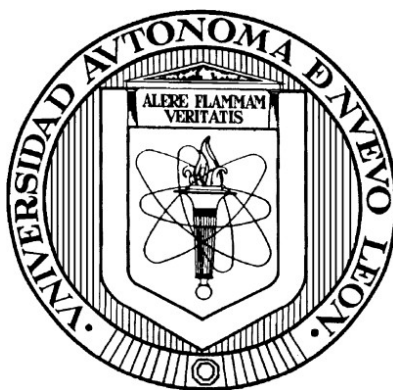


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LEVOFLOXACINO EN MEDIO ACUOSO
UTILIZANDO Fe-Mn/ZnO BAJO RADIACIÓN SOLAR SIMULADA**

POR

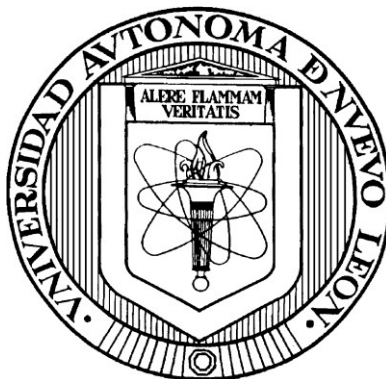
Q. BLANCA YULISSA BAZALDUA BAZALDUA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL**

MARZO, 2022

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LEVOFLOXACINO EN MEDIO ACUOSO
UTILIZANDO Fe-Mn/ZnO BAJO RADIACIÓN SOLAR SIMULADA**

POR

Q. BLANCA YULISSA BAZALDUA BAZALDUA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL**

Vo. Bo.

**Dra. María de Lourdes Maya Treviño
Directora de Tesis**

MARZO, 2022

**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LEVOFLOXACINO EN MEDIO ACUOSO
UTILIZANDO Fe-Mn/ZnO BAJO RADIACIÓN SOLAR SIMULADA**

Aprobación de tesis:

Dra. María de Lourdes Maya Treviño
Presidente

Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez
Secretario

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez
Vocal

Dra. Karina Adriana Leura Vicencio
Vocal suplente

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Subdirectora de Estudios de Posgrado

**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LEVOFLOXACINO EN MEDIO ACUOSO
UTILIZANDO Fe-Mn/ZnO BAJO RADIACIÓN SOLAR SIMULADA**

Aprobación del comité tutorial:

Dra. María de Lourdes Maya Treviño
Directora de tesis

Dr. Jorge Luis Guzmán Mar
Co-director

Dra. Raisa Estefanía Núñez Salas
Co-directora externa

Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez
Miembro del Comité Tutorial

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez
Miembro del Comité Tutorial

RESUMEN

Q. Blanca Yulissa Bazaldua Bazaldua

Fecha de graduación: Marzo, 2022

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LEVOFLOXACINO EN MEDIO ACUOSO UTILIZANDO Fe-Mn/ZnO BAJO RADIACIÓN SOLAR SIMULADA

Número de páginas: 80

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Química Analítica Ambiental

Área de estudio: Química Analítica Ambiental

Propósito y método de estudio

La finalidad de la presente investigación reside en el estudio de la degradación de levofloxacin en medio acuoso bajo radiación solar simulada empleando el fotocatalizador óxido de zinc co-dopado con hierro y manganeso. Los fotocatalizadores fueron sintetizados vía sol-gel empleando acetato de zinc dihidratado, nitrato de hierro nonahidratado y sulfato de manganeso monohidratado como precursores de zinc, hierro y manganeso, respectivamente. La disolución de las sales fue ajustada a pH 8.5 con hidróxido de amonio concentrado. La incorporación de hierro y manganeso fue de 0.2, 0.6 y 1.0 (% m/m). La caracterización de los materiales se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS), espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis-DRS), de infrarrojo (FT-IR), de absorción atómica (AAS) y de fotoluminiscencia. Los experimentos fotocatalíticos se realizaron en un reactor con 250 mL de disolución de levofloxacin bajo radiación solar simulada (λ : 300-800 nm). La evaluación del porcentaje de hierro y manganeso incorporados, así como, la cantidad de catalizador a emplear se realizó mediante un diseño de experimentos central compuesto centrado en las caras 2^3 con 6 réplicas del punto central. El seguimiento de la degradación y mineralización se llevó a cabo mediante cromatografía de líquidos en fase reversa y el análisis de carbono orgánico total. Además, se realizó el estudio de especies de oxígeno reactivas, estabilidad del catalizador y determinación de iones en la degradación mediante cromatografía iónica.

Contribuciones y conclusiones

Los resultados obtenidos en esta investigación permiten ampliar el conocimiento sobre la caracterización y propiedades de materiales basados en ZnO con incorporación de hierro y manganeso, además, de la aplicación fotocatalítica de los mismos para la degradación de levofloxacin. La síntesis del ZnO co-dopado con hierro y manganeso por el método sol-gel mejoró la cinética de reacción respecto al ZnO puro. El análisis del diseño experimental demostró que los factores: incorporación de manganeso y la cantidad de catalizador, tienen efecto significativo en la degradación fotocatalítica de levofloxacin. El material Fe_{0.2}-Mn_{0.2}/ZnO presentó mejor actividad fotocatalítica degradando el 89 % de disolución de levofloxacin (15 mg L⁻¹) con mayor velocidad de reacción (1.15 min⁻¹) respecto a los materiales co-dopados. La determinación y cuantificación de los iones F⁻, NO₂⁻ y NO₃⁻ como subproductos de reacción; correspondiente al 84 % del contenido total de flúor y al 31% del nitrógeno total. La evaluación de la estabilidad del catalizador Fe_{0.2}-Mn_{0.2}/ZnO exhibió la liberación de 9 mg L⁻¹ del Zn total, dicha concentración no supera el límite máximo permisible establecido por la NOM-001-SEMARNAT-2021. Además, el material no disminuye la eficiencia de degradación durante el reúso (cuatro ciclos). Por último, el estudio de especies de oxígeno reactivas indicó la participación significativa de los h^+ como especie fundamental en el proceso de degradación.

Firma de la alumna:

Firma de la directora de tesis:

DEDICATORIA

A mis papás Norma y Evelio

No existen palabras para agradecerles todo su esfuerzo, dedicación, apoyo y cariño; gracias por apoyar mis sueños y estar para mí sin importar las circunstancias.

A mi hermano Armando

Por todo lo que hemos compartido juntos, por ser mi fuente de inspiración y superación para ser una mejor persona y por tus consejos a lo largo de mi vida.

A Daniel

Por ser mi fuerza y compañero de vida. Te agradezco el estar a mi lado y compartir tu vida conmigo.

A mi sobrina Valeria

Por llegar a dar alegría a mi vida e iluminar mis días grises.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por las oportunidades que me ha dado, las personas que me ha rodeado y por su interacción permanentemente en mi camino para que las cosas sean como son.

Agradezco a las instituciones y personas que han contribuido a la realización de este proyecto:

A mi asesora, la Dra. Lourdes Maya por siempre estar disponible a cualquier hora y con la mejor actitud para compartir sus conocimientos y por su orientación, guía, dedicación, motivación y confianza para realizar este proyecto.

A mis co-asesores, el Dr. Jorge Guzmán y la Dra. Raisa Núñez por su ayuda, disposición y estar al pendiente de la evolución del proyecto.

A mis compañeros del laboratorio Liliana, Matheus, Michelle, Karina, Jessica, César, Pedro, Marisol y Diego por hacer amena esta aventura.

A Jacinto por todos los análisis realizados para este trabajo y por mantener siempre una buena actitud para ayudarme y resolver los problemas del día a día.

Al comité tutorial, la Dra. Aracely Hernández, la Dra. Adriana Leura y la Dra. Minerva Villanueva por sus preguntas y observaciones para entender mejor este proyecto.

Al Dr. Uriel Caudillo por su disposición y tiempo de compartir sus conocimientos durante la estancia realizada en el Departamento de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM en Ensenada, Baja California.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, a la Facultad de Ciencias Químicas y al Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental por todas las facilidades en el uso de los equipos e instalaciones para la realización de este trabajo.

A CONACYT (CVU: 1100246) por la beca de manutención otorgada y PAICYT-UANL (No. CE1702-21) por el apoyo financiero brindado a lo largo del proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	IV
Contribuciones y conclusiones	V
DEDICATORIA	VI
AGRADECIMIENTOS	VII
TABLA DE CONTENIDO	VIII
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABLAS	XII
NOMECLATURA	XIII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Contaminación de agua por antibióticos	1
1.2 Levofloxacino	2
1.3 Procesos avanzados de oxidación	4
1.4 Fotocatálisis heterogénea	5
1.5 Semiconductor: óxido de zinc	9
1.6 Modificación de semiconductores: co-dopaje	9
1.7 Incorporación de Fe y Mn	11
1.8 Método de síntesis	12
1.8.1 Método sol-gel	12
2. ANTECEDENTES	15
2.1 Degradación de levofloxacino por fotocatálisis heterogénea	15
2.2 Síntesis y actividad fotocatalítica de Fe/ZnO	17
2.3 Síntesis y actividad fotocatalítica de Mn/ZnO	19
2.4 Síntesis de Fe-Mn/ZnO	21
2.5 Análisis crítico de la literatura	23
2.6 Hipótesis	23
2.7 Aportación científica	23
2.8 Objetivos	24
2.8.1 Objetivo general	24
2.8.2 Objetivos específicos	24
3. METODOLOGÍA	25

3.1	Reactivos.....	25
3.2	Materiales y reactivos	25
3.3	Parte experimental	25
3.3.1	Síntesis de Fe_x-Mn_x/ZnO	25
3.3.2	Caracterización de Fe_x-Mn_x/ZnO	27
3.3.3	Sistema fotocatalítico	29
3.3.4	Determinación de condiciones óptimas de degradación	32
3.3.5	Estudio de especies reactivas de oxígeno y portadores de carga	32
3.3.6	Determinación de subproductos de degradación.....	33
3.3.7	Evaluación de estabilidad del catalizador	33
4.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	34
4.1	Caracterización de los fotocatalizadores Fe_x-Mn_x/ZnO	34
4.1.1	Difracción de rayos X.....	34
4.1.2	Espectroscopia de UV-Vis con reflectancia difusa	35
4.1.3	Fisisorción de nitrógeno	37
4.1.4	Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS).....	39
4.1.5	Espectroscopia de absorción atómica (AAS)	41
4.1.6	Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR).....	41
4.1.6	Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL)	43
4.1.7	Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	44
4.2	Evaluación de la actividad fotocatalítica de Fe_x-Mn_x/ZnO	45
4.2.1	Análisis estadístico	45
4.2.2	Determinación de las mejores condiciones de reacción.....	49
4.2.3	Especies de oxígeno reactivas y portadores de carga.....	50
4.2.4	Determinación de subproductos de degradación	51
4.2.5	Estabilidad del catalizador.....	53
5.	CONCLUSIONES	56
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	57
	ANEXO 1	63
	ANEXO 2	72
	ANEXO 3	80
	RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO.....	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura química del levofloxacin.	3
Figura 1.2 Clasificación de los procesos avanzados de oxidación.	5
Figura 1.3 Esquema general de la fotocatalisis heterogénea.	7
Figura 1.4 Demostración paso a paso del proceso fotocatalítico en fase líquida a escala laboratorio.	8
Figura 1.5 Representación esquemática de los niveles de energía de un semiconductor: a) nivel aceptor, b) nivel aceptor del dopaje con metales y c) formación de nueva banda de valencia, dopaje con no metales. ³⁰	10
Figura 3.1 Representación del sistema fotocatalítico.	30
Figura 4.1 a) Difractograma de ZnO, Fe _{0.2} /ZnO, Mn _{0.2} /ZnO, Fe _x -Mn _x /ZnO y b) desplazamiento del plano (101).	35
Figura 4.2 Isotermas de adsorción-desorción para ZnO, Fe _{0.2} /ZnO, Mn _{0.2} /ZnO y Fe _x -Mn _x /ZnO.	38
Figura 4.3 Imágenes SEM de ZnO, Fe _{0.2} /ZnO, Mn _{0.2} /ZnO y Fe _x -Mn _x /ZnO.	39
Figura 4.4 Espectros EDS de ZnO, Fe _{0.2} /ZnO, Mn _{0.2} /ZnO y Fe _x -Mn _x /ZnO.	40
Figura 4.5 Espectros FT-IR de ZnO y Fe _x -Mn _x /ZnO.	42
Figura 4.6 Espectros de fotoluminiscencia para ZnO y Fe _{0.2} -Mn _{0.2} /ZnO.	43
Figura 4.7 Gráfico de Nyquist para ZnO, Fe _{0.2} /ZnO, Mn _{0.2} /ZnO y Fe _{0.2} -Mn _{0.2} /ZnO.	44
Figura 4.8 Gráficos de superficie de respuesta mostrando los efectos a) incorporación de Fe y Mn, b) cantidad de catalizador e incorporación de Fe y c) cantidad de catalizador e incorporación de Mn.	48
Figura 4.9 Condición óptima de degradación.	49
Figura 4.10 Degradación de LVF bajo condiciones óptimas.	50
Figura 4.11 Estudio de especies de oxígeno reactivas.	51
Figura 4.12 Seguimiento de aniones inorgánicos durante la degradación de LVF con Fe _{0.2} -Mn _{0.2} /ZnO.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 4.13 Posible mecanismo de degradación de LVF.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 4.14 Lixiviación del ion Zn ²⁺ del catalizador Fe _{0.2} -Mn _{0.2} /ZnO.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 4.15 Reúso del catalizador Fe _{0.2} -Mn _{0.2} /ZnO en la degradación de LVF.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 4.16 Patrones de difracción de Fe _{0.2} -Mn _{0.2} /ZnO usado en cuatro ciclos.	¡Error! Marcador no definido.
Figura A 2.1 Espectro de absorción de LVF a 15 mg L ⁻¹	72
Figura A 2.2 Cromatograma de LVF a 15 mg L ⁻¹	73
Figura A 2.3 Curva de calibración de LVF de 1 a 25 mg L ⁻¹	73
Figura A 2.4 Curva de calibración para el anión fluoruro.	74
Figura A 2.5 Curva de calibración para el anión nitrato.	74

Figura A 2.6 Curva de calibración para el anión nitrato.	75
Figura A 2.7 Curva de calibración para el hierro (Fe).	75
Figura A 2.8 Curva de calibración para el manganeso (Mn).	76
Figura A 2.9 Curva de calibración para el zinc (Zn).....	76
Figura A 2.10 Espectros EDS de los materiales Fe_x-Mn_x/ZnO	77

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1 Lista de equipos y materiales utilizados durante el proyecto.	26
Tabla 3.2 Condiciones experimentales para la determinación de LVF e iones inorgánicos.	31
Tabla 3.3 Parámetros analíticos de los métodos de cuantificación empleados.	31
Tabla 3.4 Factores y niveles del diseño experimental 2^3	32
Tabla 3.5 Estudio de especies de oxígeno reactivas y portadores de carga.....	33
Tabla 4.1 Tamaño de cristalito y valores de E_g para ZnO, Fe _{0.2} /ZnO, Mn _{0.2} /ZnO y Fe _x -Mn _x /ZnO.	36
Tabla 4.2 Parámetros texturales para ZnO, Fe _{0.2} /ZnO, Mn _{0.2} /ZnO y Fe _x -Mn _x /ZnO.	37
Tabla 4.3 Tamaño de partícula promedio de ZnO, Fe _{0.2} /ZnO, Mn _{0.2} /ZnO y Fe _x -Mn _x /ZnO.	40
Tabla 4.4 Cantidad teórica y experimental incorporada a los materiales Fe _{0.2} /ZnO, Mn _{0.2} /ZnO y Fe _x -Mn _x /ZnO.	41
Tabla 4.5 Resultados obtenidos en el diseño experimental.	45
Tabla 4.6 Análisis de varianza para la cinética de degradación del LVF.....	47
Tabla A 2.1 Análisis de varianza para la degradación de levofloxacino.....	78
Tabla A 2.2 Análisis de varianza para la mineralización de levofloxacino.....	78
Tabla A 3.1 Disposición de residuos generados.....	80

NOMECLATURA

°C	Grados Celsius
·OH	Radical hidroxilo
Å	Angstrom
ADN	Ácido desoxirribonucleico
AgBr	Bromuro de plata
AgCl	Cloruro de plata
BaSO ₄	Sulfato de bario
BC	Banda de conducción
BET	Brunauer-Emmett-Teller
Bi ₂ WO ₆	Wolframato de bismuto
BiOBr	Oxibromuro de bismuto
BJH	Barret-Joyner-Halenda
BV	Banda de valencia
CE	Contaminante emergente
CH ₃ CH ₂ OH	Etanol
CH ₃ OH	Metanol
CH ₄	Metano
CI	Cromatografía iónica
Cl ⁻	Ion cloruro
cm ³	Centímetro cúbico
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
COT	Carbono orgánico total
DAD	Arreglo de diodos
DRS	Reflectancia difusa
DRX	Difracción de rayos X
Dy	Disprosio
e ⁻	Electrón
Eg	Energía de banda prohibida
EMA	Entidad Mexicana de Acreditación
Eu	Europio
eV	Electrón Volt
F ⁻	Ion fluoruro
FDA	Administración de Alimentos y Medicamentos
Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O	Nitrato de hierro nonahidratado
Fe ²⁺	Ion hierro (II)
Fe ₂ O ₃	Óxido de hierro (III)
FE-SEM	Microscopia electrónica de barrido con emisión de campo

FH	Fotocatálisis heterogénea
FT-IR	Infrarrojo con transformada de Fourier
FTO	Óxido de estaño dopado con boro
g	gramo
g-C ₃ N ₄	Nitruro de carbono grafitico
<i>h</i>	Constante de Planck
h	Hora
<i>h</i> ⁺	Huecos
H ₂ O	Agua
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
HCOCOOH	Ácido glicólico
HCOOH	Ácido fórmico
HO ₂ [•]	Radical hidroperoxilo
HOCCOOH	Ácido dicarboxílico
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
K _a	Constante de disociación de un ácido
k _{app}	Constante cinética aparente
KBr	Bromuro de potasio
K _{ow}	Coefficiente de reparto
K _α	K alfa
L	Litro
La	Lantano
LOD	Límite de detección
Log	Logaritmo
LOQ	Límite de cuantificación
LVF	Levofloxacino
M	Molaridad
mg	Miligramo
min	minuto
mL	Mililitro
Mn ²⁺	Ion manganeso (II)
MnO ₂	Óxido de manganeso (II)
MnO ₂	Óxido de manganeso (IV)
MnSO ₄ •H ₂ O	Sulfato de manganeso (II) monohidratado
mTorr	miliTorr
mV	milivolts
N	Nitrógeno
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio

ng	Nanogramo
NH ₄ OH	Hidróxido de amonio
nm	Nanómetro
NO ₂ ⁻	Ion nitrito
NO ₃ ⁻	Ion nitrato
O ₂ ^{•-}	Radical superóxido
O ₃	Ozono
OH ⁻	Ion hidroxilo
OMS	Organización Mundial de la Salud
PAO	Procesos avanzados de oxidación
Pt	Platino
PTAR	Planta de tratamiento de agua residual
R ²	Coefficiente de determinación
rGO	Óxido de grafeno reducido
ROS	Especies de oxígeno reactivas
RSD	Desviación estándar relativa
S	Desviación estándar
SO ₄ ²⁻	Ion sulfato
TiO ₂	Dióxido de titanio
UNICEF	Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia
UV	Ultravioleta
W	Watt
Zn(CH ₃ COO) ₂ •2H ₂ O	Acetato de zinc dihidratado
Zn ²⁺	Ion zinc
ZnO	Óxido de zinc
θ	Theta
μA	Microamperio
μL	Microlitro
μm	Micrómetro
Ω	Ohm
λ	Longitud de onda
ν	Frecuencia de luz

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Contaminación de agua por antibióticos

El agua es un recurso natural no renovable, escaso e indispensable para la vida humana, que permite la sostenibilidad del medio ambiente. Sin embargo, en los últimos años, el aumento de las actividades antropogénicas (principalmente actividades industriales y agrícolas) han expuesto al medio ambiente y a los seres humanos a muchos compuestos químicos nuevos, denominados “contaminantes emergentes”, limitando el acceso al agua potable desde 2012 a 780 millones de personas según datos de la Organización Mundial de la Salud (OMS) y el Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF, por sus siglas en inglés).¹

Los contaminantes emergentes (CE) son definidos como compuestos químicos con diversas características y aplicaciones, previamente desconocidos o no reconocidos que son resistentes a la degradación fotoquímica, química y bioquímica, lo que hace que su vida promedio en el medio ambiente sea alta. Aunque los efectos tóxicos y el impacto al medio ambiente se están haciendo evidentes debido a la alta demanda, consumo e introducción continua en los sistemas ambientales, la mayoría de este tipo de compuestos no son regulados por la legislación vigente y, en consecuencia, han sido detectados en suelo, ríos, lagos y agua potable en concentraciones del orden de ng L^{-1} .^{2,3}

Uno de los contaminantes más representativos dentro de los productos farmacéuticos son los antibióticos, definidos como cualquier clase de molécula orgánica que inhibe o elimina microorganismos a través de interacciones específicas y utilizados con fines clínicos en seres humanos y en la industria veterinaria, comprendidos en 13 grupos principales.⁴ Contrario a los

beneficios que presentan en el área de la salud, estos compuestos presentan estructuras complejas que los hace estables químicamente y, en consecuencia, poco biodegradables; facilitando su acumulación en el medio ambiente y provocando riesgo para la flora y la fauna acuática debido a la metabolización incompleta dentro del organismo en cuestión.⁵ Esta situación evidencia la ineficacia de los tratamientos convencionales aplicados actualmente en las plantas de tratamiento de agua residual, en consecuencia es conveniente enfocarse en su correcta eliminación.^{6,7}

1.2 Levofloxacin

El levofloxacin (LVF) es una fluoroquinolona de tercera generación e isómero óptico *S* de la ofloxacin, catalogado como un antibiótico de amplio espectro contra bacterias aerobias Gram-positivas y Gram-negativas, así como algunas bacterias anaerobias y otros microorganismos incluyendo *Chlamydia* spp., *Mycoplasma* spp., y *Mycobacterium* spp.^{8,9} En 1993 fue introducido al mercado farmacéutico en forma de tabletas orales para su uso en humanos y desde 2010 se dispone de formulaciones genéricas. El LVF con nombre por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) ácido (S)-9-fluoro-2,3-dihidro-3-metil-10-(4-metil-1-piperazinil)-7-oxo-7H-pirido[1,2,3-de]-1,4-benzoxazina-6-carboxílico (**Figura 1.1**) es un polvo cristalino de color blanco pálido a amarillo, inodoro y con sabor amargo. Además, es ligeramente ácido (K_a : 6.24) de carácter lipofílico ($\log K_{ow}$: -3.9; $\log P$: 2.1) con masa molar de $361.368 \text{ g mol}^{-1}$ y número CAS 100986-85-4.¹⁰

El LVF está registrado para uso en seres humanos por la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA, por sus siglas en inglés) y la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA) en diversas formulaciones y presentaciones (tabletas orales, inyectables y oftálmicas). Además, está incluido en la lista de medicamentos esenciales de la OMS para tratar infecciones urinarias,

bronquitis crónica, sinusitis aguda, neumonía nosocomial y adquirida en la comunidad, pielonefritis, infecciones de piel y tejido blando debido al gran potencial antimicrobiano que posee.¹¹

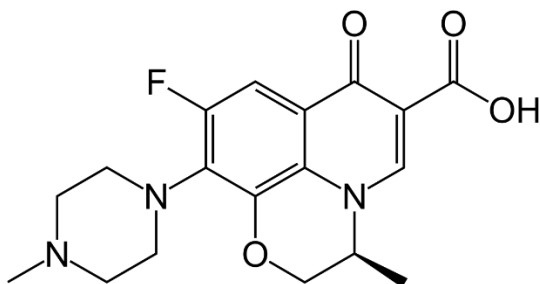


Figura 1.1 Estructura química del levofloxacin.

Además, su uso se ha extendido a la medicina veterinaria para infecciones mortales causadas por diversas bacterias como bacterias Gram-positivas (*Clostridium* spp., *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus* spp. y *Streptococcus* spp.), bacterias Gram-negativas (*Bacteroides* spp., *Campylobacter* spp., *Enterobacter* spp., *Escherichia coli*, *Fusobacterium* spp., *Haemophilus* spp.) y patógenos intracelulares (*Chlamydia* spp., *Mycoplasma* spp. y *Rickettsia* spp.).

El mecanismo de acción consiste en la unión del levofloxacin con el ácido desoxirribonucleico girasa (topoisomerasa II) y topoisomerasa IV (ADN, por sus siglas en inglés); enzimas responsables de la replicación, transcripción, reparación y recombinación del ADN. Ambas enzimas, alteran de forma rápida y específica la síntesis del ADN bacteriano inhibiendo la introducción de pliegues helicoidales de doble cadena promoviendo el desdoble de las mismas. El resultado final de esta interacción es el efecto bactericida.¹²

El LVF ha sido reportado en agua residual a concentraciones máximas de 14,154 y 6.64 ng L⁻¹ en España y Pakistán, respectivamente.¹³ A nivel nacional, Martínez-Orgániz *et al.* (2021), detectaron la presencia de LVF en el afluente y efluente de una planta de tratamiento de

agua residual (PTAR) ubicada en Acapulco, Guerrero en 2017 y 2018, exponiendo la ineficacia de los tratamientos convencionales para la eliminación de este tipo de compuestos.¹⁴ Además, Ramírez-Castillo *et al.* (2013), estudiaron la resistencia antimicrobiana en cepas de *Escherichia coli* patógenas en el río San Pedro situado en Aguascalientes en el que el 4 % de las colonias aisladas fueron resistentes a LVF, tal respuesta se asoció significativamente ($p < 0.05$) con la resistencia a trimetoprima y sulfametoxazol (sulfonamidas), ampicilina (beta-lactámicos) y cefalotina (nitrofuranos). Estos resultados se traducen en la resistencia antibacteriana debido al alto índice de consumo, aunado al mal uso de los antibióticos en México por una prescripción y automedicación inadecuada. Por ello, se han desarrollado diversas tecnologías que permitan la eliminación puntual de antibióticos en las PTAR.¹⁵

1.3 Procesos avanzados de oxidación

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) son considerados tecnología emergente para el tratamiento de agua residual y se definen como los procesos de oxidación que implican la generación de especies altamente oxidantes, como el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), el cual puede mineralizar completamente al contaminante.¹⁶ Estos procesos constituyen una familia de tecnologías similares, pero no idénticas, que se basan predominantemente (pero no exclusivamente) y difieren en la producción “*in situ*” de dicho radical.^{17,18} Los PAO pueden clasificarse en dos grandes grupos, los procesos homogéneos y heterogéneos, distinguiendo entre las tecnologías fotoquímicas y no fotoquímicas (**Figura 1.2**).

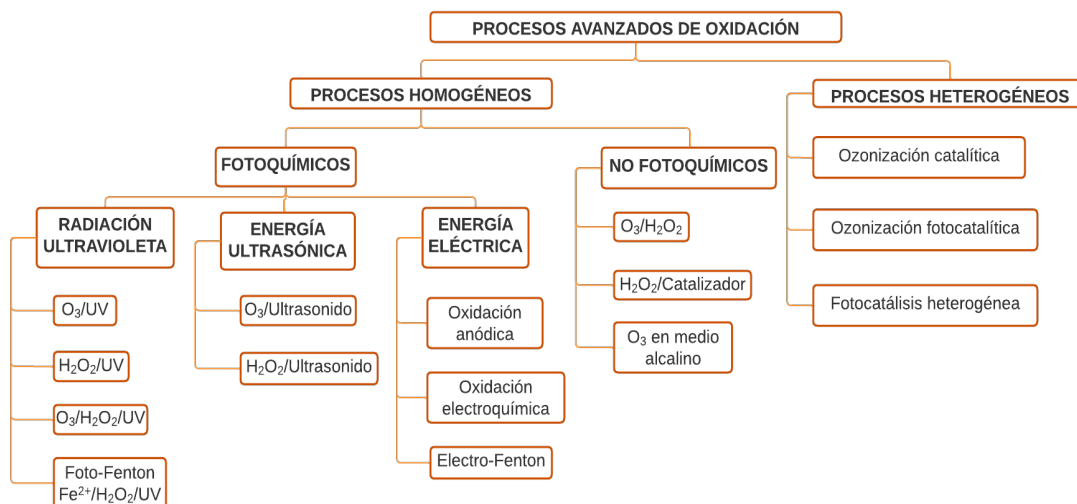


Figura 1.2 Clasificación de los procesos avanzados de oxidación.

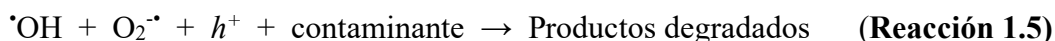
La aplicación de estas tecnologías está enfocada principalmente en la destrucción de contaminantes orgánicos e inorgánicos.^{18,19} La principal ventaja de los PAO en comparación con las tecnologías convencionales es que degradan eficazmente los compuestos recalcitrantes sin generar residuos secundarios. Entre los diversos PAO, la fotocatalisis heterogénea es la más efectiva para degradar a los contaminantes sin producir intermediarios dañinos y se realiza a presión y temperatura ambiente.^{17,18,20}

1.4 Fotocatalisis heterogénea

El interés de la fotocatalisis heterogénea (FH) se remonta a 1972 cuando Fujishima y Honda descubrieron la reacción de división del agua en hidrógeno y oxígeno promovida por radiación UV con un fotoánodo basado en TiO₂. La FH se puede describir como la aceleración de la fotorreacción en presencia de un catalizador.^{21,22}

El proceso se inicia por fotoabsorción y fotoexcitación cuando la energía de los fotones incidente proveniente de fuentes naturales o artificiales (por ejemplo, la luz solar o lámparas de

xenón) es igual o mayor que el intervalo de la energía de banda prohibida (E_g) del fotocatalizador. Entonces, los electrones excitados (e^-) que se encuentran en la banda de valencia (BV) son transferidos hacia la banda de conducción (BC) la cual se encuentra vacía, creando vacantes electrónicas con carga positiva, llamadas huecos (h^+) en el borde de la BV.¹⁹ Esta fotoexcitación (**Reacción 1.1**) con moléculas de oxígeno o agua para producir especies reactivas de oxígeno (ROS, por da lugar a la formación de los pares electrón/hueco (e^-/h^+). Posteriormente, estos pares reaccionan sus siglas en inglés) como el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), el radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), el ion hidroxilo (OH^-), el radical hidroperoxilo (HO_2^{\cdot}) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Estas ROS tienen un alto potencial redox para la eliminación de compuestos orgánicos persistentes a través de la oxidación.²²



La eliminación del contaminante orgánico se produce mediante degradación completa o parcial de los enlaces insaturados conjugados atacados por los pares e^-/h^+ y los ROS. En el caso de la mineralización, los contaminantes se degradan a CO_2 , H_2O o a algunos alcoholes y ácidos carboxílicos de bajo peso molecular; es decir, a productos de menor toxicidad (**Figura 1.3**).²³

Además, hay ciertos factores físicos que tienen influencia en el comportamiento cinético del proceso: la dosis y naturaleza de catalizador, el pH, la longitud de onda de la radiación, la concentración inicial del contaminante, la temperatura, el flujo radiante, entre otros.²⁴

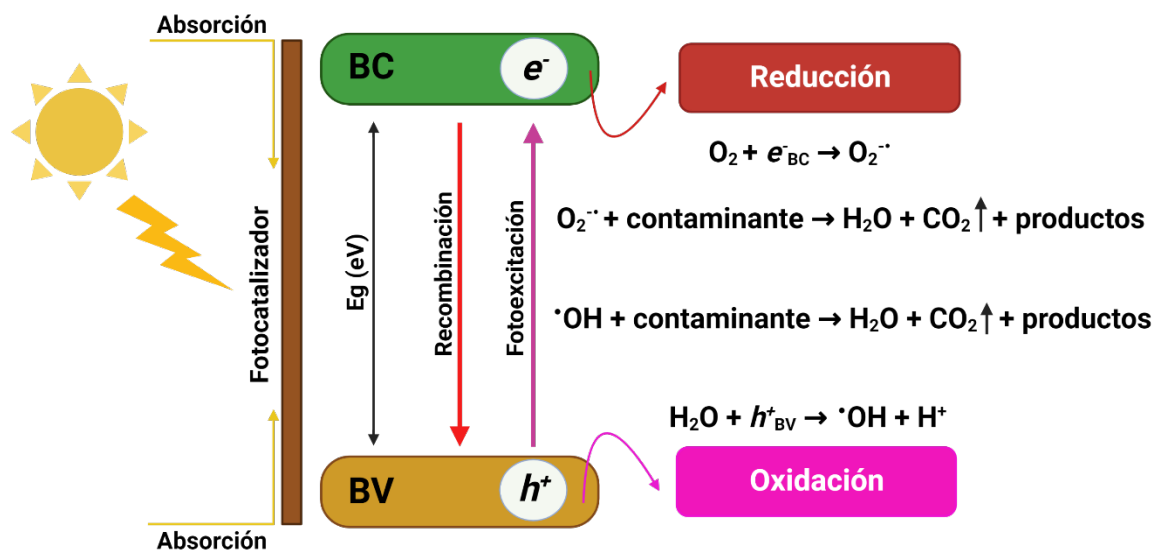


Figura 1.3 Esquema general de la fotocatalisis heterogénea.

En resumen, los procesos de fotocatalisis giran predominantemente en torno a 5 fases y pueden ser expresados por las **reacciones 1.1-1.5**. La primera comienza en un reactor (tipo batch) con la absorción de luz para dar paso a la generación de cargas y a la transferencia de separación de éstas, seguido de la recombinación de los pares fotogenerados y finalmente el proceso culmina con la desorción de los productos de reacción (**Figura 1.4**).

Cabe señalar, que el proceso puede desarrollarse mediante dos vías de reacción: la vía directa y la vía indirecta. En la vía directa, los pares fotogenerados son separados e interactúan con la molécula contaminante o con los defectos superficiales que dan lugar a la formación de radicales y en la vía indirecta, los portadores de carga fotogenerados reaccionan con las moléculas de agua y aire disponibles en el medio para producir ROS, que posteriormente reaccionan con el contaminante.^{16,23}

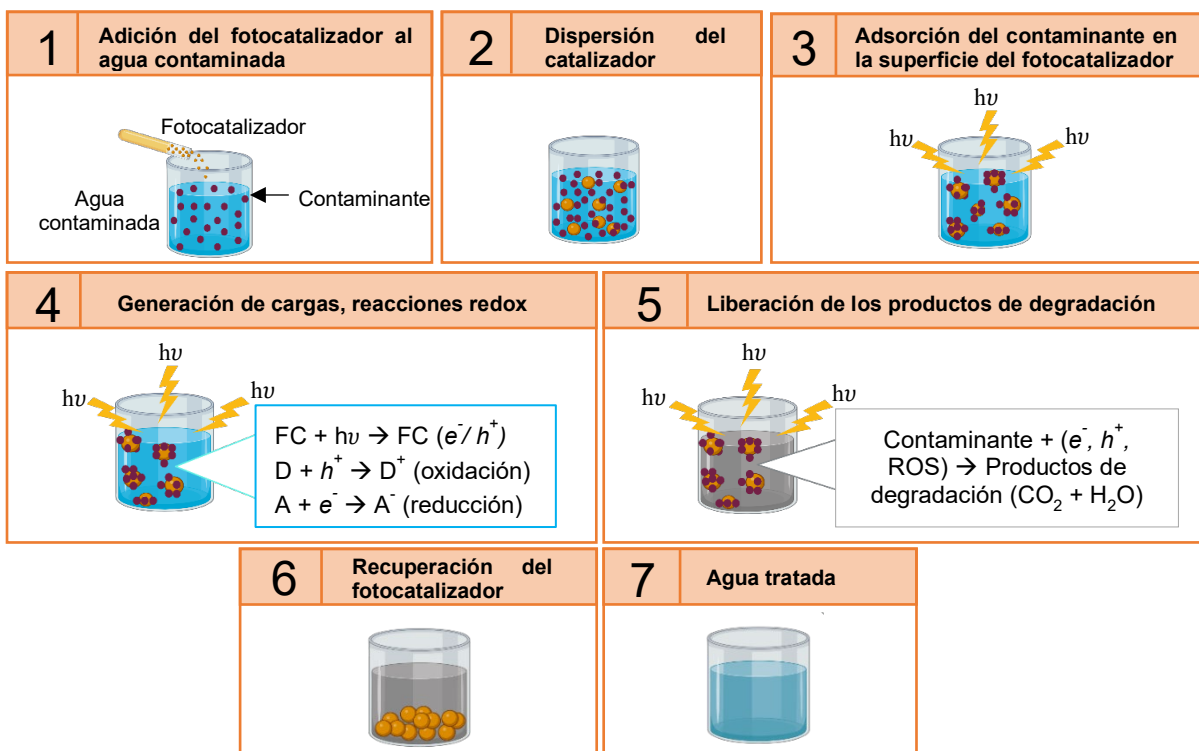


Figura 1.4 Demostración paso a paso del proceso fotocatalítico en fase líquida a escala laboratorio.

Además, durante el proceso fotocatalítico se desarrollan reacciones adicionales como la oxidación, reducción, deshidrogenación, formación de radicales, entre otras, las cuales contribuyen a que el proceso sea complejo.¹⁹

La aplicación de la FH se implementa en diferentes medios con diversas aplicaciones: fase gaseosa (reducción de CO₂) y fase líquida o solución acuosa (tratamiento de aguas residuales y degradación de colorantes, antibióticos, productos de cuidado personal, herbicidas, entre otros). Aunque recientemente se ha aplicado para la conversión de energía solar a energía química, por ejemplo, en la reducción fotocatalítica del CO₂ en CO, compuestos orgánicos con un átomo de carbono (por ejemplo, CH₃OH, HCOOH y CH₄) y de dos átomos de carbono (por ejemplo, HOCCOOH, HCOCOOH y CH₃CH₂OH); además, de aplicaciones industriales y sanitarias.^{23,24}

1.5 Semiconductor: óxido de zinc

Un material atractivo en el área fotocatalítica debido a sus propiedades fisicoquímicas y optoelectrónicas es el óxido de zinc. El óxido de zinc con fórmula ZnO, masa molar de 81.406 g mol⁻¹, densidad de 5.606 g cm⁻³, Eg 3.37 eV y energía de enlace de excitón de 60 meV, es un óxido semiconductor binario II-IV tipo *n* y existe en tres tipos de estructura cristalina diferentes: la wurtzita hexagonal, la cúbica sal de roca y la cúbica blenda de zinc; en condiciones ambientales la fase estable termodinámicamente es la estructura tipo hexagonal con parámetros de red $a = 3.25$ y $c = 0.52$ Å (aunque los parámetros pueden variar de 3.2475 a 3.2501 Å y de 5.2042 a 5.2075 Å). El ZnO es un material económico y no tóxico utilizado en productos de cuidado personal, medicina, sensores, pinturas, baterías y celdas solares, además de tener propiedades antibacterianas. No obstante, bajo ciertas condiciones presenta fotocorrosión, tiene una rápida recombinación de los pares fotogenerados y el valor de su Eg limita su respuesta solamente a la luz UV, dejando entre el 95 – 97 % de energía de todo el espectro solar inutilizable.²⁵⁻²⁷ Por estas razones, diversas estrategias de modificación como el dopaje, sistemas con heterouniones, sensibilización (colorantes, polímeros, entre otros), deposición con metales nobles y la modificación con estructuras de carbono tienen la finalidad de contrarrestar las desventajas que los catalizadores llegan a presentar.²⁸

1.6 Modificación de semiconductores: co-dopaje

Una de las estrategias de modificación de semiconductores es el dopaje, el cual consiste en el proceso intencional de agregar impurezas al fotocatalizador en estado puro con la finalidad de mejorar las propiedades (mejora de la eficiencia fotocatalítica y reducir la recombinación de los pares e^-/h^+ del material en cuestión. Por otra parte, cuando se adicionan dos o más impurezas

se denomina co-dopaje. La incorporación concierne a diferentes tipos de metales, no metales y metales de tierras raras.²⁹

La adición de dopantes metálicos es una estrategia muy utilizada para activar al semiconductor en la luz visible, puesto que el metal ocupa sitios sustitutivos o intersticiales en la red del material a modificar, por lo que la interacción de los estados catiónicos del metal con la BV o BC del semiconductor induce al estrechamiento de la E_g . Los iones Fe, Co, Ni, Mn, Ag, Cu, Fe y Co han sido utilizados como iones dopantes. En el caso del dopaje con no metales se crea un nuevo estado de BV que conduce a la reducción de la E_g elevando al máximo la BV, se han utilizado no metales como B, C, N y S (**Figura 1.5 a y b**). Por último, en la incorporación de elementos de tierras raras han sido estudiados los elementos Ce, Eu, La y Dy. (**Figura 1.5 c**).³⁰

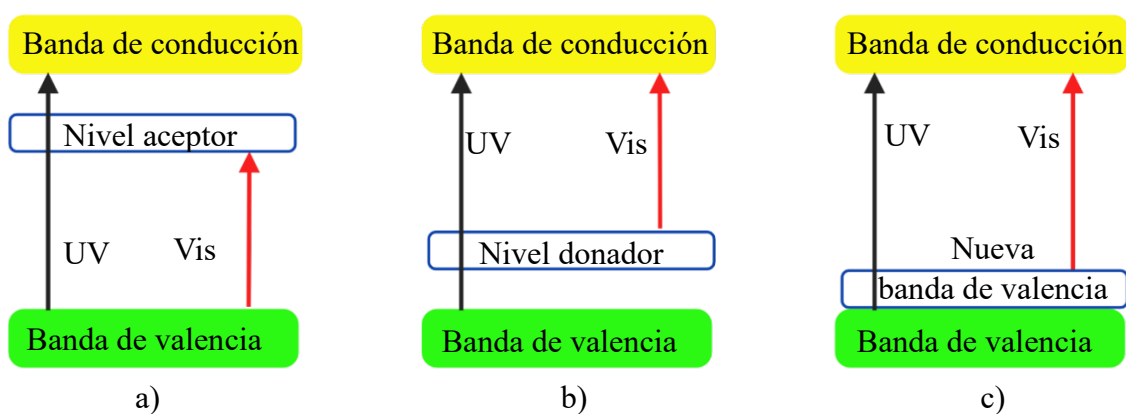


Figura 1.5 Representación esquemática de los niveles de energía de un semiconductor: a) nivel aceptor, b) nivel donador del dopaje con metales y c) formación de nueva banda de valencia, dopaje con no metales.³⁰

1.7 Incorporación de Fe y Mn

La introducción de manganeso (Mn) ha llamado la atención para la modificación de las propiedades ópticas y mejora de la actividad fotocatalítica del ZnO debido a que el radio iónico del Mn^{2+} (0.80 Å) es muy cercano al radio iónico del Zn^{2+} (0.74 Å) y con la misma carga catiónica, por lo que fácilmente puede reemplazar al ion de Zn en la red del ZnO, sin cambios significativos en la red cristalina causando la excitación electrónica desde la BV a la BC al absorber dos o más fotones de la región visible en lugar de fotones de la región UV. En consecuencia, la adición de precursores de manganeso puede modificar la estructura del producto final, resultando en la formación de partículas pequeñas y cristalitos con una mayor superficie y actividad fotocatalítica. Uno de los efectos importantes al dopar con Mn es el aumento de defectos, especialmente vacancias de oxígeno, las cuales actúan como trampas portadoras de carga para separar los pares fotogenerados.²⁹

Por otro lado, el dopaje con hierro (Fe) causa estrechamiento de la E_g y aumenta la excitación de los electrones resultado de que los orbitales $sp-d$ intercambian interacciones entre los electrones del Fe localizados en el orbital d y los electrones del ZnO. Generalmente, al incorporar sales de hierro se reduce el tamaño del cristalito y de partícula. Al igual que el Mn, se producen vacancias de oxígeno que también actúan como trampas de electrones y aumentan la eficiencia de separación de los pares e^-/h^+ .³⁰

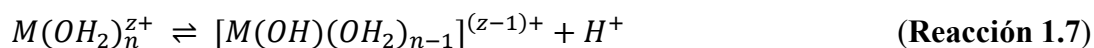
La modificación del fotocatalizador puede realizarse mediante diversos métodos de síntesis, una técnica ampliamente utilizada es el método sol-gel.

1.8 Método de síntesis

1.8.1 Método sol-gel

El proceso sol-gel es una técnica de química húmeda que comprende dos etapas principales: la dispersión de partículas sólidas de tamaño coloidal (1-100 nm) en una fase líquida (formación de un sol) y la gelificación del sol. Este método se desarrolla por dos rutas de síntesis, que dependen de la naturaleza de los precursores a utilizar: alcóxidos metálicos en disolventes orgánicos o sales metálicas en soluciones acuosas.³¹ En este apartado nos centraremos en la síntesis sol-gel vía sales metálicas en soluciones acuosas que engloba las siguientes etapas:

1. **Hidrólisis en medio básico.** La primera reacción para iniciar la síntesis sol-gel es la hidroxilación de la sal inorgánica mediante la modificación del pH de la disolución acuosa que conduce a la formación de enlaces M-OH (M: metal). Se trata de una reacción basada en un ataque electrofílico del grupo hidroxilo al átomo del metal. Esta reacción da lugar a la protonación de oxoaniones (**Reacción 1.6**) o de la desprotonación de acuocaciones (**Reacción 1.7**).³²



2. **Condensación.** Una vez formados los grupos hidroxilo en la esfera de coordinación del catión, estos reaccionan rápidamente con otros grupos produciendo oligómeros ramificados y polímeros, a este proceso se le conoce como condensación y dependiendo de las condiciones experimentales se realiza vía olación u oxolación.³²

3. **Envejecimiento y secado.** Debido a que las reacciones químicas que originan la formación de la red no concluyen en la gelificación, éstas siguen produciendo reordenamientos estructurales en el gel húmedo, aumentando la rigidez del gel, a este fenómeno se le llama envejecimiento y sigue 3 etapas:

Etapa 1: el gel se contrae en el volumen que antes ocupaba el líquido. Para ello, el líquido fluye desde el interior del cuerpo hasta la superficie. Al encogerse, los grupos OH en la superficie interna se acercan entre sí y pueden reaccionar formando nuevos puentes M-O-M. Sin embargo, a medida que el secado avanza, la red se vuelve cada vez más rígida y la tensión superficial en el líquido aumenta debido a la disminución del poro.

Etapa 2: debido a que la tensión en el gel aumenta, la probabilidad de agrietamiento también es mayor. Aunque la mayor parte del líquido se sigue evaporando de la superficie exterior del cuerpo del gel debido a que una película de líquido funicular contigua permanece en las paredes de los poros.

Etapa 3: finalmente, la película líquida se rompe y el líquido sale de la red solo por difusión.

Posteriormente al envejecimiento, sigue la etapa de secado o endurecimiento, que consiste en la evaporación del líquido (desorción física del agua y del disolvente) de la red del gel húmedo por aumento de temperatura o disminución de la presión, dando paso al xerogel (gel seco), produciéndose contracción y endurecimiento del material; generalmente durante esta etapa, las fuerzas de tensión ocasionan que el gel se fragmente. Los geles secos presentan un elevado número de poros, que se eliminan mediante el tratamiento térmico.³³

4. **Calcinación.** Si la finalidad es la obtención de materiales cristalinos con alto grado de pureza, los geles se calientan bajo atmósferas de aire o inertes a temperaturas no tan altas para la eliminación de grupos orgánicos residuales mediante carbonización y combustión. En este caso, el calentamiento debe realizarse a velocidades muy lentas, para que el agua residual y la materia orgánica, puedan difundirse fácilmente al exterior. Es importante un adecuado programa de calentamiento para controlar y evitar la formación de grietas y destrucción del material ya que la forma en cómo se desarrolle el proceso de densificación afectará las propiedades finales y la calidad del material tratado térmicamente.³³

Las principales ventajas del método sol-gel son la alta homogeneidad de las disoluciones multicomponentes, geles y materiales obtenidos, así como la posibilidad de obtener materiales con formas muy variadas, la baja temperatura de procesado, lo que conlleva: al ahorro de energía, mínima pérdida por evaporación, mínima contaminación del aire y la obtención de sólidos cristalinos y no-cristalinos, debido a la posibilidad de controlar y modificar cada etapa del proceso y mejorar las características de los óxidos obtenidos (mayor área superficial, homogeneidad y pureza, mejor control microestructural de las partículas metálicas, y distribuciones más estrechas de tamaños de partículas y poros). Sin embargo, como cualquier método presenta desventajas: larga duración del proceso, problemas de encogimiento durante el secado, presencia de poros residuales, carbono residual y grupos hidroxilo residuales.³⁴

CAPÍTULO 2

2. ANTECEDENTES

2.1 Degradación de levofloxacin por fotocatalisis heterogénea

Diversos estudios han reportado la degradación de levofloxacin por fotocatalisis heterogénea empleando catalizadores modificados bajo diversas técnicas, principalmente sistemas con heterouniones binarias y ternarias, así como el uso de materiales dopados con iones metálicos para mejorar la actividad fotocatalítica de los mismos como los que presentan a continuación:

Arya *et al.* (2020) estudiaron la degradación de levofloxacin empleando el sistema rGO-Bi₂WO₆ sintetizado vía hidrotermal evaluando la concentración inicial del antibiótico (10, 15 y 30 mg L⁻¹), pH (4 a 11) y la dosis de catalizador (0.15, 0.25 y 0.5 g L⁻¹). En 100 mL de disolución de levofloxacin utilizando como fuente de luz una lámpara de 85 W (λ : 450 – 650 nm) y bajo los parámetros optimizados (concentración inicial de antibiótico: 10 mg L⁻¹, pH: 6, carga de catalizador: 0.25 g L⁻¹), degradaron el 74.3 % de levofloxacin en 2 h de reacción empleando el material propuesto en comparación con 42.6 % al usar Bi₂WO₆. La degradación se monitoreó por espectroscopia UV-Vis a $\lambda_{\text{máx}}$: 286.5 nm. La mejora fue atribuida a la eficiencia fotocatalítica del material propuesto por la disminución de la recombinación de los portadores de carga debido a que el grafeno actuó como transportador de carga.³⁵

Abri *et al.* (2019) reportaron el dopaje de ZnO con Ce en 1, 3 y 5 % m/m sintetizado vía hidrotermal para la degradación en mezcla de acetaminofén, levofloxacin y nizatidina. La degradación fue realizada en un reactor de 250 mL con 5 mg L⁻¹ de la mezcla de antibióticos,

1 g L⁻¹ de dosis de catalizador e irradiada con una lámpara de mercurio UV-B (8 W). El seguimiento de la degradación de la mezcla se llevó a cabo por espectroscopia UV-Vis a $\lambda_{\text{máx}}$: 243, 288 y 314 nm para acetaminofén, levofloxacino y nizatidina, respectivamente. Bajo las condiciones descritas anteriormente, se logró la degradación del 96 % de nizatidina y levofloxacino y del 65 % para acetaminofén durante 4 h de reacción empleando el material dopado con 1 % de Ce. Los autores atribuyeron este resultado al tamaño de partícula del material y a la participación del metal dopante como una trampa de electrones para inhibir la recombinación de los pares e^-/h^+ fotogenerados.³⁶

Gupta *et al.* (2016) evaluaron la actividad fotocatalítica del compuesto Ag/AgBr/BiOBr sintetizado vía precipitación. Las pruebas fotocatalíticas se realizaron en un reactor tipo batch de forma cilíndrica a 25 °C, utilizando 100 mL de disolución de levofloxacino a la concentración óptima. El efecto del pH (4, 6, 8 y 10), la dosis de catalizador (0.25, 0.50, 0.75, 1.0 y 1.25 g L⁻¹), así como la concentración inicial del antibiótico (5, 10 y 15 mg L⁻¹) fueron los parámetros a estudiar durante la degradación. La evolución de la degradación se realizó por espectroscopia UV-Vis a $\lambda_{\text{máx}}$: 286 nm. En 90 min alcanzaron la degradación del 74 % de levofloxacino bajo las siguientes condiciones: pH 8, dosis de catalizador 1 g L⁻¹ y concentración inicial del antibiótico 10 mg L⁻¹, al utilizar el compuesto ternario en comparación con 56 % de degradación solo con BiOBr. Este resultado se asocia al aumento de sitios activos disponibles en la superficie del catalizador.³⁷

2.2 Síntesis y actividad fotocatalítica de Fe/ZnO

La síntesis de ZnO dopado con hierro ha sido ampliamente estudiada, empleando diversos métodos de síntesis y aplicada principalmente a la degradación fotocatalítica de colorantes, como se describen a continuación:

Roguai *et al.* (2021) estudiaron la degradación de azul de metileno en presencia de nanopartículas de ZnO dopadas con 0.02, 0.05 y 0.10 % atómico de Fe. Las nanopartículas fueron sintetizadas mediante co-precipitación empleando acetato de zinc dihidratado y cloruro férrico como precursores del Zn y Fe. La disolución se ajustó a pH 12 con NaOH 0.3 M. Finalmente, los materiales fueron calcinados a 600 °C por 2 h. Los autores reportaron la disminución de la energía de banda prohibida con el aumento del agente dopante respecto al ZnO puro (3.05, 3.05, 2.97 y 2.93 eV para 0, 0.02, 0.05 y 0.10 % de Fe). El mismo comportamiento fue observado para el tamaño de cristalito. La degradación se realizó con 10 mL de disolución de azul de metileno, irradiada con lámpara UV (λ : 254 nm). El seguimiento de ésta se evaluó en la decoloración a 664 nm utilizando un espectrofotómetro UV-Vis, obteniendo mayor porcentaje de degradación (90 %) con el ZnO sin dopar en 90 min respecto a los materiales dopados con 2, 5 y 10 % Fe, en los cuales la tasa de degradación alcanzó el 20, 18 y 11 %, después de un mayor periodo de exposición (120 min). La baja actividad de los materiales dopados fue asociada a la disminución del tamaño de cristalito y a los valores de energía de la banda prohibida, los cuales son factores importantes en la mejora de la actividad fotocatalítica para fines de este estudio.³⁸

Bawazeer *et al.* (2021) evaluaron la actividad fotocatalítica de nanopartículas de ZnO dopadas con Fe (0, 1.0, 2.5, 5.0 y 7.5 % m/m de Fe) en la degradación de verde de metilo. La síntesis de los materiales se llevó a cabo por el método sol-gel con nitrato de zinc hexahidratado

y nitrato de hierro hexahidratado como materiales de partida de Zn y Fe, respectivamente. Para ajustar el pH de la disolución utilizaron ácido cítrico. Por último, los materiales se calcinaron a 500 °C por 3 h. La evolución de la degradación del verde de metilo a 20 mg L⁻¹ empleando 50 mg de catalizador e irradiada con lámparas UV (18 W, λ : > 367 nm) se monitoreó por espectroscopia UV – Vis a 367 nm. Los resultados destacan la reducción del tamaño de cristalito de 23 a 9 nm y de los valores de E_g de 3.287 a 3.212 eV cuando el contenido de Fe incrementó de 0 a 7.5 % m/m en el sistema. Esta reducción es atribuida al tamaño y forma de las nanopartículas, así como a la concentración del dopante y las características de la microestructura. Por otro lado, el material dopado con 7.5 % de Fe mostró la máxima actividad fotocatalítica removiendo el 100 % del colorante en 40 min en comparación con el ZnO (28 % degradación en 60 min). Este comportamiento, se relaciona con una mayor absorción de fotones de luz visible por parte del material dopado conforme el aumento del contenido de Fe en el sistema.³⁹

Meng *et al.* (2018) sintetizaron nanopartículas de ZnO y ZnO dopado con Fe (0.25, 0.50, 0.75 y 1.0 %) por el método de precipitación por flujo paralelo. Utilizaron nitrato de zinc hexahidratado y nitrato de hierro nonahidratado como precursores del Zn y Fe, respectivamente. El pH fue ajustado a 6.8 con una mezcla de amonio-agua (1 mol L⁻¹). Por último, los precipitados obtenidos se calcinaron durante 2 h a 400 °C. Los autores reportaron la disminución del tamaño de cristalito conforme al incremento de la incorporación de Fe y lo asociaron a la diferencia de los radios iónicos de ambos metales (Fe: 0.064 nm y Zn: 0.074 nm), la cual permite la contracción de la red impidiendo el crecimiento de los cristales. Además, el área superficial de los materiales incrementó y después disminuyó con la adición de Fe (16.9, 19.7, 30.3, 23.6 y 20.4 m² g⁻¹ para ZnO, 0.25, 0.50, 0.75 y 1.0 % Fe, respectivamente). Los materiales sintetizados fueron probados en la degradación fotocatalítica de 50 mL de rodamina B (10 mg L⁻¹) con 0.05

g de catalizador bajo radiación UV-Vis; obteniendo la degradación del 86 % en la región UV y 31 % en la región visible con el material 0.5 % Fe el cual exhibió el rendimiento fotocatalítico más alto, asociado a la disminución del tamaño de cristalito, el incremento del área superficial y mayor tasa de separación de los portadores de carga fotogenerados.⁴⁰

2.3 Síntesis y actividad fotocatalítica de Mn/ZnO

La síntesis de ZnO dopado con manganeso se ha reportado a través de diferentes métodos de síntesis. Los materiales sintetizados han sido aplicados principalmente en la degradación de colorantes y en pruebas de desinfección de agua, como se plantea a continuación:

Azam-Qamar *et al.* (2021) reportaron la degradación de azul de metileno en agua residual bajo radiación solar natural y paralelamente realizaron la desinfección de patógenos empleando el nanocomposito ZnO dopado con g-C₃N₄/Mn. La síntesis fue llevada a cabo dispersando el g-C₃N₄ en agua desionizada; adicionando cloruro de manganeso tetrahidratado y acetato de zinc dihidratado. Utilizaron NaOH 4 M como agente precipitante. El material obtenido fue calcinado a 560 °C por 6 h con rampa de calentamiento de 5 °C min⁻¹. El mismo procedimiento fue realizado para la síntesis de los materiales con 20, 30, 35, 40, 50 y 55 % g-C₃N₄/Mn. El material heteroestructurado g-C₃N₄/Mn-ZnO presentó mayor área superficial (56.57 m² g⁻¹) respecto al ZnO (12.23 m² g⁻¹) y al Mn-ZnO (13.45 m² g⁻¹), la cual puede promover el crecimiento y el número de sitios activos. Respecto al estudio fotocatalítico, emplearon 0.1 g de catalizador dispersado en 100 mL de disolución del colorante a 10 mg L⁻¹ bajo radiación solar natural. El seguimiento de la reacción se realizó por espectrofotometría UV-Vis a λ : 663.5 nm. El nanocomposito con carga de 40 % g-C₃N₄ mostró actividad fotocatalítica favorable degradando 98 % del colorante. Esta respuesta fue atribuida a la supresión de la

recombinación de los pares e^-/h^+ y a la gran área superficial del material. Por otro lado, las propiedades antibacterianas de los materiales fueron estudiadas en la inactivación de *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus* y *Streptococcus salivarius*; los resultados evidenciaron la disminución del halo de inhibición al utilizar el catalizador propuesto por lo que el material tiene efecto bactericida para los grupos de bacterias Gram-positivas y Gram-negativas.⁴¹

Achouri *et al.* (2020) sintetizaron nanopartículas de ZnO dopadas con Mn vía solvotermal, disolviendo 2.33 mmol de acetato de zinc dihidratado en 35 mL de etanol y agregando la misma cantidad de NaOH dispersado en el mismo solvente. Los materiales dopados con 1, 3, 5 y 7 % de Mn se sintetizaron empleando acetato de manganeso tetrahidratado en las mismas condiciones experimentales. Los autores reportaron la disminución del tamaño de partícula conforme aumentó la cantidad de agente dopante asociado a la inhibición del crecimiento de las nanopartículas debido a la presencia de los iones dopantes. Además, los valores de E_g decrecieron de 3.06 a 2.83 eV para ZnO y ZnO:Mn (7 %); dicho comportamiento fue producido por la formación de subniveles atómicos ópticamente activos en el ZnO. Por otra parte, la actividad fotocatalítica de los materiales fue evaluada en la degradación de naranja II modificando la dosis de catalizador de 0.5 a 3.0 g L⁻¹, la concentración inicial del colorante de 5, 10 y 20 mg L⁻¹ y el pH en un rango de 4.5 a 9.0. Las condiciones óptimas de reacción fueron 2 g L⁻¹ del catalizador dispersado en 30 mL de disolución acuosa del colorante a 10 mg L⁻¹ ajustada pH 9.0 y expuesta a radiación solar simulada (5.5 m W² cm⁻²). El proceso de degradación fue monitoreado a 485 nm usando un espectrofotómetro UV-Vis. El ZnO:Mn (3 %) degradó completamente al naranja II. Este comportamiento fue atribuido al aumento del área superficial de dicho material y a que los iones Mn²⁺ actuaron como una trampa de electrones

reduciendo la recombinación del par e^-/h^+ dando como resultado mayor producción de los radicales $\cdot\text{OH}$ en dicho material.⁴²

Tofiuq *et al.* (2020) reportaron la síntesis hidrotermal de nanoestructuras a base de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ (x: 0.02, 0.04 y 0.06). Los catalizadores se sintetizaron usando 6.71 g de acetato de zinc dihidratado disuelto en 60 mL de agua desionizada y adicionando NaOH hasta la formación del hidróxido de zinc. Finalmente, el material fue secado a 70 °C. El mismo procedimiento fue seguido para (2, 4 y 6 molar % Mn) disolviendo acetato de manganeso tetrahidratado y acetato de zinc dihidratado juntos en el mismo disolvente. Para la formación del precipitado adicionaron NaOH y ácido tánico. Encontraron la disminución del tamaño de cristalito de 52 a 42 nm cuando la concentración de agente dopante incrementó a 6 %. Así mismo, reportaron el incremento de la E_g de 3.28 a 3.42 eV para ZnO y $\text{Zn}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{O}$, respectivamente; debido a que cuando la concentración del dopante es mayor al valor óptimo, la distancia promedio de los portadores atrapados se reduce y entonces, los sitios del dopante actúan como centros de recombinación disminuyendo la actividad fotocatalítica, atribuido al efecto Burstein Moss.⁴³

2.4 Síntesis de Fe-Mn/ZnO

La síntesis del ZnO co-dopado con hierro y manganeso ha sido muy poco estudiada y, por ende, las aplicaciones de tal material se han limitado únicamente a estudiar sus propiedades de manera general.

Malapati y Singh (2020), estudiaron películas delgadas de ZnO co-dopadas con Mn, Fe y Fe-Mn depositadas sobre sustratos de Si (100) en gas nitrógeno por pulverización catódica con magnetrón de radiofrecuencia. La deposición catódica para los materiales con Mn5 %, Fe5 % y Mn5 % - Fe5 % fue realizada durante 60 min con 100 W, la distancia del objetivo al sustrato de 80 mm y presión del gas de 15 mTorr. Los autores reportaron la formación de estructuras

tipo wurtzita hexagonal con orientación hacia el plano (002) en el eje C, sin la formación de fases secundarias asociadas a MnO_2 o Fe_2O_3 . La intensidad del plano (002) disminuyó y se desplazó hacia ángulos inferiores para el material co-dopado respecto a los materiales individuales, consecuencia del estrés por la diferencia de los radios iónicos de Mn y Fe. Las imágenes por FE-SEM mostraron microestructura densa con tamaño de cristalito medio bajo para ZnO co-dopado con Mn5 % - Fe5 %. El tamaño de cristalito varió alrededor de 35, 28 y 19 nm para Mn5 %, Fe5 % y Mn5 % - Fe5 %. Además, la presencia de Fe y Mn se determinó por EDS. Por otro lado, los espectros Raman indicaron la vibración del fonón E (alto) y A1 (L0) correspondientes al ZnO de las películas sin activar. El modo a 274 cm^{-1} se perdió en todas las películas, indicando que el nitrógeno no está presente en el ZnO. Mientras que las películas con Mn5 % - Fe5 % mostraron alta intensidad en el modo 964 cm^{-1} respecto a Mn5 % y Fe5 % asociado a la diferencia de los radios iónicos de Mn y Fe.⁴⁴

Hajizadeh-Oghaz (2020), sintetizaron nanopartículas de ZnO co-dopadas con hierro y manganeso a través del método sol-gel. La síntesis fue realizada con sales minerales de acetato de zinc dihidratado, cloruro de manganeso (II) monohidratado, nitrato de hierro (III) y ácido cítrico; además, del uso de etilenglicol como agente polimerizante. Las resinas obtenidas fueron sometidas a tratamiento térmico a 800 °C por 3 h para la obtención de nanopartículas de 1 mol % Mn-Fe-ZnO. Los resultados destacan la formación de geles con simetría correspondiente a la wurtzita hexagonal del ZnO. Además, determinaron la energía de activación de cristalización para el material co-dopado de $\sim 308.19\text{ kJ mol}^{-1}$. El material co-dopado mostró morfología semiesférica con tamaño de partícula entre 20 y 30 nm. Así mismo, el hierro estuvo presente como Fe^{3+} lo cual se asocia a estructuras tetraédricas y octaédricas.⁴⁵

2.5 Análisis crítico de la literatura

De acuerdo con la revisión bibliográfica realizada hasta el momento, se ha implementado el proceso de fotocatalisis heterogénea en la degradación de levofloxacin utilizando TiO_2 como catalizador empleando diversas técnicas de modificación con el fin de mejorar la eficiencia fotocatalítica del mismo. Se ha documentado el uso de ZnO dopado con otros metales (Ce) además, han profundizado su uso principalmente en la degradación de colorantes y se han reportado diversos métodos de síntesis para la obtención de dicho material. Además, se ha demostrado que el dopaje individual con Fe y Mn mejora las propiedades fotocatalíticas del ZnO . Sin embargo, hasta ahora su uso como co-dopantes se ha enfocado únicamente al estudio general de sus propiedades (tamaño de partícula, tipo de estructura y la verificación del co-dopaje).

2.6 Hipótesis

La degradación completa y mineralización de al menos 50 % de levofloxacin en medio acuoso se logra empleando el fotocatalizador Fe-Mn/ ZnO bajo radiación solar simulada.

2.7 Aportación científica

La degradación de levofloxacin mediante el proceso de fotocatalisis heterogénea bajo radiación solar simulada utilizando como fotocatalizador Fe-Mn/ ZnO ; además, de la determinación de especies reactivas.

2.8 Objetivos

2.8.1 Objetivo general

Degradar completamente al levofloxacin en medio acuoso empleando el fotocatalizador Fe-Mn/ZnO bajo radiación solar simulada.

2.8.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar los fotocatalizadores Fe-Mn/ZnO, Fe-ZnO, Mn-ZnO y ZnO por el método sol-gel.
2. Determinar el efecto de co-dopaje de Fe-Mn en las características estructurales, ópticas y electrónicas de los materiales obtenidos.
3. Determinar el efecto del contenido de Fe, contenido de Mn y cantidad de catalizador en la degradación fotocatalítica de levofloxacin en medio acuoso.
4. Realizar las pruebas de fotólisis y adsorción de levofloxacin.
5. Determinar las especies reactivas que tienen efecto en el proceso de degradación de levofloxacin empleando el fotocatalizador Fe-Mn/ZnO.
6. Determinar algunos de los subproductos de degradación por cromatografía iónica.
7. Evaluar la estabilidad del fotocatalizador Fe-Mn/ZnO.

CAPÍTULO 3

3. METODOLOGÍA

3.1 Reactivos

Todos los reactivos fueron grado analítico. El levofloxacino (pureza > 98%) fue de Sigma-Aldrich al igual que el acetato de zinc dihidratado (pureza > 99 %), el sulfato de manganeso (II) monohidratado (pureza > 99 %), el nitrato de hierro (III) nonahidratado (pureza > 99 %), el ácido fórmico (pureza > 95%) y el acetonitrilo grado HPLC. También se empleó hidróxido de amonio (28.59 %) de J.T. Baker. En todo momento, se utilizó agua bidestilada proveniente de Laboratorios Monterrey S.A. de C.V.

3.2 Materiales y reactivos

Los materiales y equipos utilizados durante el desarrollo de este trabajo se reportan en la **Tabla 3.1**.

3.3 Parte experimental

3.3.1 Síntesis de $\text{Fe}_x\text{-Mn}_x/\text{ZnO}$

La síntesis de los fotocatalizadores se realizó mediante el método sol-gel. En un vaso de precipitado de 400 mL se disolvió $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 250 mL de agua bidestilada (formación del sol) bajo agitación constante. La disolución se ajustó a pH 8.5 con NH_4OH concentrado agregado gota a gota, dando lugar a la gelificación del sol. Posteriormente, el gel se dejó envejecer por 48 h y se filtró a vacío y se secó a 80 °C por 48 h. Finalmente, fue calcinado a 450 °C durante 4 h en un horno tubular con atmósfera de aire y una

rampa de calentamiento de 2 °C min⁻¹. Para fines comparativos, se realizó la síntesis de los materiales ZnO, Mn/ZnO y Fe/ZnO bajo las mismas condiciones, excluyendo los precursores de Mn y Fe, según correspondiera.

Tabla 3.1 Lista de equipos y materiales utilizados durante el proyecto.

Equipos y materiales	Marca	Modelo
Balanza analítica	Ohaus Pioneer	PA224C
Estufa de secado	Quality Lab Inc.	30 GC Lab Oven
Potenciómetro	Thermo Scientific	Orion Star A111
Baño de ultrasonido	Fisher Scientific	FS30
Parrilla de agitación y calentamiento	Fisher Scientific IKA	C-MAG HS10
Bomba de vacío	US Motors	C55JXKPK-5060
Centrifuga	Thermo Scientific	Sorvall ST16
Horno tubular	MTI Corporation	GSL-1100X
Simulador solar	Atlas	Sunset XLS+
Espectrofotómetro UV-Vis	Varian	Cary 50
Analizador de carbono orgánico total	Shimadzu	TOC-VCSH
Cromatógrafo de líquidos de alta resolución, HPLC-DAD	Young Lin	YL9100
Columna de fase reversa	Thermo Scientific	Hypersil Gold C18
Cromatógrafo de intercambio iónico	Thermo Scientific	DIONEX ICS-1100
Columna de intercambio aniónico	Thermo Scientific	Dionex IonPAC AS23
Espectrofotómetro de absorción atómica	Varian	SpectrA 220FS
Difractómetro de rayos X	Siemens	D500
Equipo de fisisorción de nitrógeno	Micromeritics	TriStar II Plus versión 3.01
Espectrofotómetro UV-Vis con reflectancia difusa	Thermo Scientific	Nicolet Evolution 300
Microscopio electrónico de barrido	JEOL	JSM6510-LV
Espectrofotómetro de infrarrojo	Perkin Elmer	Paragon 1000 PC
Espectrofluorómetro	Perkin Elmer	LS-55
Potenciostato	BioLogic	SP-150
Horno de microondas	CEM	Mars 6
Filtros	Whatman	Filtro de papel de 125 mm
	Whatman	Filtro de fibra de vidrio de 47 mm
	Phenex	RC 0.45 µm

3.3.2 Caracterización de Fe_x-Mn_x/ZnO

3.3.2.1 Difracción de rayos X

Todos los materiales calcinados fueron analizados por difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Siemens D500 para la identificación de la fase cristalina formada en el intervalo de 2θ entre 5° y 90° con tamaño de paso de 0.05° . El tamaño de cristalito (D) se calculó mediante la ecuación de Scherrer a partir de la intensidad del pico principal (101) de difracción.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

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.⁴⁶

3.3.2.2 Fisorción de nitrógeno

La determinación de las características texturales se realizó mediante la técnica de fisorción de nitrógeno utilizando un equipo Micromeritics modelo TriStar II Plus Versión 3.01 con temperatura de desgasificación por vacío a 200°C durante 5 h. El área superficial específica fue calculada mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) a partir de las isotermas de adsorción con nitrógeno y la distribución del tamaño de poro por el modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

3.3.2.3 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa

Con la finalidad de determinar el valor de la E_g de cada material, las muestras fueron analizadas por espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis-DRS) en un espectrómetro Thermo Nicolet Evolution 300 con esfera de integración (TFS-Praying Mantis) en un rango de longitud de onda de 200 a 800 nm. Se analizó una muestra de BaSO₄ (Spectralon) como patrón de referencia. A partir de este análisis y con base en la ecuación de Kubelka-Munk (**Ecuación 3.2**) se calculó la E_g de los polvos obtenidos.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{(Ecuación 3.2)}$$

Donde R es la reflectancia de la muestra. En la función de Kubelka-Munk modificada $(F(R) hv)^{1/2}$ 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 y el valor de la energía obtenido corresponde a la E_g .⁴⁶

3.3.2.4 Microscopia electrónica de barrido con análisis de energía dispersiva de rayos X

La morfología, el tamaño de partícula y la composición química de los materiales fueron analizados por microscopia electrónica de barrido con análisis de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS) con un microscopio JEOL JSM6510-LV operado a 5 keV.

3.3.2.5 Espectroscopia de infrarrojo

Los materiales fueron analizados por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) con la ayuda de un espectrofotómetro Perkin Elmer Paragon 1000 PC en el rango de 450 a 4500 cm⁻¹. La preparación de las muestras consistió en mezclar en un mortero de ágata la muestra a analizar con KBr previamente secado manteniendo la relación 1 % muestra

respecto a la sal. Finalmente, el polvo obtenido se colocó en el portamuestra y se procedió al análisis.

3.3.2.6 Espectroscopia de fotoluminiscencia

Los espectros de fotoluminiscencia (PL) de los materiales se obtuvieron en un espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo LS-55 con longitud de onda de excitación a 325 nm.

3.2.2.7 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron en un potenciostato BioLogic SP-150 con Na_2SO_4 0.5 M como electrolito soporte, electrodo de referencia de Ag/AgCl y contraelectrodo de Pt dentro de una celda de cuarzo. La preparación de la muestra consistió en dispersar 30 mg de muestra con 400 μL de Nafión y 600 μL de etanol por 20 min en baño de ultrasonido. Para el soporte sobre vidrio FTO (óxido de estaño dopado con boro) se colocaron tres capas consecutivas de 50 μL de la muestra dispersada, dejando evaporar los solventes entre una capa y otra.

3.3.3 Sistema fotocatalítico

Las pruebas fotocatalíticas se realizaron en un reactor tipo batch de 400 mL con 250 mL de disolución de LVF a 15 mg L^{-1} bajo agitación constante con radiación solar simulada utilizando un simulador solar (SUNTEST, XLS+ Heraeus, Alemania, que emite radiación de 200 a 800 nm) manteniendo fija la intensidad de radiación (30 W m^{-2}) en función del tiempo de reacción (**Figura 3.1**). La toma de muestra fue cada 30 min hasta completar 3 h. Previamente, en todos los experimentos la disolución del antibiótico con el catalizador en suspensión se

mantuvo en oscuridad durante 30 min, tiempo requerido para alcanzar el equilibrio adsorción-desorción. La evaluación de la degradación del antibiótico se monitoreó mediante el seguimiento de la reacción por HPLC y el grado de mineralización por análisis de carbono orgánico total (COT).

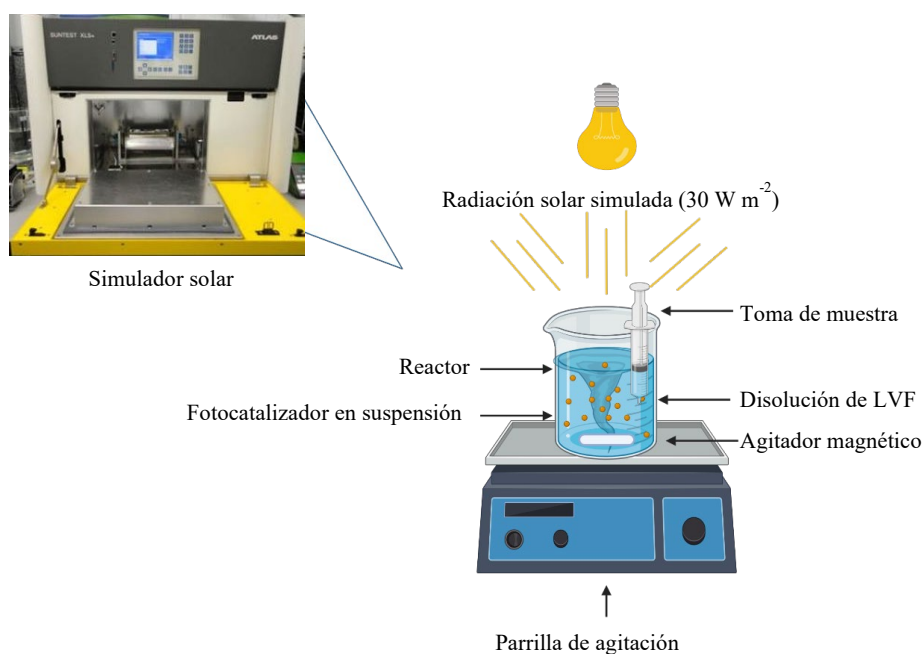


Figura 3.1 Representación del sistema fotocatalítico.

3.3.3.1 Implementación del método analítico

La evolución de la degradación del LVF se realizó mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) en un cromatógrafo Young Lin YL9100 con sistema de detección de arreglo de diodos (DAD) marca Young Lin modelo YL9160. En la **Tabla 3.2**, se muestran las condiciones cromatográficas de dicho método. Todas las muestras fueron filtradas utilizando filtros de celulosa regenerada Phenex de 0.45 μm antes de ser analizadas. En la **Tabla 3.3**, se observa el rango de calibración lineal, el coeficiente de correlación de Pearson (R), el límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ). Estos dos últimos fueron determinados

mediante la relación señal/ruido 3:1 y 10:1 del área del pico del analito, respectivamente.⁴⁷ La precisión del método fue expresada como desviación estándar relativa (RSD).

Tabla 3.2 Condiciones experimentales para la determinación de LVF e iones inorgánicos.

Variable	Condición para Cromatografía de líquidos	Condición para Cromatografía iónica
Columna	Hypersyl Gold C18 (4.6 x 250 mm, 5 µm)	Dionex IonPac AS23, amina cuaternaria (4 x 250 mm)
Fase móvil	ACN/Agua pH 3.0 (ácido fórmico)	4.5 mM Na ₂ CO ₃ /0.8 mM NaHCO ₃
Flujo (mL min ⁻¹)	1.2	1.0
Longitud de onda (nm)	289	N/A
Volumen de inyección (µL)	20	25
Corriente aplicada (mA)	N/A	25
Temperatura (°C)	N/A	25
Supresor	N/A	Dionex ASRS 3004 mm
Detector	Arreglo de diodos	Conductividad
		F ⁻ : 4.04
Tiempo de retención (min)	LVF: 2.2	NO ₂ ⁻ : 9.35
		NO ₃ ⁻ : 14.13

Tabla 3.3 Parámetros analíticos de los métodos de cuantificación empleados.

Técnica analítica	Analito	Rango de calibración (mg L ⁻¹)	Coefficiente de Pearson (r)	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	% RSD
HPLC	LVF	1-25	0.9998	0.12	0.39	1.62
CI	F ⁻	1-15	0.9998	0.04	0.13	1.45
CI	NO ₂ ⁻	1-15	0.9997	0.04	0.14	1.53
CI	NO ₃ ⁻	1-15	0.9998	0.05	0.16	1.49
AAS	Fe	0.5-5	0.9997	0.02	0.06	1.32
AAS	Mn	0.5-5	0.9997	0.04	0.14	1.99
AAS	Zn	0.5-5	0.0998	0.03	0.09	1.16

3.3.4 Determinación de condiciones óptimas de degradación

Con la finalidad de determinar la mejor condición de degradación se implementó un diseño central compuesto centrado en las caras con tres factores a dos niveles ($\alpha = 1$) y seis réplicas del punto central, dando un total de 20 experimentos realizados de manera secuencial. Los factores estudiados fueron el contenido de hierro y manganeso (% m/m) incorporados al ZnO y la cantidad de catalizador en la degradación. La concentración de LVF se mantuvo constante en la disolución 15 mg L^{-1} y como variable de respuesta el porcentaje de degradación y mineralización del antibiótico, así como la constante de velocidad de reacción. Mediante la metodología de superficie de respuesta se determinó la mejor condición del sistema. La **Tabla 3.4**, presenta los niveles de cada factor a los que se llevaron a cabo los experimentos planteados. El análisis estadístico se realizó mediante el programa Minitab V.17.

Tabla 3.4 Factores y niveles del diseño experimental 2^3 .

Factor	Nivel mínimo	Punto central	Nivel máximo
Incorporación Fe (% m/m)	0.2	0.6	1.0
Incorporación de Mn (% m/m)	0.2	0.6	1.0
Cantidad de catalizador (g L^{-1})	0.2	0.6	1.0

3.3.5 Estudio de especies reactivas de oxígeno y portadores de carga

El efecto de las posibles ROS y de los portadores de carga implicados en la degradación fotocatalítica de levofloxacino fue estudiado con la mejor condición obtenida del diseño experimental (incorporación % Fe y Mn: 0.2 y cantidad de catalizador: 1.5 g L^{-1}). Para ello, al sistema fotocatalítico descrito en el apartado 3.3.3 se le adicionaron las especies secuestrantes a las concentraciones establecidas en la **Tabla 3.5**.

Tabla 3.5 Estudio de especies de oxígeno reactivas y portadores de carga.

ROS	Agente inhibidor	Relación molar
Radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$)	0.2	1:100
Radical hidroxilo ($\cdot OH$)	0.2	1:100
Huecos (h^+)	0.2	1:100

3.3.6 Determinación de subproductos de degradación

Una vez establecida la condición óptima de degradación se llevó a cabo la cuantificación de los iones inorgánicos F^- , NO_2^- y NO_3^- mediante cromatografía de iones (CI) utilizando un cromatógrafo Thermo Scientific Dionex ICS1100. En la **Tabla 3.2** y **3.3** se presentan las condiciones cromatográficas del análisis y la implementación del método para cada ion.

3.3.7 Evaluación de estabilidad del catalizador

La estabilidad del catalizador Fe_{0.2}-Mn_{0.2}/ZnO se estudió mediante dos vías: liberación de iones correspondientes y el reúso de este. Para la liberación de los iones, el análisis se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica Varian SpectrAA 220 FS con las lámparas de cátodo hueco de Fe, Zn y Mn respectivamente, marca PHOTRON. En la **Tabla 3.3** se presentan los parámetros analíticos determinados para cada metal. Con relación al reúso del catalizador, después de la primera ejecución el catalizador se lavó con agua bidestilada y fue recuperado mediante centrifugación por 5 min a 10,000 rpm (revoluciones por minuto) con secado a ~80 °C. El procedimiento anterior, fue repetido las veces necesarias hasta completar 4 reúsos. Todas las muestras fueron filtradas con filtros de 0.45 μm antes de analizarse y resguardadas a 4 °C hasta su análisis.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Caracterización de los fotocatalizadores Fe_x-Mn_x/ZnO

A continuación, se presenta la caracterización de los materiales sintetizados vía sol-gel de acuerdo con el diseño experimental **Sección 3.3.4**, así como de los materiales individuales, logrando la síntesis del ZnO puro, 2 materiales dopados y 9 materiales co-dopados.

4.1.1 Difracción de rayos X

En la **Figura 4.1**, se presentan los difractogramas obtenidos de cada catalizador. Es posible observar que los picos a 2θ corresponden a la wurtzita hexagonal del ZnO (JPCDS No. 36-1451). Sin embargo, los materiales Fe_{0.6}-Mn_{0.2}/ZnO y Fe_{1.0}-Mn_{0.6}/ZnO presentan una fase secundaria o impurezas relacionadas a óxidos de manganeso (α -MnO₂: holandita y δ -MnO₂: birnesita). Este efecto ha sido relacionado con óxidos provenientes de los metales dopantes utilizados por Badawi *et al.* (2022) al dopar ZnO con Ni, Co, Mn y Fe.⁴⁸ También, se observa variación en la intensidad de los planos (100), (002) y (101) entre sí y desplazamiento del plano (101) hacia ángulos más altos (**Figura 4.1a**). Este comportamiento se atribuye a cambios en el tamaño de cristalito, densidad de dislocación y contracción de los parámetros de red debido al estrés generado por los radios iónicos del Fe (0.64 Å) y Mn (0.80 Å) presentes en el material.^{39,44} También expone el reemplazo o la integración del Fe y Mn en los sitios intersticiales en la estructura del ZnO.⁴⁹ Estos resultados confirman la incorporación de los metales dopantes en la matriz del ZnO.⁴⁸

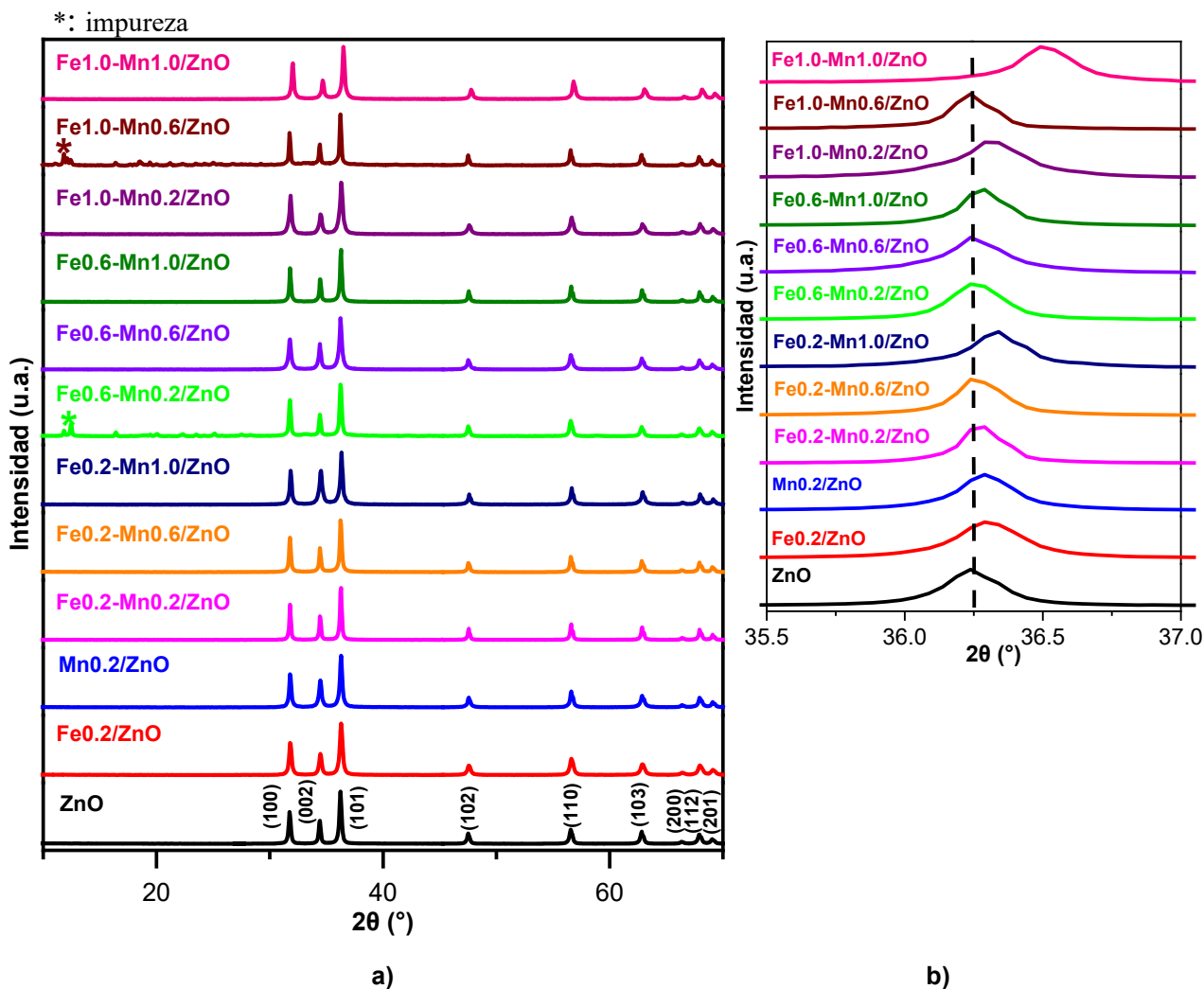


Figura 4.1 a) Difractograma de ZnO, Fe_{0.2}/ZnO, Mn_{0.2}/ZnO, Fe_x-Mn_x/ZnO y b) desplazamiento del plano (101).

4.1.2 Espectroscopia de UV-Vis con reflectancia difusa

Los valores de E_g de todos los materiales obtenidos mediante la función de Kubelka-Munk se reportan en la **Tabla 4.1**. El dopaje individual de Fe y Mn para los materiales Fe_{0.2}/ZnO y Mn_{0.2}/ZnO presentaron mayor reducción de la E_g respecto al ZnO y a los materiales co-dopados. La disminución de la E_g con la incorporación de Fe y Mn se atribuye a la interacción de intercambio “s-d” y “p-d” entre los electrones de la banda de valencia (BV) y

los electrones “d” del metal dopante que reemplazan al catión Zn^{2+} conduciendo a un potencial positivo del borde de la BV y un potencial negativo en la banda de conducción (BC) en la matriz del ZnO, esto también provoca el desarrollo de vacancias de oxígeno y niveles de energía adicionales conduciendo a la disminución de la E_g . Esto significa, que se producen cambios electrónicos (es decir, cambios en el estado de valencia del metal) entre las bandas de BV y BC del ZnO, debido a que la E_g no solo se basa en la composición, sino también en la disposición de los enlaces químicos.^{50,51} Respecto a los materiales co-dopados no hubo cambios significativos de los valores de la E_g , este comportamiento fue reportado por Türkyilmaz *et al.* (2017) al dopar ZnO con Fe, Ni, Ag y Mn.⁵²

Tabla 4.1 Tamaño de cristalito y valores de E_g para ZnO, Fe_{0.2}/ZnO, Mn_{0.2}/ZnO y Fe_x-Mn_x/ZnO.

Material	Tamaño de cristalito (nm)	E_g (eV)	λ (nm)
ZnO	21.73	3.30	377
Fe _{0.2} /ZnO	19.60	3.24	384
Mn _{0.2} /ZnO	23.72	3.23	385
Fe _{0.2} -Mn _{0.2} /ZnO	28.21	3.30	377
Fe _{0.2} -Mn _{0.6} /ZnO	24.20	3.31	376
Fe _{0.2} -Mn _{1.0} /ZnO	21.81	3.30	377
Fe _{0.6} -Mn _{0.2} /ZnO	25.10	3.30	377
Fe _{0.6} -Mn _{0.6} /ZnO	21.04	3.29	378
Fe _{0.6} -Mn _{1.0} /ZnO	26.79	3.28	379
Fe _{1.0} -Mn _{0.2} /ZnO	21.72	3.29	378
Fe _{1.0} -Mn _{0.6} /ZnO	25.93	3.34	372
Fe _{1.0} -Mn _{1.0} /ZnO	23.66	3.32	374

4.1.3 Fisisorción de nitrógeno

En la **Tabla 4.2**, se muestran los parámetros texturales obtenidos para el ZnO, Fe_{0.2}/ZnO, Mn_{0.2}/ZnO y Fe_x-Mn_x/ZnO. Todos los materiales presentaron isoterma tipo III con presencia de ciclo de histéresis H3 según la clasificación de la IUPAC, característica de poros abiertos con forma de hendidura, indicando el predominio de mesoporos (**Figura 4.2**).

Tabla 4.2 Parámetros texturales para ZnO, Fe_{0.2}/ZnO, Mn_{0.2}/ZnO y Fe_x-Mn_x/ZnO.

Material	Área superficial, BET (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Tamaño de poro, BJH (nm)
ZnO	9.26	0.080	29.25
Fe _{0.2} /ZnO	11.18	0.064	20.14
Mn _{0.2} /ZnO	13.43	0.055	14.42
Fe _{0.2} -Mn _{0.2} /ZnO	9.20	0.030	13.73
Fe _{0.2} -Mn _{0.6} /ZnO	12.54	0.047	14.58
Fe _{0.2} -Mn _{1.0} /ZnO	15.16	0.064	15.93
Fe _{0.6} -Mn _{0.2} /ZnO	17.29	0.025	6.48
Fe _{0.6} -Mn _{0.6} /ZnO	16.26	0.052	11.96
Fe _{0.6} -Mn _{1.0} /ZnO	11.74	0.029	10.25
Fe _{1.0} -Mn _{0.2} /ZnO	17.59	0.048	8.58
Fe _{1.0} -Mn _{0.6} /ZnO	15.92	0.028	7.26
Fe _{1.0} -Mn _{1.0} /ZnO	23.96	0.051	8.43

En la mayoría de los materiales, excepto Fe_{0.2}-Mn_{0.2}/ZnO, el área superficial incrementa respecto al ZnO. El aumento en el área superficial favorece el aumento de sitios activos disponibles para la reacción y por consiguiente, puede proporcionar sitios de adsorción y desorción más reactivos para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos aunado a la estructura mesoporosa que también promueve la adsorción, desorción y el transporte de reactivos y productos en el catalizador; es bien sabido, que el proceso fotocatalítico está relacionado principalmente con la adsorción y desorción de moléculas contaminantes en la superficie del fotocatalizador.^{40,51} Por otro lado, el volumen y tamaño de poro para los materiales dopados y co-dopados disminuyó respecto al ZnO.

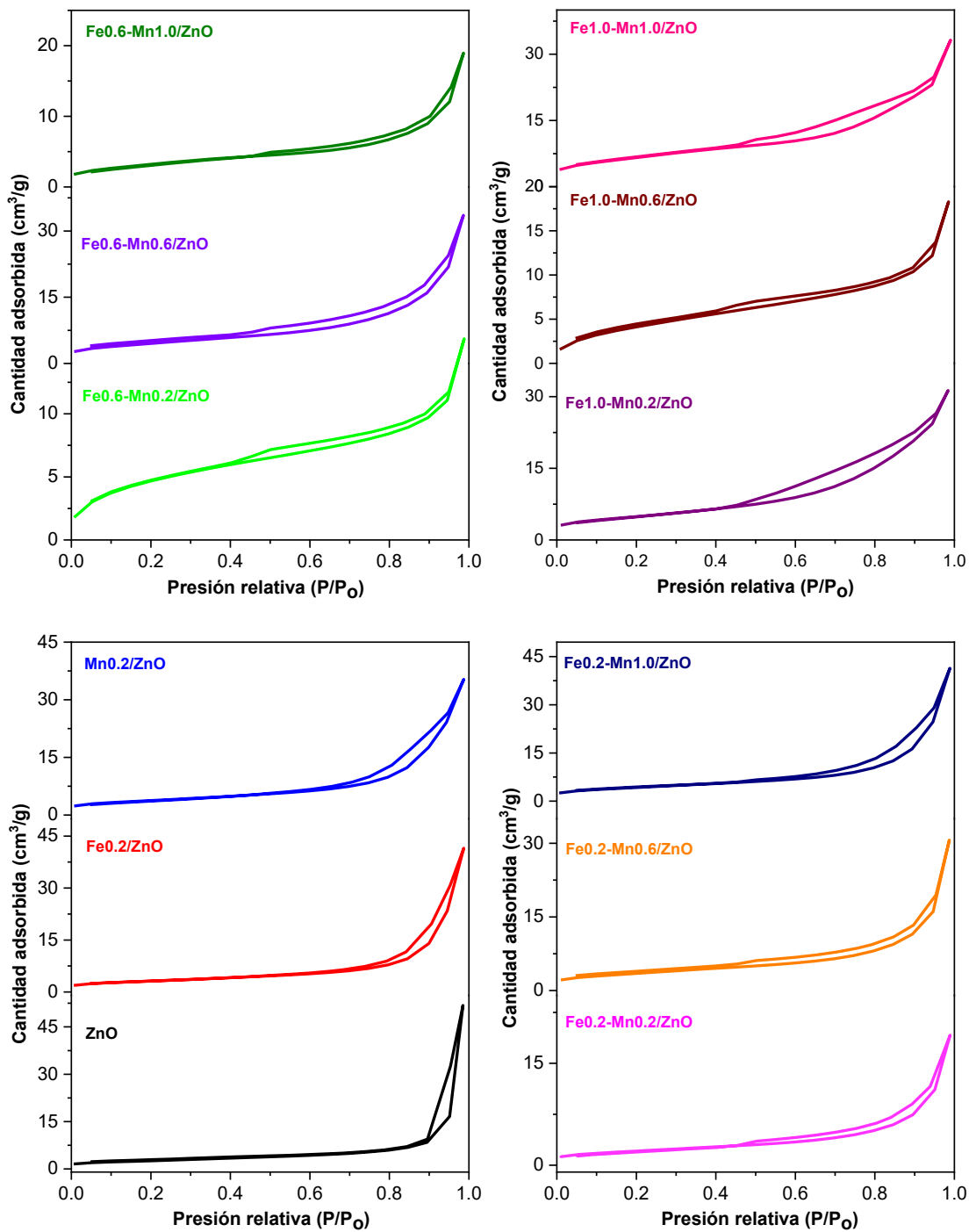


Figura 4.2 Isothermas de adsorción-desorción para ZnO, Fe_{0.2}/ZnO, Mn_{0.2}/ZnO y Fe_x-Mn_x/ZnO.

4.1.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS)

En la **Figura 4.3** se observan las micrografías correspondientes a todos los materiales sintetizados. Dichos materiales mostraron la formación de cristales hexagonales de tamaño micrométrico que tienden a aglomerarse, característica de los materiales sintetizados vía sol-gel, los cuales están recubiertos con partículas de tamaño nanométrico (1-100 nm) (**Tabla 4.3**). El análisis EDS confirmó la presencia de Zn y O; respecto a la incorporación de Fe y Mn no fue posible confirmar la presencia de ambos metales debido al bajo porcentaje de incorporación (< 5 %) (**Figura 4.4**).^{38,51}

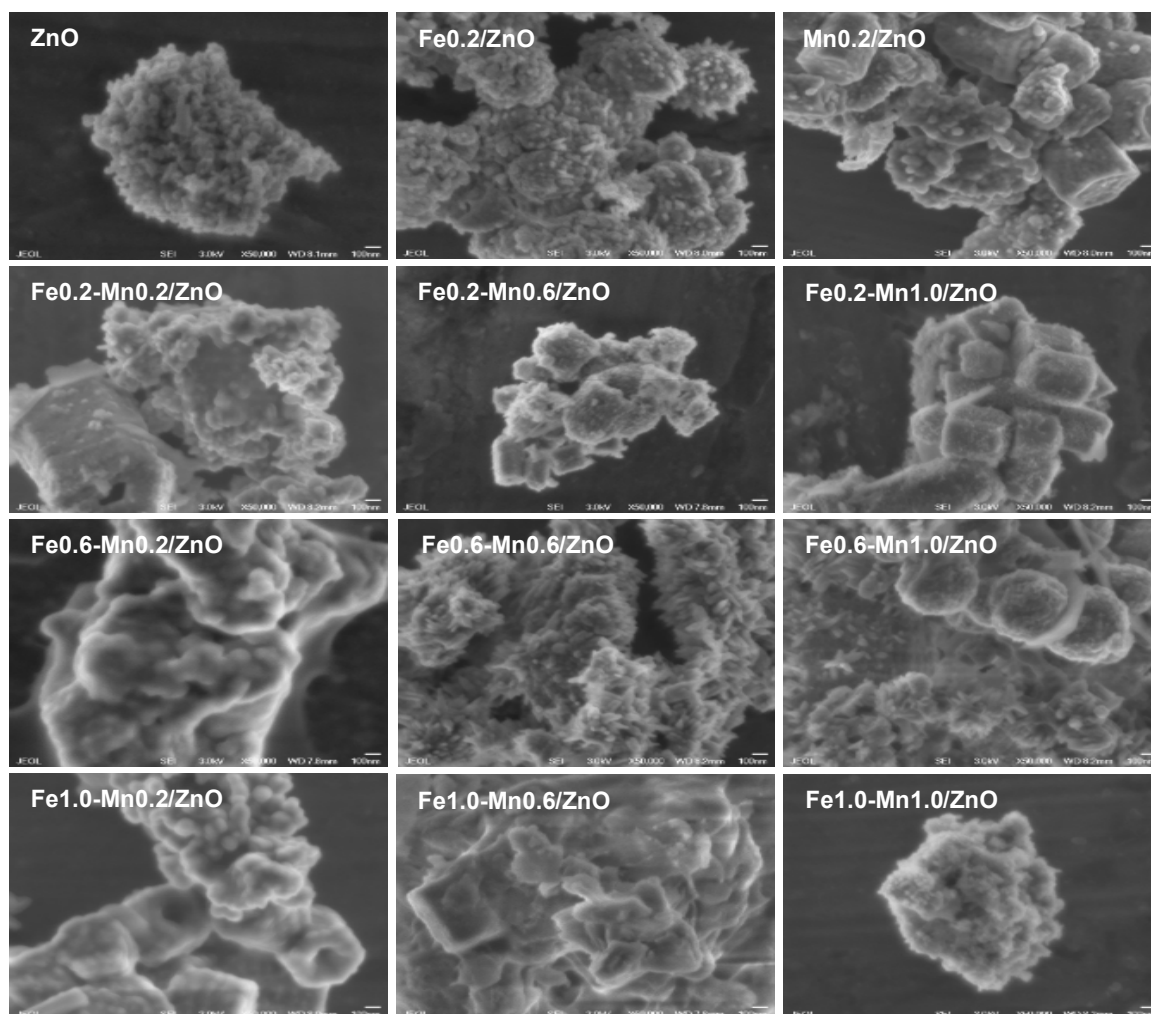


Figura 4.3 Imágenes SEM de ZnO, Fe_{0.2}/ZnO, Mn_{0.2}/ZnO y Fe_x-Mn_x/ZnO.

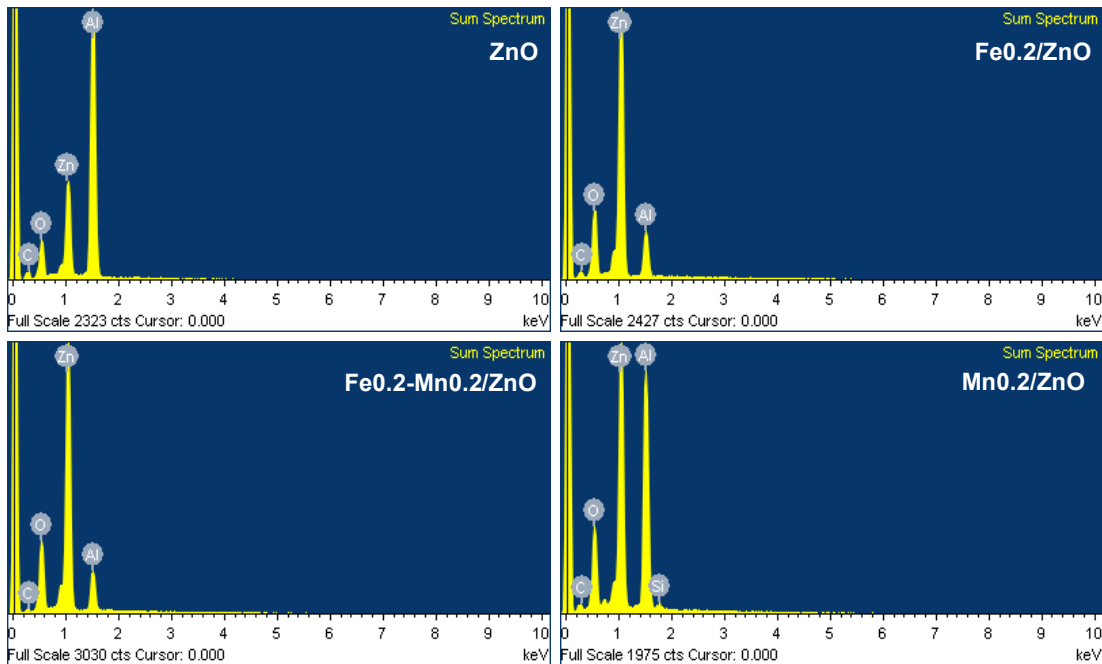


Figura 4.4 Espectros EDS de ZnO, Fe_{0.2}/ZnO, Mn_{0.2}/ZnO y Fe_x-Mn_x/ZnO.

Tabla 4.3 Tamaño de partícula promedio de ZnO, Fe_{0.2}/ZnO, Mn_{0.2}/ZnO y Fe_x-Mn_x/ZnO.

Material	Tamaño de partícula promedio (nm)
ZnO	58.13 ± 12.73
Fe _{0.2} /ZnO	71.78 ± 24.13
Mn _{0.2} /ZnO	111.62 ± 25.16
Fe _{0.2} -Mn _{0.2} /ZnO	97.49 ± 30.00
Fe _{0.2} -Mn _{0.6} /ZnO	85.73 ± 39.26
Fe _{0.2} -Mn _{1.0} /ZnO	77.72 ± 37.40
Fe _{0.6} -Mn _{0.2} /ZnO	177.01 ± 144.69
Fe _{0.6} -Mn _{0.6} /ZnO	86.90 ± 76.60
Fe _{0.6} -Mn _{1.0} /ZnO	313.27 ± 204.20
Fe _{1.0} -Mn _{0.2} /ZnO	246.92 ± 186.15
Fe _{1.0} -Mn _{0.6} /ZnO	200.11 ± 146.57
Fe _{1.0} -Mn _{1.07} ZnO	60.19 ± 33.38

4.1.5 Espectroscopia de absorción atómica (AAS)

La presencia de Fe y Mn fue confirmada mediante la técnica de AAS. En la **Tabla 4.4** se muestran los porcentajes de incorporación de ambos metales. Considerando los valores teóricos, se observa que los porcentajes de Fe y Mn experimentales son muy próximos a los porcentajes teóricos, lo que corrobora la incorporación de dichos metales en la matriz del ZnO. Esto se atribuye al método de síntesis empleado, el cual permite la obtención de materiales con alta pureza controlando la relación estequiométrica y la producción de materiales homogéneos a baja temperatura.⁵³

Tabla 4.4 Cantidad teórica y experimental incorporada a los materiales Fe_{0.2}/ZnO, Mn_{0.2}/ZnO y Fe_x-Mn_x/ZnO.

Material	Fe teórico (% m/m)	Fe experimental (% m/m) *	Mn teórico (% m/m)	Mn experimental (% m/m) *
Fe _{0.2} /ZnO	0.2	0.22 ± 0.003	N/A	N/A
Mn _{0.2} /ZnO	N/A	N/A	0.2	0.2 ± 0.002
Fe _{0.2} -Mn _{0.2} /ZnO	0.2	0.25 ± 0.002	0.2	0.2 ± 0.004
Fe _{0.2} -Mn _{0.6} /ZnO	0.2	0.20 ± 0.001	0.6	0.7 ± 0.006
Fe _{0.2} -Mn _{1.0} /ZnO	0.2	0.20 ± 0.006	1.0	1.0 ± 0.004
Fe _{0.6} -Mn _{0.2} /ZnO	0.6	0.55 ± 0.003	0.2	0.2 ± 0.002
Fe _{0.6} -Mn _{0.6} /ZnO	0.6	0.65 ± 0.003	0.6	0.6 ± 0.002
Fe _{0.6} -Mn _{1.0} /ZnO	0.6	0.60 ± 0.002	1.0	0.9 ± 0.002
Fe _{1.0} -Mn _{0.2} /ZnO	1.0	1.10 ± 0.001	0.2	0.2 ± 0.004
Fe _{1.0} -Mn _{0.6} /ZnO	1.0	1.10 ± 0.001	0.6	0.5 ± 0.003
Fe _{1.0} -Mn _{1.07} ZnO	1.0	1.05 ± 0.008	1.0	1.0 ± 0.006

*n= 6, N/A= No aplica

4.1.6 Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)

En la **Figura 4.5**, se presentan los espectros FT-IR en el rango de 450 a 4000 cm⁻¹ de los materiales ya calcinados. La banda que se observa alrededor de 490 cm⁻¹ es atribuido a la vibración de estiramiento del enlace Zn-O en las coordenadas octaédricas en la estructura cristalina wurtzita de las muestras. Mientras que las señales del estiramiento alrededor de 500 a

700 cm^{-1} se asocian a modos de vibración correspondientes a la absorción de óxidos metálicos, en este caso, a óxidos de hierro y manganeso. La señal en 1383 cm^{-1} pertenece al enlace C-O y la banda de absorción en 1628 cm^{-1} se atribuye a la deformación del carbono y oxígeno doblemente enlazados (C=O) asociados a residuos del precursor del acetato de zinc. El pico en 2350 cm^{-1} corresponde a la adsorción de CO_2 y la banda del estiramiento sobre 3500 cm^{-1} se debe al modo de vibración O-H de los grupos hidroxilos que provienen del agua adsorbida en la superficie del ZnO de la humedad del aire.^{54,55} La actividad fotocatalítica de los semiconductores está estrechamente relacionada con la concentración de grupos OH^- en la superficie del catalizador ya que, al reaccionar con un hueco fotogenerado, proporcionan un electrón para formar radicales $\cdot\text{OH}$ reactivos; como se ha mencionado anteriormente esta especie es una de las principales ROS que degradan a las moléculas contaminantes.⁵¹

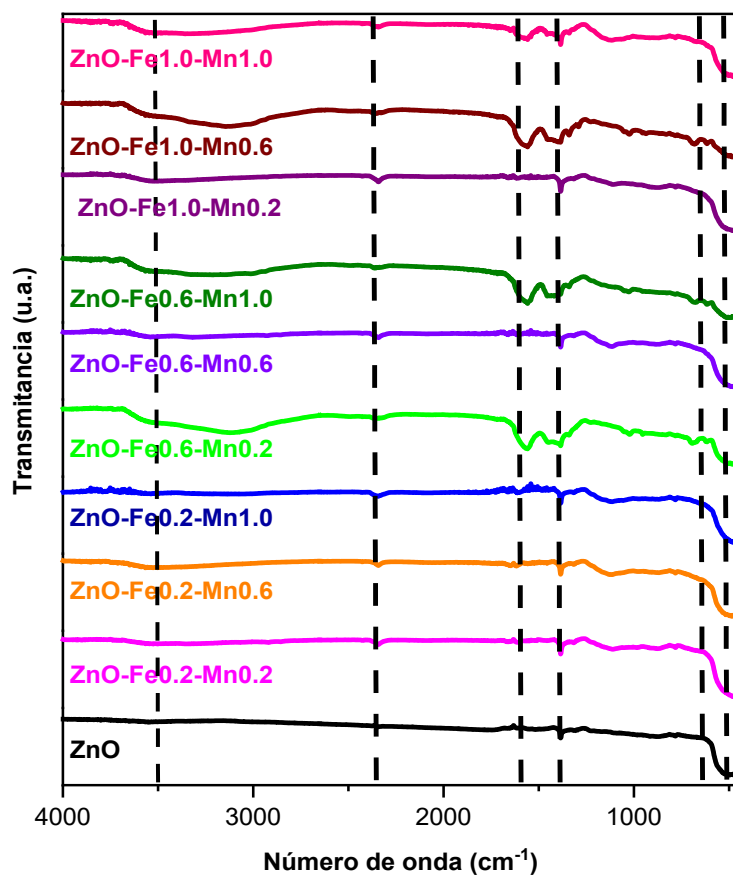


Figura 4.5 Espectros FT-IR de ZnO y $\text{Fe}_x\text{-Mn}_x/\text{ZnO}$.

4.1.6 Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL)

Los espectros de PL del ZnO y Fe_{0.2}-Mn_{0.2}/ZnO realizados a temperatura ambiente con longitud de onda de excitación a 325 nm se presentan en la **Figura 4.6**. Ambos materiales presentaron la señal de mayor intensidad que se centra en el azul alrededor de 486 nm correspondiente a la señal de emisión característica del ZnO. El origen de la banda a 424 nm se asigna a las transiciones de los electrones desde la trampa en el límite del cristalito del ZnO hasta la banda de valencia. La emisión azul-verde se encuentra a 462 nm y está asociada a defectos en la estructura del ZnO (Zn intersticial y vacancias de Zn), mientras que la emisión a 530 nm está relacionada con transiciones electrónicas relacionadas a vacancias de oxígeno y a la incorporación de Mn en la red del ZnO.^{56,57}

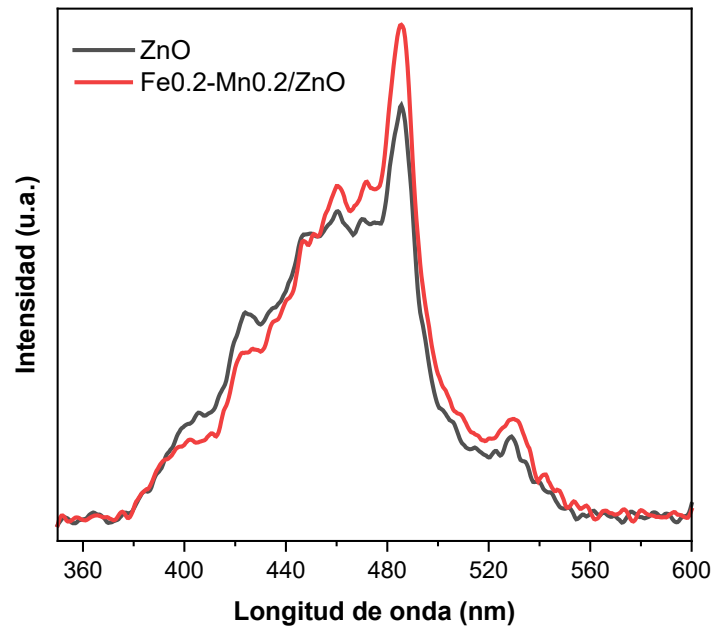


Figura 4.6 Espectros de fotoluminiscencia para ZnO y Fe_{0.2}-Mn_{0.2}/ZnO.

4.1.7 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Se realizó el estudio de EIS a partir del cual se generan las gráficas de Nyquist con la finalidad de investigar la capacidad de transporte de carga de las muestras bajo radiación UV-Vis. Como es bien sabido, la disminución del arco indica menor resistencia de transferencia de los electrones y huecos dando como resultado una mejor separación de las cargas fotogeneradas. En la **Figura 4.7** los radios están dispuestos de la siguiente manera: $ZnO > Mn0.2/ZnO > Fe0.2-Mn0.2/ZnO > Fe0.2/ZnO$. Se observa que los materiales dopados y el material co-dopado tiene en radio de arco más pequeño en comparación con el ZnO , por tanto, tienen menor resistencia a la transferencia de carga, estos resultados concuerdan con lo reportado en la prueba de fotoluminiscencia.^{9,58}

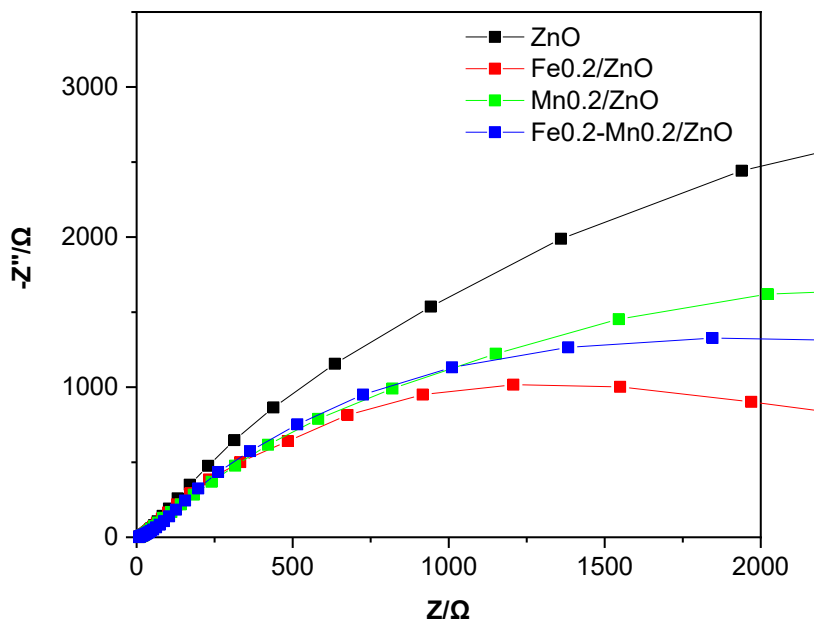


Figura 4.7 Gráfico de Nyquist para ZnO , $Fe0.2/ZnO$, $Mn0.2/ZnO$ y $Fe0.2-Mn0.2/ZnO$.

4.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica de Fe_x-Mn_x/ZnO

4.2.1 Análisis estadístico

Se realizaron los experimentos planteados de acuerdo con la matriz del diseño experimental utilizando los catalizadores propuestos en presencia de 15 mg L⁻¹ de LVF en 250 mL de agua bajo radiación solar simulada durante 3 h. Los experimentos fueron realizados en orden sistemático. En la **Tabla 4.5** se presentan los factores estudiados en unidades naturales y codificadas, el porcentaje de degradación y la cinética de reacción. Las **Ecuaciones 4.2-4.4**, representan el modelo de regresión en unidades codificadas para cada respuesta y la relación entre las variables evaluadas, los porcentajes de degradación y la cinética de reacción.

$$\% Deg = 52.5 - 16.8 [A] + 53.3 [B] + 21.6 [C] + 15.1 [A]^2 - 45.1 [B]^2 + 6.8 [A]^2 + 33.8 [A] * [B] - 21.7 [A] * [C] - 29.8 [B] * [C] \quad (\text{Ecuación 4.2})$$

$$\% Min = -4.1 + 13.4 [A] + 49.3 [B] - 13.9 [C] - 0.9[A]^2 - 30.9 [B]^2 + 9.04 [A]^2 - 7.49 [A] * [B] - 4.20 [A] * [C] - 8.37 [B] * [C] \quad (\text{Ecuación 4.3})$$

$$K = 0.0024 - 0.00726 [A] - 0.00715[B] + 0.01692 [C] + 0.00248[A]^2 + 0.00403 [B]^2 - 0.00499 [C]^2 + 0.00835 [A] * [B] - 0.00223 [A] * [C] - 0.00555 [B] * [C] \quad (\text{Ecuación 4.4})$$

En la **Tabla 4.6** se expone el análisis de varianza del modelo obtenido para la cinética de reacción. Para determinar el grado de significancia de los parámetros en cuestión se empleó el valor *p*. La desviación estándar (S) de 1.5x10⁻³, indicando la dispersión de los valores obtenidos respecto a los valores ajustados; cuanto menor sea el valor de S, mejor será el modelo que describa la respuesta de éste. Los valores *p* de la falta de ajuste (*p* > 0.05) indican que el modelo cuadrático fue estadísticamente significativo para las respuestas, y, por lo tanto, el modelo podría utilizarse para un análisis posterior. En concordancia con los valores *p* de los factores evaluados que se presentaron en el análisis de varianza, de los tres factores evaluados

el % Mn (B) y la cantidad de catalizador (C) presentaron efecto significativo sobre la degradación de levofloxacino.

Tabla 4.5 Resultados obtenidos en el diseño experimental.

No.	A ^a	B ^b	C ^c	% Fe	% Mn	Catalizador (g L ⁻¹)	% Deg	% Min	K(min ⁻¹)
1	-1	-1	-1	0.2	0.2	0.5	63	0	6.01x10 ⁻³
2	1	1	-1	1.0	1.0	0.5	83	0	6.47x10 ⁻³
3	1	-1	-1	1.0	0.2	0.5	60	6	3.99x10 ⁻³
4	0	0	0	0.6	0.6	1.0	69	6	6.36x10 ⁻³
5	1	0	0	1.0	0.6	1.0	71	9	5.60x10 ⁻³
6	0	0	0	0.6	0.6	1.0	81	0	8.36x10 ⁻³
7	-1	1	1	0.2	1.0	1.5	66	3	4.63x10 ⁻³
8	-1	-1	1	0.2	0.2	1.5	89	11	1.19x10 ⁻²
9	1	-1	1	1.0	0.2	1.5	73	7	6.38x10 ⁻³
10	0	0	0	0.6	0.6	1.0	64	0	5.33x10 ⁻³
11	-1	0	0	0.2	0.6	1.0	79	5	7.15x10 ⁻³
12	0	0	1	0.6	0.6	1.5	69	5	6.53x10 ⁻³
13	0	0	0	0.6	0.6	1.0	89	3	1.19 x10 ⁻²
14	0	0	-1	0.6	0.6	0.5	79	13	2.49x10 ⁻³
15	0	0	0	0.6	0.6	1.0	65	0	5.06 x10 ⁻³
16	0	1	0	0.6	1.0	1.0	49	1	3.99x10 ⁻³
17	0	0	0	0.6	0.6	1.0	80	5	8.65x10 ⁻³
18	-1	1	-1	0.2	1.0	0.5	60	5	4.90x10 ⁻³
19	0	-1	0	0.6	0.2	1.0	82	3	9.26x10 ⁻³
20	1	1	1	1.0	1.0	1.5	68	0	6.17x10 ⁻³

A^a: [Fe]; B^b: [Mn]; C^c: Catalizador

La cinética de reacción fue calculada a partir de la variación de la concentración inicial de LVF en función del tiempo de reacción. Para evaluar los datos experimentales obtenidos se aplicó el modelo simplificado de pseudo-primer orden. La ecuación de Langergren o pseudo-primer orden describe la velocidad de adsorción en un sistema líquido basado en la capacidad de un sólido (**Ecuación 4.4**). Los datos experimentales tuvieron un buen ajuste (R²: 0.9987) por lo que el modelo describe al sistema fotocatalítico.⁵⁹

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -K_{1t} \quad \text{(Ecuación 4.4)}$$

Donde: q_e , capacidad de adsorción en el equilibrio; q_t , capacidad de adsorción a un tiempo determinado y k_1 constante de velocidad de pseudo primer orden.

Los efectos sobre los factores en la degradación del LVF fueron representados gráficamente a través de los gráficos de superficie de respuesta (**Figura 4.9**). Es posible observar que a mayor cantidad de catalizador y menor incorporación de hierro y manganeso en el catalizador la cinética de reacción tiende a aumentar. Sin embargo, al utilizar mayores cantidades de catalizador se presenta un efecto pantalla del catalizador que reduce la superficie disponible para la absorción de la luz y por ende, se reduce la actividad fotocatalítica.²⁴

Tabla 4.6 Análisis de varianza para la cinética de degradación del LVF.

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Valores F	Valores <i>p</i>
Modelo	9	0.000060	0.000007	2.80	0.070
Lineal	3	0.000029	0.000010	4.16	0.042
% Fe	1	0.000004	0.000004	1.52	0.248
% Mn	1	0.000013	0.000013	5.51	0.044*
Catalizador	1	0.000013	0.000013	5.44	0.045*
Cuadrático	3	0.000004	0.000001	0.62	0.621
% Fe ²	1	0.000000	0.000000	0.18	0.680
% Mn ²	1	0.000001	0.000001	0.48	0.505
Catalizador ²	1	0.000004	0.000004	1.80	0.212
Interacciones	3	0.000026	0.000009	3.63	0.058
% Fe*% Mn	1	0.000014	0.000014	6.05	0.036*
% Fe*% Mn	1	0.000002	0.000002	0.67	0.433
% Mn* Catalizador	1	0.000010	0.000010	4.18	0.071
Error	9	0.000021	0.000002		
Falta de ajuste	5	0.000010	0.000002	0.72	0.643
Error puro	4	0.000011	0.000003		
Total	18	0.000081			
Resumen del modelo					
S	R ²	R ² adj	R ² pred		
0.0015365	73.70 %	47.41%	0.00%		

* Valor significativo

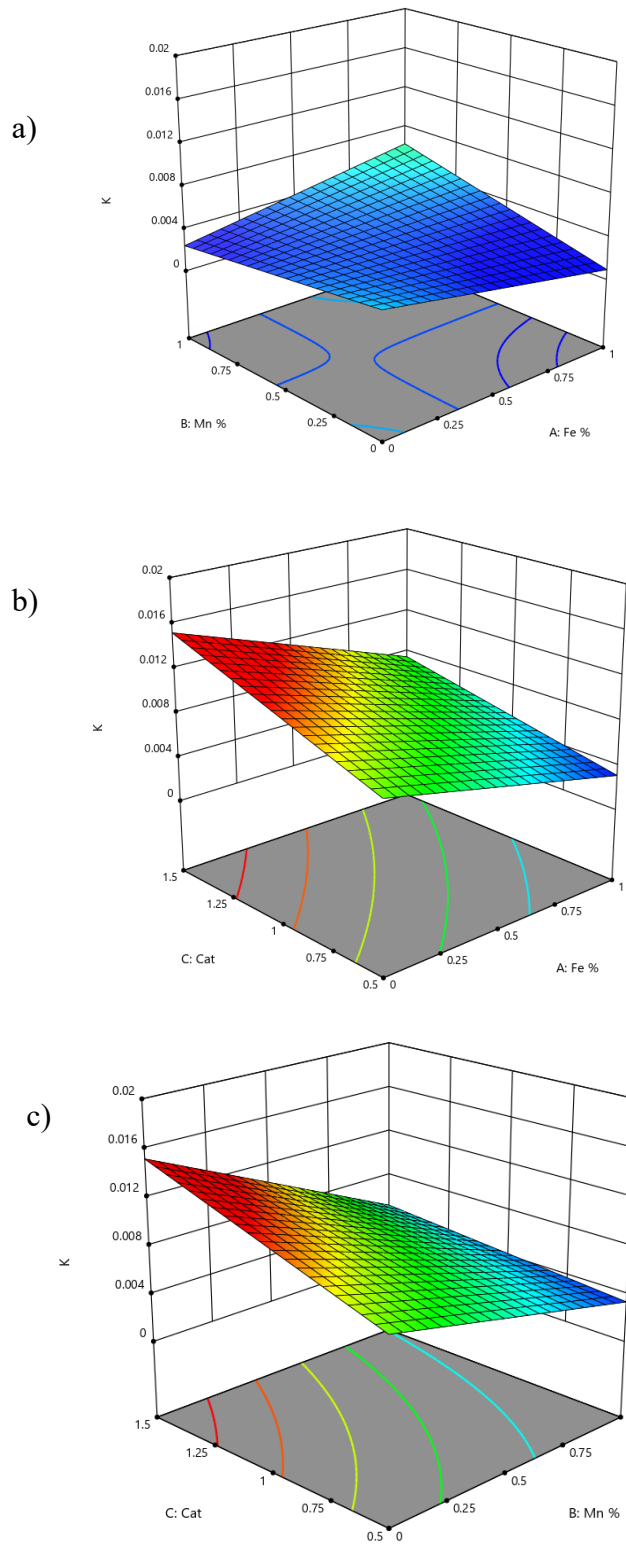


Figura 4.8 Gráficos de superficie de respuesta mostrando los efectos a) incorporación de Fe y Mn, b) cantidad de catalizador e incorporación de Fe y c) cantidad de catalizador e incorporación de Mn.

4.2.2 Determinación de las mejores condiciones de reacción

Conforme al modelo del diseño, mediante la función de deseabilidad y teniendo en cuenta las tres variables independientes y las respuestas. Se encontraron las condiciones óptimas para la máxima degradación de 15 mg L^{-1} levofloxacin bajo las condiciones estudiadas **Tabla 4.7**. Bajo las condiciones anteriores, el modelo dio como resultado la degradación: 89 %, mineralización: 6 % y una k_{app} : $1.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ en 3 h de reacción.

Tabla 4.7 Condición óptima de degradación.

Factor	Nivel
Incorporación Fe (% m/m)	0.2
Incorporación Mn (% m/m)	0.2
Cantidad de catalizador (g L^{-1})	1.5

Para validar el modelo predicho, se calculó el error del modelo para la degradación: 0.58 %, mineralización: 0.83 % y la k_{app} : 4.2 %. Bajo las condiciones anteriores, se comparó la actividad fotocatalítica de Fe_{0.2}-Mn_{0.2}/ZnO con el proceso de fotólisis y la actividad fotocatalítica del ZnO (**Figura 4.9**). El ZnO degradó completamente al LVF, pero mostró nula mineralización, mientras que el material Fe_{0.2}-Mn_{0.2}/ZnO degradó parcialmente al LVF (89 %) y mineralizó el 6.05 % de la molécula. Un factor importante en los sistemas fotocatalíticos es la transformación de los productos hacia moléculas más simples e inocuas. El comportamiento de mayor degradación con el ZnO sin dopar ha sido previamente reportado y está asociado con dos factores principales: las características del material y las condiciones del sistema fotocatalítico. Respecto a las propiedades de los materiales, se atribuye que la incorporación de metales revierte los defectos superficiales del ZnO creando centros de recombinación, debido a que la adición de impurezas disminuye la cantidad de electrones libres disponibles para la reacción; por tanto, se reduce la eficiencia en la degradación.³⁶ Además, los

sitios de recombinación reaccionan con átomos de oxígeno que se encuentran en la superficie del ZnO provocando la disolución del catalizador, reduciendo así su actividad fotocatalítica.⁶⁰ Aunado a lo anterior, existen factores intrínsecos que afectan la degradación como lo es la carga de catalizador y el pH. En el caso del pH, éste controla la reacción e influye directamente en la carga superficial del catalizador impactando en la adsorción de éste. En consecuencia, en este proceso todos los factores deben optimizarse para garantizar el rendimiento fotocatalítico.⁶¹

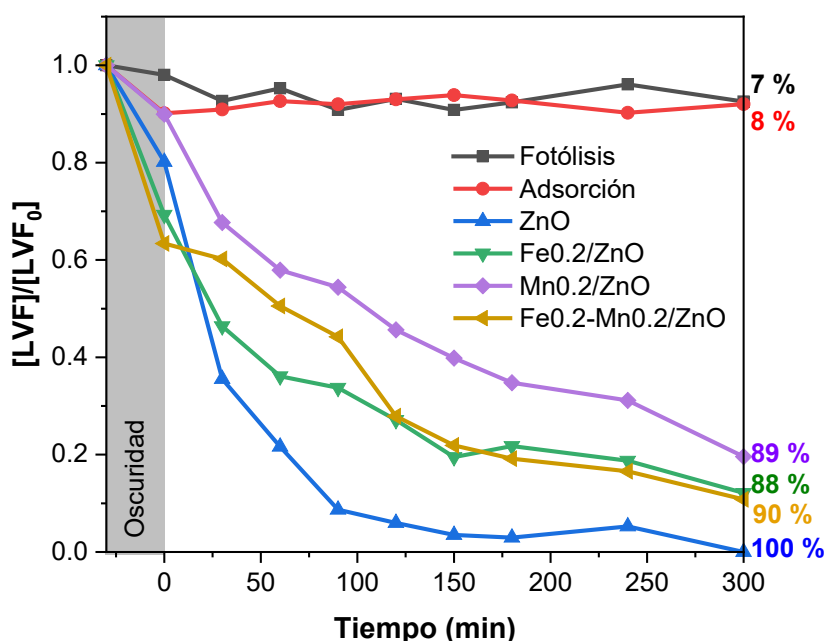


Figura 4.9 Degradación de L VF bajo condiciones óptimas.

4.2.3 Especies de oxígeno reactivas y portadores de carga

Con la finalidad de determinar la participación de las ROS y de los portadores de carga se realizó el estudio de especies reactivas con el mejor catalizador Fe0.2-Mn0.2/ZnO bajo las condiciones establecidas por el diseño experimental (Figura 4.10). En este estudio se empleó *tert*-butanol, ácido fórmico y *p*-benzoquinona para la captura del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), los huecos (h^+) y el radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) como especies reactivas en el proceso fotocatalítico.

La eficiencia de degradación disminuyó después de la adición de ácido fórmico demostrando la participación de los h^+ como especie predominante para oxidar al LVF. Por tanto, los h^+ aceptan e^- provenientes de la molécula del LVF para oxidarlos. La actividad de los h^+ ha sido previamente reportada para la degradación de LVF empleando otro tipo de semiconductores.⁵⁵

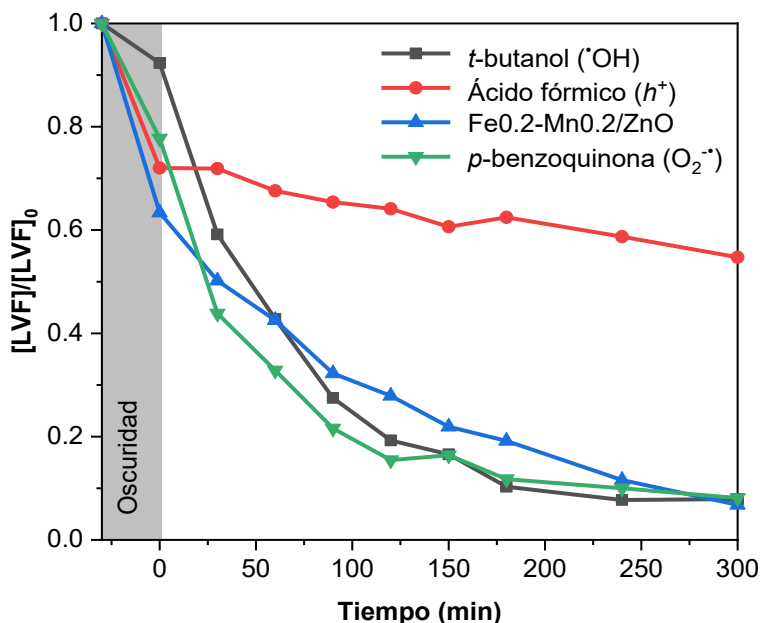


Figura 4.10 Estudio de especies de oxígeno reactivas.

4.2.4 Determinación de subproductos de degradación

En este trabajo, al degradar el LVF bajo las condiciones óptimas se estudió la evolución de los iones F^- , NO_2^- y NO_3^- . Los valores máximos de concentración fueron de 0.66, 0.22 y 0.32 mg L^{-1} para el F^- , NO_2^- y NO_3^- , respectivamente (**Figura 4.11**). Esta concentración corresponde al 84 % del contenido inicial del flúor y al 31 % de nitrógeno total.

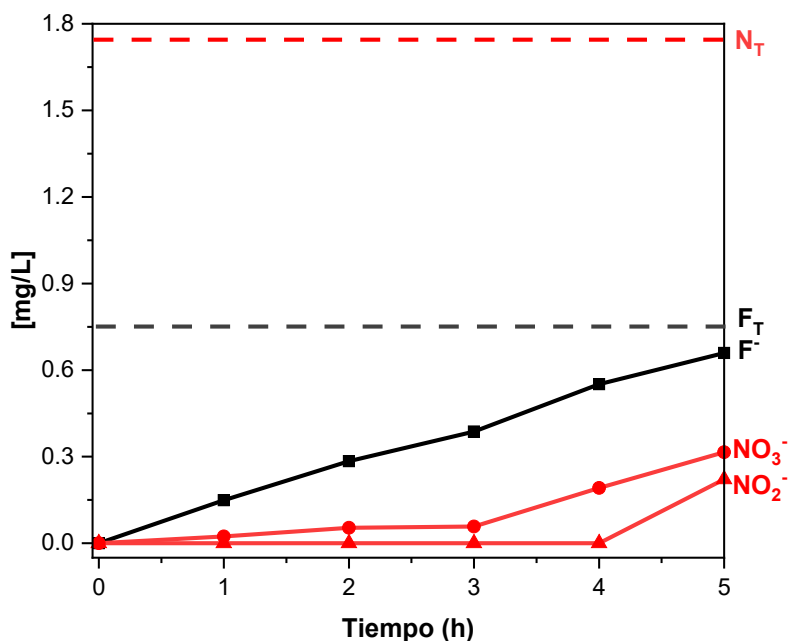


Figura 4.11 Seguimiento de aniones inorgánicos durante la degradación de LVF con Fe_{0.2}-Mn_{0.2}/ZnO.

En la **Figura 4.11**, se aprecia que aun después de la degradación existe cantidad remanente de flúor y nitrógeno total. En la literatura, se ha reportado la prevalencia de varios intermediarios de reacción, principalmente hidrocarburos aromáticos policíclicos fluorados de alto peso molecular y con cierto grado de aromaticidad. Una de las rutas propuestas es la de He *et al.* (2022), en la que la P2 se forma a través de la liberación del grupo metilo durante la degradación de P1. Posteriormente, el anillo P2 se destruye por ataque de las ROS, dando lugar a la formación de P3 y P4. Con la adición de ruptura de los enlaces C-N y C-O y la descarboxilación en P4 se facilita la formación de los productos P5 y P6. Finalmente, permanece la estructura completa del resto de la fluoroquinolona.⁶²

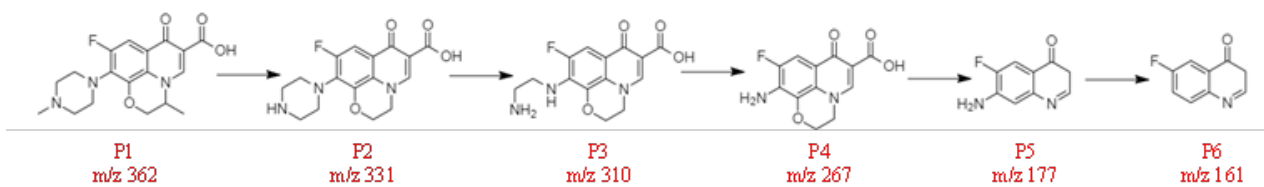


Figura 4.12 Posible mecanismo de degradación de LVF.

4.2.5 Estabilidad del catalizador

La estabilidad del catalizador Fe_{0.2}-Mn_{0.2}/ZnO se estudió en la disolución final evaluando la lixiviación de los iones Fe, Mn y Zn mediante AAS. En la **Figura 4.13** se puede observar que la liberación del Zn fue de 9 mg L⁻¹, este valor corresponde al 8.96 % del zinc total en el catalizador. La NOM-001-SEMARNAT-2021 establece como límite máximo permisible 10 y 20 mg L⁻¹, para la liberación de Zn en agua de uso público urbano correspondiente al promedio diario y mensual, respectivamente. Respecto a la lixiviación del Fe y Mn, la presencia de estos metales no fue detectada durante el análisis; además, la norma no contempla la regulación de los mismos, por lo que tal material es apropiado para el tratamiento de agua contaminada con levofloxacin.⁶³

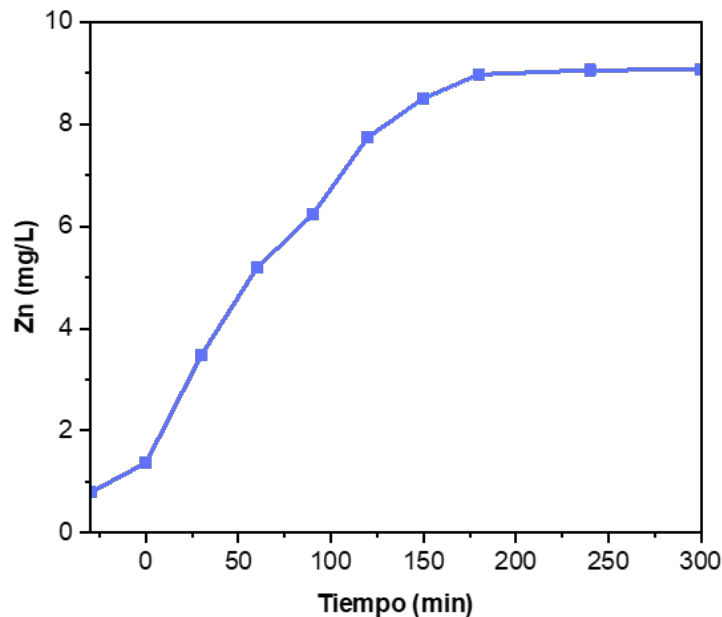


Figura 4.13 Lixiviación del ion Zn^{2+} del catalizador $Fe_{0.2}-Mn_{0.2}/ZnO$.

La reusabilidad del catalizador se evaluó durante cuatro ciclos consecutivos de experimentación en la degradación en las condiciones óptimas. Para ello, el catalizador $Fe_{0.2}-Mn_{0.2}/ZnO$ fue separado de la disolución del fármaco mediante centrifugación después de cada ciclo. Luego, el catalizador recolectado fue lavado con agua, secado y utilizado en el siguiente ciclo de degradación. La eficiencia de degradación fotocatalítica del LVF durante el reuso en los ciclos sucesivos fue del 89 % (**Figura 4.14**). Además, de acuerdo con la **Figura 4.15** se observa que la fase cristalina no se modifica durante los cuatro ciclos de reuso, por lo que el material es estable.

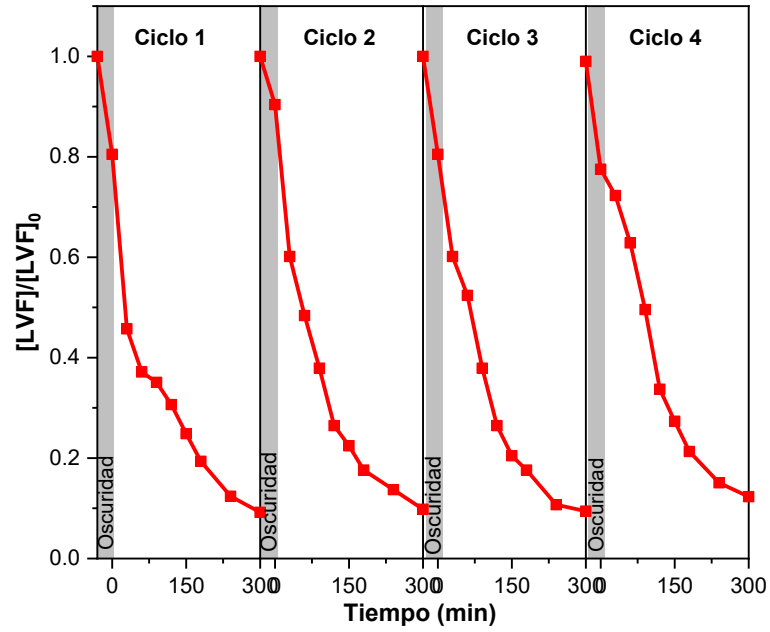


Figura 4.14 Reúso del catalizador Fe_{0.2}-Mn_{0.2}/ZnO en la degradación de LVF.

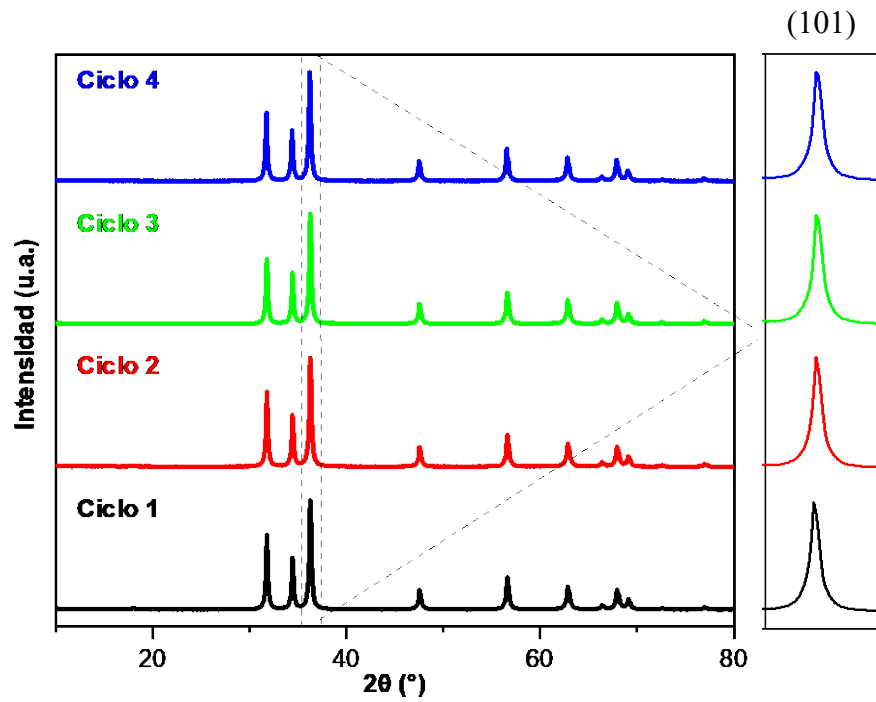


Figura 4.15 Patrones de difracción de Fe_{0.2}-Mn_{0.2}/ZnO usado en cuatro ciclos.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES

El análisis del diseño experimental demostró que los factores cantidad de Mn incorporado y cantidad de catalizador, tienen efecto significativo en la degradación fotocatalítica de levofloxacino.

El material Fe_{0.2}-Mn_{0.2}/ZnO presentó mejor actividad fotocatalítica comparado con el ZnO puro y con los materiales co-dopados, al degradar el 89 %, mineralizar el 6.05 % de una disolución de levofloxacino de 15 mg L⁻¹ con k_{app} : 1.2×10^{-2} . Este comportamiento se asocia a las propiedades fotocatalíticas del material y a las condiciones de reacción empleadas.

El seguimiento de subproductos de degradación a través de los iones inorgánicos indica que al final de la degradación persisten hidrocarburos aromáticos policíclicos fluorados, es decir, remanente de la fluoroquinolona.

El catalizador Fe_{0.2}-Mn_{0.2}/ZnO es estable e inocuo debido a que la cantidad liberada del mismo no supera el límite máximo permisible establecido por la normativa vigente.

El material Fe_{0.2}-Mn_{0.2}/ZnO se considera una alternativa viable para la degradación de levofloxacino por fotocatalisis heterogénea al degradar y mineralizar dicho contaminante.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Cuerda-Correa, E. M., Alexandre-Franco, M. F. & Fernández-González, C. Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview. *Water (Switzerland)* **12**, (2020).
2. Kordestani, B., Jalilzadeh Yengejeh, R., Takdastan, A. & Neisi, A. K. A new study on photocatalytic degradation of meropenem and ceftriaxone antibiotics based on sulfate radicals: Influential factors, biodegradability, mineralization approach. *Microchem. J.* **146**, 286–292 (2019).
3. Deblonde, T., Cossu-Leguille, C. & Hartemann, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **214**, 442–448 (2011).
4. Feng, G., Huang, H. & Chen, Y. Effects of emerging pollutants on the occurrence and transfer of antibiotic resistance genes: A review. *J. Hazard. Mater.* **420**, 126602 (2021).
5. Briones, A. A. *et al.* Degradation of meropenem by heterogeneous photocatalysis using TiO₂ /fiberglass substrates. *Catalysts* **10**, 3–5 (2020).
6. Anh, H. Q. *et al.* Antibiotics in surface water of East and Southeast Asian countries: A focused review on contamination status, pollution sources, potential risks, and future perspectives. *Sci. Total Environ.* **764**, (2021).
7. Souza, M. C. O. *et al.* Legacy and emerging pollutants in Latin America: A critical review of occurrence and levels in environmental and food samples. *Sci. Total Environ.* **848**, 157774 (2022).
8. Lu, G. *et al.* In situ fabrication of BiVO₄-CeVO₄ heterojunction for excellent visible light photocatalytic degradation of levofloxacin. *J. Alloys Compd.* **772**, 122–131 (2019).
9. Wen, X. J. *et al.* Photocatalytic degradation of levofloxacin by ternary Ag₂CO₃/CeO₂/AgBr photocatalyst under visible-light irradiation: Degradation pathways, mineralization ability, and an accelerated interfacial charge transfer process study. *J. Catal.* **358**, 211–223 (2018).
10. National Library of Medicine. Levofloxacin | C₁₈H₂₀FN₃O₄ - PubChem. (2021).
11. WHO Technical Report Series. *The selection and use of essential medicines: report of the WHO Expert Committee on Selection and Use of Essential Medicines, 2019 (including the 21st WHO Model List of Essential Medicines and the 7th WHO Model List of Essential Medicines for Children)*. Geneva: World Health Organization vol. 2019 (2019).
12. Sitovs, A., Sartini, I. & Giorgi, M. Levofloxacin in veterinary medicine: a literature

- review. *Res. Vet. Sci.* **137**, 111–126 (2021).
13. de Ilurdoz, M. S., Sadhwani, J. J. & Rebozo, J. V. Antibiotic removal processes from water & wastewater for the protection of the aquatic environment - a review. *J. Water Process Eng.* **45**, 102474 (2022).
 14. Martínez-Orgániz, Á. *et al.* Emerging pollutants and antibiotics removed by conventional activated sludge followed by ultraviolet radiation in a municipal wastewater treatment plant in Mexico. *Water Qual. Res. J.* **56**, 167–179 (2021).
 15. Ramírez Castillo, F. Y. *et al.* Presence of multi-drug resistant pathogenic *Escherichia coli* in the San Pedro River located in the State of Aguascalientes, Mexico. *Front. Microbiol.* **4**, 1–16 (2013).
 16. Beraldo, A. L. N., Abreu, P. J. M. T., Gonçalves, L. G. & Andreo, S. O. A. Degradation of caffeine by heterogeneous photocatalysis using ZnO with Fe and Ag. *Brazilian Arch. Biol. Technol.* **63**, 1–9 (2020).
 17. John, D., Jose, J., Bhat, S. G. & Achari, V. S. Integration of heterogeneous photocatalysis and persulfate based oxidation using TiO₂-reduced graphene oxide for water decontamination and disinfection. *Heliyon* **7**, e07451 (2021).
 18. Deng, Y. & Zhao, R. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Curr. Pollut. Reports* **1**, 167–176 (2015).
 19. Basavarajappa, P. S. *et al.* Recent progress in metal-doped TiO₂, non-metal doped/codoped TiO₂ and TiO₂ nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **45**, 7764–7778 (2020).
 20. Dewil, R., Mantzavinos, D., Poullos, I. & Rodrigo, M. A. New perspectives for advanced oxidation processes. *J. Environ. Manage.* **195**, 93–99 (2017).
 21. Ibhaddon, A. O. & Fitzpatrick, P. Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. *Catalysts* **3**, 189–218 (2013).
 22. Younis, S. A. & Kim, K. H. Heterogeneous photocatalysis scalability for environmental remediation: Opportunities and challenges. *Catalysts* **10**, 1–8 (2020).
 23. Thongam, D. D. & Chaturvedi, H. Advances in nanomaterials for heterogeneous photocatalysis. *Nano Express* **2**, (2021).
 24. Herrmann, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *ASME Int. Mech. Eng. Congr. Expo. Proc.* **3**, 257–264 (2007).
 25. Sharma, P. *et al.* 92 years of zinc oxide: has been studied by the scientific community

- since the 1930s- An overview. *Sensors Int.* **3**, 100182 (2022).
26. Janotti, A. & Van De Walle, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports Prog. Phys.* **72**, (2009).
 27. Wang, Z. L. Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications. *J. Phys. Condens. Matter* **16**, (2004).
 28. Kumar, S. G. & Rao, K. S. R. K. Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO₂, WO₃ and ZnO). *Appl. Surf. Sci.* (2016) doi:10.1016/j.apsusc.2016.07.081.
 29. Sun, M., Liu, H., Sun, Z. & Li, W. Donor-acceptor codoping effects on tuned visible light response of TiO₂. *J. Environ. Chem. Eng.* **8**, 104168 (2020).
 30. Samadi, M., Zirak, M., Naseri, A., Khorashadizade, E. & Moshfegh, A. Z. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. *Thin Solid Films* **605**, 2–19 (2016).
 31. Znaidi, L. Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **174**, 18–30 (2010).
 32. Hench, L. L. & West, J. K. The sol-gel process. *Chem. Rev.* **90**, 33–72 (1990).
 33. Schubert, U. Part one sol – gel chemistry and methods. *Sol-Gel Handb. Synth. Charact. Appl.* 1–28 (2015).
 34. Cervantes, M. L. R. *Diseño y síntesis de materiales “a medida” mediante el método sol-gel.* (2015).
 35. Arya, M. *et al.* Hydrothermal synthesis of rGO-Bi₂WO₆ heterostructure for the photocatalytic degradation of levofloxacin. *Opt. Mater. (Amst)*. **107**, 110126 (2020).
 36. Al Abri, R. *et al.* Nanostructured cerium-doped ZnO for photocatalytic degradation of pharmaceuticals in aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **384**, 112065 (2019).
 37. Gupta, G., Kaur, A., Sinha, A. S. K. & Kansal, S. K. Photocatalytic degradation of levofloxacin in aqueous phase using Ag/AgBr/BiOBr microplates under visible light. *Mater. Res. Bull.* **88**, 148–155 (2017).
 38. Roguai, S. & Djelloul, A. Structural, microstructural and photocatalytic degradation of methylene blue of zinc oxide and Fe-doped ZnO nanoparticles prepared by simple coprecipitation method. *Solid State Commun.* **334–335**, 114362 (2021).
 39. Bawazeer, T. M., Alsoufi, M. S., Shkir, M., Al-Shehri, B. M. & Hamdy, M. S. Excellent

- improvement in photocatalytic nature of ZnO nanoparticles via Fe doping content. *Inorg. Chem. Commun.* **130**, 108668 (2021).
40. Meng, Q. M., Lu, Q. L., Wang, L. X. & Wang, J. Fe-doped ZnO synthesized by parallel flow precipitation process for improving photocatalytic activity. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **292**, 2–6 (2018).
 41. Qamar, M. A. *et al.* Fabricated novel g-C₃N₄/Mn doped ZnO nanocomposite as highly active photocatalyst for the disinfection of pathogens and degradation of the organic pollutants from wastewater under sunlight radiations. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **611**, (2021).
 42. Achouri, F. *et al.* Porous Mn-doped ZnO nanoparticles for enhanced solar and visible light photocatalysis. *Mater. Des.* **101**, 309–316 (2016).
 43. Toufiq, A. M. *et al.* The influence of Mn doping on the structural and optical properties of ZnO nanostructures. *Phys. B Condens. Matter* **604**, 412731 (2021).
 44. Malapati, V. & Singh, R. Structure and optical properties of Mn-Fe doped ZnO thin films RF-sputtered in nitrogen gas environment. *Mater. Today Proc.* **26**, 154–157 (2018).
 45. Hajizadeh-Oghaz, M. Evaluation of kinetic data for crystallization of Mn–Fe co-doped ZnO nanoparticles synthesized via sol–gel process. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **96**, 276–286 (2020).
 46. Núñez-Salas, R. E. *et al.* Cyanide degradation in aqueous solution by heterogeneous photocatalysis using boron-doped zinc oxide. *Catal. Today* **328**, 202–209 (2019).
 47. Uhrovčík, J. Strategy for determination of LOD and LOQ values - Some basic aspects. *Talanta* **119**, 178–180 (2014).
 48. Badawi, A., Althobaiti, M. G., Ali, E. E., Alharthi, S. S. & Alharbi, A. N. A comparative study of the structural and optical properties of transition metals (M = Fe, Co, Mn, Ni) doped ZnO films deposited by spray-pyrolysis technique for optoelectronic applications. *Opt. Mater. (Amst)*. **124**, 112055 (2022).
 49. Yahmadi, B. *et al.* Physical investigations of (Co, Mn) Co-doped ZnO nanocrystalline films. *Nanomaterials* **10**, 1–13 (2020).
 50. Ciciliati, M. A. *et al.* Fe-doped ZnO nanoparticles: Synthesis by a modified sol-gel method and characterization. *Mater. Lett.* **159**, 84–86 (2015).
 51. Khan, H., Habib, M., Khan, A. & Boffito, D. C. A modified sol-gel synthesis to yield a stable Fe³⁺/ZnO photocatalyst: Degradation of water pollutants and mechanistic insights under UV and visible light. *J. Environ. Chem. Eng.* **8**, (2020).

52. Türkyılmaz, Ş. Ş., Güy, N. & Özacar, M. Photocatalytic efficiencies of Ni, Mn, Fe and Ag doped ZnO nanostructures synthesized by hydrothermal method: The synergistic/antagonistic effect between ZnO and metals. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **341**, 39–50 (2017).
53. Akpan, U. G. & Hameed, B. H. The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **375**, 1–11 (2010).
54. Selvanayagi, R. *et al.* Structural, optical and electrical conductivity studies of pure and Fe doped ZincOxide (ZnO) nanoparticles. *Mater. Today Proc.* **49**, 2628–2631 (2021).
55. Prabavathi, S. L., Saravanakumar, K., Park, C. M. & Muthuraj, V. Photocatalytic degradation of levofloxacin by a novel Sm₆WO₁₂/g-C₃N₄ heterojunction: Performance, mechanism and degradation pathways. *Sep. Purif. Technol.* **257**, 117985 (2021).
56. Gupta, J., Hassan, P. A. & Barick, K. C. Structural, photoluminescence, and photocatalytic properties of Mn and Eu co-doped ZnO nanoparticles. *Mater. Today Proc.* **42**, 926–931 (2020).
57. Núñez-Salas, R. E. *et al.* Synthesis, characterization, and photocatalytic performance of FeTiO₃/ZnO on ciprofloxacin degradation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **411**, 113186 (2021).
58. Selloum, D. *et al.* Effects of Fe concentration on properties of ZnO nanostructures and their application to photocurrent generation. *Solid State Sci.* **92**, 76–80 (2019).
59. Albis Arrieta, A. R., López Rangel, A. J. & Romero Castilla, M. C. Removal of methylene blue from aqueous solutions using cassava peel (*Manihot esculenta*) modified with phosphoric acid // Remoción de azul de metileno de soluciones acuosas utilizando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada con ácido fosfórico. *Prospectiva* **15**, 60–73 (2017).
60. Weldegebräel, G. K. Synthesis method, antibacterial and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for azo dyes in wastewater treatment: A review. *Inorg. Chem. Commun.* **120**, 108140 (2020).
61. Nabilah Mohd Noor, N., Hazirah Kamaruzaman, N., Al-Gheethi, A., Maya Saphira Radin Mohamed, R. & Hossain, M. S. Degradation of antibiotics in aquaculture wastewater by bio-nanoparticles: A critical review. *Ain Shams Eng. J.* **14**, 101981 (2022).
62. He, Z. *et al.* Fe₂P/biocomposite derived from a phosphorus-containing biomass for levofloxacin removal through peroxymonosulfate activation. *Chem. Eng. J.* **427**, 130928 (2021).
63. CONAGUA. Normas Oficiales Mexicanas NOM-001-SEMARNAT-1996 NOM-002-

SEMARNAT-1996 NOM-003-SEMARNAT-1997. 65 (1997).

64. Skoog, D. A., James Holler, F. & Crouch, S. R. Douglas A. Skoog & F. James Holler & Timothy A. Nieman - Principios de análisis instrumental (5ed, McGrawHill).pdf. 1–856 (2001).
65. Condon, J. B. Chapter 3 - Interpreting the physisorption isotherm. en *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption (Second Edition)* (ed. Condon, J. B.) 93–144 (Elsevier, 2020). doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818785-2.00003-9>.
66. J.M.ALBELLA., A.M. CINTAS., T. M. y J. M. S. *Introducción a la ciencia de los materiales*. (1993).
67. Chen, Z. *et al.* Energy dispersive X-ray analysis on an absolute scale in scanning transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy* **157**, 21–26 (2015).
68. Skoog, D., Holler, F. & Crouch, S. *Principios de análisis instrumental. Principios de análisis fundamental* (2008).
69. Braz, B. A., Moreira, C. S., Oliveira, V. B. & Pinto, A. M. F. R. Electrochemical impedance spectroscopy as a diagnostic tool for passive direct methanol fuel cells. *Energy Reports* **8**, 7964–7975 (2022).
70. Erhard, N. & Holleitner, A. 13 - Semiconductor nanowires studied by photocurrent spectroscopy. en *Semiconductor Nanowires* (eds. Arbiol, J. & Xiong, Q.) 365–391 (Woodhead Publishing, 2015). doi:<https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-253-2.00013-X>.

ANEXO 1

Difracción de Rayos X

La DRX es una técnica no destructiva que permite obtener información estructural acerca de la composición química, la estructura cristalina, el tamaño de los cristales, la deformación, la orientación y el espesor de las capas. Su fundamento reside en el fenómeno de difusión. Cuando el haz de rayos X (10 a 0.01 nm) choca con la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es difundida, y la que queda pasa a la tercera capa, y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz. Durante la difusión se producen interferencias constructivas y destructivas de los rayos dispersados porque las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. La ecuación que describe este comportamiento es la ley de Bragg, la cual permite estudiar las direcciones en la que los rayos X son difractados sobre la superficie de un cristal sólo si el ángulo de incidencia cumple con la producción de interferencias constructivas.

$$\text{Sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (\text{Ecuación A 2.1})$$

Donde, θ : es el ángulo de difracción, λ : longitud de onda de los rayos X, d : distancia interplanar del cristal y n es un número entero.⁶⁴

Fisisorción de nitrógeno

El método más utilizado para estudiar la estructura de sistemas porosos es el basado en el análisis de las isothermas adsorción-desorción de gases. La fisisorción de nitrógeno se centra en estudiar las cantidades de gas adsorbidas por un sólido en función de la presión relativa del gas en contacto a temperatura constante. La temperatura normal de saturación del gas nitrógeno es de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. EL gráfico obtenido de esta medición es la isoterma de adsorción y desorción, la cual puede obtenerse mediante la aplicación del método BET para el cálculo del área superficial (Brunauer-Emmett-Teller) y del método BJH (Barret-Joyner-Halenda) para el estudio del volumen y distribución de tamaño de poro, respectivamente. La cantidad de gas adsorbida está dada por la diferencia entre la cantidad de gas introducida y la cantidad de gas requerida para llenar el espacio alrededor del material adsorbente a la presión de equilibrio lo que da origen a la isoterma de adsorción. Sin embargo, antes de determinar la isoterma de adsorción la muestra se desgasifica para eliminar todas las especies fisisorbidas en la superficie de ésta. Una vez que ya se han alcanzado presiones relativas próximas a la unidad a través de adsorciones sucesivas de gas, es posible determinar la cantidad de adsorbato retenido dando lugar a la isoterma de desorción. La diferencia entre la isoterma de adsorción y desorción se conoce como curva de histéresis.⁶⁵

Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa

La espectroscopia UV-Vis se sustenta en la interacción de la radiación electromagnética en el rango de 200 a 800 nm con la materia provocando interacciones electrónicas. Uno de los tipos de reflexión de la luz es la reflexión difusa, la cual es un proceso complejo que tiene lugar cuando un haz de radiación incidente choca con la superficie de un polvo fino, reflejando la

radiación en todas direcciones. Por tanto, los equipos UV-Vis se adaptan con los compartimentos necesarios para poder realizar las mediciones de reflectancia difusa. Uno de los modelos que describen la intensidad de la radiación reflejada difusa en términos cuantitativos es la función de Kubelka-Munk.⁶⁶

Microscopia electrónica de barrido con análisis de energía dispersiva de rayos X

La microscopia electrónica de barrido proporciona información sobre la morfología externa por lo que es una técnica importante para la caracterización de superficies. Para ello, se enfoca un haz de electrones muy fino sobre la superficie de la muestra sólida, mediante un rastreo programado se “barre” la superficie del sólido con el haz de electrones de energía elevada y, en consecuencia, se producen varios tipos de señales. Estas señales incluyen principalmente electrones retrodispersados, secundarios y Auger. Aunque para construir la imagen se utilizan los primeros dos tipos de electrones, los cuales con diferentes detectores (detector de electrones y detector de rayos X) se recogen dichos electrones generados de la interacción con la superficie de la muestra y transformados en una señal electrónica para crear la imagen que refleja las características superficiales de la misma y que proporciona información de la forma, textura y composición química de los constituyentes. Para fines de análisis químico, el microscopio se equipa con un detector EDS permitiendo la caracterización elemental de la muestra. Una muestra excitada por una fuente de energía (como el haz de electrones) disipa parte de la energía absorbida expulsando un electrón del núcleo en consecuencia, un electrón de una capa exterior de mayor energía termina ocupando su posición, liberando la diferencia de energía como un rayo X, el cual tiene un espectro característico basado en su átomo de origen. La posición de los picos en el espectro identifica al elemento mientras que la intensidad de la señal corresponde a la concentración del elemento.⁶⁷

Espectroscopia de infrarrojo

Esta técnica se sustenta en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas en vibración y brinda información acerca del tipo y la fuerza de las uniones entre los átomos de una molécula. Sin embargo, la radiación infrarroja no tiene energía suficiente para generar transiciones electrónicas, por ello, se limita a especies moleculares que tienen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales de los enlaces en las moléculas. Entonces, una molécula absorbe la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente es igual a la energía requerida para que se dé una transición vibracional en sentido ascendente. Para poder absorber dicha radiación, la molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar de la misma cuando vibra o gira. Solo en estas circunstancias el campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula y modificar la amplitud de alguno de sus movimientos.

El infrarrojo se divide en tres regiones: el infrarrojo cercano ($12\ 800$ a $4\ 000\text{ cm}^{-1}$), el infrarrojo medio ($4\ 000$ a 200 cm^{-1}) y el infrarrojo lejano (200 a 10 cm^{-1}). No obstante, la región más utilizada es de $4\ 000$ a 270 cm^{-1} correspondiente al infrarrojo medio. Dentro de esta región, ocurren dos tipos de vibraciones moleculares: de estiramiento o tensión (las cuales pueden ser simétrica y asimétrica) y de flexión (balanceo en el plano, tijereteo en el plano, aleteo fuera del plano y torsión fuera del plano). Los espectros de infrarrojo se representan como gráficas de absorbancia frente a número de onda en las que en la región entre $4\ 000$ y $1\ 500\text{ cm}^{-1}$ se observan bandas provenientes de vibraciones de enlaces presentes en las moléculas consideradas como grupos funcionales y en la región de $1\ 500$ a 500 cm^{-1} se presentan bandas características de la molécula a estudiar, esta región es conocida como huella digital.⁶⁴

Espectroscopia de absorción atómica

El principio de espectroscopia de absorción atómica (AAS) se centra en el fenómeno de absorción de radiaciones a determinadas longitudes de onda cuando el medio absorbente sean los átomos en estado fundamental. Por tanto, cuando los átomos en estado fundamental absorben la misma radiación que ellos mismos son capaces de emitir, pasan a un estado excitado en el cual los electrones regresan nuevamente al estado fundamental, donde la longitud de onda absorbida es igual a la longitud de onda emitida y, por tanto, relacionada con la concentración de la muestra. Para lograr dicha transición, en un atomizador de llama, la muestra en estado líquido es aspirada a través un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde se desintegra y forma gotas muy pequeñas mediante un flujo de un oxidante gaseoso (aire, oxígeno y óxido nítrico) mezclado con combustible también gaseoso (gas natural, hidrógeno o acetileno) y llevado hacia la flama donde ocurre la atomización o la formación de átomos, además, de un conjunto complejo de procesos interconectados. El primero de ellos es la desolvatación, en la que el disolvente se evapora para producir un aerosol molecular finamente dividido. Luego, este se volatiliza para formar moléculas de gas. La disociación de la mayor parte de dichas moléculas produce un gas atómico. Algunos de los átomos del gas se ionizan para formar cationes y electrones. Otras moléculas y átomos se producen en la flama como resultado de las interacciones del combustible con el oxidante y con las distintas especies de la muestra. Así mismo, una fracción de las moléculas, iones y átomos también son excitados por el calor de la flama. Una vez que ocurre la excitación de los átomos, estos absorben la radiación emitida por una fuente de radiación la cual está relacionada con su concentración. Posteriormente la señal de la lámpara una vez que traspasa la flama llega a un monocromador que separa la línea de interés de las demás señales. Esta señal llega a un detector seguido de un amplificador y

finalmente a un dispositivo electrónico. La fuente más común para las medidas de absorción atómica es la lámpara de cátodo hueco. Este tipo de lámpara consiste en un ánodo de wolframio y un cátodo cilíndrico cerrados herméticamente en un tubo de vidrio lleno con neón o argón a una presión de 1 a 5 torr. El cátodo está constituido con el metal cuyo espectro se desea obtener. La AAS se emplea para detectar y cuantificar metales y metaloides en diferentes matrices.⁶⁸

Espectroscopia de impedancia electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) consiste en la aplicación de una perturbación senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al sistema respondiendo con una señal de corriente. Este fenómeno ocurre dentro de una celda electroquímica compuesta por un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo. Por tanto, la definición de la impedancia es el cociente del potencial aplicado y la intensidad medida en la salida del sistema. En los sistemas y materiales a estudiar la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado por lo que éste se relaciona con las propiedades particulares de cada material, de acuerdo a la estructura física y a los procesos electroquímicos que se originen.⁶⁹

Espectroscopia de fotocorriente

Esta técnica se basa en la iluminación del material con una fuente de luz (lámpara de xenón) midiendo la respuesta eléctrica del circuito que permite estudiar la estructura electrónica de los materiales y obtener información puntual acerca de la E_g e incluso de los mecanismos de recombinación de los pares fotogenerados del material. Para tal efecto, el haz excita al semiconductor provocando que los electrones y huecos se relajen, si estos pares llegan a los electrodos cercanos antes de que se recombinen se mide una fotocorriente.⁷⁰

Cromatografía de líquidos de alta resolución

La cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) es un método cromatográfico para separar compuestos mediante la distribución de la muestra entre dos fases de diferente naturaleza como consecuencia de la variación de la velocidad que se establece al ser arrastrados en dirección definida por una fase móvil y una fase estacionaria. Con base en las polaridades de ambas fases, se distinguen dos tipos de cromatografía. El sistema en fase normal, donde la fase estacionaria es de índole polar y la fase móvil es no polar y el sistema en fase reversa, aquí la fase estacionaria es de naturaleza no polar y la fase móvil polar. Cualesquier que sea el sistema en el que se use la HPLC siempre y cuando la fase estacionaria sea un sólido y la fase móvil un líquido el equilibrio que se presenta es de adsorción y las interacciones son las fuerzas de Van der Waals. El funcionamiento de la técnica reside en hacer pasar al analito a través de la columna (fase estacionaria) bombeando a la fase móvil con alta presión. Después, la muestra es introducida en pequeños volúmenes a la corriente de la fase móvil y mediante fenómenos químicos interactúa con la fase estacionaria mientras va atravesando la columna, lo que da lugar a la separación de los componentes en la mezcla. El tiempo que tarda el analito en eluir se conoce como tiempo de retención y éste es único para cada analito. Por otro lado, la separación puede ser en forma de gradiente variando la composición de la fase móvil durante la separación o isocrática, manteniendo constante la relación de la fase móvil. La instrumentación consiste en reservorios que contienen a la fase móvil, una bomba, el puerto de inyección, la columna de separación y el detector.⁶⁴

Cromatografía de intercambio iónico

La cromatografía iónica es un procedimiento de separación de iones de carga del mismo signo que se basa en los equilibrios de intercambio entre los iones de una disolución y los iones de la misma carga que están en una columna que contiene un sólido de alto peso molecular (resina), es decir una columna de intercambio iónico. Las resinas de intercambio catiónico pueden ser de tipo ácido fuerte, con grupos sulfónicos o de tipo ácido débil con grupos ácido carboxílico, mientras que las resinas de intercambio iónico contienen grupos funcionales básicos de amina unidos a la molécula polimérica. Los intercambiadores básicos fuertes son aminas cuaternarias; los de tipo base débil contienen aminas secundarias o terciarias. Por otra parte, la fase móvil debe poder disolver la muestra, tener una fuerza de disolvente que proporcione tiempos de retención razonables y debe interactuar con los solutos para favorecer la selectividad. En esta cromatografía, la interacción que se da es de fuerzas electrostáticas y de tipo de cambio iónico. Aquí los iones del analito se introducen en la cabeza de la columna empaquetada con una resina de intercambio iónico adecuada. La elución se lleva a cabo después con una disolución que contiene un ion que compite con los iones del analito por los grupos cargados sobre la superficie de la resina. Con relación a los detectores, se disponen de detectores espectrofotométricos y electroquímicos, sin embargo, un aspecto atractivo de la CI es que la medida de la conductividad proporciona un método general adecuado para determinar las concentraciones de las especies eluidas. En la actualidad, se usan dos tipos de cromatografía basadas en empaquetados de intercambio iónico: cromatografía iónica basada en supresor y de columna única. Se diferencian por el método usado para evitar que la conductividad del electrolito eluyente interfiera con la medida de la conductividad de los analitos.⁶⁸

ANEXO 2

Espectros, cromatogramas y curvas de calibración

Espectroscopia UV-Vis

En primera instancia, se procedió a identificar la longitud de onda máxima de absorción del antibiótico mediante un barrido de 200 a 800 nm en un espectrofotómetro UV-Vis. En la **Figura A 2.1**, se observa el espectro máximo de absorción del LVF.

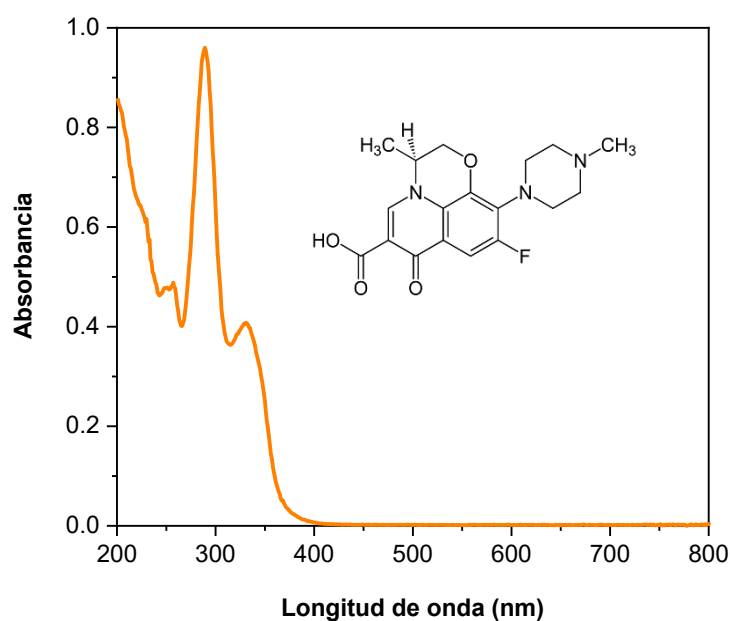


Figura A 2.0.1 Espectro de absorción de LVF a 15 mg L⁻¹.

Cromatografía de líquidos de alta resolución

Una vez obtenida la longitud de onda de máxima de absorción, mediante el HPLC se realizó la separación estableciendo el sistema cromatográfico (**Figura A 2.2**) y enseguida, se construyó la curva de calibración en el rango lineal de 1 a 25 mg L⁻¹ bajo las condiciones descritas anteriormente (**Figura A 2.3**).

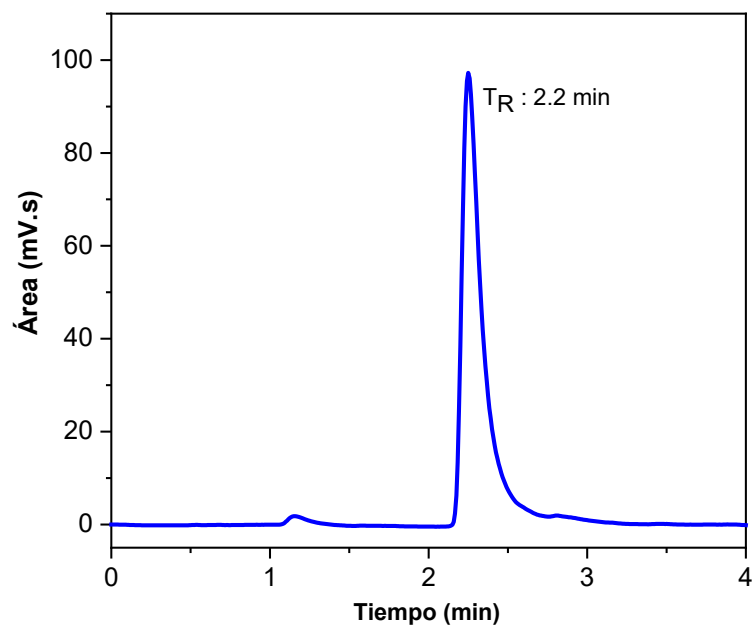


Figura A 2.0.2 Cromatograma de LVF a 15 mg L⁻¹.

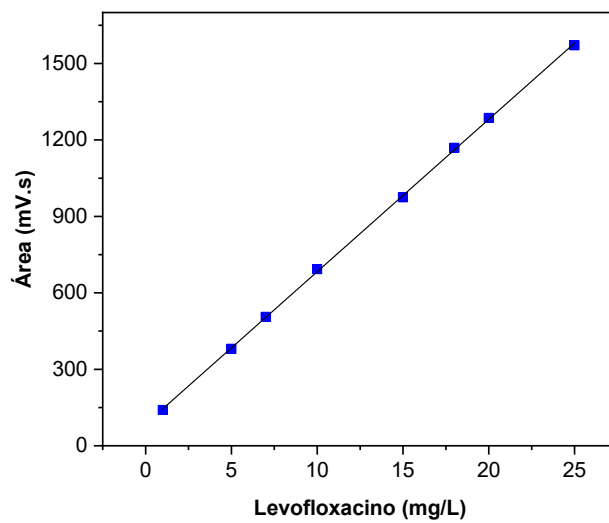


Figura A 2.0.3 Curva de calibración de LVF de 1 a 25 mg L⁻¹.

Cromatografía de intercambio iónico

Esta técnica se empleó para la cuantificación de los aniones F^- , NO_2^- y NO_3^- ; para lo cual, se construyeron las curvas correspondientes en el rango lineal de 0.5 a 5 $mg L^{-1}$ (Figura A 2.4 - A 2.6).

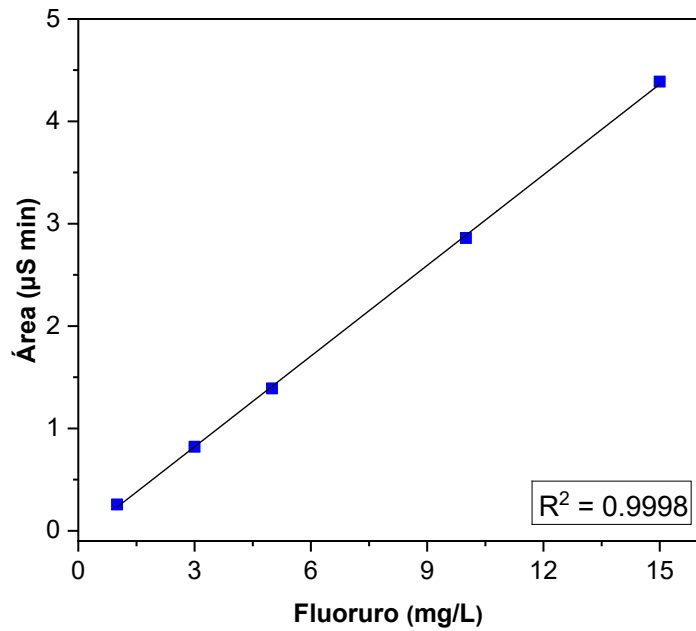


Figura A 2.0.4 Curva de calibración para el anión fluoruro.

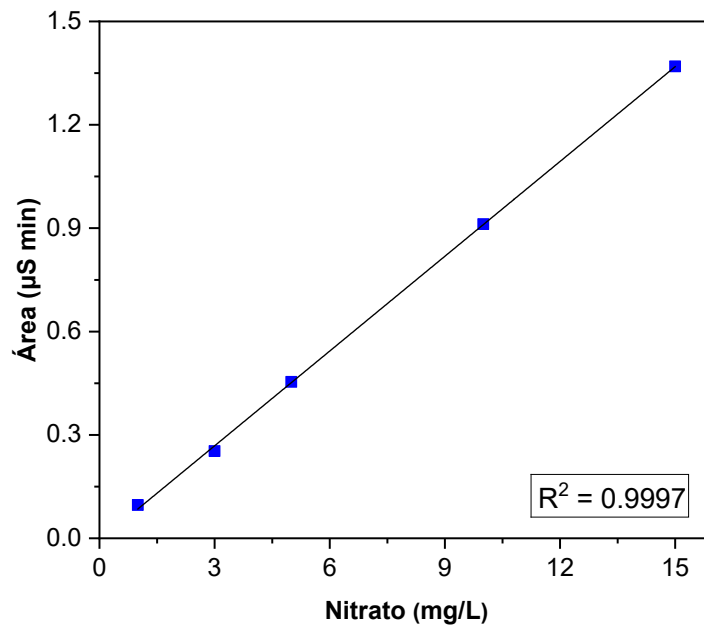


Figura A 2.0.5 Curva de calibración para el anión nitrato.

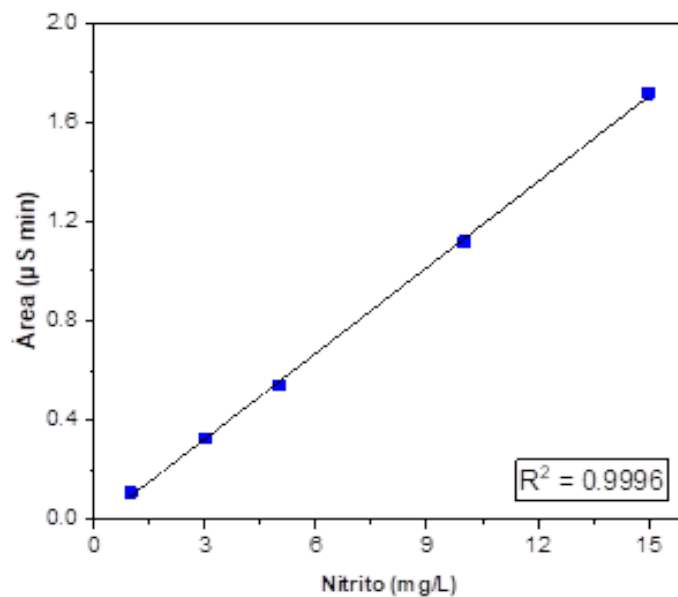


Figura A 2.0.6 Curva de calibración para el anión nitrato.

Espectroscopia de absorción atómica

Para estudiar la estabilidad del catalizador se utilizó la AAS, para ello se partió de la preparación de las curvas de calibración de los metales Fe, Mn y Zn, correspondientes. El rango lineal de las curvas fue de 0.5 a 5 mg L⁻¹ (**Figura A 2.7-A 2.9**).

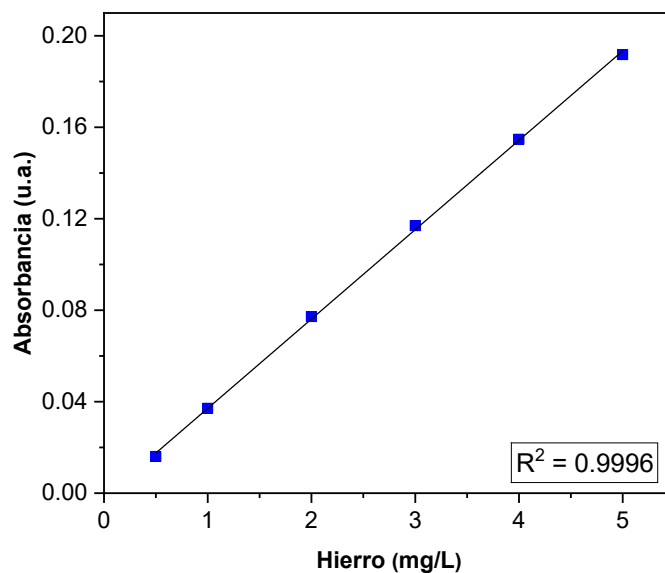


Figura A 2.0.7 Curva de calibración para el hierro (Fe).

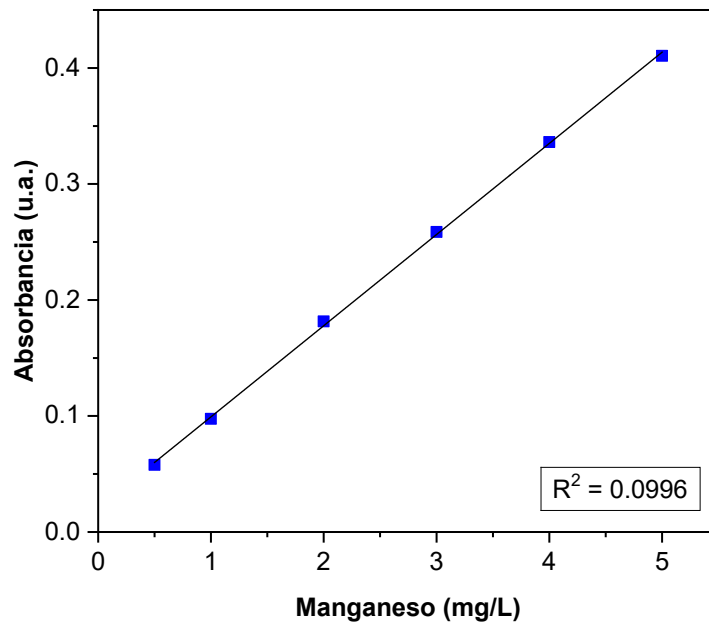


Figura A 2.0.8 Curva de calibración para el manganeso (Mn).

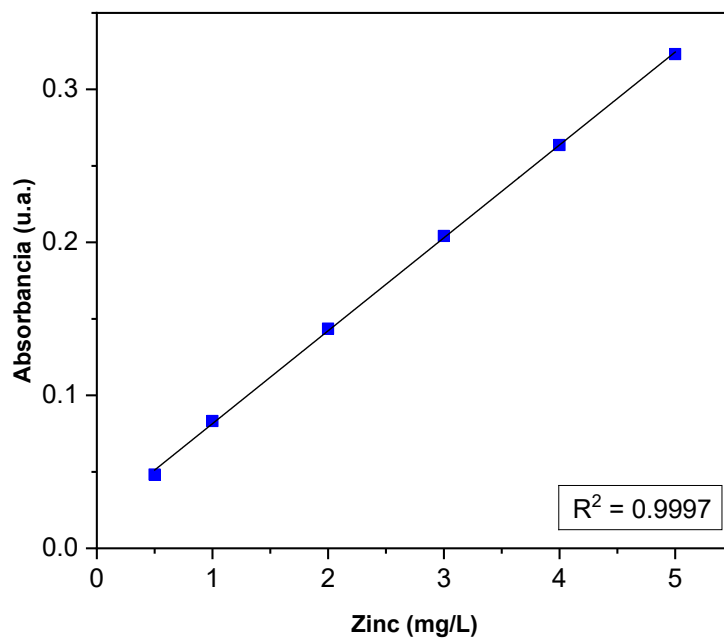


Figura A 2.0.9 Curva de calibración para el zinc (Zn).

Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X

En la **Figura A 2.10** se presentan los espectros EDS de los materiales co-dopados.

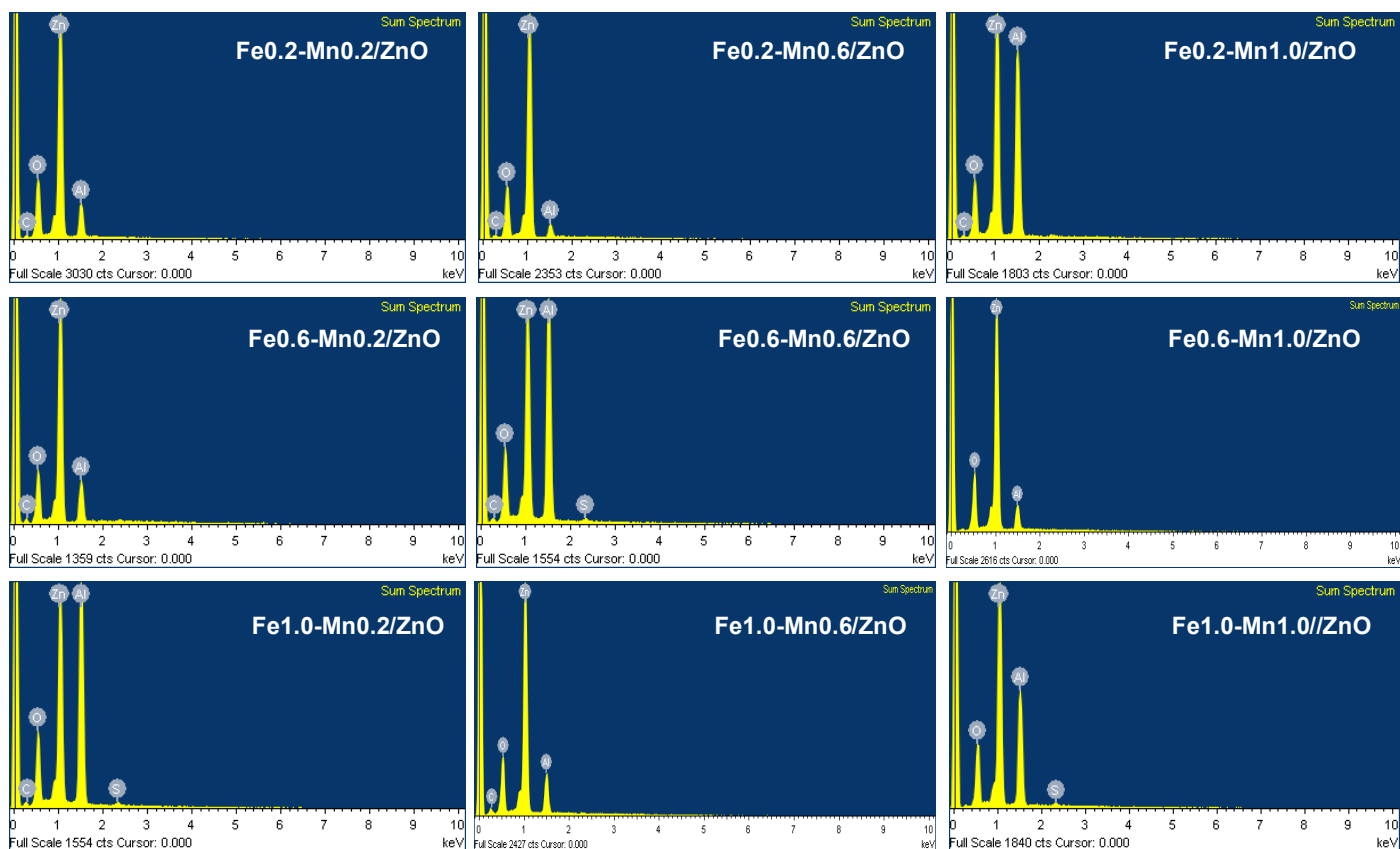


Figura A 2.0.10 Espectros EDS de los materiales Fe_x-Mn_x/ZnO .

Análisis estadístico

En la **Tabla A 2.1** y **Tabla A 2.2** se expone el análisis de varianza de los modelos obtenidos para el porcentaje de degradación y mineralización, respectivamente. En que se presenta la desviación estándar y el ajuste de los modelos.

Tabla A 2.0.1 Análisis de varianza para la degradación de levofloxacino.

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Valores F	Valores <i>p</i>
Modelo	9	1034.04	114.893	1.00	0.01*
Lineal	3	216.96	72.320	0.63	0.614
% Fe	1	0.01	0.009	0.00	0.993
% Mn	1	172.49	172.493	1.50	0.252
Catalizador	1	44.46	44.459	0.39	0.550
Cuadrático	3	148.23	49.411	0.43	0.737
% Fe ²	1	15.86	15.862	0.14	0.719
% Mn ²	1	142.43	142.427	1.24	0.295
Catalizador ²	1	7.79	7.795	0.07	0.800
Interacciones	3	668.84	222.948	1.94	0.194
% Fe*% Mn	1	234.19	234.190	2.04	0.187
% Fe*% Mn	1	150.35	150.349	1.31	0.282
% Mn* Catalizador	1	284.31	284.306	2.47	0.150
Error	9	1035.14	115.016		
Falta de ajuste	5	573.65	114.730	0.99	0.517
Error puro	4	461.49	115.373		
Total	18	2069.18			

Resumen del modelo

S	R ²	R ² adj	R ² pred
10.74246	49.97 %	0.00 %	0.00%

*: valor significativo

Tabla A 2.0.2 Análisis de varianza para la mineralización de levofloxacino.

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Valores F	Valores <i>p</i>
Modelo	9	136.738	15.1931	1.69	0.293
Lineal	3	32.885	10.9618	1.22	0.394
% Fe	1	6.935	6.9350	0.77	0.420
% Mn	1	0.241	0.2415	0.03	0.876
Catalizador	1	16.862	16.8619	1.87	0.230
Cuadrático	3	69.945	23.3149	2.59	0.166
% Fe ²	1	0.056	0.0560	0.01	0.940
% Mn ²	1	62.956	62.9563	6.99	0.046
Catalizador ²	1	13.131	13.1308	1.46	0.281
Interacciones	3	13.350	4.4501	0.49	0.702
% Fe*% Mn	1	6.362	6.3619	0.71	0.439
% Fe*% Mn	1	1.616	1.6163	0.18	0.689
% Mn* Catalizador	1	6.402	6.4020	0.71	0.438
Error	9	45.040	9.0081		
Falta de ajuste	5	23.034	7.6779	0.70	0.634
Error puro	4	22.007	11.0033		
Total	18	181.778			

Resumen del modelo			
S	R ²	R ² adj	R ² pred
3.00135	75.22 %	30.62 %	0.00%

*: valor significativo

ANEXO 3

Disposición de los residuos generados

La disposición de los residuos generados se realizó de acuerdo al reglamento del departamento de Medio Ambiente y Seguridad de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Tabla A 3.0.1 Disposición de residuos generados.

Residuo proveniente de	Colector
Síntesis	A: Sales inorgánicas
Filtración del catalizador	B: Sólidos inorgánicos
Disolución de degradación	E _{org} : Orgánicos tóxicos
Iones inorgánicos	A: Sales inorgánicas

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Blanca Yulissa Bazaldua Bazaldua

Candidata para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Química Analítica Ambiental

Tesis

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LEVOFLOXACINO EN MEDIO ACUOSO
BAJO UTILIZANDO Fe-Mn/ZnO BAJO RADIAICÓN SOLAR SIMULADA

Campo de estudio: Química Analítica Ambiental

Biografía

Nacida en Saltillo, Coahuila el 06 de noviembre de 1996, hija de Evelio Bazaldua Zavala y Norma Alicia Bazaldua del Bosque.

Educación

Egresada de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila, grado obtenido de Química, titulada por la modalidad de tesis, con nombre: “Determinación espectrofotométrica indirecta de bisfenol A y congéneres mediante su derivatización con sales férricas” en enero de 2020.

Experiencia profesional

De febrero de 2020 a diciembre de 2020. Proesa Procesos Electroforéticos S.A. de C.V., Ramos Arizpe, Coahuila.

Puesto: Laboratorista