 nm con intensidad UV 80 W/m². Durante los experimentos, se tomaron alícuotas de 3 mL del volumen de reacción, estas muestras fueron filtradas con membranas de nylon (tamaño de poro de 0.45 μm y diámetro de 25 mm, Allpure Biotechnology).

2.3.1.2 Técnicas analíticas

El seguimiento de la degradación fotocatalítica de CPX se llevó a cabo mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) acoplada a un detector con arreglo de diodos (DAD) marca Young Lin Y19100, cuyos parámetros analíticos se presentan en el **Anexo 1**. El grado de mineralización del fármaco durante su degradación se cuantificó mediante la determinación de carbono orgánico total (COT) en un analizador marca Shimatzu modelo TOC-V_{CSH}. La liberación de iones inorgánicos F⁻, NO₃⁻ y NO₂⁻ durante la degradación de CPX se analizó mediante cromatografía iónica utilizando un equipo Thermo Scientific Dionex (Dionex ICS-110 system) con un detector de supresión de conductividad, una columna Dionex IonPac AS23 (4 × 250 mm), una fase móvil de 4.5 mM Na₂CO₃/0.8 mM NaHCO₃ con un flujo de 1.0 mL/min. La temperatura de análisis fue 30 °C, la corriente aplicada de 25 mA y el volumen de inyección fue de 25 μL.

2.3.1.3 Estudio de inhibidores en la degradación de CPX con FeTiO₃/ZnO

Se llevó a cabo el estudio con agentes inhibidores para determinar las especies reactivas de oxígeno (ROS) fotogeneradas y el efecto de los portadores de carga. Las

ROS evaluadas fueron los radicales $\cdot\text{OH}$ y $\text{O}_2\cdot^-$ utilizando *t*-butanol y *p*-benzoquinona respectivamente, con una relación molar CPX:inhibidor de 1:1000 para *t*-butanol [44] y 1:200 para *p*-benzoquinona [45]. El efecto de los e^- y h^+ fue determinado utilizando AgNO_3 [46] y ácido fórmico [47] respectivamente, con una relación molar CPX:inhibidor de 1:2000 para AgNO_3 y 1:100 para ácido fórmico. La concentración establecida de cada inhibidor se agregó a una disolución de 10 mg/L. Posteriormente, se agregó 1 g/L de catalizador y se llevó a cabo el experimento de degradación fotocatalítica.

2.3.1.4 Estudio de estabilidad del material $\text{FeTiO}_3/\text{ZnO}$ en la degradación de CPX

El material de $\text{FeTiO}_3/\text{ZnO}$ con mejor desempeño (ZF1) fue evaluado en tres ciclos de degradación de CPX. El material utilizado después del primer ciclo de degradación fue retirado por centrifugación. Posteriormente, el material se lavó con agua desmineralizada y se secó a 70 °C por 20 h para ser evaluado en el siguiente ciclo de degradación. Se llevó a cabo el mismo procedimiento hasta alcanzar tres ciclos de uso. Los materiales obtenidos de cada ciclo se analizaron por DRX para evaluar posibles cambios estructurales en el material.

2.3.2 Etapa II: Evaluación de MnS/ZnO bajo radiación solar natural en la inactivación de *E. coli*.

2.3.2.1 Preparación de suspensión bacteriana

Se inoculó una colonia de *E. coli* en 5 mL de caldo nutritivo estéril. El caldo inoculado se incubó por 20 h a 37 °C para obtener una suspensión bacteriana con una concentración aproximada de 10⁹ UFC/mL.

2.3.2.2 Sistema de reacción

Se agregaron 100 µL de la suspensión bacteriana en un reactor de 100 mL de disolución salina estéril (0.9 % m/v) para obtener una concentración inicial de 10⁶ UFC/mL aproximadamente de *E. coli* en el sistema de reacción. Las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo con una cantidad de catalizador de 1 g/L. Se evaluaron los materiales en oscuridad y bajo radiación solar natural.

2.3.2.3 Técnicas de análisis microbiológicos

El cultivo y conteo de las bacterias se realizó mediante el método de diluciones sucesivas y siembra en placa (Standard Method 9215C) [48]. Las muestras obtenidas durante la reacción se inocularon en placas de agar MacConkey. El conteo de las colonias fue expresado como UFC/mL. Estas concentraciones se transformaron a unidades logarítmicas (\log_{10}) y la remoción de las bacterias, $D = \log (N_t/N_0)$, se

calculó a partir de la concentración inicial de bacterias (N_0) y el conteo de las bacterias en cada tiempo t de reacción (N_t).

2.3.3 Etapa III: Evaluación del material ZnO/FeTiO₃/MnS en la degradación de CPX y la inactivación de *E. coli* y *Enterococcus* sp.

2.3.3.1 Degradación de CPX con el material ZnO/FeTiO₃/MnS y su comparación con los materiales ZnO, FeTiO₃/ZnO y MnS/ZnO bajo radiación solar simulada.

Los experimentos para la evaluación de la degradación fotocatalítica de CPX utilizando el material ZF1M5 se realizaron en agua destilada con una concentración inicial de 10 mg/L del antibiótico. Las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo en un reactor batch de 100 mL con agitación constante y una cantidad de catalizador de 1 g/L. Para la evaluación se utilizó radiación solar simulada (SUNTEST, XLS+) la cual cuenta con un rango de longitud de onda que va de los 200 a los 800 nm con intensidad UV 30 W/m². Durante los experimentos, se tomaron alícuotas de 3 mL del volumen de reacción, estas muestras fueron filtradas con membranas de nylon (tamaño de poro de 0.45 μ m y diámetro de 25 mm, Allpure Biotechnology). Las técnicas analíticas y las condiciones utilizadas corresponden a las reportadas en la sección 2.3.1.2 de este documento. Las condiciones utilizadas en el estudio de inhibidores de especies reactivas en la degradación de CPX corresponden a las reportadas en la sección 2.3.1.3 de este documento.

2.3.3.2 Inactivación de *E. coli* y *Enterococcus* sp. con el material ZnO/FeTiO₃/MnS y su comparación con los materiales ZnO, FeTiO₃/ZnO y MnS/ZnO bajo radiación solar simulada.

2.3.3.3 Preparación de suspensiones bacterianas

Una colonia de cada bacteria fue inoculada por separado en 5 mL de caldo nutritivo estéril. Los dos caldos inoculados se incubaron por 20 h a 37 °C para obtener dos suspensiones de bacterias con una concentración aproximada de 10⁹ UFC/mL.

2.3.3.4 Sistema de reacción

Se agregaron 100 µL de cada suspensión bacteriana en un reactor de 100 mL de disolución salina estéril (0.9 % m/v) para obtener una concentración inicial de 10⁶ UFC/mL aproximadamente de *E. coli* y de *Enterococcus* sp. en el sistema de reacción. Las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo con una cantidad de catalizador de 1 g/L. Se evaluaron los materiales en oscuridad y bajo radiación solar simulada.

2.3.3.5 Técnicas de análisis microbiológicos

El cultivo y conteo de las bacterias se realizó mediante el método de dilución y siembra en placa [48]. Las muestras obtenidas durante la reacción se inocularon en placas de agar MacConkey (para *E. coli*) y de Agar sangre con azida (para *Enterococcus* sp.). El conteo de las colonias fue expresado como UFC/mL. Estas concentraciones se transformaron a unidades logarítmicas (log₁₀) y la remoción de

las bacterias, $D = \log (N_t/N_0)$, se calculó a partir de la concentración inicial de bacterias (N_0) y el conteo de las bacterias en cada tiempo t de reacción (N_t).

2.3.3.6 Estudio del efecto de los h^+ en la inactivación de *E. coli* y *Enterococcus* sp. con ZnO/FeTiO₃/MnS

Se llevó a cabo el estudio para determinar el efecto de los h^+ en la inactivación fotocatalítica de *E. coli* con el material ZF1M5. Se realizó el experimento bajo las condiciones descritas en el sistema de reacción, añadiendo previamente oxalato de sodio (10 mM) al sistema como agente inhibidor de h^+ fotogenerados [49].

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL FeTiO₃/ZnO Y EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA EN LA DEGRADACIÓN DE CIPROFLOXACINO

3.1 CARACTERIZACIÓN

3.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

La **Figura 3.1** presenta el patrón de difracción del FeTiO₃ sintetizado. El catalizador FeTiO₃ se obtuvo con la fase ilmenita (PDF 01-070-6267) y se identificaron impurezas de fases hematita del Fe₂O₃ (PDF 01-024-0072) y rutilo del TiO₂ (PDF 01-089-0520). La presencia de estas impurezas durante la síntesis de FeTiO₃ bajo estas condiciones han sido reportadas por diferentes autores [32,49,50]. Adicionalmente, en la **Figura 3.1** se muestra el patrón de difracción de FeTiO₃ comercial, en el cual se identificaron las fases ilmenita y rutilo.

La composición de las fases cristalinas en los materiales fue calculada utilizando el software MAUD, los resultados se presentan en la **Tabla 3.1**. El FeTiO₃ sintetizado presentó un mayor contenido de TiO₂ y Fe₂O₃ comparado con el FeTiO₃ comercial. La presencia de Fe₂O₃ y TiO₂ en el FeTiO₃ podrían conducir a una mejora en el desempeño

fotocatalítico del FeTiO_3 lo cual ya ha sido reportado previamente en la degradación de compuestos orgánicos [32,49,50].

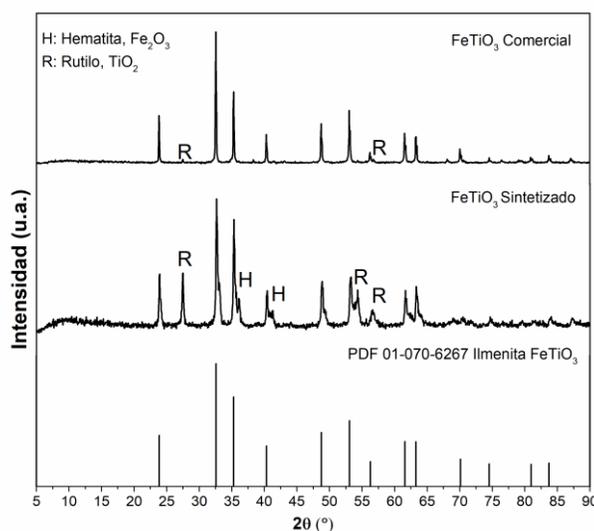


Figura 3.1 Patrones de difracción de FeTiO_3 sintetizado por sol-gel y FeTiO_3 comercial.

Tabla 3.1 Cuantificación de fases cristalinas presentes en los materiales utilizando el software MAUD.

Material	FeTiO_3	TiO_2	Fe_2O_3	ZnO	Error (%)
	Ilmenita (% m/m)	Rutilo (% m/m)	Hematita (% m/m)	Wurtzita (% m/m)	
FeTiO_3, c	97.40	1.99	0.65	n.d.	12.90
FeTiO_3, s	52.80	20.80	26.40	n.d.	8.70
ZF1	0.46	n.d.	0.39	99.10	7.90
ZF5	1.97	n.d.	0.82	97.21	7.70
ZF10	2.92	n.d.	0.98	96.10	8.90
ZnO	n.d.	n.d.	n.d.	100.00	-

c: comercial; s: sintetizado; n.d: no detectado

Los patrones de DRX obtenidos de los materiales ZnO, ZF1, ZF5 y ZF10 se presentan en la **Figura 3.2**. En los cuatro materiales se identificó la fase cristalina wurtzita del ZnO (PDF 00-036-1451) (**Figura 3.2a**). El principal pico de difracción (32.5° , $104\ hkl$) del FeTiO_3

se identificó en los materiales ZF5 y ZF10 (**Figura 3.2b**). Mediante el método de refinamiento de Rietveld, utilizando el software MAUD, se determinó la concentración de FeTiO_3 en los materiales, los resultados se presentan en la **Tabla 3.1**. Se logró cuantificar la fase de Fe_2O_3 en los materiales, sin embargo, el TiO_2 en fase rutilo no se detectó en los materiales de $\text{FeTiO}_3/\text{ZnO}$. La disminución del contenido de FeTiO_3 y TiO_2 podría ser atribuido a pérdidas durante la síntesis, por ejemplo, en los procesos de exposición a ultrasonido y de filtración. Durante la exposición a ondas de ultrasonido, las partículas menores a $0.45 \mu\text{m}$ se pueden lixiviar del material y ser posteriormente filtradas [51].

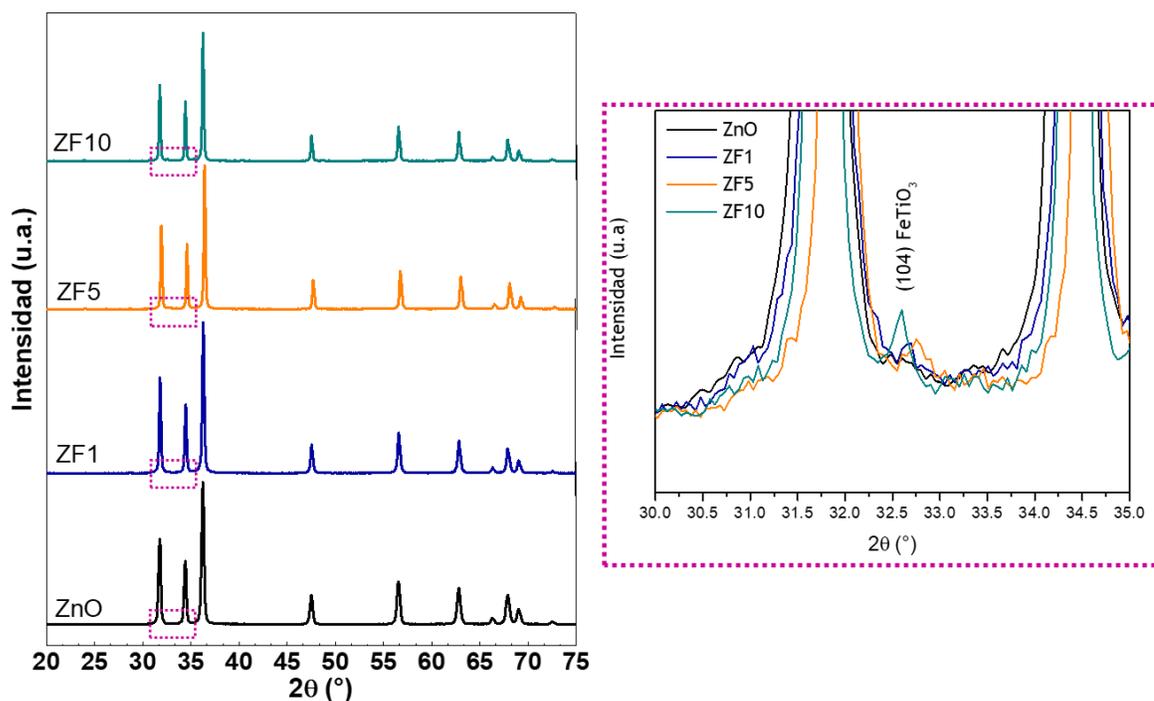


Figura 3.2 (a) Patrones de difracción de los materiales ZnO y $\text{FeTiO}_3/\text{ZnO}$. **(b)** Pico de difracción del FeTiO_3 presente en los materiales de $\text{FeTiO}_3/\text{ZnO}$.

Los valores de tamaño de cristalito (D) de los materiales FeTiO₃/ZnO (**Tabla 3.2**) fueron mayores que el ZnO sin modificar. Un comportamiento similar se observó en el estudio de Divya *et al.*, 2020, quienes sintetizaron FeTiO₃/ZnO y reportaron un incremento en el tamaño de cristalito desde 54.5 hasta 64.1 nm cuando el contenido de FeTiO₃ aumentaba en el ZnO entre un 1 y 9 % m/m. Este resultado se atribuyó a la difusión de una fracción de hierro en el ZnO durante la síntesis FeTiO₃/ZnO [52]. El incremento en el contenido de FeTiO₃ en los materiales de FeTiO₃/ZnO no modificó significativamente los parámetros de celda (a, b y volumen de celda (E)) presentados en la **Tabla 3.2**. Este comportamiento en el que los parámetros de celda no cambiaron, mientras que se observó un aumento en el tamaño de cristalito con el aumento en la concentración de FeTiO₃, puede atribuirse a que para el cálculo del tamaño de cristalito se utiliza como referencia el plano cristalino de mayor intensidad en el difractograma, mientras que, para el cálculo de los parámetros de celda, se realiza una aproximación matemática que tiene en cuenta todos los planos cristalinos indexados.

Tabla 3.2 Tamaño de cristalito (D) y parámetros de celda del ZnO y los materiales de FeTiO₃/ZnO.

Material	D (nm)	a (Å)	c (Å)	E (Å ³)
ZnO	24.8	3.25142 ± 0.00012	5.20684 ± 0.00038	47.6705 ± 0.0041
ZF1	29.8	3.25253 ± 0.00012	5.20911 ± 0.00039	47.7241 ± 0.0041
ZF5	34.6	3.25141 ± 0.00012	5.20683 ± 0.00038	47.6704 ± 0.0041
ZF10	36.0	3.25141 ± 0.00012	5.20683 ± 0.00038	47.6704 ± 0.0041

3.1.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El ZnO (**Figura 3.3a**) sintetizado mediante precipitación química convencional presentó morfología irregular con un tamaño de partícula en el rango de 60 a 160 nm. Por otro lado, los materiales FeTiO₃/ZnO presentaron morfología esférica (**Figura 3.3b-d**) con tamaños de partícula en los rangos de 80 a 180 nm, 80 a 160 nm y 100 nm a 200 nm para los materiales ZF1, ZF5 y ZF10 respectivamente. Indicando que el contenido de FeTiO₃ no tuvo efecto en el tamaño de partícula de los materiales. Sin embargo, la aplicación de ondas de ultrasonido permitió la formación de partículas esféricas debido a un crecimiento isotrópico de los núcleos centrales, como ha sido reportado en la literatura [53,54].

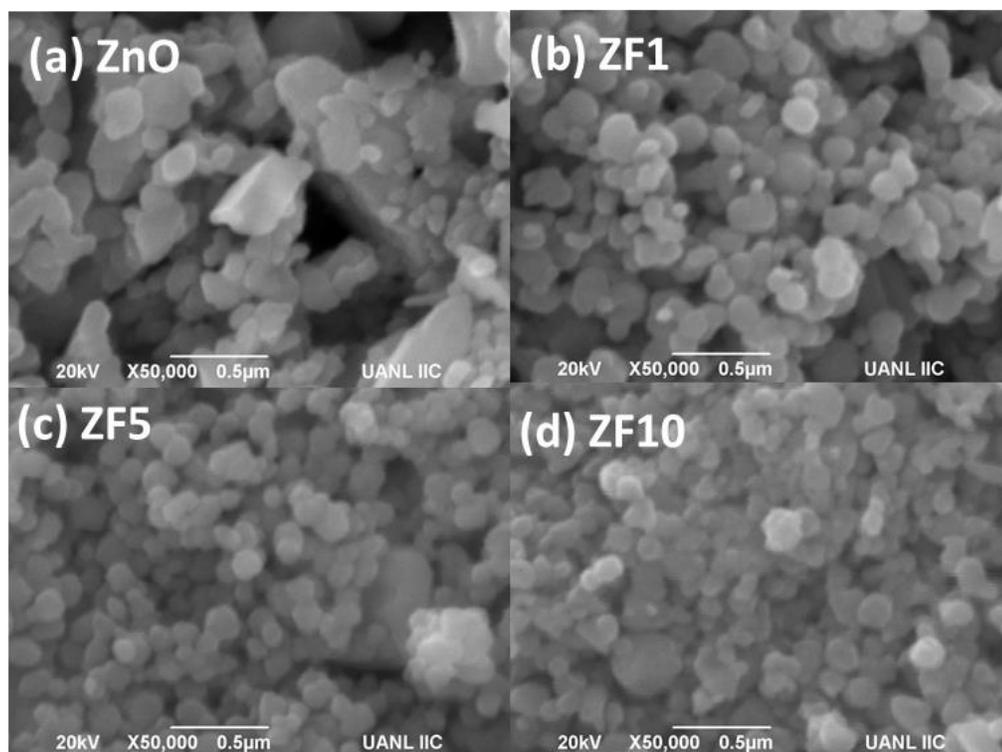


Figura 3.3 Imágenes SEM obtenidas de los materiales de ZnO y FeTiO₃/ZnO.

3.1.2.1 Análisis de energía dispersiva de rayos X (EDAX)

La composición elemental se determinó por un análisis EDAX (**Figura 3.4**), identificando Zn, O, Fe y Ti en el material ZF1. La **Figura 3.5** presenta un mapa de distribución elemental de Zn, O, Fe y Ti en el material ZF1, indicando una distribución homogénea entre el FeTiO_3 y ZnO en el material.

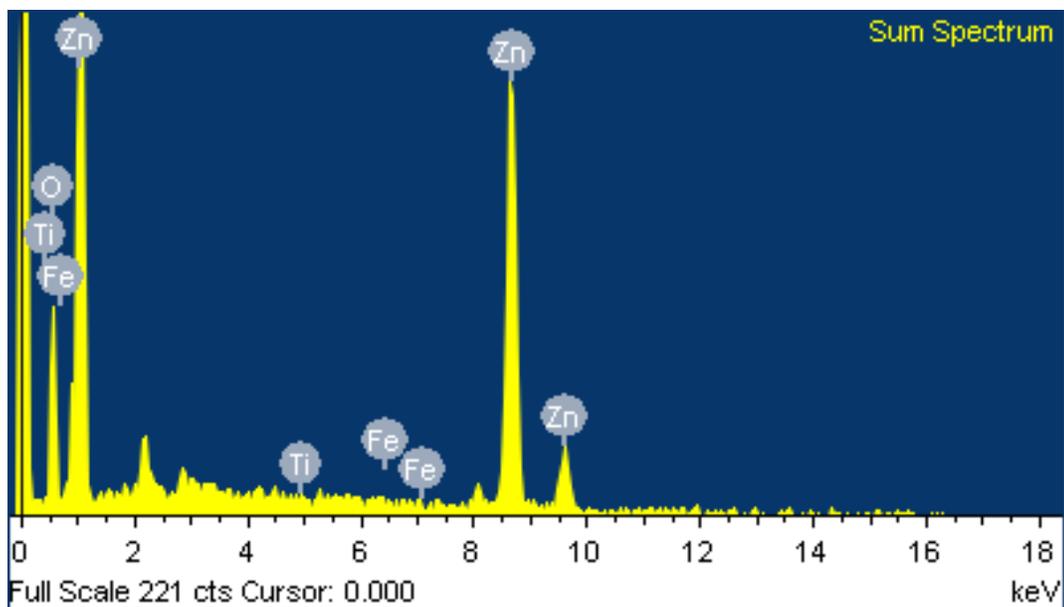


Figura 3.4 Espectro EDAX del material ZF1.

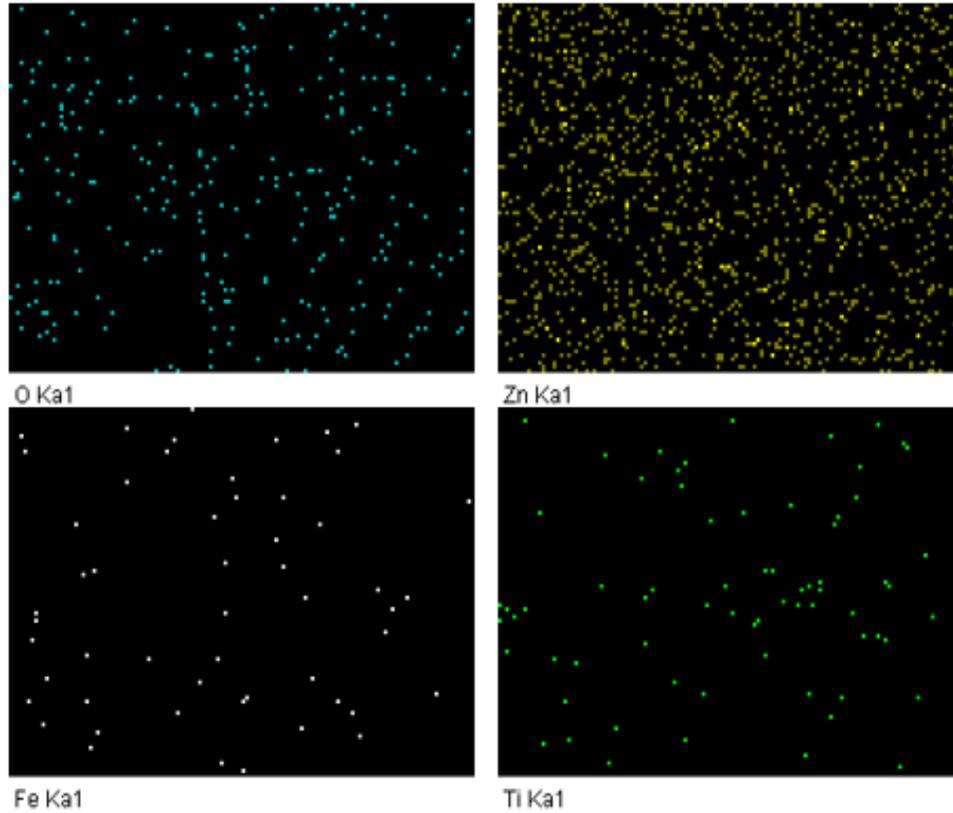


Figura 3.5 Mapa de distribución elemental de Zn, O, Fe y Ti en el material ZF1.

3.1.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

El material ZF1 se analizó mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM). Se observaron partículas aglomeradas semiesféricas como se muestra en la **Figura 3.6a-b**. Los resultados de la difracción de electrones (SAED) indicaron que las nanopartículas de ZnO tenían una estructura cristalina de wurtzita (**Figura 3.6c**). La imagen TEM de alta resolución (HRTEM) del ZF1 sintetizado se muestra en la **Figura 3.6d**. Se detectó la distancia interplanar de 0.248 nm correspondiente al plano 101 de la estructura de ZnO de wurtzita y se identificó el plano 104 de FeTiO₃ correspondiente a la distancia interplanar 0.275 nm, lo que demuestra la heterounión de ZnO con FeTiO₃. Este par de planos indica la formación de una interfaz entre los dos semiconductores, que a la fecha

no había sido reportada mediante HRTEM. Los resultados estuvieron en concordancia con los obtenidos por análisis DRX.

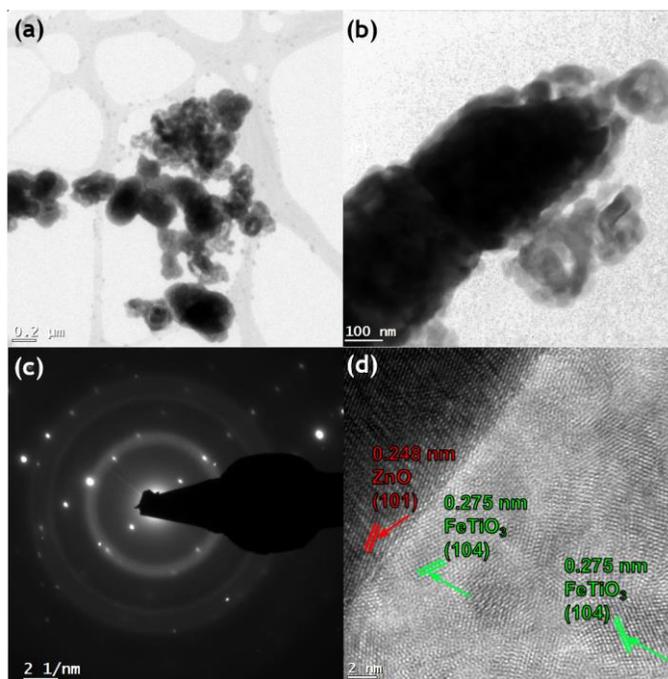


Figura 3.6 Imágenes obtenidas de los análisis (a) & (b) TEM, (c) SAED y (d) HRTEM del material ZF1.

3.1.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Se realizó el análisis XPS para comprobar los estados de oxidación de los elementos en los materiales. Las señales detectadas a 1022 y 1045 eV son asignadas a energía de enlace Zn 2p_{3/2} y Zn 2p_{1/2}, respectivamente, indicando que el Zn está en su estado de oxidación Zn²⁺ (Figura 3.7a). La Figura 3.7b presenta la señal para O 1s a 530 eV que es atribuida a O²⁻ y la señal a 532 eV que ha sido atribuida a enlaces OH de agua quimisorbida en el material [55] y a la formación de vacancias de oxígeno promovidas durante la síntesis de FeTiO₃/ZnO [56,57]. La Figura 3.7c presenta las señales para Fe 2p_{3/2} y Fe 2p_{1/2} aproximadamente a 702 eV y 717 eV, respectivamente, indicando que el hierro se

encuentra como Fe^{2+} y Fe^{3+} de las fases del FeTiO_3 y Fe_2O_3 . Finalmente, la **Figura 3.7d** presenta una señal atribuida a $\text{Ti } 2p_{3/2}$ (457 eV a 460 eV) la cual ha sido atribuida a Ti^{4+} [58].

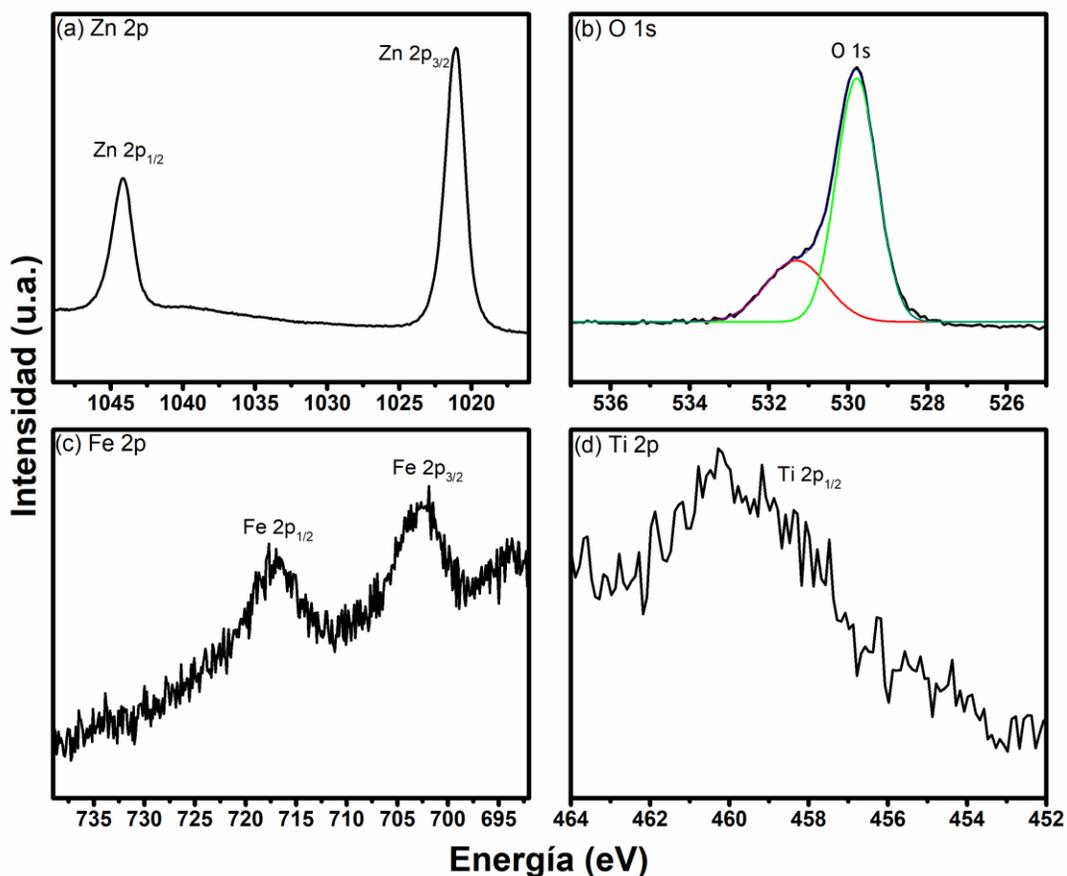


Figura 3.7 Espectros de XPS del material ZM5 en las regiones (a) Zn 2p, (b) O 1s, (c) Fe 2p y (d) Ti 2p.

3.1.5 Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL)

Los espectros de PL del ZnO, ZF1, ZF5 y ZF10 realizados a temperatura ambiente con una longitud de onda de excitación de 330 nm se presentan en la **Figura 3.8**. Los materiales presentaron dos señales de emisión características de la estructura del ZnO. La disminución de la señal de emisión azul alrededor de los 480 nm es atribuida a una baja tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ [59,60]. El espectro de los materiales

acoplados de FeTiO₃/ZnO mostró una intensidad de emisión menor que la del ZnO que fue disminuyendo con el aumento del contenido de FeTiO₃. Esta disminución en la tasa de recombinación se atribuye a la heterounión formada entre el FeTiO₃ y ZnO, ya que los h^+ fotogenerados se transfieren de la BC del ZnO a la BC del FeTiO₃ mientras que los e^- en la BV del FeTiO₃ se transfieren a la BV del ZnO evitando así la recombinación de los portadores de carga [24]. Además, las impurezas de Fe₂O₃ presentes en el material pueden actuar como una trampa de e^- en el ZnO [42]. La emisión roja a 660 nm se ha asociado a un entorno deficiente de oxígeno en el material y a defectos estructurales como son la presencia de zinc intersticial o vacancias de oxígeno [57]. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en el análisis de XPS.

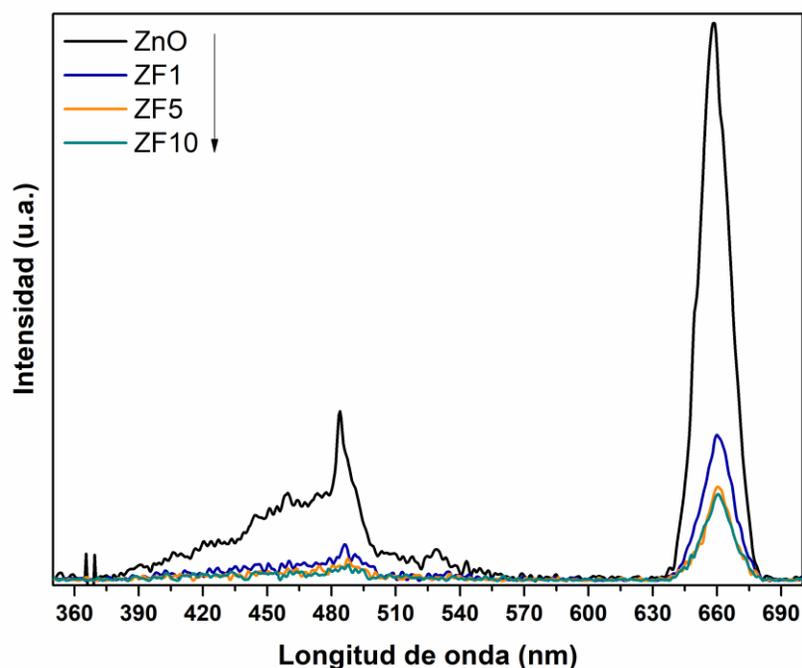


Figura 3.8 Espectros de PL de los materiales ZnO y FeTiO₃/ZnO obtenidos con una longitud de onda de excitación de 330 nm a temperatura ambiente.

3.1.6 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa

La **Figura 3.9** presenta el espectro de reflectancia difusa de los materiales FeTiO_3 , ZnO y $\text{FeTiO}_3/\text{ZnO}$. La intensidad de la reflectancia en la región visible disminuyó con el aumento en la concentración de FeTiO_3 , exhibiendo los materiales $\text{FeTiO}_3/\text{ZnO}$ alta absorción en la región visible. Estos resultados están en concordancia con lo obtenido en los estudios realizados por Gao *et al.*, 2008 y Zarazúa-Morín *et al.*, 2016, quienes sintetizaron el fotocatalizador $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$. A partir de los espectros de reflectancia difusa, se calculó la función de Kubelka-Munk para la determinación de la E_g de los materiales (**Figura 3.10**). No se observó un efecto en los valores de E_g con el aumento en la concentración de FeTiO_3 ya que todos los materiales presentaron una E_g de 3.0 eV.

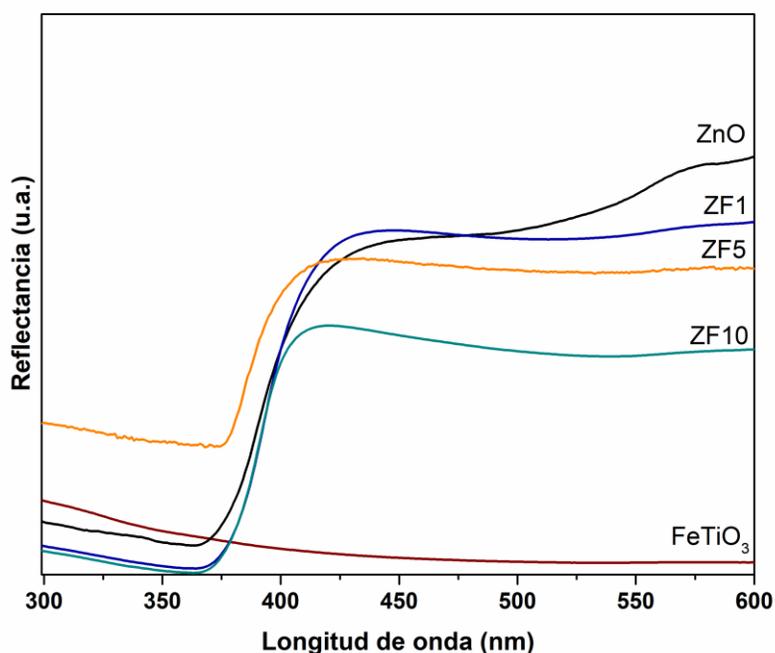


Figura 3.9 Espectros de UV-Vis con reflectancia difusa de los materiales ZnO , $\text{FeTiO}_3/\text{ZnO}$ y FeTiO_3 .

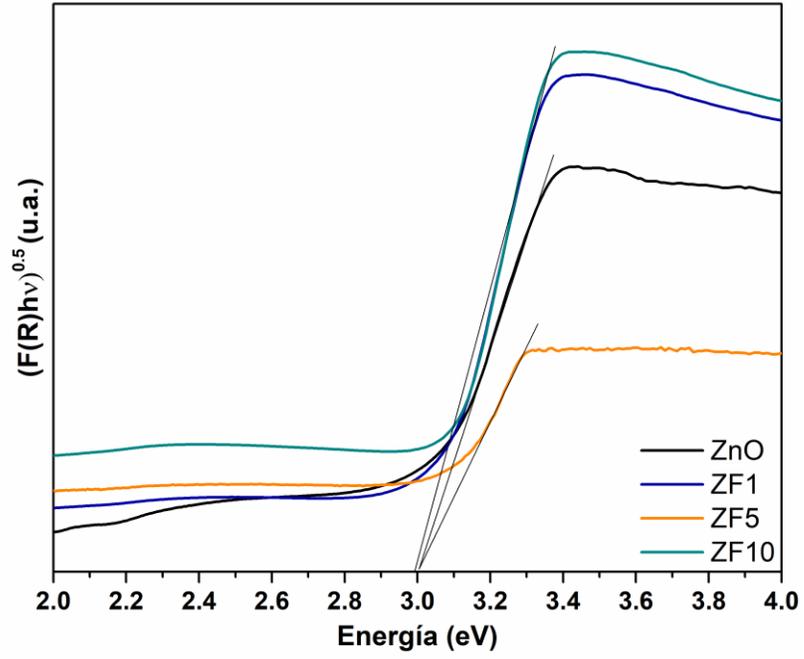


Figura 3.10 Función de Kubelka-Munk para el cálculo de la E_g de los materiales ZnO, FeTiO₃/ZnO.

3.2 DESEMPEÑO FOTOCATALÍTICO

La Figura 3.11 presenta los resultados de la evaluación del FeTiO₃/ZnO en la degradación de CPX bajo radiación UV-Vis. Todos los materiales de FeTiO₃/ZnO degradaron completamente CPX, sin embargo, no se observó algún efecto debido al contenido de FeTiO₃. El proceso de fotocatalisis con ZnO, fotólisis de CPX y la adsorción del fármaco con el material ZF1 se realizaron como procesos de control. La fotocatalisis con ZnO y el proceso de fotólisis lograron la degradación completa de CPX, mientras que por adsorción disminuyó solamente 17 % la concentración del antibiótico.

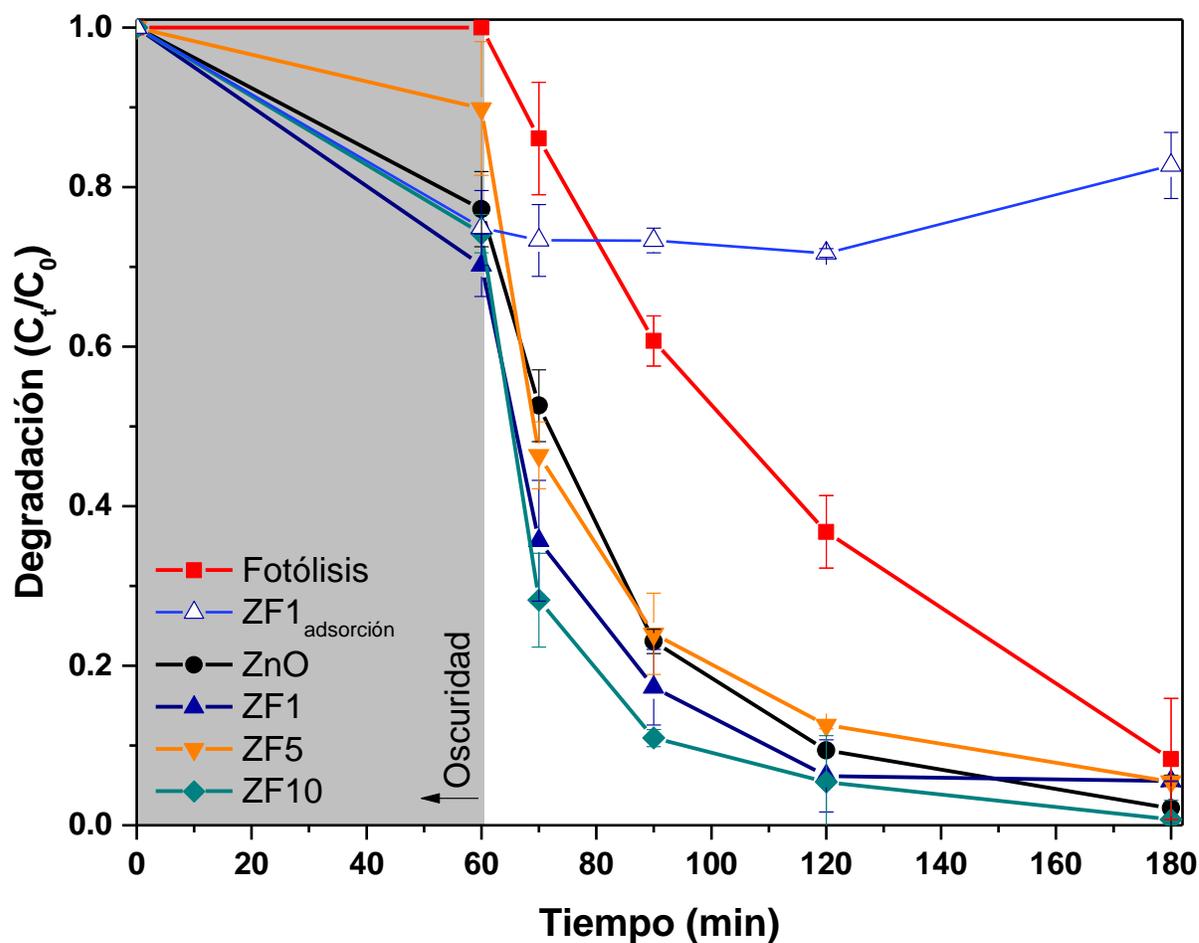


Figura 3.11 Degradación fotocatalítica de CPX utilizando ZnO y FeTiO₃/ZnO.

Para determinar diferencias significativas entre los procesos con ZnO, FeTiO₃/ZnO y fotólisis, se ajustaron los resultados experimentales a un modelo de pseudo primer orden (Ecuación 3) y se determinó la constante cinética (k_{app}) y el tiempo de vida media ($t_{1/2}$, Ecuación 4) de cada proceso.

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = -k_{app}t \quad (3)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}} \quad (4)$$

Los procesos fotocatalíticos presentaron mayor valor de k_{app} comparadas con el proceso de fotólisis (**Tabla 3.2**). Sin embargo, el incremento en la concentración de FeTiO₃ no tuvo un efecto en la constante cinética alcanzada por el ZnO. Los valores de k_{app} obtenidos bajo radiación UV-Vis en este estudio fueron comparables con los reportadas por Eskandari *et al.* (0.032 min⁻¹) durante la degradación de CPX con ZnO usando radiación UV-C [41]. Se han reportado valores superiores (0.421 min⁻¹) bajo radiación UV-Vis por Nekouei *et al.*, sin embargo, este incremento fue atribuido a los procesos de adsorción en el ZnO cuando fue modificado con carbón activado [40].

Los resultados de mineralización de CPX en cada proceso se presentan en la **Tabla 3.2**. Los procesos de fotocatalisis con ZnO y fotólisis no lograron mineralizar la CPX. Mientras que la incorporación de FeTiO₃ presentó un efecto en la mineralización, alcanzando 27, 23 y 17 % con los materiales ZF1, ZF5 y ZF10, respectivamente. En varios estudios se ha reportado la degradación de CPX utilizando materiales a base de ZnO en

diferentes condiciones [40,41,61–64], los cuales han reportado degradación de CPX entre 61 y 100 %. Sin embargo, la mineralización de CPX no fue reportada en dichos estudios.

Tabla 3.2 Constantes cinéticas, tiempo de vida media y mineralización durante la degradación fotolítica y fotocatalítica de CPX usando ZnO y FeTiO₃/ZnO.

Proceso	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	Mineralización (%)
Fotólisis	0.0168	41.3	0
ZnO	0.0353	19.6	0
ZF1	0.0390	17.8	27
ZF5	0.0312	22.2	23
ZF10	0.0413	16.8	17

Los procesos de degradación fotocatalítica y fotolítica se realizaron a pH 7 bajo radiación UV-Vis, donde la fracción UV usada corresponde a radiación UV-A. Diferentes estudios han reportado como mejores resultados a pH ≥ 7 para degradar CPX por fotólisis bajo diferentes fracciones del espectro UV. Van Doorslaer *et al.*, 2011 evaluaron el efecto de la radiación UV-A y UV-C en la degradación fotolítica y fotocatalítica de CPX y moxifloxacina. En el caso de la degradación por fotólisis de CPX, utilizaron concentración inicial de CPX de 15 mg/L, volumen de 200 mL, radiación de longitud de onda de 300 a 400 nm con el máximo a 365 nm e intensidad UV de 4.85 W/m², degradando hasta 40 % de CPX en 40 min a pH 7. Salma *et al.*, 2016 estudiaron la degradación fotolítica y fotocatalítica de 20 mg/L de CPX en un reactor batch de 500 mL bajo radiación UV-C (254 nm, 7 W/m²) y reportaron degradación completa a pH 9 y 7 en 180 min [65].

En el presente estudio se alcanzó una mayor degradación por fotólisis comparada con los estudios mencionados, y se atribuye a diferencias experimentales tales como una menor concentración de CPX a degradar, menor volumen de reacción y mayor intensidad UV. La ausencia de mineralización durante la degradación por fotólisis de CPX a pH 7 ha sido atribuida a otros mecanismos de degradación como defluoración [66], hidrogenación [67] y oxidación [39] de la molécula sin romper los enlaces de carbono.

La ausencia de mineralización durante la degradación fotocatalítica de CPX con ZnO puede ser atribuida a bajas interacciones superficiales entre el ZnO y el CPX. El ZnO a pH 7 se encuentra con carga positiva debido a su punto de carga cero, que ha sido determinado entre 7.7 y 9.1 [59,68]. Mientras que el CPX se encuentra en estado zwitteriónico. En el anillo de la piperazina se encuentra una carga positiva y en grupo carboxilo se encuentra con carga negativa [39]. Así, las reacciones fotocatalíticas serán principalmente por la vía del grupo carboxilo, hidrogenación y deshalogenación de la molécula. La mineralización alcanzada por los materiales FeTiO₃/ZnO puede ser explicada por sus propiedades ópticas y estructurales. Las partículas de los fotocatalizadores de ZnO obtenidas por síntesis asistida con ultrasonido con una morfología uniforme han sido reportadas con un mejor desempeño fotocatalítico que los fotocatalizadores de ZnO obtenidos con morfología irregular y sin exposición a ondas ultrasónicas [69]. Este mejoramiento fotocatalítico se ha atribuido al efecto de la

radiación ultrasónica ya que estas partículas pueden presentar una mayor superficie activa y un incremento en la generación de h^+ en comparación al ZnO irregular [69].

Una menor tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ puede incrementar la generación de especies oxidantes [52]. El FeTiO₃ es activo frente a radiación visible, entonces la radiación UV-Vis que se utilizó fue suficiente para activar ambos semiconductores. Los e^- se acumulan en la BC del ZnO y los h^+ en la BV del FeTiO₃, alcanzando una mayor transferencia de carga, minimizando la recombinación de los pares e^-/h^+ e incrementando la generación de especies oxidantes. La presencia de defectos como las vacancias de oxígeno detectadas por los análisis de XPS y PL puede incrementar la absorción de luz del FeTiO₃/ZnO y mejorar la separación de cargas, contribuyendo a la mejora de la actividad fotocatalítica [70,71]. Las impurezas de Fe₂O₃ en el FeTiO₃/ZnO incrementaron la actividad fotocatalítica debido a que el Fe₂O₃ es activo bajo radiación visible, y su potencial redox de la BC es menor que el del ZnO; así, el Fe₂O₃ podría suprimir el proceso de recombinación actuando como una trampa de e^- [72]. Además, el punto de carga cero del FeTiO₃ ha sido reportado en pH 4.5. El FeTiO₃ estará cargado negativamente a pH 7 y la acumulación de h^+ por la formación de la heterounión con el ZnO permite un incremento en la interacción del anillo piperazina con el catalizador. La principal ruta de mineralización del CPX ha sido reportada por la vía de la degradación del anillo de la piperazina en varios estudios [39,66,67].

3.2.1 Liberación de iones inorgánicos

La cuantificación de los iones F^- , NO_2^- y NO_3^- liberados durante la degradación de CPX usando el material ZF1 (**Figura 3.12**) indica que está ocurriendo la deshalogenación del completa de la molécula (concentración de fluoruro total, $[F^-]_T$, de 0.09 mM) y la desnitrificación parcial de ésta. La desnitrificación es un indicio de que la mineralización obtenida está ocurriendo por la degradación del anillo piperazina. Sin embargo, el nitrógeno cuantificado $[N_c]$ equivale al 66 % del nitrógeno total $[N]_T$ de la disolución de CPX, lo cual corresponde a la concentración de NO_2^- y NO_3^- . El incremento y decremento de ambas especies durante la reacción fue atribuida a los procesos fotocatalíticos de oxidación [73] y reducción [74]. El nitrógeno no cuantificado puede ser atribuido al nitrógeno enlazado en el anillo de la quinolona. La prevalencia de este anillo ha sido identificado como un subproducto recalcitrante de la degradación fotocatalítica de CPX [39,66,67].

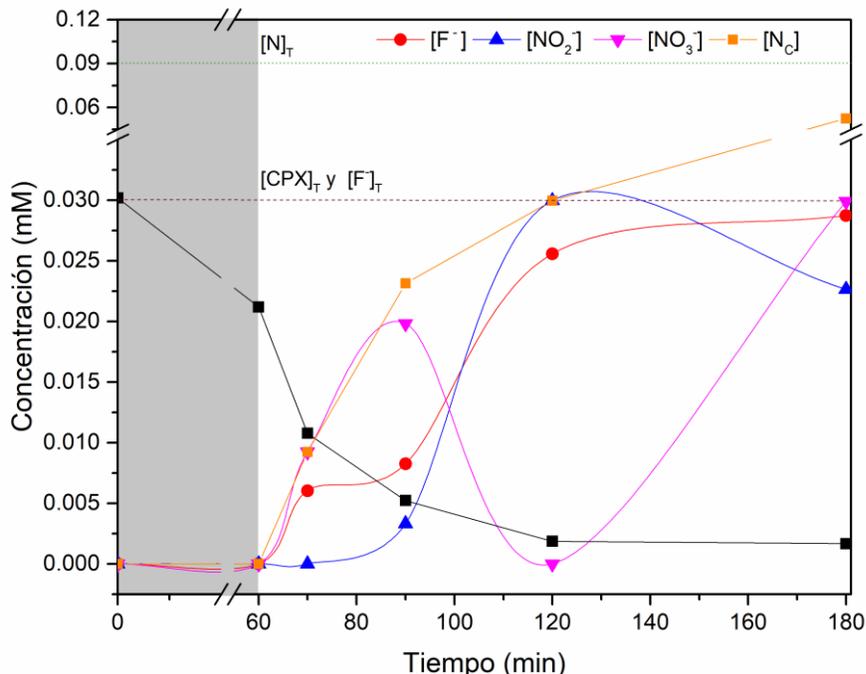


Figura 3.12 Liberación de iones durante la degradación de CPX utilizando el material ZF1 bajo radiación UV-Vis.

3.2.2 Efecto de las especies reactivas de oxígeno y portadores de carga.

La **Figura 3.13** indica que los portadores de carga positiva (h^+), inhibidos por el ácido fórmico, fueron las especies reactivas que participaron principalmente en la degradación de CPX, seguido de los radicales $\cdot\text{OH}$ (t-butanol como inhibidor). Estas especies también han sido reportadas como responsables de la degradación de CPX usando heterouniones con ZnO [62]. Por otra parte, el efecto de los e^- y los radicales $\text{O}_2\cdot^-$ no fue significativo en el proceso de degradación de CPX. Los radicales $\text{O}_2\cdot^-$ han sido reportados como una de las principales especies responsables de la degradación de CPX, pero en heterouniones tipo esquema Z con ZnO [61]. Así, este resultado puede indicar que la separación de cargas está ocurriendo debido a la heterounión

FeTiO₃/ZnO, mientras que las impurezas de Fe₂O₃ actúan como una trampa de e^- relacionada con las vacancias de oxígeno detectadas en el material.

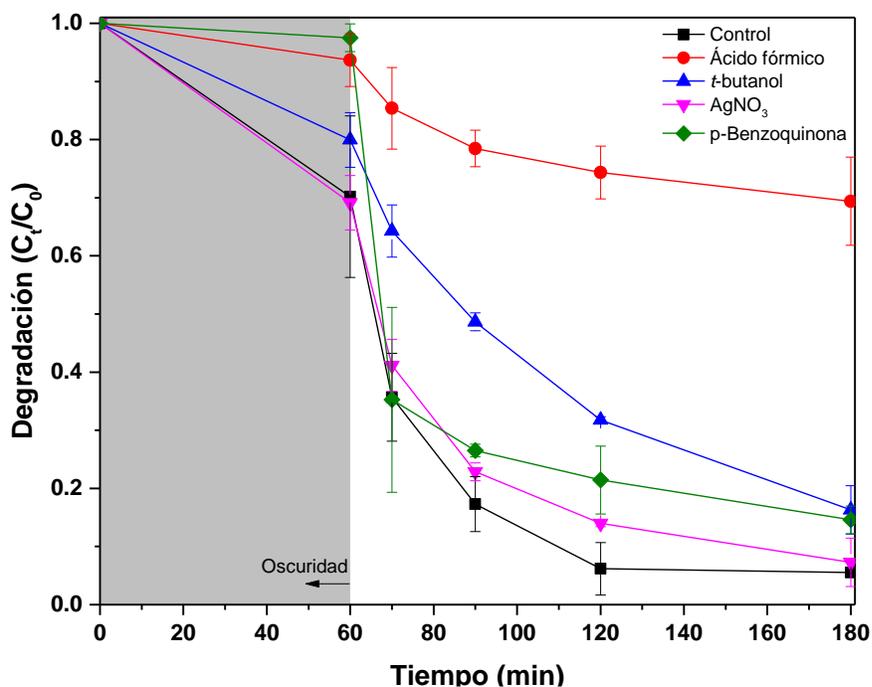


Figura 3.13 Estudio del efecto de las especies reactivas y portadores de carga en la degradación fotocatalítica de CPX (n = 2).

3.2.3 Reusabilidad del catalizador FeTiO₃/ZnO

Se determinó la estabilidad del material ZF1 en tres ciclos de degradación de CPX (Figura 3.14). No se encontraron cambios significativos en la degradación de la molécula, logrando la degradación completa de ésta y mineralización de 27, 25 y 30 %. Los difractogramas presentados en la Figura 3.15 indican que no se presentaron cambios en la estructura cristalina del material durante los tres ciclos de reúso.

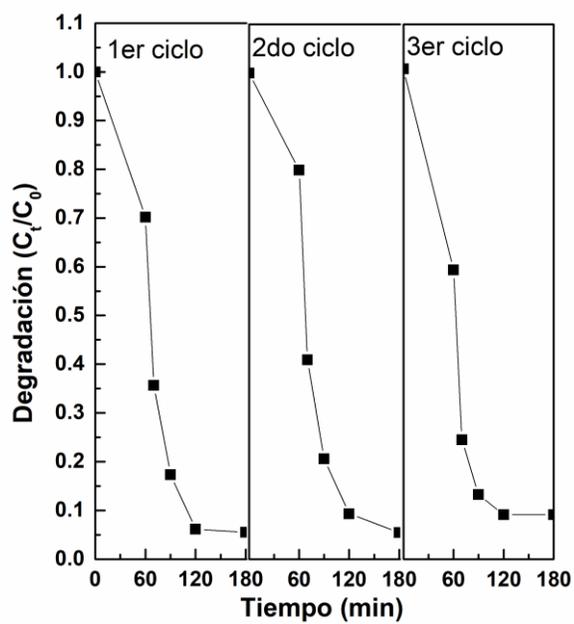


Figura 3.14 Evaluación del material ZF1 en tres ciclos de uso.

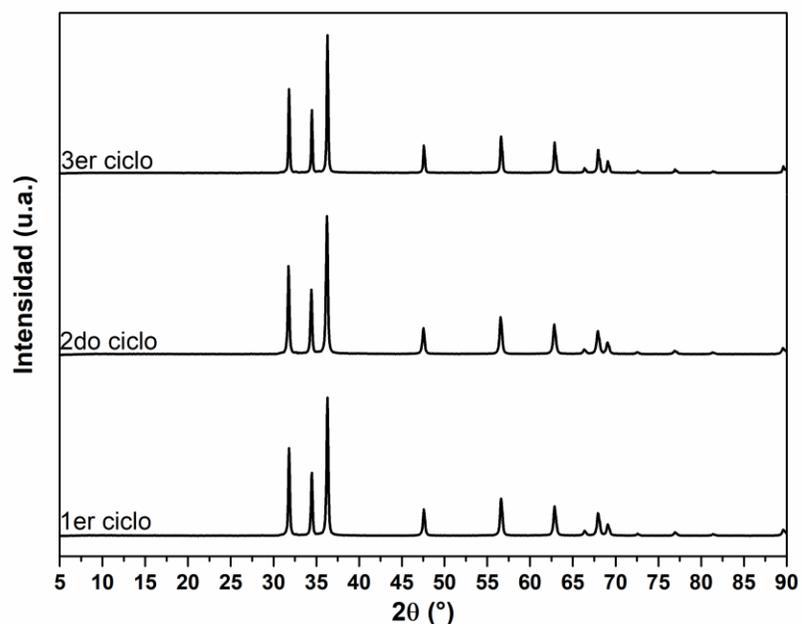


Figura 3.15 Patrones de DRX del material ZF1 usado en tres ciclos.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

MnS/ZnO Y EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD

FOTOCATALÍTICA EN LA INACTIVACIÓN DE *Escherichia coli*

4.1 CARACTERIZACIÓN

4.1.1 Difracción de rayos X

La **Figura 4.1** presenta el resultado obtenido del análisis por DRX del MnS sintetizado. El MnS se presentó la fase rambergita (γ -MnS) (PDF 00-040-1289). Este sulfuro existe en tres formas cristalinas: α -MnS (sal de roca), β -MnS (esfalerita) y γ -MnS. La obtención del MnS precipitado en su fase rambergita ha sido reportada utilizando como precursores las sales de MnSO_4 y Na_2S en disolución [75], mismas que fueron utilizadas en este estudio. También se ha reportado que las reacciones en condiciones hidrotermales favorecen la formación de la fase rambergita [76,77], además de verse favorecida la reacción mediante el uso de radiación por microondas [78] ya que se reducen los tiempos de síntesis reportados en literatura de alrededor de 20 h a 20 min.

Los patrones de DRX obtenidos de los materiales ZnO, ZM1, ZM5 y ZM10 se presentan en la **Figura 4.2**. En los cuatro materiales se identificó la fase cristalina wurtzita del ZnO (PDF 00-036-1451). No se detectó la fase rambergita del MnS, atribuido a la baja

incorporación del Mn en los materiales (**Tabla 4.1**). Además, en el material ZM10 se detectaron fases secundarias cuya composición no fue identificada mediante las bases de datos disponibles. De acuerdo a la literatura, estas fases probablemente sean compuestos de tipo MnO_x y $ZnMn_xO_y$ producto de una saturación de Mn, y su oxidación en el proceso de síntesis [79].

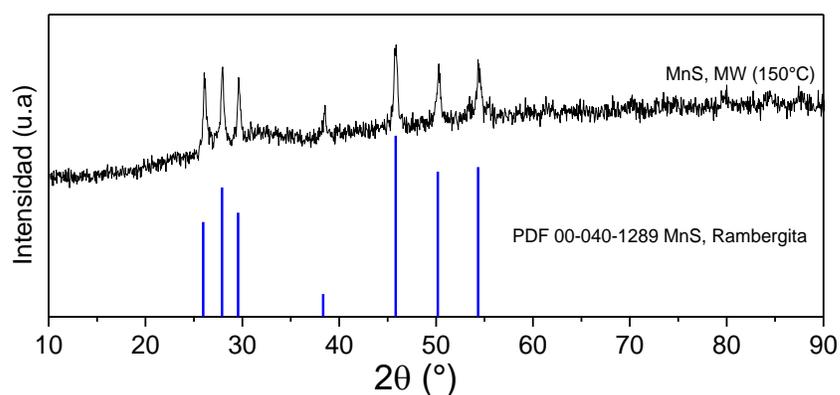


Figura 4.1 Patrón de difracción de rayos X del MnS sintetizado

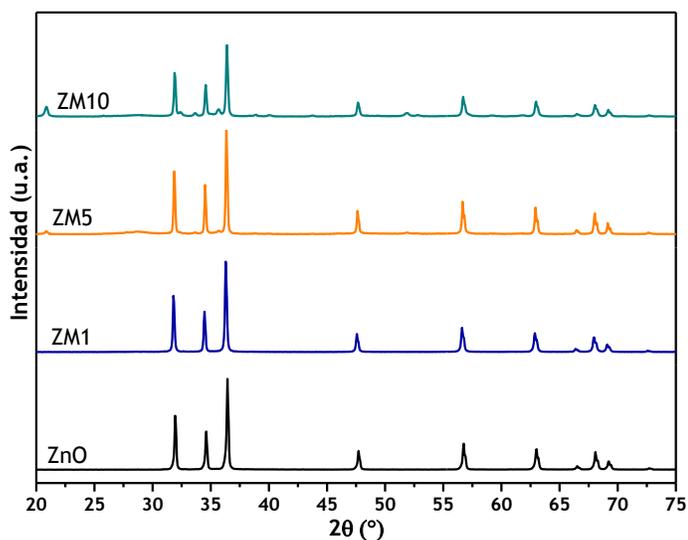


Figura 4.2 Patrones de DRX de los materiales ZnO, ZM1, ZM5 y ZM10.

Los valores de tamaño de cristalito (D) de los materiales MnS/ZnO (**Tabla 4.1**) fueron mayores que los del ZnO sin modificar. Sin embargo, no se observó un efecto en el

tamaño de cristalito al aumentar la incorporación de MnS, que fue determinada mediante AAS. Por lo tanto, el incremento del tamaño de cristalito fue atribuido al efecto de la radiación por microondas a la que fueron sometidos los materiales. Estudios donde se evaluaron el efecto de la potencia de la radiación por microondas en las características estructurales del ZnO, reportaron una correlación positiva entre la potencia aplicada y el tamaño de cristalito [80]. Por otra parte, estudios donde comparan el tamaño de cristalito de materiales como el TiO₂ antes y después de someter a radiación por microondas, reportan tamaños de cristalito mayor [81]. Este comportamiento ha sido atribuido al fenómeno de maduración de Ostwald debido a que ocurre un aumento en la velocidad de recristalización de las partículas aumentando el tamaño de cristalito [81,82].

Tabla 4. 1 Tamaño de cristalito, parámetros de red de los materiales de MnS/ZnO y contenido de MnS.

Material	D (nm)	a (Å)	c (Å)	E (Å ³)	[MnS] (%)
ZnO	24.8	3.25142 ± 0.00012	5.20684 ± 0.00038	47.6705 ± 0.0041	
ZM1	30.51	3.25166 ± 0.00012	5.20753 ± 0.00039	47.6841 ± 0.0041	0.27 ± 0.03
ZM5	34.49	3.25253 ± 0.00012	5.20911 ± 0.00039	47.7241 ± 0.0041	0.55 ± 0.07
ZM10	29.84	3.25253 ± 0.00012	5.20911 ± 0.00039	47.7241 ± 0.0041	3.86 ± 0.20

A partir de los resultados de los parámetros de celda (*a*, *b* y volumen de celda (*E*)) presentados en la **Tabla 4.1** se observó un ligero incremento de éstos con el contenido de MnS en los materiales de MnS/ZnO comparado con el ZnO sin modificar. Este resultado fue atribuido a un posible dopaje del ZnO con una fracción del Mn que no se

precipitó como MnS, ni reaccionó para formar las fases secundarias de MnO_x ó ZnMn_xO_y . El dopaje de iones de Mn en el ZnO puede afectar los parámetros c y a , debido a una incorporación de tipo sustitucional de los iones Mn^{2+} por iones Zn^{2+} , causando un incremento en los parámetros de red, debido a la diferencia de radios iónicos de 0.66 Å (Mn^{2+}) y 0.60 Å (Zn^{2+}) [79].

4.1.2 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

Se realizó el análisis por XPS al material ZM5 para determinar los estados de oxidación de los elementos detectados. La **Figura 4.3a** presenta el espectro donde se observan señales en la región Zn 2p. La señal en el rango de energías de enlace de 1048 a 1042 eV corresponde al enlace tipo Zn 2p_{1/2}. La señal en el rango de 1025 a 1018 eV es asignada a energías de enlace de tipo Zn 2p_{3/2}. De acuerdo con los resultados obtenidos al deconvolucionar la señal Zn 2p_{3/2} (**Figura 4.3b**), se identificaron cuatro picos. La señal a 1022.7 eV corresponde al Zn^{2+} de la especie $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [83]. El pico a 1022.1 eV se atribuye al Zn^{2+} presente en la estructura wurtzita del ZnO [84]. La señal a 1021.6 eV se presenta debido a la generación de vacancias de oxígeno [85]. Finalmente, la señal a 1021.1 eV ha sido atribuida a impurezas dentro del material como Zn elemental [84] y también a Zn^{2+} en la especie ZnS [86].

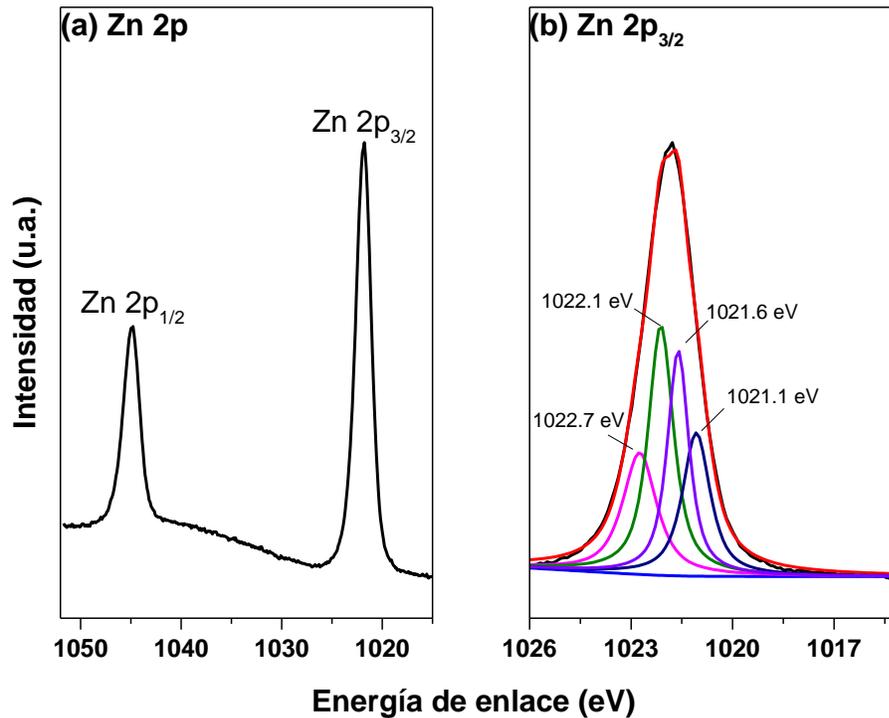


Figura 4.3 (a) Espectro de XPS del material ZM5 en la región Zn 2p y (b) deconvolución de la señal Zn 2p_{3/2}.

La **Figura 4.4** presenta la deconvolución de la señal en el rango de 536 a 528 eV que corresponde a las energías de enlace de tipo O 1s. La señal a 532.4 eV puede corresponder al O²⁻ de impurezas como MnSO₄, uno de los precursores durante la síntesis, y también ha sido atribuida al O²⁻ del Zn(OH)₂. Las señales a 531.6 eV y 530.8 eV se atribuyen al O²⁻ presente en la estructura wurtzita del ZnO. Finalmente, la señal a 530.1 eV ha sido atribuida a la presencia de otros óxidos, en este caso es probable que se deba a MnO_x [84].

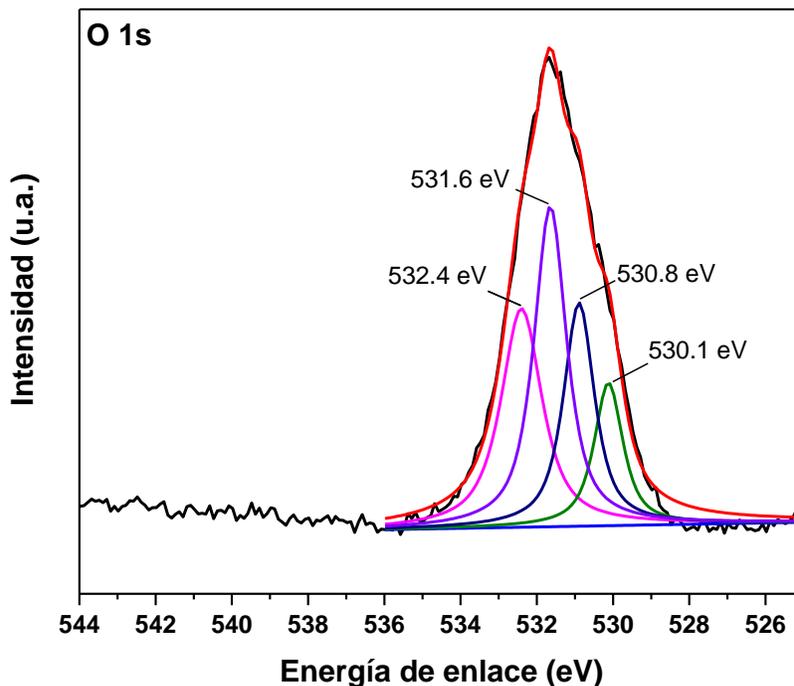


Figura 4.4 Espectro de XPS del material ZM5 en la región O 1s.

La **Figura 4.5** presenta señales detectadas en la región Mn 2p. Las señales en el rango de 655 a 650 eV corresponden a las energías de enlace de Mn 2p_{1/2} asociadas a la presencia de impurezas de MnO_x. La señal detectada a 646 eV ha sido reportada como una señal satélite que está asociada a la presencia de MnO en el material [87]. Las señales en el rango de 645 a 639 eV son asignadas a energías de enlace de Mn 2p_{3/2}. La energía de enlace detectada a 643.1 eV fue atribuida a Mn²⁺ y Mn⁴⁺ en estructuras de MnO_x y también ha sido asociada al Mn²⁺ en MnSO₄. El pico a 641.6 eV corresponde al Mn²⁺ en el MnS. Las señales a 640.6 y 639.6 eV se atribuyeron a MnO y Mn elemental, respectivamente [84].

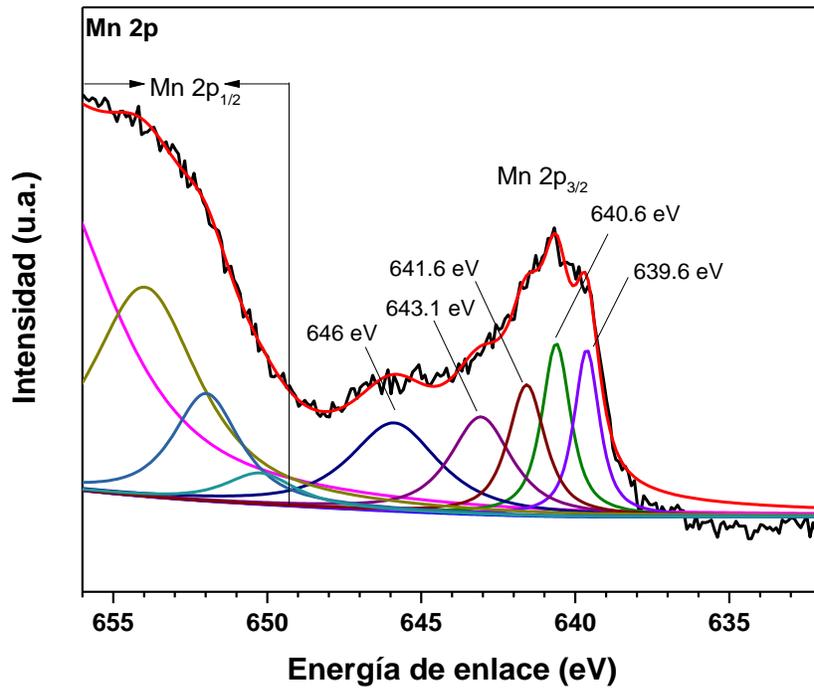


Figura 4.5 Espectro de XPS del material ZM5 en la región Mn 2p y deconvolución de las señales Mn 2p_{1/2} y Mn 2p_{3/2}.

La región Mn 3p también fue deconvolucionada (**Figura 4.6**), las señales corresponden al rango de energías de enlace de 52 a 46 eV. Se identificaron tres picos atribuidos a enlaces en MnO_x (49.5 eV), MnS (48.1 eV) y Mn elemental (47.4 eV) [84].

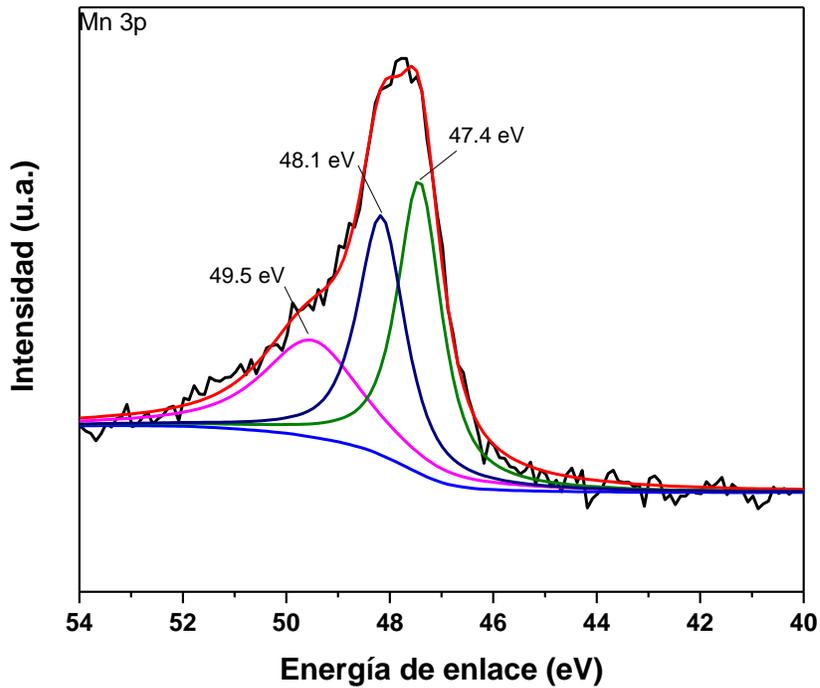


Figura 4.6 Espectro de XPS del material ZM5 en la región Mn 3p

La **Figura 4.7** presenta espectros de XPS de la región S 2p. Se identificaron cuatro señales asociadas a las energías enlace correspondientes al S^{2+} . La señal a 169.5 eV se puede atribuir a impurezas de sulfatos, al igual que la señal de tipo S 2p_{3/2} a 162.6 eV. Se identificó el pico correspondiente a MnS en 161.8 eV, mientras que la señal a 161 eV se puede atribuir a la formación de ZnS en el material [84].

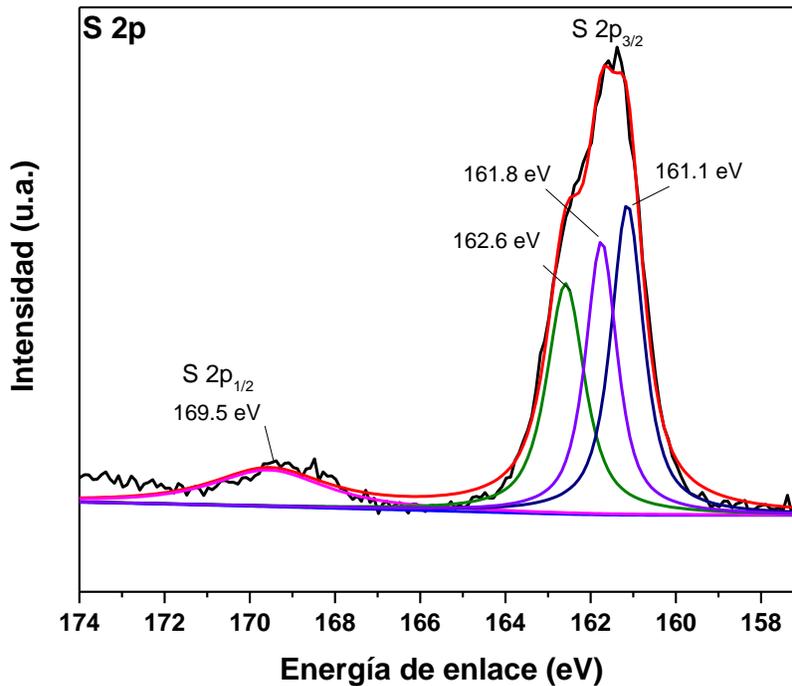


Figura 4.7 Espectro de XPS del material ZM5 en la región S 2p

4.1.3 Espectroscopia de fotoluminiscencia

Los espectros de PL del ZnO, ZM1, ZM5 y ZM10 realizados a temperatura ambiente con una longitud de onda de excitación de 330 nm se presentan en la **Figura 4.8**. La intensidad de las señales disminuyó con el incremento en la concentración de MnS en los materiales. La disminución de la señal de PL emisión azul alrededor de los 480 nm está relacionada con una menor tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ [59]. La tasa de recombinación probablemente disminuyó debido a la heterounión formada entre el MnS y ZnO, debido a que los h^+ fotogenerados se transfieren de la BC del ZnO a la BC del MnS; paralelo a esto, los e^- en la BV del MnS se transfieren a la BV del ZnO, evitando

la recombinación de los pares e^-/h^+ [24]. Además, la probable incorporación de impurezas de MnOx y ZnS, que se detectaron por XPS, pueden actuar como una trampa de e^- del ZnO [42] y permitir la transferencia de carga en las heterouniones a través de la interfase entre ambos semiconductores[88]. La emisión roja a 660 nm se ha asociado con un entorno deficiente de oxígeno en el material y a defectos estructurales como la presencia de zinc intersticial o vacancias de oxígeno [57].

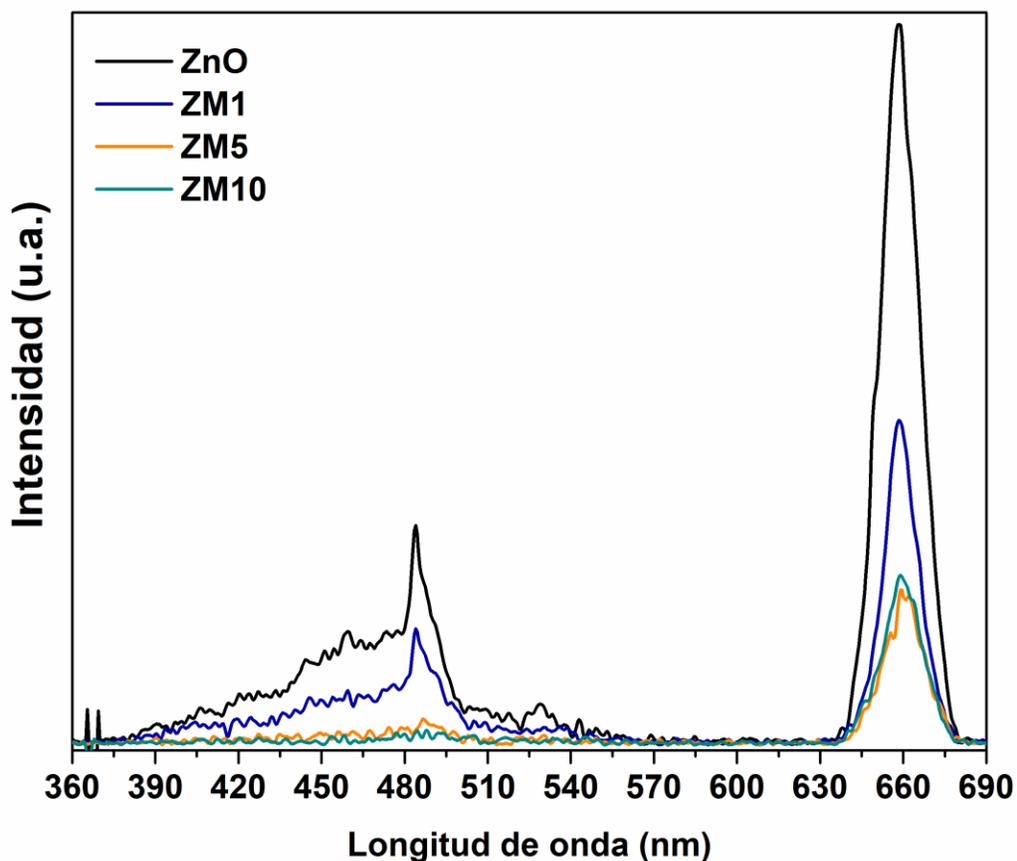


Figura 4.8 Espectro de fotoluminiscencia de los materiales ZnO y MnS/ZnO obtenido con una longitud de onda de excitación de 330 nm a temperatura ambiente.

4.1.4 Espectroscopia UV-vis con reflectancia difusa

La **Figura 4.9** presenta el espectro de reflectancia difusa de los materiales MnS, ZnO y MnS/ZnO. La intensidad de la reflectancia en la región visible disminuyó con el aumento en la concentración de MnS, exhibiendo los materiales MnS/ZnO alta absorción en la región visible.

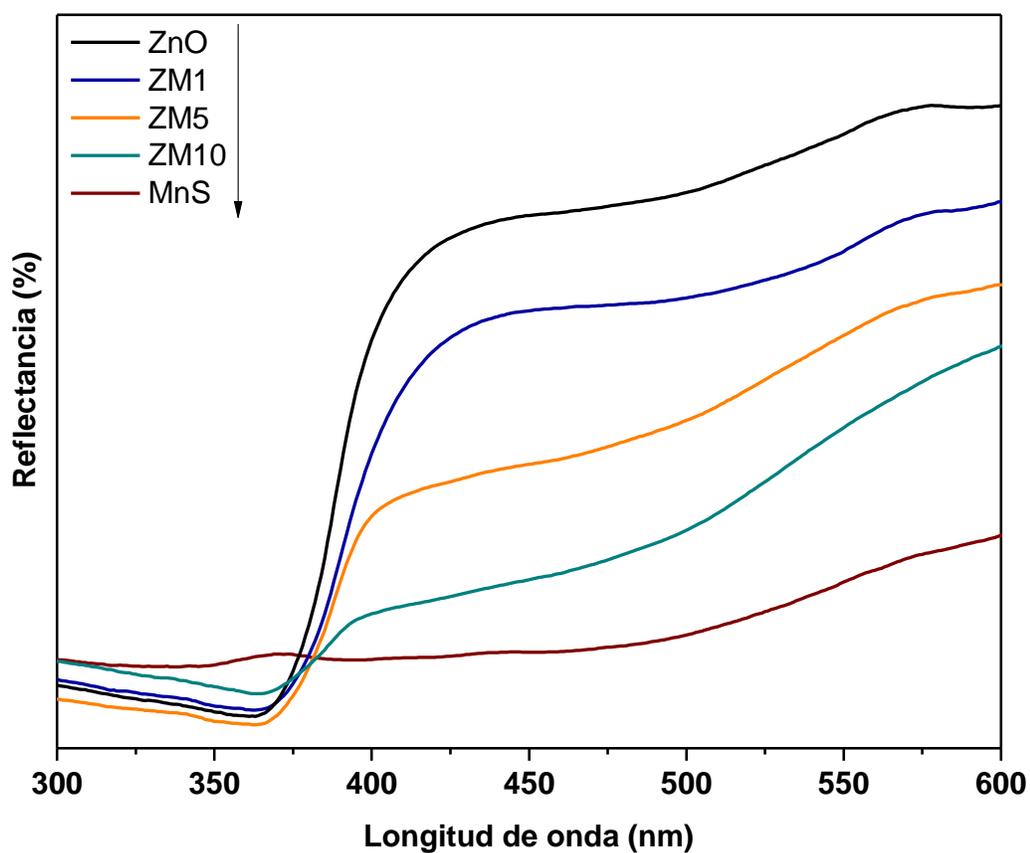


Figura 4.9 Espectros de UV-Vis con reflectancia difusa de los materiales ZnO y MnS/ZnO.

La función de Kubelka-Munk se calculó a partir de los espectros de reflectancia de los materiales sintetizados (**Figura 4.10**). A partir de esta función fue determinada la E_g de

los materiales, que corresponde a valores de 3.2, 3.0 y 2.7 eV para ZM1, ZM5 y ZM10 respectivamente. Se encontró que el incremento en la concentración de MnS disminuyó la E_g de los materiales. Sin embargo, la E_g del ZnO sin someter a microondas fue de 3.1 eV, lo que indica que este factor no fue significativo en esta propiedad óptica. La reducción de la E_g pudo verse favorecida por las impurezas de Mn en los materiales que están generando niveles energéticos intermedios en los materiales, permitiendo su activación a mayor longitud de onda y favoreciendo el proceso fotocatalítico [79].

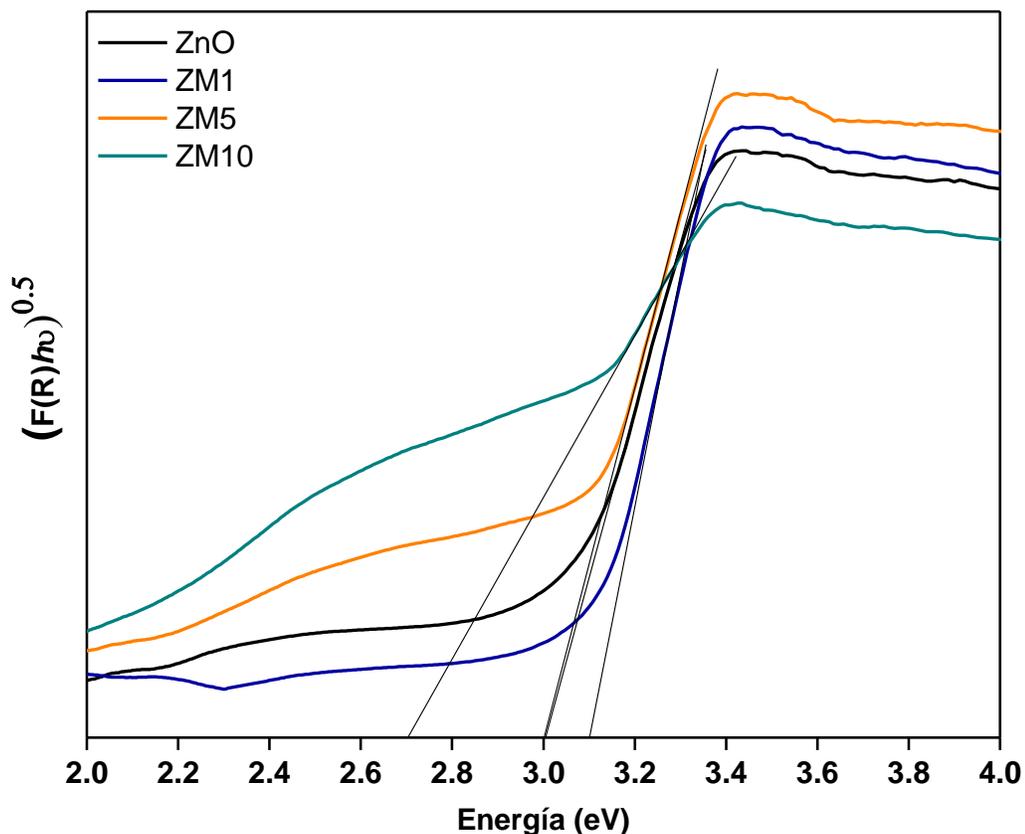


Figura 4.10 Función de Kubelka-Munk para el cálculo de la E_g de los materiales ZnO y MnS/ZnO.

4.2 DESEMPEÑO FOTOCATALÍTICO Y EN OSCURIDAD DEL MATERIAL MnS/ZnO EN LA INACTIVACIÓN DE *E. coli*

La **Figura 4.11** presenta los resultados de la evaluación fotocatalítica de los materiales MnS/ZnO en la inactivación de *E. coli* bajo radiación solar natural. Los fotocatalizadores acoplados mejoraron la inactivación de bacterias en comparación con el ZnO y el proceso SODIS. Todos los materiales, incluyendo el ZnO, permitieron una reducción de 5-log. El catalizador ZM10 presentó una mayor velocidad de inactivación, sin embargo, puede observarse que la mayor proporción de inactivación ocurre en la etapa previa de oscuridad, lo que indica que la modificación con MnS incrementa las propiedades antimicrobianas del ZnO. Por esta razón, se evaluaron los materiales en oscuridad, durante el mismo tiempo de reacción (**Figura 4.12**) encontrando que el material con mayor actividad antimicrobiana corresponde al material ZM5, seleccionando la composición de 5 %MnS como mejor material.

La mejora de la actividad fotocatalítica y antimicrobiana del MnS/ZnO se atribuye a diferentes razones. Una de ellas es la lixiviación de Zn y Mn proveniente de los materiales. Esta cuantificación de iones en la solución se llevó a cabo mediante espectroscopia de AA? en el sistema fotocatalítico con el material ZM5 y se determinó una lixiviación de Zn del 0.1 % y de Mn de 4.5 %. Las iones de Zn y Mn pueden causar estrés produciendo daños en las funciones fisiológicas de los microorganismos tales como la inhibición del metabolismo de aminoácidos, modificación de la pared celular y subsecuente muerte de las bacterias [89]. Los iones liberados interactúan con la

membrana celular que posee carga negativa atacando los grupos sulfhidrilos de la membrana celular (-S-H). También reaccionan con las cadenas carbónicas provocando reacciones de peroxidación de los lípidos, la inactivación de las proteínas y la disfunción de las moléculas de ADN [90].

La mejora de las propiedades ópticas y estructurales de MnS/ZnO debido a la incorporación de impurezas, irradiación con microondas y la formación de la heterounión, puede disminuir la recombinación de los pares e/h^+ e incrementar la producción de ROS y, en consecuencia, mejora la capacidad fotocatalítica antimicrobiana [91,92].

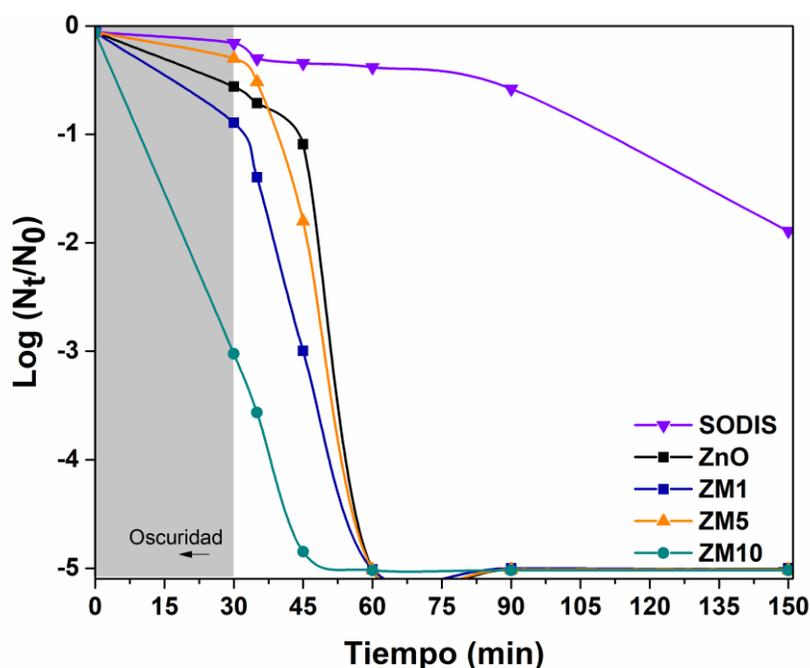


Figura 4.11 Inactivación de *E. coli* bajo radiación solar natural (SODIS) y por fotocatalisis utilizando los materiales ZnO, ZM1, ZM5 y ZM10.

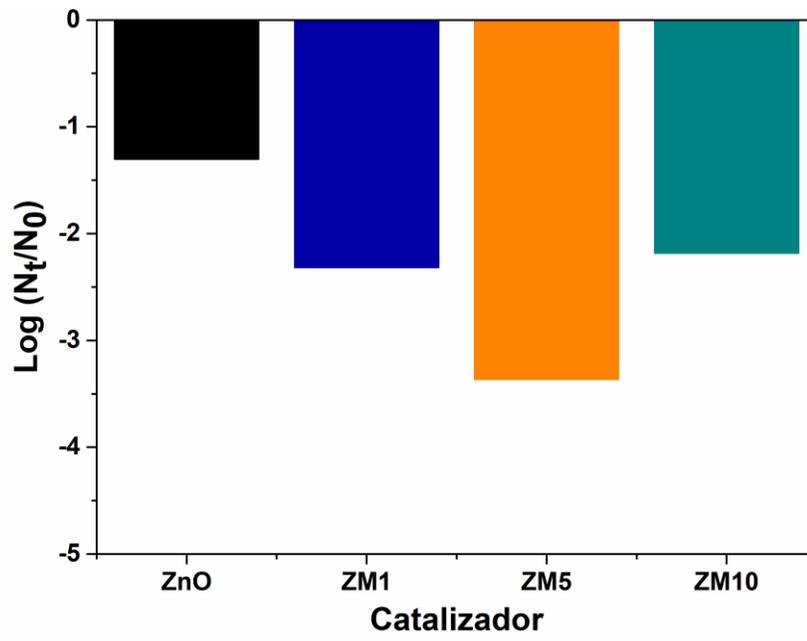


Figura 4.12 Evaluación en oscuridad del material de los materiales ZnO, ZM1, ZM5 y ZM10.

CAPÍTULO V

5. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL TERNARIO ZnO/FeTiO₃/MnS Y EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

5.1 CARACTERIZACIÓN

5.1.1 Difracción de rayos X

El patrón de DRX obtenido del material ZF1M5 se presenta en la **Figura 5.1** y se comparó con los patrones de difracción de los materiales ZnO, ZF1 y ZM5. El catalizador ZF1M5 presentó la fase cristalina wurtzita del ZnO (PDF 00-036-1451), al igual que los otros materiales. Mediante esta técnica, no se identificó la fase rambergita del MnS, probablemente por la baja incorporación de Mn y la formación de otras fases como MnO_x, tal como se observó en la síntesis del material MnS/ZnO. El principal pico de difracción (32.5° , $104\ hkl$) del FeTiO₃ tampoco fue identificado en el material ZF1M5, análogo a los resultados de DRX catalizador ZF1, ya que este fue el compuesto utilizado como precursor. Debido a que no se conocen las fases cristalinas de todas las impurezas presentes en el material, no fue posible realizar la cuantificación éstas mediante el método de refinamiento de Rietveld.

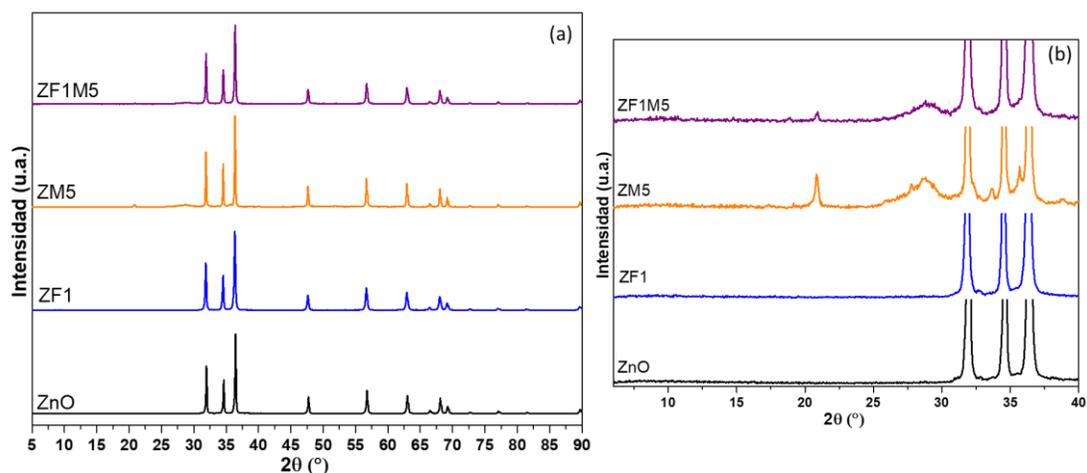


Figura 5.1 Patrón de DRX del material (a) ZF1M5 comparado con ZnO, ZF1 y ZM5. (b) Ampliación de la región 2θ de 5 a 40 °.

2.1.1 Microscopia electrónica de barrido

La **Figura 5.2** presenta las imágenes obtenidas por SEM del material ZF1M5 y la comparación con su precursor, el ZF1. Se observa que el material ZF1M5 presentó mayor aglomeración y una distribución de tamaño de partícula mayor que el del catalizador ZF1. Este comportamiento ha sido atribuido al fenómeno de maduración de Ostwald debido a que ocurre durante el sometimiento a microondas, generando un aumento en la velocidad de recristalización de las partículas aumentado su tamaño y generando aglomerados de mayor tamaño [81,82].

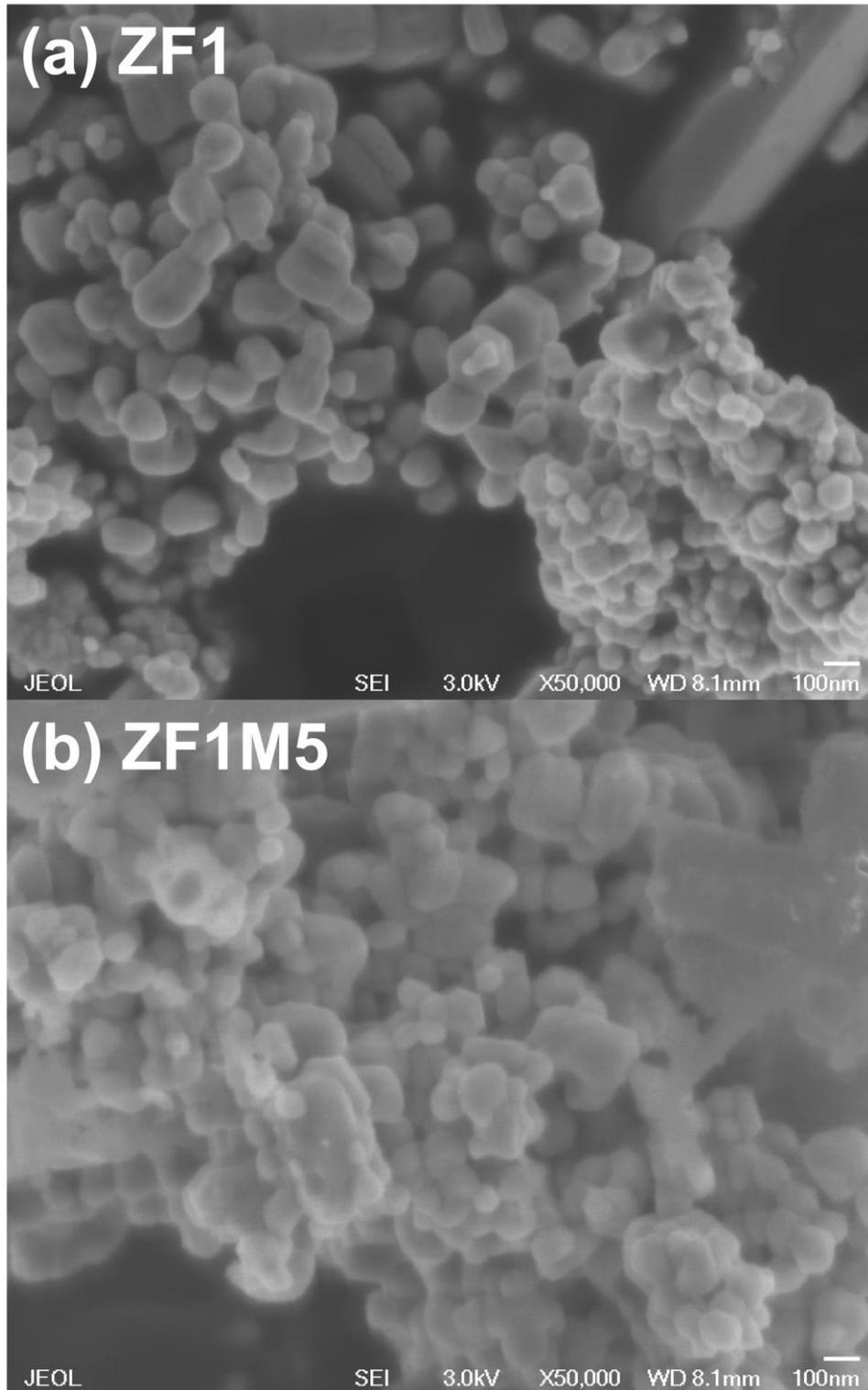


Figura 5.2 Imágenes SEM obtenidas de los materiales de (a) 1% FeTiO₃/ZnO y (b) ZnO/FeTiO₃/MnS.

5.1.3. Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa

El espectro de reflectancia difusa del material ZF1M5 comparado con el espectro de los catalizadores ZF1, ZM5 y ZnO se presenta en la **Figura 5.3**. La incorporación de FeTiO₃ y MnS en los materiales binarios ZF1 y ZM5 hace que éstos presenten una mayor absorción en el visible que el ZnO. Sin embargo, el material ternario presentó una mayor reflectancia que el ZnO, lo que puede indicar que, en este catalizador ternario, al incorporar MnS junto con el FeTiO₃ no se está generando una heterounión tipo II entre las fases y esto disminuye la absorción de energía en el material, lo cual reduce su desempeño fotocatalítico. La **Figura 5.4** presenta la función de Kubelka-Munk, que se calculó a partir de los espectros de reflectancia de los materiales sintetizados. A partir de esta función fue determinada la E_g del material ZF1M5 de 3.07 eV, que al ser comparada con el material ZF1 (3.0 eV), ZM5 (3.1 eV) y ZnO (3.1 eV) fueron similares. Se observó un ligero incremento de la E_g entre el material ZF1M5 comparada con la del catalizador ZF1, lo que indica que la incorporación de FeTiO₃ y MnS en el ZnO, el ultrasonido y las microondas no tuvieron efecto en esta propiedad.

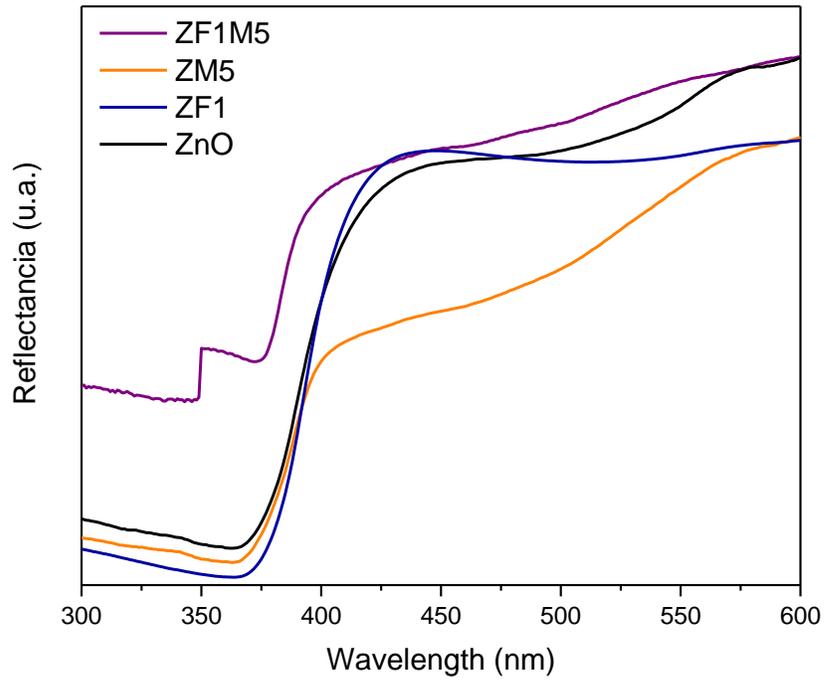


Figura 5.3 Espectro de UV-Vis con reflectancia difusa del material ZF1M5 comparado con los espectros de los materiales ZF1, ZM5 y ZnO..

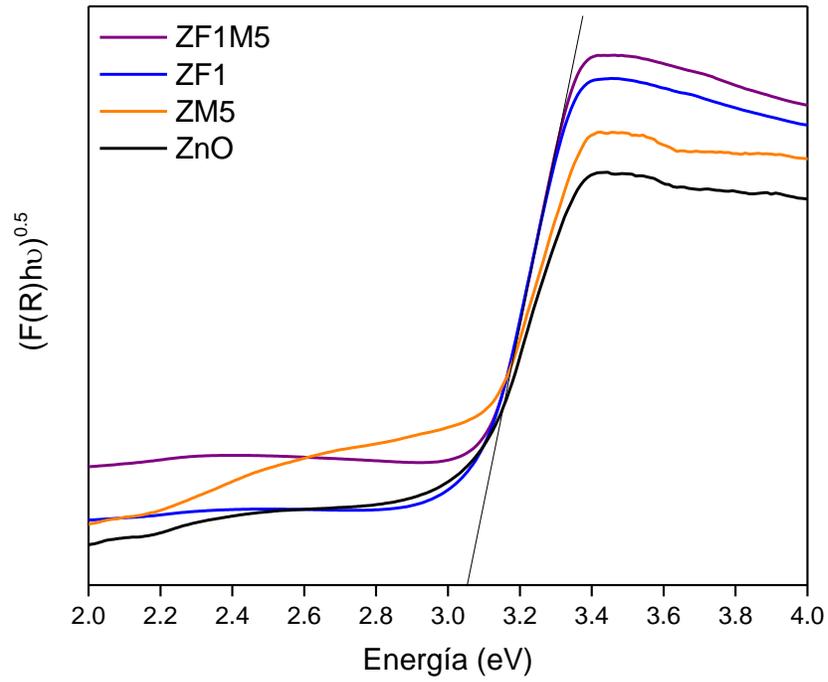


Figura 5.4 Función de Kubelka-Munk para el cálculo de la E_g del material ZF1M5

5.2 DESEMPEÑO FOTOCATALÍTICO EN LA DEGRADACIÓN DE CIPROFLOXACINO

La **Figura 5.5** presenta los resultados de la evaluación del ZnO/FeTiO₃/MnS en la degradación de CPX bajo radiación solar simulada y se compara con el desempeño fotocatalítico de los materiales ZF1, ZM5 y ZnO. El catalizador ZF1M5 logró una degradación de CPX del 86 %, con una diferencia en la actividad del 8 % comparada con la del ZF1 que degradó 94 % y que corresponde al material precursor del ZF1M5. Análogamente, el material ZM5 logró una degradación del 88 % y también presentó una disminución del 8 % de la actividad de su material precursor, el ZnO, que degradó 96 % del fármaco.

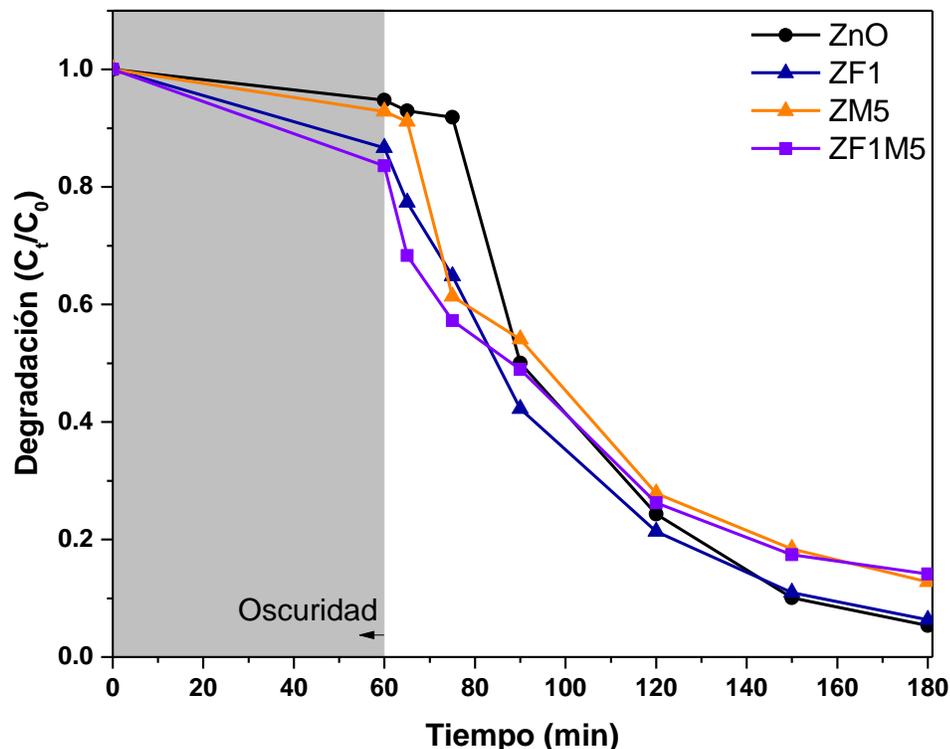


Figura 5.5 Degradación de CPX utilizando los materiales ZnO, ZF1, ZM5 y ZF1M5.

La disminución en la actividad fotocatalítica de los materiales que tienen MnS se atribuye a la presencia de materia orgánica remanente en los materiales. Esta materia orgánica puede estar actuando como agente inhibidor de las especies reactivas involucradas en la oxidación del CPX. Una evidencia de esto se observa en la **Figura 5.6** donde se presenta la cuantificación de COT, se puede observar que la degradación de CPX con los materiales que contienen MnS, presentaron un aumento del COT al final del proceso de degradación. Mientras que con los materiales ZnO y ZF1, se mineralizó el CPX en un 30 y 15 %, respectivamente.

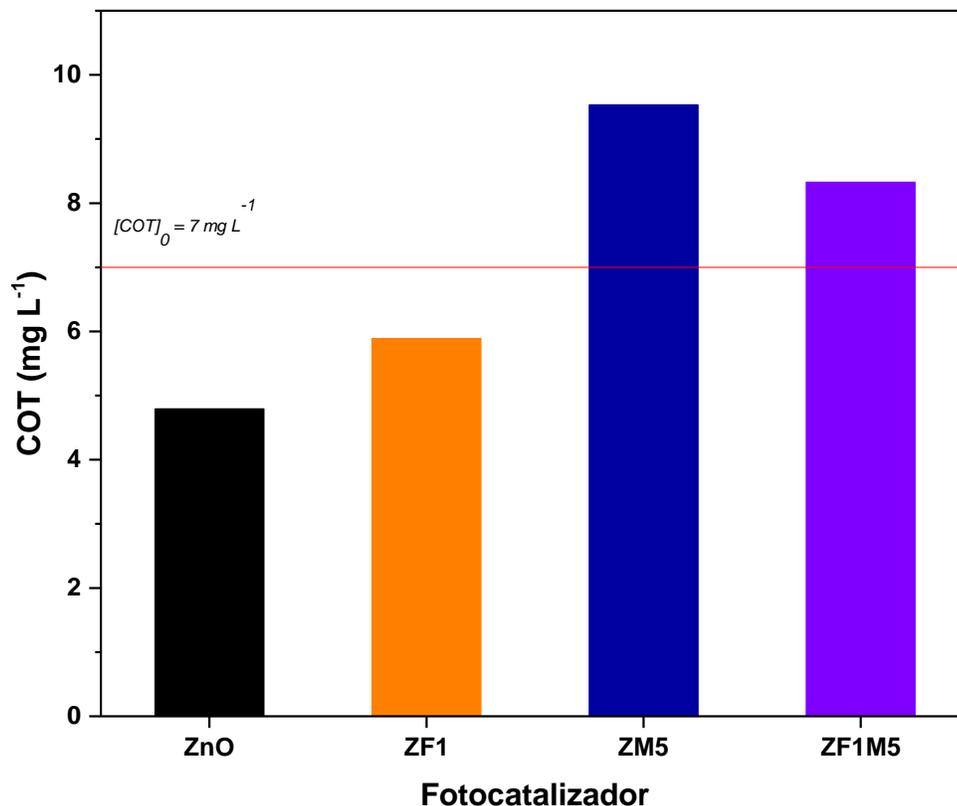


Figura 5.6 Cuantificación del COT al final de la degradación fotocatalítica de CPX bajo radiación solar simulada.

5.2.1 Efecto de las especies reactivas de oxígeno y portadores de carga

La **Figura 5.7** presenta los resultados del estudio del efecto de las especies reactivas de oxígeno y los portadores de carga. Los h^+ fueron las especies que predominaron en la degradación de CPX, comprobado mediante la adición de ácido fórmico. Estas especies han sido reportadas como responsables de la degradación de CPX usando heterouniones con ZnO [62]. No se observó un efecto significativo del radical $\bullet\text{OH}$ ni de los e^- , comprobado mediante la adición de *t*-butanol y AgNO_3 respectivamente. Sin embargo, al comparar el efecto de los h^+ en la degradación de CPX con ZF1M5 y ZF1

(Figura 5.8) se puede evidenciar cómo en el material ternario puede estar inhibiendo la actividad del FeTiO_3 con la incorporación del MnS y no estar presentando una adecuada separación de cargas que inhiban el fenómeno de recombinación de los pares e^-/h^+ .

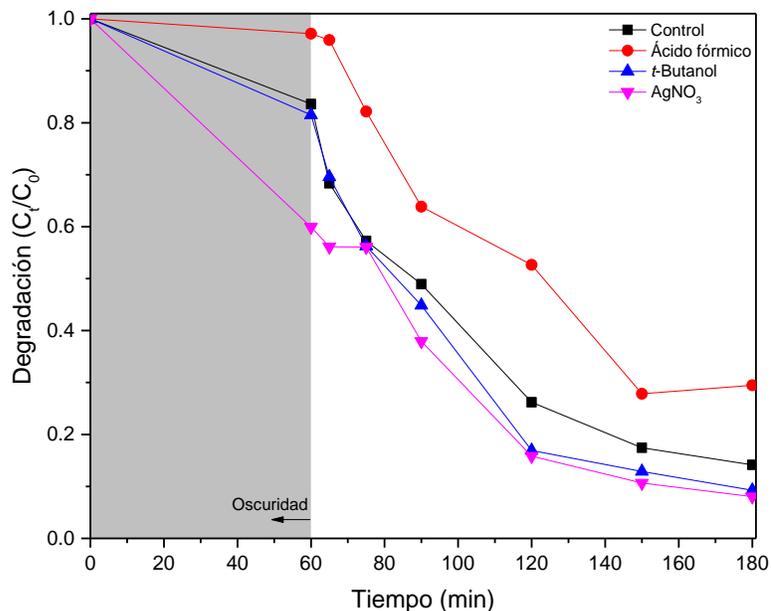


Figura 5.7 Efecto de las especies reactivas de oxígeno y portadores de carga fotogenerados en la degradación de CPX con el material ZF1M5

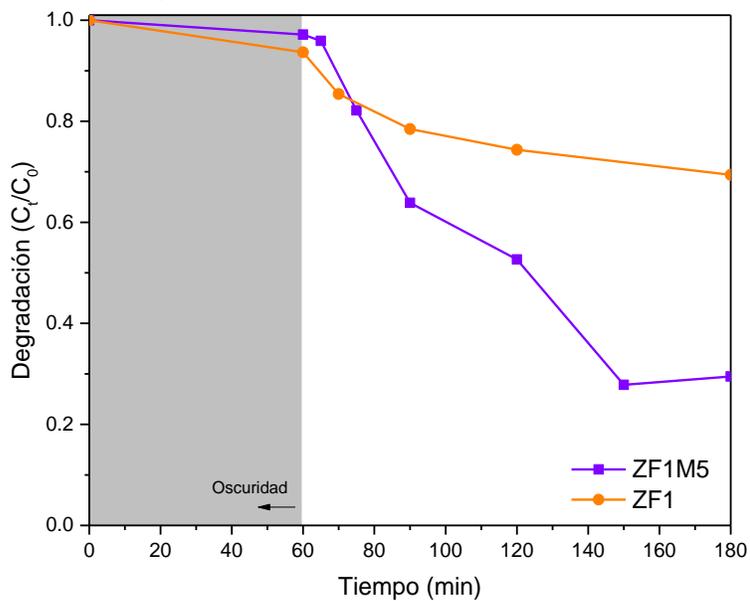


Figura 5.8 Comparación del efecto del ácido fórmico como inhibidor de h^+ en la degradación de CPX con el material ZF1M5 y ZF1.

5.3 DESEMPEÑO FOTOCATALÍTICO EN LA INACTIVACIÓN DE *E. coli* y

Enterococcus sp.

La **Figura 5.9** presenta los resultados de la evaluación del material ZF1M5 en la inactivación de *E. coli* en mezcla con *Enterococcus* sp. bajo radiación solar simulada y se compara con el desempeño fotocatalítico de los materiales ZF1, ZM5 y ZnO. El material ZF1M5 inactivó completamente (6-Log) las cepas de *E. coli*, pero con una menor velocidad que los otros materiales fotocatalíticos. El catalizador ZF1 inactivó más rápido la *E. coli*, lo cual está en concordancia con los resultados de degradación de CPX, donde este catalizador preentó el mejor desempeño fotocatalítico.

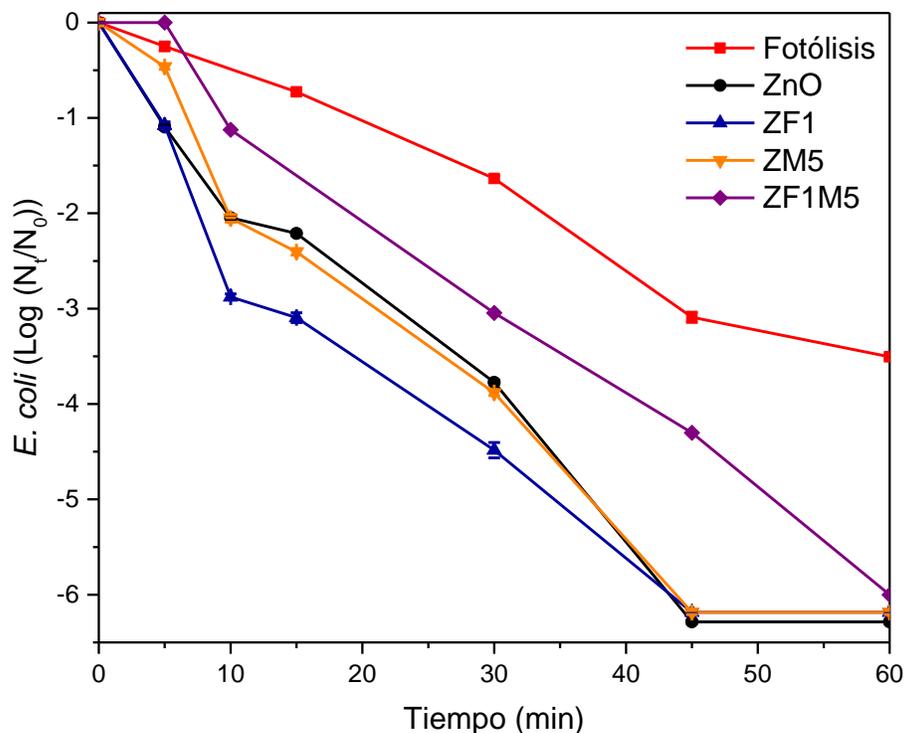


Figura 5. 9 Inactivación de *E. coli* con el material ZF1M5 bajo radiación solar simulada y su comparación con los materiales ZnO, ZF1 y ZM5.

En la **Figura 5.10** se presentan los resultados de inactivación de *Enterococcus* sp. en presencia de *E. coli* bajo radiación solar simulada. En este sistema fotocatalítico, al utilizar el material ZF1M5, las cepas de *Enterococcus* sp. no se inactivaron durante los 60 min de evaluación. Mientras que, al utilizar el material ZM5 se logró la inactivación de 3-Log y al utilizar los materiales ZnO y ZF1 se alcanzó en ambos casos inactivación completa de la cepa (6-Log). Esto indica que la presencia de MnS en los materiales ZF1M5 y ZM5 disminuye la actividad fotocatalítica antimicrobiana de estos, ya que presenta selectividad para inactivar bacterias *E. coli* sobre cepas de *Enterococcus* sp. Estas últimas, suelen ser más resistentes a los tratamientos de desinfección que *E. coli*, debido

a las diferencias en la estructura celular que presentan las bacterias Grampositivas y Gramnegativas [93,94]. Por el contrario, el catalizador ZF1 fue un material con un buen desempeño, tanto para la inactivación fotocatalítica de bacterias, ya sean Gramnegativas (*Enterococcus* sp.) como Grampositivas (*E. coli*), así como para la degradación fotocatalítica de CPX, esto se atribuye a una mayor generación de especies oxidantes durante el proceso fotocatalítico en el sistema ZF1 que con el fotocatalizador ZF1M5.

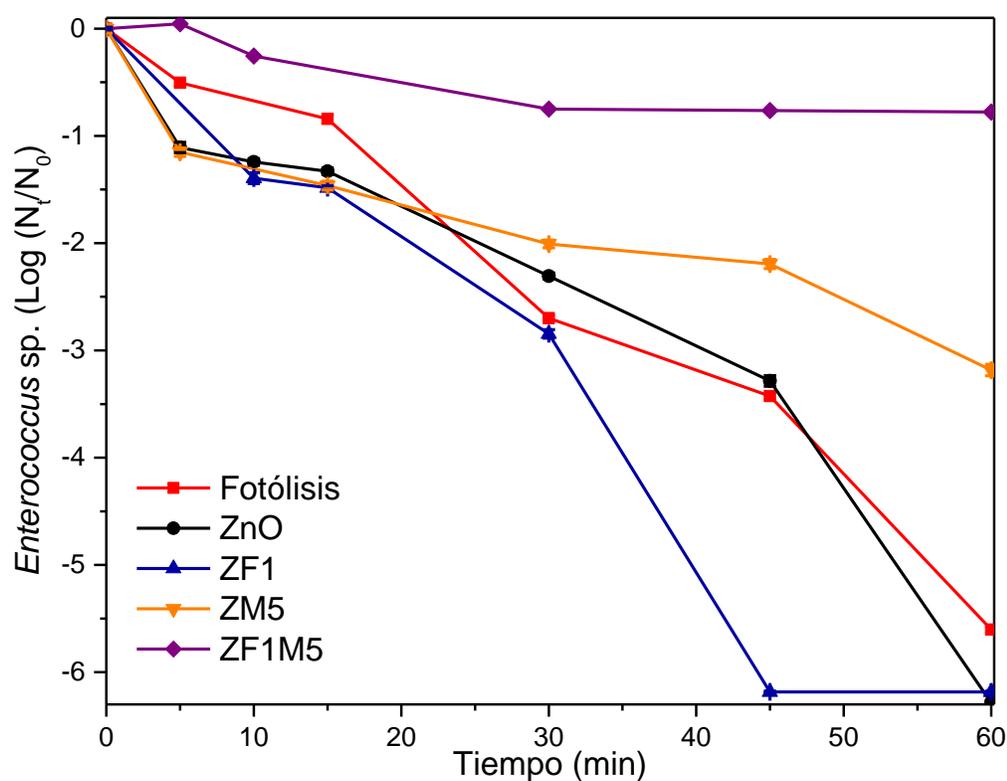


Figura 5. 10 Inactivación de *Enterococcus* sp. con el material ZF1M5 bajo radiación solar simulada y su comparación con los materiales ZnO, ZF1 y ZM5.

Debido a que los h^+ fue la especie reactiva que tuvo el principal efecto en la degradación de CPX, también se evaluó su efecto en la inactivación de *E. coli* y *Enterococcus* sp. bajo radiación solar simulada (**Figura 5.11**). En el caso de la inactivación de *E. coli* con ZF1M5, se pudo identificar que la velocidad de inactivación se ve disminuida con la adición del agente inhibidor de h^+ (oxalato de sodio, 10 mM), sin embargo, la inactivación de *Enterococcus* sp. se vio favorecida. Es posible que la adición del agente inhibidor de h^+ , además de actuar como un agente secuestrante, también esté teniendo un efecto antimicrobiano en el proceso, en este caso sobre las cepas de *Enterococcus* sp. También es posible que, debido a la inhibición de los h^+ en el proceso fotocatalítico, a su vez se esté reduciendo el proceso de recombinación de los pares e^-/h^+ lo cual puede favorecer la generación de otras especies reactivas que estén permitiendo una mayor inactivación de *Enterococcus* sp. Es recomendable continuar investigando en el rol de las especies reactivas fotogeneradas dentro de los procesos de inactivación fotocatalítica de bacterias.

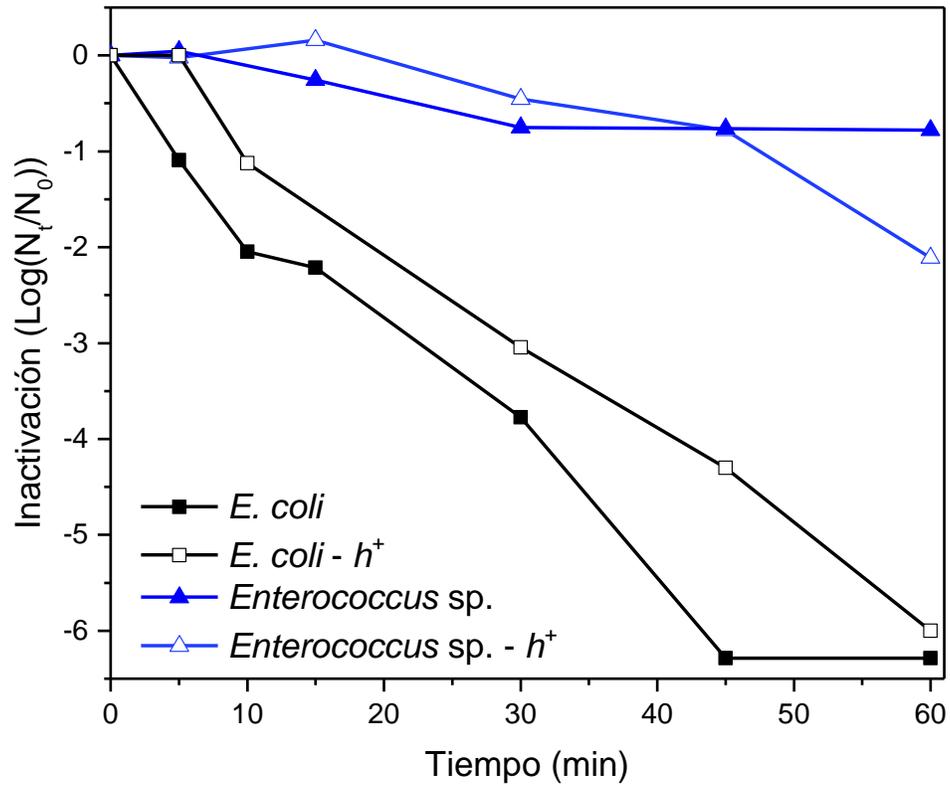


Figura 5. 11 Efecto de los h^+ en la inactivación de *E. coli* y *Enterococcus sp.* con ZF1M5 bajo radiación solar simulada.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

La síntesis vía precipitación química asistida con ultrasonido dio como resultado la obtención de la heterounión FeTiO₃/ZnO con morfología esférica favoreciendo la actividad del catalizador comparada con el ZnO sin modificar. El material ZF1 presentó un mejor desempeño fotocatalítico al degradar completamente CPX y mineralizar hasta 30 % bajo radiación UV-Vis. Los h^+ fotogenerados y los radicales $\cdot\text{OH}$ fueron las especies reactivas responsables de la degradación y mineralización de fármaco. La mejora de la actividad del material FeTiO₃/ZnO se atribuyó principalmente a la disminución de la tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ debida a la formación de la heterounión, la presencia de impurezas de Fe₂O₃ y las vacancias de oxígeno en el material.

El acople MnS/ZnO sintetizado vía precipitación química asistida con microondas favorece la actividad fotocatalítica y antimicrobiana del catalizador comparado con el ZnO sin modificar en la inactivación de *E. coli* bajo radiación solar natural. La mejora de la actividad fotocatalítica se atribuyó principalmente a la reducción de la E_g , la disminución de la tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ y la presencia de impurezas de MnOx en el material.

El material ternario ZnO/FeTiO₃/MnS presentó menor actividad fotocatalítica para la degradación de CPX y para la inactivación de *E. coli* y *Enterococcus* sp. que los materiales de ZnO, ZF1 y ZM5 bajo radiación solar simulada. La disminución de la actividad fotocatalítica, se atribuye a que no se está llevando a cabo una adecuada transferencia de cargas en el sistema ternario, lo que causa posiblemente un incremento en la tasa de recombinación de los pares e^-/h^+ . Los h^+ fueron la especie oxidante que tuvo efecto en los procesos de degradación e inactivación fotocatalítica, sin embargo, el efecto fue mayor en el sistema binario de FeTiO₃/ZnO. Es probable que la incorporación de MnS en este sistema no está formando la heterounión. Es recomendable ahondar más en la investigación sobre la síntesis de este tipo de heterounión ternaria para aplicaciones fotocatalíticas en la degradación de antibióticos e inactivación de bacterias.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] R.I. McDonald, P. Green, D. Balk, B.M. Fekete, C. Revenga, M. Todd, M. Montgomery, Urban growth, climate change, and freshwater availability, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 108 (2011) 6312–6317. <https://doi.org/10.1073/pnas.1011615108>.
- [2] M. Milano, E. Reynard, N. Köplin, R. Weingartner, Climatic and anthropogenic changes in Western Switzerland: Impacts on water stress, *Sci. Total Environ.* 536 (2015) 12–24. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.049>.
- [3] UNESCO, The United Nations world water development report, 2017: Wastewater: the untapped resource, 2017.
- [4] WWAP, Informe de las Naciones Unidas sobre los recursos hídricos en el mundo 2015: Agua para un mundo sostenible, datos y cifras, Colombella, Italia, 2015.
- [5] CONAGUA, Situación del Subsector Agua Potable, Drenaje y Saneamiento, México, 2015. www.gob.mx/semarnat.
- [6] WHO, Las 10 principales causas de defunción, (2018). <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/the-top-10-causes-of-death>.
- [7] I.F. Herrera-Benavente, A. Comas-García, A.H. Mascareñas de los Santos, Impacto de las enfermedades diarreicas agudas en América Latina ., *Rev.*

Latinoameri. (2018) 8-16.

- [8] USEPA, Ambient water quality criteria for bacteria EPA 440/5-84-002, 1986.
- [9] WHO, Global priority list of antibiotic-resistant bacteria to guide research, discovery and development of new antibiotics, Ginebra, 2017.
http://www.who.int/medicines/publications/WHO-PPL-Short_Summary_25Feb-ET_NM_WHO.pdf?ua=1.
- [10] S.L. Percival, D.W. Williams, Chapter Six - *Escherichia coli*, in: S.L. Percival, M. V Yates, D.W. Williams, R.M. Chalmers, N.F. Gray (Eds.), *Microbiol. Waterborne Dis.* (Second Ed., Second Edi, Academic Press, London, 2014: pp. 89-117.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415846-7.00006-8>.
- [11] T. Estrada-Garcia, K. Hodges, G.A. Hecht, P.I. Tarr, Chapter 8 - *Escherichia coli*, in: J.G. Morris, M.E. Potter (Eds.), *Foodborne Infect. Intox.* (Fourth Ed., Fourth Edi, Academic Press, San Diego, 2013: pp. 129-164.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-416041-5.00008-1>.
- [12] E.N. Perencevich, T.M. Perl, 299 - Enterococcal Infections, *Twenty Fou*, W.B. Saunders, Philadelphia, 2012. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-1604-7.00299-2>.
- [13] SEMARNAT, NOM-001-ECOL-1996. límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, (1997).

- [14] SALUD, NOM-201-SSA1-2015. Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias, México, 2015.
- [15] F. Vargas Marcos, La contaminación ambiental como factor determinante de la salud, *Rev. Esp. Salud Publica.* (2005) 117-127.
- [16] UNESCO, International Initiative on Water Quality, (2015). <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000243651>.
- [17] T. Deblonde, C. Cossu-leguille, P. Hartemann, Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature, *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 214 (2011) 442-448. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>.
- [18] A.M. Botero-Coy, D. Martínez-Pachón, C. Boix, R.J. Rincón, N. Castillo, L.P. Arias-Marín, L. Manrique-Losada, R. Torres-Palma, A. Moncayo-Lasso, F. Hernández, An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater, *Sci. Total Environ.* 642 (2018) 842-853. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.088>.
- [19] K.D. Brown, J. Kulis, B. Thomson, T.H. Chapman, D.B. Mawhinney, Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico, *Sci. Total Environ.* 366 (2006) 772-783. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.10.007>.
- [20] PUCRA, Estado Actual de la Resistencia Antimicrobiana en México, Ciudad de México, 2018.

- [21] T.K. Das, Evaluating the life cycle environmental performance of chlorine disinfection and ultraviolet technologies, *Clean Technol. Environ. Policy*. 4 (2002) 32–43. <https://doi.org/10.1007/s10098-002-0139-x>.
- [22] X. Domènech, W.F. Jardim, M.I. Litter, Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, in: *Elimin. Contam. Por Fotocatálisis Heterogénea*, Blesa, Mig, Red CYTED VIII-G, 2001: pp. 3–26.
- [23] B.J. Skromme, Semiconductor Heterojunctions, in: K.H.J. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilshner, E.J. Kramer, S. Mahajan, P. Veyssièrè (Eds.), *Encycl. Mater. Sci. Technol.*, Elsevier, Oxford, 2006: pp. 1–11. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/02083-0>.
- [24] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, Heterojunction Photocatalysts, *Adv. Mater.* 29 (2017). <https://doi.org/10.1002/adma.201601694>.
- [25] S.J.A. Moniz, S.A. Shevlin, D.J. Martin, Z.X. Guo, J. Tang, Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting-a critical review, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 731–759. <https://doi.org/10.1039/c4ee03271c>.
- [26] J. Tang, R. Wang, M. Liu, Z. Zhang, Y. Song, S. Xue, Z. Zhao, D.D. Dionysiou, Construction of novel Z-scheme Ag/FeTiO₃/Ag/BiFeO₃ photocatalyst with enhanced visible-light-driven photocatalytic performance for degradation of norfloxacin, *Chem. Eng. J.* 351 (2018) 1056–1066. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.171>.

- [27] A. Hernández-Ramírez, I. Medina-Ramírez, *Photocatalytic Semiconductors*, Springer I, 2015.
- [28] Y. Xu, M.A.A. Schoonen, The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, *Am. Mineral.* 85 (2000) 543–556.
- [29] P. Ren, H. Fan, X. Wang, Electrospun nanofibers of ZnO/BaTiO₃ heterostructures with enhanced photocatalytic activity, *Catal. Commun.* 25 (2012) 32–35. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.04.003>.
- [30] Y.F. Tu, Q.M. Fu, X.J. Niu, J.P. Sang, Z.J. Tan, G. Zheng, X.W. Zou, Fabrication and photocatalytic property of ZnO/SrTiO₃ core/shell nanorod arrays, *Cryst. Res. Technol.* 48 (2013) 138–144. <https://doi.org/10.1002/crat.201200395>.
- [31] S. Sivakumar, Synthesis, characterization and photocatalytic studies of FeTiO₃/ZnO, NiTiO₃/ZnO, MnTiO₃/ZnO heterojunction Composites, n.d.
- [32] M.E. Zarazúa-Morín, L.M. Torres-Martínez, E. Moctezuma, I. Juárez-Ramírez, B.B. Zermeño, Synthesis, characterization, and catalytic activity of FeTiO₃/TiO₂ for photodegradation of organic pollutants with visible light, *Res. Chem. Intermed.* 42 (2016) 1029–1043. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2071-9>.
- [33] M. Dan, Q. Zhang, S. Yu, A. Prakash, Y. Lin, Y. Zhou, Noble-metal-free MnS/In₂S₃ composite as highly efficient visible light driven photocatalyst for H₂ production from H₂S, *Appl. Catal. B Environ.* 217 (2017) 530–539. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.019>.

- [34] Y. Fu, C. Zhu, C. Liu, M. Zhang, H. Wang, W. Shi, H. Huang, Y. Liu, Z. Kang, CoMn-S/CDs nanocomposite for effective long wavelength visible-light-driven photocatalytic water splitting, *Appl. Catal. B Environ.* 226 (2018) 295–302. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.047>.
- [35] J. Rodríguez-Chueca, S. Mesones, J. Marugán, Hybrid UV-C/microfiltration process in membrane photoreactor for wastewater disinfection, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2018). <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3262-x>.
- [36] N. Mohaghegh, M. Faraji, A. Abedini, Fabrication of electrochemically nonporous NiO-ZnO/TiO₂ nanotubes/Ti plates for photocatalytic disinfection of microbiological pollutants, *J. Iran. Chem. Soc.* 16 (2019) 1207–1215. <https://doi.org/10.1007/s13738-019-01595-5>.
- [37] M. Nurdin, N.A. Yanti, Suciani, A.H. Watoni, Maulidiyah, A. Aladin, D. Wibowo, Efficiency of ilmenite photocatalyst material as modelling for antimicrobial activity, *Asian J. Chem.* 30 (2018) 1387–1392. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2018.21270>.
- [38] R. Kaveh, H. Alijani, M.H. Beyki, Magnetic polyresorcinol@CoFe₂O₄@MnS nanoparticles for adsorption of Pb(II), Ag(I), Cr(VI) and bacteria from water solution, *Polym. Bull.* (2019). <https://doi.org/10.1007/s00289-019-02835-7>.
- [39] A. Salma, S. Thoröe-Boveleth, T.C. Schmidt, J. Tuerk, Dependence of transformation product formation on pH during photolytic and photocatalytic degradation of ciprofloxacin, *J. Hazard. Mater.* 313 (2016) 49–59.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.010>.

- [40] S. Nekouei, F. Nekouei, H. Kargarzadeh, Synthesis of ZnO photocatalyst modified with activated carbon for a perfect degradation of ciprofloxacin and its secondary pollutants, *Appl. Organomet. Chem.* 32 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.1002/aoc.4198>.
- [41] M. Eskandari, N. Goudarzi, S.G. Moussavi, Application of low-voltage UVC light and synthetic ZnO nanoparticles to photocatalytic degradation of ciprofloxacin in aqueous sample solutions, *Water Environ. J.* 32 (2018) 58–66. <https://doi.org/10.1111/wej.12291>.
- [42] M.L. Maya-Treviño, M. Villanueva-Rodríguez, J.L. Guzmán-Mar, L. Hinojosa-Reyes, A. Hernández-Ramírez, Comparison of the solar photocatalytic activity of ZnO-Fe₂O₃ and ZnO-Fe⁰ on 2,4-D degradation in a CPC reactor, *Photochem. Photobiol. Sci.* 14 (2015) 543–549. <https://doi.org/10.1039/c4pp00274a>.
- [43] S.T. Rattanachan, P. Krongarrom, T. Fangsuwannarak, Boron doping effects on the structural and optical properties of sol-gel transparent ZnO films, *Key Eng. Mater.* 547 (2013) 145–151. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.547.145>.
- [44] A. Chen, A. Wang, W. Zhu, Y. Qian, Z. Jiang, Efficient catalytic activity of BiOBr@polyaniline-MnO₂ ternary nanocomposites for sunlight-driven photodegradation of ciprofloxacin, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 386 (2020) 112126. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112126>.

- [45] R. Rameshbabu, G. Pecchi, E.J. Delgado, R.V. Mangalaraja, M. Sathish, Ultrasound-Assisted Room Temperature Synthesis of Flower-Like-Bi₅O₇I-Incorporated Reduced Graphene Oxide Nanosheets for Highly Efficient Visible-Light Photocatalytic Activity, *J. Phys. Chem. C.* 124 (2020) 20898–20910. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c05061>.
- [46] T.H. Jeon, D. Monllor-Satoca, G. Moon, W. Kim, H. Kim, D.W. Bahnemann, H. Park, W. Choi, Ag(I) ions working as a hole-transfer mediator in photoelectrocatalytic water oxidation on WO₃ film, *Nat. Commun.* 11 (2020) 967. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14775-2>.
- [47] K. López-Velázquez, J.L. Guzmán-Mar, A. Hernández-Ramírez, E. González-Juárez, M. Villanueva-Rodríguez, Synthesis of Fe–BiOBr–N by microwave-assisted solvothermal method: Characterization and evaluation of its photocatalytic properties, *Mater. Sci. Semicond. Process.* (2020) 105499. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105499>.
- [48] APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, in: 21st ed., American Public Health Association, Washington D.C (USA), 2005.
- [49] B. Gao, L. Wei, C. Yang, J. Chen, J. Xie, H. Zhang, Q. Li, J. Du, Q. Xu, Ferromagnetic photocatalysts of FeTiO₃–Fe₂O₃ nanocomposites, *RSC Adv. Open.* 7 (2017) 54594–54602. <https://doi.org/10.1039/c7ra11007c>.
- [50] B. Gao, Y.J. Kim, A.K. Chakraborty, W.I. Lee, Efficient decomposition of organic compounds with FeTiO₃/TiO₂ heterojunction under visible light irradiation,

Appl. Catal. B Environ. 83 (2008) 202–207.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.02.017>.

- [51] M. Marafi, A. Stanislaus, Waste Catalyst Utilization: Extraction of Valuable Metals from Spent Hydroprocessing Catalysts by Ultrasonic-Assisted Leaching with Acids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 9495–9501.
<https://doi.org/10.1021/ie200789u>.
- [52] G. Divya, M. Meenachi, A. Priyadharsan, D. Sakthi, M. Sivakumar, S. Sivakumar, FeTiO₃/ZnO heterojunction composites catalyzed degradation of reactive dyes in presence of oxidants under UV-Visible radiation, *Front. Recent Mater.* 1 (2020) 43–54. <https://doi.org/10.26524/erk.2020.5>.
- [53] A.E. Kandjani, M.F. Tabriz, B. Pourabbas, Sonochemical synthesis of ZnO nanoparticles: The effect of temperature and sonication power, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 645–654. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.04.005>.
- [54] C. Pholnak, C. Sirisathitkul, S. Danworaphong, D.J. Harding, Sonochemical synthesis of zinc oxide nanoparticles using an ultrasonic homogenizer, *Ferroelectrics.* 455 (2013) 15–20. <https://doi.org/10.1080/00150193.2013.843405>.
- [55] C. Mao, L. Fang, H. Zhang, W. Li, F. Wu, G. Qin, H. Ruan, C. Kong, Effect of B doping on optical, electrical properties and defects of ZnO films, *J. Alloys Compd.* 676 (2016) 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.157>.
- [56] S.T. Zhang, Y.R. Ruan, C. Liu, P. Wang, Y.Q. Ma, The evolution of structure,

- chemical state and photocatalytic performance of α -Fe/FeTiO₃/TiO₂ with the nitridation at different temperatures, *Mater. Res. Bull.* 95 (2017) 503–508. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.042>.
- [57] W. Kim, M. Choi, K. Yong, Generation of oxygen vacancies in ZnO nanorods/films and their effects on gas sensing properties, *Sensors Actuators B Chem.* 209 (2015) 989–996. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.12.072>.
- [58] M. Achimovicova, E. Gock, E. Turianicova, N.G. Kostova, N. Velinov, M. Kanuchova, P. Balaz, Study of the mechanochemical reduction of ilmenite concentrate by addition of aluminum, *Acta Phys. Pol. A.* 126 (2014) 867–870. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.126.867>.
- [59] A. Gonçalves Oliveira, J. de Lara Andrade, M. Montanha Camotti, S. Marcio Lima, L.H. da Cunha Andrade, A.A. Winkler Hechenleitner, E.A. Pineda Gómez, D.M. Oliveira Fernandes de, Decontamination and disinfection of wastewater by photocatalysis under UV/visible light using nano-catalysts based on Ca-doped ZnO, *J. Environ. Manage.* 240 (2019) 485–493. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.124>.
- [60] A.B. Djurišić, Y.H. Leung, Optical Properties of ZnO Nanostructures, *Small.* 2 (2006) 944–961. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/sml.200600134>.
- [61] C. Du, J. Song, S. Tan, L. Yang, G. Yu, H. Chen, L. Zhou, Z. Zhang, Y. Zhang, Y. Su, X. Wen, S. Wang, Facile synthesis of Z-scheme ZnO/Ag/Ag₃PO₄ composite

- photocatalysts with enhanced performance for the degradation of ciprofloxacin, *Mater. Chem. Phys.* 260 (2021) 124136. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124136>.
- [62] A.B. Makama, A. Salmiaton, T.S.Y. Choong, M.R.A. Hamid, N. Abdullah, E. Saion, Influence of parameters and radical scavengers on the visible-light-induced degradation of ciprofloxacin in ZnO/SnS₂ nanocomposite suspension: Identification of transformation products, *Chemosphere*. 253 (2020) 126689. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126689>.
- [63] Z. Qin, H. Sun, Y. Tang, Z. Chang, S. Yin, Z. Liu, Bio-inspired hierarchical assembly of Au/ZnO decorated carbonized spinach leaves with enhanced photocatalysis performance, *J. Alloys Compd.* 829 (2020) 154393. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154393>.
- [64] S. Das, S. Ghosh, A.J. Misra, A.J. Tamhankar, A. Mishra, C.S. Lundborg, S.K. Tripathy, Sunlight Assisted Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin in Water Using Fe Doped ZnO Nanoparticles for Potential Public Health Applications, *Int. J. Environ. Res. Public Heal.* . 15 (2018). <https://doi.org/10.3390/ijerph15112440>.
- [65] X. Van Doorslaer, K. Demeestere, P.M. Heynderickx, H. Van Langenhove, J. Dewulf, UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of aqueous ciprofloxacin and moxifloxacin: Reaction kinetics and role of adsorption, *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2011) 540–547. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.10.027>.

- [66] X. Wei, J. Chen, Q. Xie, S. Zhang, L. Ge, X. Qiao, Distinct photolytic mechanisms and products for different dissociation species of ciprofloxacin, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 4284–4290. <https://doi.org/10.1021/es400425b>.
- [67] T. Haddad, K. Kümmerer, Characterization of photo-transformation products of the antibiotic drug ciprofloxacin with liquid chromatography–tandem mass spectrometry in combination with accurate mass determination using an LTQ-Orbitrap, *Chemosphere.* 115 (2014) 40–46. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.013>.
- [68] J. Matos, E. García-López, L. Palmisano, A. García, G. Marci, Influence of activated carbon in TiO₂ and ZnO mediated photo-assisted degradation of 2-propanol in gas–solid regime, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.014>.
- [69] R. Mahdavi, S.S. Ashraf Talesh, The effect of ultrasonic irradiation on the structure, morphology and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles by sol-gel method, *Ultrason. Sonochem.* 39 (2017) 504–510. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.05.012>.
- [70] H. Tan, Z. Zhao, W. Zhu, E.N. Coker, B. Li, M. Zheng, W. Yu, H. Fan, Z. Sun, Oxygen Vacancy Enhanced Photocatalytic Activity of Perovskite SrTiO₃, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 19184–19190. <https://doi.org/10.1021/am5051907>.
- [71] M.C. Uribe-López, M.C. Hidalgo-López, R. López-González, D.M. Frías-

- Márquez, G. Núñez-Nogueira, D. Hernández-Castillo, M.A. Alvarez-Lemus, Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles and the role of the synthesis method on their physical and chemical properties, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 404 (2021) 112866.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112866>.
- [72] S.Y. Mendiola-Alvarez, C. Palomino-Cabello, A. Hernández-Ramírez, G. Turnes-Palomino, J.L. Guzmán-Mar, L. Hinojosa-Reyes, Coupled heterogeneous photocatalysis using a P-TiO₂-αFe₂O₃ catalyst and K₂S₂O₈ for the efficient degradation of a sulfonamide mixture, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 394 (2020) 112485.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112485>.
- [73] K. Tennakone, S. Punchihewa, R.U. Tantrigoda, Photocatalytic oxidation of nitrite in water to nitrate, *Environ. Pollut.* 57 (1989) 299–305.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0269-7491\(89\)90085-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0269-7491(89)90085-7).
- [74] K.T. Ranjit, B. Viswanathan, T.K. Varadarajan, Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions over TiO₂ semiconductors, *J. Mater. Sci. Lett.* 15 (1996) 874–877.
<https://doi.org/10.1007/BF00592715>.
- [75] H. Prokkola, E.-T. Nurmesniemi, U. Lassi, Removal of Metals by Sulphide Precipitation Using Na₂S and HS⁻-Solution, *ChemEngineering.* 4 (2020).
<https://doi.org/10.3390/chemengineering4030051>.
- [76] J. Lu, P. Qi, Y. Peng, Z. Meng, Z. Yang, W. Yu, Y. Qian, Metastable MnS

- Crystallites through Solvothermal Synthesis, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2169–2172.
<https://doi.org/10.1021/cm010049j>.
- [77] Y. Zhang, H. Wang, B. Wang, H. Xu, H. Yan, M. Yoshimura, Hydrothermal synthesis of metastable γ -manganese sulfide crystallites, *Opt. Mater. (Amst)*. 23 (2003) 433–437. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(02\)00334-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0925-3467(02)00334-8).
- [78] S. Wang, K. Li, R. Zhai, H. Wang, Y. Hou, H. Yan, Synthesis of metastable γ -manganese sulfide crystallites by microwave irradiation, *Mater. Chem. Phys.* 91 (2005) 298–300.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.11.027>.
- [79] E.A. Batista, A.C.A. Silva, T.K. de Lima, E.V. Guimarães, R.S. da Silva, N.O. Dantas, Effect of the location of Mn^{2+} ions in the optical and magnetic properties of ZnO nanocrystals, *J. Alloys Compd.* 850 (2021) 156611.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156611>.
- [80] W. Promnopas, T. Thongtem, S. Thongtem, Effect of microwave power on energy gap of ZnO nanoparticles synthesized by microwaving through aqueous solutions, *Superlattices Microstruct.* 78 (2015) 71–78.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.11.021>.
- [81] G.J. Wilson, A.S. Matijasevich, D.R.G. Mitchell, J.C. Schulz, G.D. Will, Modification of TiO_2 for Enhanced Surface Properties: Finite Ostwald Ripening by a Microwave Hydrothermal Process, *Langmuir*. 22 (2006) 2016–2027.

<https://doi.org/10.1021/la052716j>.

- [82] N. Pauzi, N. Mat Zain, N.A. Ahmad Yusof, Microwave-Assisted Synthesis for Environmentally ZnO Nanoparticle Synthesis BT - Proceedings of the 10th National Technical Seminar on Underwater System Technology 2018, in: Z. Md Zain, H. Ahmad, D. Pebrianti, M. Mustafa, N.R.H. Abdullah, R. Samad, M. Mat Noh (Eds.), Springer Singapore, Singapore, 2019: pp. 541–546.
- [83] G. Deroubaix, P. Marcus, X-ray photoelectron spectroscopy analysis of copper and zinc oxides and sulphides, *Surf. Interface Anal.* 18 (1992) 39–46. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/sia.740180107>.
- [84] National Institute of Standards and Technology, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Stand. Ref. Database 20, Version 4.1. (2012). <https://doi.org/10.18434/T4T88K>.
- [85] T.K. Bhowmick, A.K. Suresh, S.G. Kane, A.C. Joshi, J.R. Bellare, Physicochemical characterization of an Indian traditional medicine, *Jasada Bhasma*: detection of nanoparticles containing non-stoichiometric zinc oxide, *J. Nanoparticle Res.* 11 (2009) 655–664. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9414-z>.
- [86] X. Li, X. Li, B. Zhu, J. Wang, H. Lan, X. Chen, Synthesis of porous ZnS, ZnO and ZnS/ZnO nanosheets and their photocatalytic properties, *RSC Adv.* 7 (2017) 30956–30962. <https://doi.org/10.1039/C7RA03243A>.
- [87] M.A. Langell, C.W. Hutchings, G.A. Carson, M.H. Nassir, High resolution

- electron energy loss spectroscopy of MnO(100) and oxidized MnO(100), *J. Vac. Sci. Technol. A.* 14 (1996) 1656–1661. <https://doi.org/10.1116/1.580314>.
- [88] H. Zhao, Y. Dong, P. Jiang, X. Wu, R. Wu, Y. Chen, Facile preparation of a ZnS/ZnO nanocomposite for robust sunlight photocatalytic H₂ evolution from water, *RSC Adv.* 5 (2015) 6494–6500. <https://doi.org/10.1039/C4RA13203C>.
- [89] A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seeni, N.H.M. Kaus, L.C. Ann, S.K.M. Bakhori, H. Hasan, D. Mohamad, Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism, *Nano-Micro Lett.* 7 (2015) 219–242. <https://doi.org/10.1007/s40820-015-0040-x>.
- [90] S. Kokilavani, A. Syed, M. Raaja Rajeshwari, V. Subhiksha, A.M. Elgorban, A.H. Bahkali, N.S.S. Zaghloul, A. Das, S. Sudheer Khan, Decoration of Ag₂WO₄ on plate-like MnS for mitigating the charge recombination and tuned bandgap for enhanced white light photocatalysis and antibacterial applications, *J. Alloys Compd.* 889 (2021) 161662. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161662>.
- [91] J. Podporska-Carroll, A. Myles, B. Quilty, D.E. McCormack, R. Fagan, S.J. Hinder, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, Antibacterial properties of F-doped ZnO visible light photocatalyst, *J. Hazard. Mater.* 324 (2017) 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.038>.
- [92] I. Zammit, V. Vaiano, A.R. Ribeiro, A.M.T. Silva, C.M. Manaia, L. Rizzo, Immobilised cerium-doped zinc oxide as a photocatalyst for the degradation of

antibiotics and the inactivation of antibiotic-resistant bacteria, *Catalysts*. 9 (2019) 222. <https://doi.org/10.3390/catal9030222>.

- [93] J. Rodríguez-Chueca, M.I. Polo-López, R. Mosteo, M.P. Ormad, P. Fernández-Ibáñez, Disinfection of real and simulated urban wastewater effluents using a mild solar photo-Fenton, *Appl. Catal. B Environ.* 150–151 (2014) 619–629. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.027>.
- [94] R.E. Núñez-Salas, J. Rodríguez-Chueca, A. Hernández-Ramírez, E. Rodríguez, M. de Lourdes Maya-Treviño, Evaluation of B-ZnO on photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* and *Enterococcus* sp, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 104940. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104940>.

ANEXO I: PARÁMETROS ANALÍTICOS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CPX

El seguimiento de la degradación fotocatalítica de CPX se llevó a cabo mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) acoplada a un detector con arreglo de diodos (DAD) marca Young Lin Y19100, cuyos parámetros analíticos se presentan en la **Tabla A.1**. La **Figura A.1** presenta un cromatograma de CPX

Tabla A.1 Parámetros analíticos de detección de CPX mediante HPLC-DAD.

Parámetro	Valor
$\lambda_{\text{máx}}$	277 nm
Fase móvil	ACN:H ₂ O (15: 85 v/v)
pH	3
Columna	C18 Agilent
Flujo volumétrico	1 mL/min
Tiempo de retención	2.4 min
Intervalo de análisis	0.5 - 12 mg/L
Curva de calibración	$y = 47.984x + 7.6473$
R ²	0.9985
LOD	0.3 mg/L
LOQ	1.0 mg/L

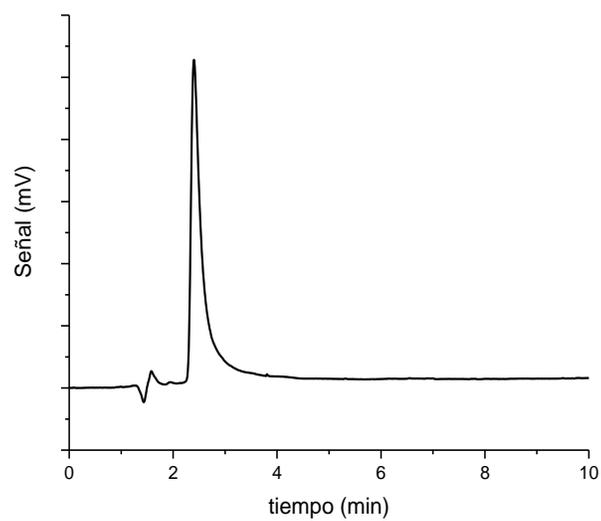


Figura A.1 Cromatograma de CPX (10 mg/L) obtenido a 277 nm

