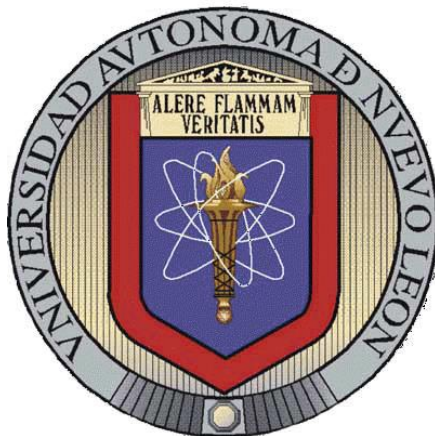


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



TESIS

**DESARROLLO DE COMPÓSITOS A BASE DE $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$
MEDIANTE MOLIENDA MECÁNICA PARA LA DEGRADACIÓN
FOTOCATALÍTICA DE TETRACICLINA Y LEVOFLOXACINO**

POR:

JESÚS SEBASTIÁN RODRÍGUEZ GIRÓN

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA
AMBIENTAL**

NOVIEMBRE 2023



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

2023/09/25

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es "**DESARROLLO DE COMPÓSITOS A BASE DE $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ MEDIANTE MOLIENDA MECÁNICA PARA LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE TETRACICLINA Y LEVOFLOXACINO**", que presenta el M.C. **JESÚS SEBASTIÁN RODRÍGUEZ GIRON**, como requisito parcial para obtener el grado de **DOCTOR**, del programa **DOCTORADO EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictaminó que este trabajo sea **APROBADO**.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

Dr. Daniel Sánchez Martínez

Evaluador



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Av. Pedro de Alba S/N Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66455

81 8329 4000 ext. 4060 • www.fic.uanl.mx



FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

**DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-**

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de TESIS, cuyo título es "*Desarrollo de compósitos a base de Bi2Mo3O12 mediante molienda mecánica para la degradación fotocatalítica de Tetraciclina y Levofloxacino*", que presenta el **MC. JESUS SEBASTIÁN RODRIGUEZ GIRÓN**, como requisito parcial para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS, del programa **DOCTOR EN INGENIERÍA**, del programa **DOCTORADO EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento CUENTA con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**. Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

**ATENTAMENTE
"ALERE FLAMMAN VERITATIS"**

Ciudad Universitaria, 27 de Noviembre de 2023

**Dra. Diana Berenice Hernandez Uresti
Profesor Investigador UANL**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Ciudad Universitaria. C. P. 66455 San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.
Tel.: (81) 8329 4030 / Fax: (81) 8352 2954



FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

2023/OCTUBRE/06

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de TESIS, cuyo título es “**Desarrollo de compósitos a base de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ mediante molienda mecánica para la degradación fotocatalítica de Tetraciclina y Levofloxacino**”, que presenta el **MC. JESUS SEBASTIÁN RODRIGUEZ GIRÓN**, como requisito parcial para obtener el grado de **DOCTOR EN INGENIERÍA**, del programa **DOCTORADO EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

DR. SERGIO ALBERTO OBREGÓN ALFARO

Evaluador



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Ciudad Universitaria. C.P. 66455 San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México
Tel.: (81) 8329 4030 / Fax: (81) 8325 2954

2023/NOVIEMBRE/01

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es **“Desarrollo de compósitos a base de $Bi_2Mo_3O_{12}$ mediante molienda mecánica para la degradación fotocatalítica de Tetraciclina y Levofloxacinó”**, que presenta el **MC. JESUS SEBASTIÁN RODRIGUEZ GIRÓN**, como requisito parcial para obtener el grado de **DOCTOR EN INGENIERÍA**, del programa **DOCTORADO EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **cuenta** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **aprobado**.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,



Dr. Iván Eleazar Moreno Cortez

Evaluador



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

Pedro de Alba s/n, Ciudad Universitaria, C.P. 66455 San Nicolás de los Garza, N.L., México. Tel: (81) 8332 0903 - (81) 8329 4020



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

2023/11/27

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de TESIS, cuyo título es **“Desarrollo de compósitos a base de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ mediante molienda mecánica para la degradación fotocatalítica de Tetraciclina y Levofloxacinó”**, que presenta el MC. JESUS SEBASTIÁN RODRIGUEZ GIRÓN, como requisito parcial para obtener el grado de DOCTOR EN INGENIERÍA, del programa DOCTORADO EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento CUENTA con la calidad y nivel CIENTÍFICO, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea APROBADO.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

Dr. Isafas Juárez Ramírez
Evaluador



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Av. Pedro de Alba S/N Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66455
81 8329 4000 ext. 4060 • www.fic.uanl.mx



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Comprobante de corrección de escritos

ESTUDIANTE PROFESOR

NOMBRE: JESÚS SEBASTIÁN RODRÍGUEZ GIRÓN

TIPO DE DOCUMENTO: ARTÍCULO TESIS PI OTRO

TÍTULO DEL DOCUMENTO A REVISAR:
DESARROLLO DE COMPOSITOS A BASE DE $Bi_2Mo_3O_{12}$
MEDIANTE MOLIENDA MECÁNICA PARA LA DEGRADACIÓN
FOTOCATALÍTICA DE TETRACICLINA Y LEVOFLOXACINO.

RECOMENDACIONES ADICIONALES:


REALIZAR LAS CORRECCIONES QUE APAREZCAN
EN LA TESIS IMPRESA.

*Este documento certifica la corrección DEFINITIVA del trabajo arriba
identificado, en los aspectos: ortográfico, metodológico y estilístico.

Nombre y firma de quien corrigió:

Arq. Ramón Longoria Ramírez
Asesor Profesional de Apoyo

Dr. Gerardo Fajardo San Miguel

Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación 
Ciudad Universitaria, 09 de Octubre de 2023 SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



Av. Universidad S/N Cd. Universitaria
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P.P. 66455
Tels. (81) 14424400 ext. 4448 | 83294000 ext. 7216, 7234
correo electrónico: spi.fic@uanl.mx

Código: FOR-SPI-14; Revisión: 01; Página 1 de 1

**DESARROLLO DE COMPÓSITOS A BASE DE $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$
MEDIANTE MOLIENDA MECÁNICA PARA LA DEGRADACIÓN
FOTOCATALÍTICA DE TETRACICLINA Y LEVOFLOXACINO**

APROBACIÓN DE TESIS

Director: Dr. Daniel Sánchez Martínez

Co director: Dra. Diana Berenice Hernández Uresti

Evaluador interno: Dr. Isaías Juárez Ramírez

Evaluador externo: Dr. Sergio Obregón Alfaro

Evaluador externo: Dr. Iván Eleazar Moreno

Subdirector de estudios de posgrado e investigación:
Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel

Dedicatorias

A mi madre Judith Elizabeth Rodríguez Girón y a mi tía Clara Hernández Lascars quienes siempre me han acompañado en cada uno de mis logros profesionales

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca otorgada durante mis estudios doctorales.

Al Dr. Daniel Sánchez Martínez quien es un gran director de tesis que entendió mi manera de trabajar y también es un buen amigo.

Al Departamento de Ecomateriales del Instituto de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por proporcionar la infraestructura y reactivos para la realización del proyecto de tesis, como al personal de técnicos por su apoyo con la capacitación de diversos equipos de laboratorio.

A la Dra. Diana Berenice Hernández Uresti que fungió como codirectora de tesis y apoyó con el acceso al laboratorio que tiene a su cargo en la Facultad de Físico-Matemáticas para desarrollar parte de experimentación del presente trabajo de investigación.

Al Dr. Sergio Obregón que ha sido revisor externo del trabajo de doctorado como también fue de gran ayuda para la comprensión de técnicas de caracterización de materiales.

A la Dra Rosa María Ramírez Zamora por permitirme realizar una estancia de investigación en el Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México, donde se realizaron pruebas complementarias de fotocálisis para tener un trabajo de investigación más completo y también por darme la confianza para incorporarme como apoyo en proyectos del Instituto de Ingeniería de la UNAM.

A la Dra. Sandra Arzate, técnico-académico del Instituto de Ingeniería, por el apoyo técnico en el laboratorio con el análisis de muestras en el HPLC y por el compartir conocimientos muy útiles para completar mi formación profesional.

A los Doctores Chema. Rodo y Alfredo quienes son grandes amigos y fueron los que me dieron la confianza de entrar en el mundo de la ciencia e investigación

cuando inicié mi tesis de licenciatura en la Facultad de ciencias químicas de la Universidad Veracruzana campus Orizaba.

A mi familia (tíos, primos, sobrinos, etc): Patricia, Jorge, Delfino, Evangelina, Olivia, Susana, Mónica, Socorro, Mario, Ángel, Male, Paty, Mau, Ari, Tito, Faby, Itzel, Erika, Liz, Pepe, Dulce, Alondra, Nao. Alex, Dana, Óscar, que han estado presentes en las diferentes etapas de mi vida personal como profesional, siempre es un gusto convivir y pasar buenos momentos a su lado

A mi amigo de la ciencia y el Rock N' Roll, Luis Ángel (Wichini para la banda) por compartir gran parte de sus conocimientos durante mis estudios de maestría y doctorado, al igual, que por los grandes momentos vividos acompañados de buen Rock.

Al Doc Hiram por las colaboraciones realizadas en últimos tiempos y por ser un gran mentor tanto en la ciencia como en el Rock.

A grandes amigos que he conocido en diferentes momentos y etapas de mi vida: Brian, Estefanía, Monse, Stephanie, Arturo, Mell, Gaby, Ingrid, Erik, Anahí, Ángeles, Thelma y Ángel, ha sido un gusto coincidir con todos y tener muy buenos recuerdos y anécdotas en su compañía.

A mis compañeros y amigos del posgrado, Lulú, Deyna, Pao, Alan, Carlos, Óscar, Fer, Javi y Dari, por los buenos momentos compartidos durante mi estadía en el posgrado y en Monterrey.

Índice

Capítulo 1: Introducción.....	1
1.1. Contaminación del agua.....	1
1.2. Contaminantes emergentes (CE).....	2
1.2.1. Antibióticos como CE.....	5
1.2.2. Tetraciclina (TC) como CE.....	6
1.2.3. Levofloxacino (LEV) como CE.....	9
1.3. Tratamientos de aguas residuales con CE.....	12
1.3.1. Fotocatálisis como tratamiento para aguas residuales con CE.....	14
1.4. Molibdatos de bismuto como fotocatalizadores.....	16
1.5. Nitruro de carbón grafitico (g-C ₃ N ₄) como fotocatalizador.....	17
1.6. Redes metal-orgánicas (MOF) como fotocatalizadores.....	18
1.6.1. ZIF-67.....	21
1.7. Compósitos como fotocatalizadores.....	23
1.8. Antecedentes.....	25
1.9. Hipótesis.....	27
1.10. Objetivos.....	27
1.10.1. Objetivo general.....	27
1.10.2. Objetivos específicos.....	27
Capítulo 2: Metodología experimental.....	29
2.1. Reactivos.....	29
2.2. Síntesis de materiales precursores.....	30
2.2.1. Síntesis de Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂	30
2.2.2. Síntesis de g-C ₃ N ₄ (CN).....	32
2.2.3. Síntesis de ZIF-67.....	32
2.3. Síntesis de compósitos.....	33
2.3.1. Síntesis de compósitos BMZ.....	33
2.3.2. Síntesis de compósito CNB.....	34
2.4. Caracterización estructural.....	35
2.4.1. XRD de polvos.....	35
2.4.2. FTIR.....	36
2.5. Caracterización morfológica y de área superficial.....	36
2.5.1. Análisis SEM.....	36
2.5.2. Análisis TEM.....	36
2.5.3. Análisis de área superficial por método BET (S _{BET}).....	37
2.6. Caracterización óptica.....	37

2.7.	Análisis por espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS).....	38
2.8.	Análisis por espectroscopia de fluorescencia	38
2.9.	Pruebas fotocatalíticas de degradación de tetraciclina	38
2.9.1.	Análisis de cinética de degradación de TC	40
2.9.2.	Estudio de especies reactivas	41
2.9.3.	Análisis de mineralización de carbono orgánico total (TOC) para TC	41
2.9.4.	Pruebas de reutilización	42
2.10.	Pruebas de degradación de levofloxacino	42
2.10.1.	Análisis de cinética de degradación de LEV.....	44
2.10.2.	Análisis de mineralización de carbono orgánico total (TOC) para LEV ...	44
2.10.3.	Pruebas de reutilización	44
3.	Capítulo 3: Resultados.....	45
3.1.	$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	45
3.1.1.	Caracterización estructural por XRD.....	45
3.1.2.	Caracterización morfológica y superficial.....	46
3.1.3.	Caracterización óptica	48
3.1.4.	Análisis XPS BMO	50
3.1.5.	Actividad fotocatalítica	52
3.1.6.	Análisis de fotoluminiscencia (PL)	56
3.1.7.	Análisis de mineralización por carbono orgánico total (TOC).....	57
3.1.8.	Ciclos de reutilización	57
3.2.	$\text{g-C}_3\text{N}_4$ (CN).....	59
3.2.1.	Caracterización estructural por XRD.....	59
3.2.2.	Caracterización morfológica y superficial.....	60
3.2.3.	Caracterización óptica	61
3.2.4.	Análisis XPS CN.....	63
3.2.5.	Actividad fotocatalítica	64
3.2.6.	Análisis de mineralización por carbono orgánico total (TOC).....	66
3.3.	ZIF-67.....	67
3.3.1.	Caracterización estructural por XRD.....	67
3.3.2.	Caracterización morfológica y superficial.....	67
3.3.3.	Caracterización óptica	71
3.3.4.	Análisis XPS ZIF-67	72
3.3.5.	Actividad fotocatalítica	74
3.4.	Compósitos CNB	75
3.4.1.	Caracterización por FTIR.....	75
3.4.2.	Caracterización por XRD	76

3.4.3.	Caracterización morfológica y superficial.....	77
3.4.4.	Caracterización óptica	81
3.4.5.	Actividad fotocatalítica	82
3.4.6.	Análisis de mineralización por carbono orgánico total (TOC).....	87
3.4.7.	Ciclos de reutilización	88
3.5.	Compósitos BMZ.....	90
3.5.1.	Caracterización por XRD	90
3.5.2.	Caracterización morfológica y superficial.....	92
3.5.3.	Caracterización óptica	96
3.5.4.	Actividad fotocatalítica	98
3.5.5.	Análisis de PL.....	104
3.5.6.	Análisis de mineralización por carbono orgánico total (TOC).....	105
3.5.7.	Ciclos de reutilización	106
3.6.	Degradación de LEV.....	108
3.6.1.	Degradación de LEV a 250 W m^{-2}	108
3.6.2.	Degradación de LEV a 750 W m^{-2}	110
3.6.3.	Análisis de mineralización por carbono orgánico total (TOC).....	113
3.6.4.	Ciclos de reutilización	114
	Conclusiones y recomendaciones	115
	Producción Científica	118
	Bibliografía.....	119
	Curriculum Vitae	129

Índice de figuras

Figura 1. Fuentes de contaminación del agua	2
Figura 2. Principales grupos de contaminantes emergentes	3
Figura 3. Estructura química de la tetraciclina	7
Figura 4. Transporte de TC en el medio ambiente	8
Figura 5. Estructura química del levofloxacinó	10
Figura 6. Transporte de LEV a cuerpos de agua.....	11
Figura 7. Tipos de materiales según su Eg	14
Figura 8. Proceso fotocatalítico en un semiconductor	15
Figura 9. Estructura de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	17
Figura 10. Estructura química del g- C_3N_4	18
Figura 11. Estructura tridimensional de un MOF	19
Figura 12. Ejemplificación de actividad fotocatalítica en MOF.....	20
Figura 13. Celda unitaria del ZIF-67.....	22
Figura 14. Estructura de bandas y transferencia de cargas en heteroestructuras convencionales.....	24
Figura 15. Transferencia de cargas en heteroestructura de esquema Z	25
Figura 16. Esquema general de la metodología.....	29
Figura 17. Síntesis de BMO por hidrotermal asistido por microondas	31
Figura 18. Síntesis de BSS por estado sólido	32
Figura 19. Síntesis de g- C_3N_4	32
Figura 20. Síntesis hidrotermal de ZIF-67	33
Figura 21. Síntesis de compósitos BMZ.....	34
Figura 22. Síntesis de compósitos CNB.....	34
Figura 23. Metodología de las pruebas de degradación fotocatalítica de TC	39
Figura 24. Sistema experimental para la degradación de LEV.....	43
Figura 25. Difractograma de BMO y BSS	46
Figura 26. Micrografías y tamaño de partícula BMO y BSS	47
Figura 27. Espectros a) DRS-UV-Vis y b) Kubelka-Munk F[R] de BMO y BSS	49
Figura 28. XPS a) espectro, b) Bi 4f, c)Mo 3d, O 1s de BMO	50
Figura 29. Región XPS de la banda de valencia de BMO	52
Figura 30. a) Degradación y b) k_1 de la degradación de TC por BMO y BSS.....	53
Figura 31. k obtenidas en las pruebas de especies reactivas de BMO	54
Figura 32. Mecanismo de degradación de TC por BMO	55
Figura 33. Espectro de fotoluminiscencia de BMO y BSS.....	56
Figura 34. Mineralización de TOC por BMO	57
Figura 35. Ciclos de reutilización BMO	58
Figura 36. Difractograma de CN	59
Figura 37. a) y b) Micrografía SEM de CN	60
Figura 38. Isotherma de adsorción de N_2 de CN.....	61
Figura 39. Espectros a) DRS-UV-Vis y b) Kubelka-Munk F[R] de CN	62
Figura 40. XPS a) barrido, b) C 1s, c) N 1s y d) región de valencia de CN	63
Figura 41. a) Degradación de TC y b) Cinética de pseudo primer orden.....	65
Figura 42. Mineralización de TOC por CN	66
Figura 43. Difractograma de ZIF-67	67
Figura 44. Micrografías a), b) SEM, c)TEM y d) tamaño de partícula de ZIF-67.....	68

Figura 45. a) Espectro EDS y b) mapeo de los elementos del ZIF-67	69
Figura 46. Isotherma de adsorción de N ₂ de ZIF-6	70
Figura 47. Espectros a) DRS-UV-Vis y b) Kubelka-Munk F[R] de ZIF-67.....	71
Figura 48. XPS a) barrido, b) Co 2p, c) N 1s, d) C 1s y e) región de valencia de ZIF-67	73
Figura 49. FTIR de CN, BMO y compósitos CNB.....	76
Figura 50. Difractogramas de compósitos CNB	77
Figura 51. Micrografías SEM a)BMO, b)CN y c)CNB-20.....	78
<i>Figura 52. a) Espectro EDS y b) mapeo de los elementos de CNB-20</i>	<i>79</i>
Figura 53. Isothermas de adsorción de N ₂ para BMO, CN y CNB-20.....	80
Figura 54. Espectros a) DRS-UV-Vis y b) Kubelka-Munk F[R] de compósitos CNB.....	81
Figura 55. a) Degradación y b) k ₁ de la degradación de TC por compósitos CNB	83
Figura 56. k ₁ obtenidas en las pruebas de especies reactivas de CNB-20.....	85
Figura 57. Mecanismo de degradación de TC del compuesto CNB-20	87
Figura 58. Mineralización de TOC por CN, BMO y CNB-20	88
Figura 59. Ciclos de reutilización de CNB-20.....	89
Figura 60. Difractogramas de compósitos BMZ	90
Figura 61. Distorsión del plano de difracción principal en los compósitos BMZ.....	91
Figura 62. Micrografías SEM a)BMO, b)ZIF-67 y c),d) BMZ-5	92
Figura 63. a)Espectro EDS, b) y c)distribución de elementos en BMZ-5.....	93
Figura 64. Micrografías TEM a) y d) BMO, b) y e) ZIF-67 y c) y f) BMZ-5	94
Figura 65. Isothermas de adsorción de N ₂ para BMO, ZIF-67, BMZ-1, BMZ-5 y BMZ-10	95
Figura 66. Obstrucción de los microporos de ZIF-67	96
Figura 67. Espectros a) DRS-UV-Vis y b) Kubelka-Munk F[R] de compósitos BMZ.....	97
Figura 68. a) Degradación y b) k ₁ de la degradación de TC por compósitos BMZ	99
Figura 69. Q _t de los compósitos BMZ para TC	101
Figura 70. k ₁ obtenidas en las pruebas de especies reactivas de BMZ-5.....	102
Figura 71. Mecanismo de degradación de TC del compuesto BMZ-5	104
Figura 72. Espectro de PL de emisión de BMZ-5.....	105
Figura 73. Mineralización de TOC para BMO y BMZ-5	106
Figura 74. Ciclos de reutilización de BMZ-5.....	107
Figura 75. Degradación de LEV por precursores y compósitos a 250 W m ⁻²	109
Figura 76. Degradación de LEV por precursores y compósitos a 750 W m ⁻²	111
Figura 77. Mineralización de TOC lograda por BMO, CN y CNB-20	113
Figura 78. Ciclos de reutilización de BMZ-5.....	114

Índice de tablas

Tabla 1. Funciones y efectos adversos de CE seleccionados.....	4
Tabla 2. Comparación de PAO empleados en la degradación de CE.	13
Tabla 3. Compósitos entre molibdatos de bismuto y otros semiconductores	26
Tabla 4. Reactivos para determinación de especies reactivas	41
Tabla 5. Parámetros cinéticos de pseudo primer orden en pruebas de especies reactivas de BMO	55
Tabla 6. Composición elemental del ZIF-67.....	70
Tabla 7. Composición elemental de CNB-20	79
Tabla 8. Eg de los compósitos CNB	82
Tabla 9. Eficiencia y parámetros cinéticos de la degradación de TC por compósitos CNB	84
Tabla 10. Parámetros cinéticos de psuedo primer orden en pruebas de especies reactivas de CNB-20.....	86
Tabla 11. Tamaño de cristal y distorsión de red de los compósitos BMZ.....	91
Tabla 12. Eg de los compósitos BMZ.....	98
Tabla 13. Eficiencia y parámetros cinéticos de la degradación de TC por compósitos BMZ	100
Tabla 14. Parámetros cinéticos de psuedo primer orden en pruebas de especies reactivas de BMZ-5.....	103
Tabla 15. Parámetros evaluados en la degradación de LEV a 250 W m ⁻² de irradiación	110
Tabla 16. Parámetros evaluados en la degradación de LEV a 750 W m ⁻² de irradiación	112

Glosario

- BMO: $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ por microondas
- BMZ-x: Compósitos $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ /ZIF-67
- BSS: $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ por estado sólido
- CE: Contaminantes emergentes
- CB: Banda de conducción
- CN: g- C_3N_4 (nitruro de carbono grafitico)
- CNB-x: Compósitos g- C_3N_4 / $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$
- DRS-UV-VIS: Espectroscopía Ultravioleta-Visible por Reflectancia Difusa
- *Eg*: Energía de banda prohibida
- eV: electronvoltios
- FTIR: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
- g: Gramo
- HPLC: Cromatografía líquida de alta resolución
- MOF: Redes Metal-Orgánicas
- LEV: Levofloxacino
- m: Metro
- mg: miligramo
- min: Minutos
- mL: Mililitro
- ng: nanogramos
- L: Litro
- PAO: Procesos de Oxidación avanzada
- PL: Fotoluminiscencia
- ppb: Partes por billón
- ppm: Partes por millón
- PTAR: Planta de tratamiento de aguas residuales
- ppt: Partes por trillón
- Redox: Reacciones de oxidación–reducción

- S: Segundo
- S_{BET} : Área superficial por método de Brunauer-Emmett-Teller
- SEM: Microscopía electrónica de barrido
- TC: Tetraciclina
- TEM: Microscopía electrónica de transmisión
- TOC: Carbono Orgánico Total
- V: Volts
- VB: Banda de valencia
- W: Watt
- XPS: Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X
- XRD: Difracción de Rayos X
- ZIF-67: Estructura de imidazolato zeolítico-67
- °C; Grados Celsius
- μg : Microgramo

Resumen

En la presente investigación se abordó la problemática de los contaminantes emergentes presentes en el agua residual, en específico la de los fármacos tetraciclina y levofloxacino, los cuales son dos de los antibióticos de más uso en el mundo, debido a su amplio espectro para inhibir distintos microorganismos patógenos, Al llegar a cuerpos acuáticos y ser moléculas de estructura compleja, su degradación por métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales. no es eficiente, por lo tanto, al estar en presencia en el ambiente acuático estos antibióticos causan serios problemas, debido a que pueden provocar en microorganismos genes de resistencia antibiótica, generando así un problema de salud para el ser humano, además de que en cierta concentración estos fármacos son tóxicos para la fauna y flora acuática.

Con base en esta problemática, se propuso la degradación de tetraciclina y levofloxacino, mediante el proceso de fotocatalisis, empleando compósitos a base del óxido cerámico $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ y utilizando luz solar simulada.

El $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, se utilizó en la degradación de moléculas orgánicas presentando resultados prometedores, sin embargo, presenta características no tan favorables para el proceso fotocatalítico, como un ancho de banda prohibida cercano a 3.0 eV, lo cual indica que no logra activarse de forma eficiente en el espectro electromagnético visible, por lo tanto, se decidió heteroestructurar con los semiconductores g- C_3N_4 y el MOF ZIF-67, los cuales presentan una mejor activación en el espectro visible y otras propiedades que favorecen al proceso fotocatalítico.

Los compósitos desarrollados fueron $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (CNB) y $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}/\text{ZIF-67}$ (BMZ), los cuales al igual que los materiales precursores, se caracterizaron por difracción de rayos X, microscopias electrónicas de barrido y transmisión, espectroscopias de fotoelectrones emitidos por rayos X, de reflectancia difusa UV-Vis y de infrarrojo por transformada de Fourier y por fisisorción de N_2 por método BET.

En cuanto a la degradación de tetraciclina por medio de fotocátalisis, los compósitos CNB y BMZ demostraron ser más eficientes que sus materiales precursores, sin embargo, en la degradación de levofloxacino, solo el compósito CNB demostró mayor eficiencia con respecto a sus materiales base.

Abstract

The present investigation addressed the issue of emerging contaminants in wastewater, specifically focusing on the antibiotics tetracycline and levofloxacin, both of which are extensively employed globally due to their broad-spectrum efficacy against diverse pathogenic microorganisms. Owing to their intricate molecular structures, conventional wastewater treatment methods exhibit inefficiency in degrading these antibiotics upon introduction into aquatic bodies. Consequently, the prevalence of these antibiotics in the aquatic milieu engenders significant concerns, as they may instigate antibiotic-resistance genes in microorganisms, thereby posing a substantial public health risk. Furthermore, these pharmaceutical agents can manifest toxicity towards aquatic fauna and flora at specific concentrations.

In response to this predicament, the degradation of tetracycline and levofloxacin was proposed through the photocatalysis process, employing composites based on the ceramic oxide $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ and utilizing simulated solar light. Although $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ has exhibited promising outcomes in degrading organic molecules, its characteristics for the photocatalytic process are less favorable, notably its bandgap proximity to 3.0 eV, indicative of inefficient activation in the visible electromagnetic spectrum. Consequently, a decision was made to heterostructure $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ with the semiconductors g- C_3N_4 and ZIF-67, as these materials demonstrate superior activation in the visible spectrum and possess other properties conducive to the photocatalytic process.

The resultant composites, namely $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (CNB) and $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}/\text{ZIF-67}$ (BMZ), were subjected to characterization through X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, and N_2 physisorption utilizing the BET method.

Concerning the degradation of tetracycline via photocatalysis, both CNB and BMZ composites demonstrated heightened efficiency compared to their precursor

materials. However, in the context of levofloxacin degradation, only the CNB composite exhibited superior efficacy in relation to its base materials.

Capítulo 1: Introducción

La mayoría de las actividades humanas que resultan en la degradación o depreciación de la calidad del ambiente natural son consideradas como contaminación. La contaminación ambiental no es un fenómeno nuevo, pero sigue siendo el mayor problema mundial que enfrenta la humanidad y la principal causa de morbilidad y mortalidad [1].

La industrialización, las tecnologías y el consumo de fuentes no renovables están aumentando a un ritmo acelerado en las últimas décadas, debido a las demandas continuas y crecientes de materiales relacionados con textiles, colorantes, fertilizantes, plásticos, etc. Los desechos industriales son más tóxicos y no biodegradables, en comparación con los desechos municipales, que consisten en fármacos, grasas, aceites, grasas, metales pesados, fenoles, amoníaco etc. [2], [3].

1.1. Contaminación del agua

El agua es esencial para la vida, las reservas de agua limpia se reducen día a día, debido al aumento de la población humana, la actividad industrial, la agricultura y la urbanización [4], [5]. Todas estas actividades provocaron la aparición de diversos contaminantes y alteraron el ciclo del agua, provocando una preocupación mundial [5].

Según el Informe sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo, de las Naciones Unidas de 2020, los cambios en el ciclo del agua también supondrán riesgos para la producción de energía, la seguridad alimentaria, la salud humana, el desarrollo económico y la reducción de la pobreza, poniendo en grave peligro el logro de los objetivos de desarrollo sostenible [6].

En las últimas décadas fueron identificados diversos compuestos en el medio ambiente acuático, los cuales provienen de origen antropogénico o natural y se convirtieron en un problema ambiental de creciente preocupación global. Este tipo de compuestos se denominan contaminantes emergentes (CE) [7], [8]. En la Fig. 1 se muestra un esquema de las fuentes que provocan la contaminación del agua [9].

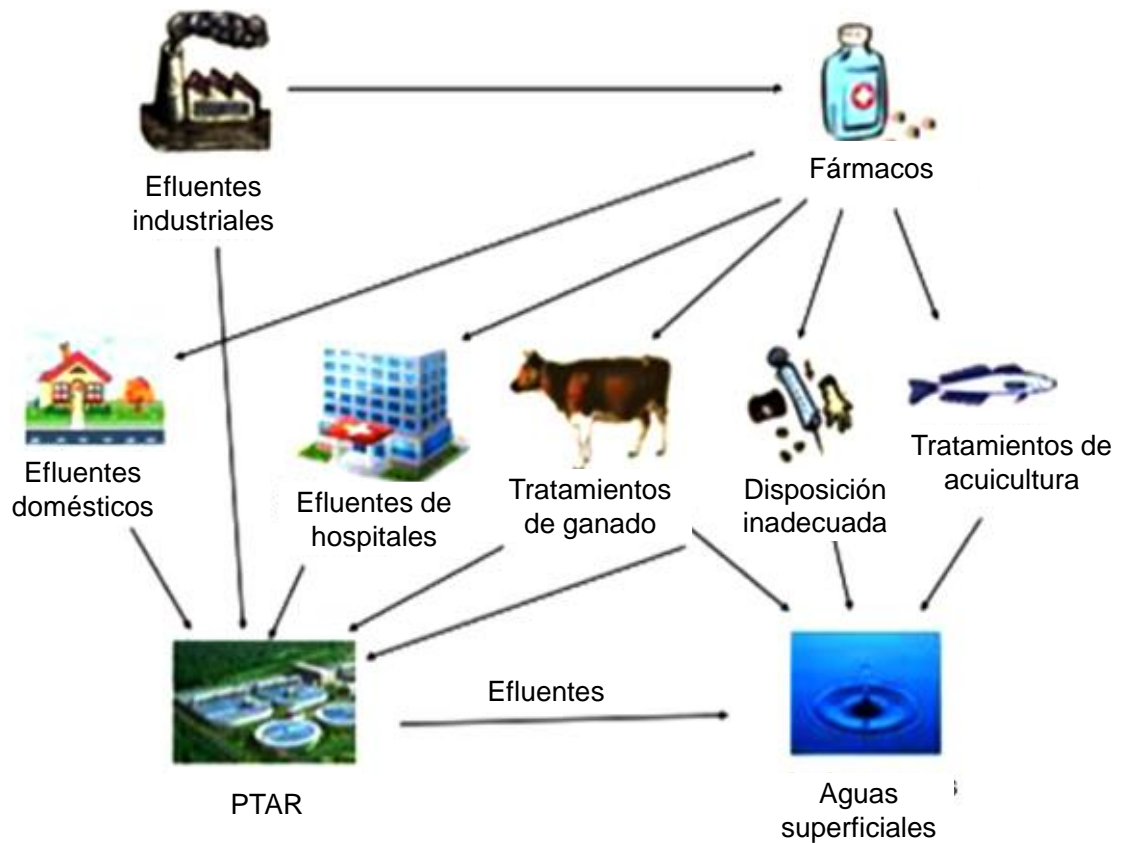


Figura 1. Fuentes de contaminación del agua

1.2. Contaminantes emergentes (CE)

El Servicio Geológico de los Estados Unidos definió a los CE como “cualquier químico de origen sintético o natural o cualquier microorganismo que no sea monitoreado comúnmente en el medio ambiente, pero que tenga el potencial de causar efectos adversos para la salud humana y/o ecológica” [7]. Por otra parte,

la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) define a los CE como compuestos considerablemente nuevos que tienen impactos dañinos (pero aún no entendidos completamente) en la salud de los seres vivos y el medio ambiente [10].

Los CE muestran efectos adversos para la salud humana y ecológica sobre la exposición continua a largo plazo. Se producen a partir de diferentes fuentes y se clasifican como fármacos, productos de cuidado personal (PCP), pesticidas, productos veterinarios, subproductos industriales, aditivos alimentarios y nanomateriales de ingeniería [4,5]. En la Fig. 2 se muestran ejemplificados los diversos grupos de CE.



Figura 2. Principales grupos de contaminantes emergentes

Estos contaminantes son en su mayoría de naturaleza orgánica y, por lo general, se encuentran en concentraciones en el rango de partes por trillón (ppt o ng L^{-1})

a partes por billón (ppb o $\mu\text{g L}^{-1}$) [7]. En la tabla 1 se muestran algunos de los CE de mayor importancia y sus efectos adversos.

Tabla 1. Funciones y efectos adversos de CE seleccionados

Contaminante emergente	Función	Efectos adversos
Antibióticos (claritromicina, penicilina, sulfonamidas, roxitromicina, tetraciclina)	Sustancias antimicrobianas que detienen infecciones mediante la eliminación o inhibición de crecimiento bacteriano.	Inducir la resistencia a los antibióticos en las cepas microbianas, alterar la estructura de la comunidad microbiana y causar una baja población de algas, bacterias, nematodos, etc.
Fragancias (galaxólido, xileno de almizcle, cetona de almizcle)	Utilizados como ingrediente de fragancia en una amplia gama de productos de consumo, incluidos perfumes, cosméticos, champús, etc.	Tóxicos para los organismos acuáticos, causa estrés oxidativo en los peces dorados, cancerígeno para los roedores, puede dañar el sistema nervioso humano.
Conservadores (metilparabeno, fenoxietanol)	Previene la descomposición microbiana y se utiliza en cosméticos, artículos de tocador, etc., como ingredientes conservantes.	Responsables de la actividad estrogénica débil.
Sustancias químicas disruptoras endocrinas (ftalatos, bisfenol)	Grupo de productos químicos utilizados como plásticos, plastificantes, solventes/lubricantes industriales, etc.	Interfiere con el sistema endocrino, efectos estrogénicos en ratas, defectos de nacimiento y retrasos en el desarrollo.
Antiinflamatorios no esteroideos (diclofenaco, ibuprofeno)	Reducen el dolor, fiebre e inflamación.	Mayor riesgo de úlceras gastrointestinales y enfermedades renales.
Hormonas (estrón, testosterona)	Regulación del metabolismo, homeostasis, control del desarrollo sexual	Afecta la reproducción y la fertilidad, masculinización de hembras, feminización de machos, fertilidad reducida en peces.
Hidrocarburos poliaromáticos (antraceno, pireno)	Se utilizan en la fabricación de plásticos, pesticidas, tintes, etc.	Efectos cancerígenos, enfermedades cardiovasculares, pobre desarrollo fetal.
Nanomateriales (nanopartículas, nanocompuestos)	Se utilizan en una variedad de procesos de fabricación, productos y cuidados de la salud.	Afecta los sistemas respiratorios, la vida silvestre y la toxicidad ambiental.

Fuente: Rout *et al.*, 2021 [7].

Los compuestos farmacéuticos se agrupan en diferentes clases: hormonas, antiinflamatorios, antiepilépticos, estatinas, antidepresivos, bloqueadores beta, antibióticos, etc. [5]. Entre los productos farmacéuticos, los antibióticos recibieron especial atención desde finales de la década de los 90, debido a las correlaciones entre el desarrollo y la rápida expansión de la resistencia a los antibióticos, su consumo total y su presencia en el medio ambiente [13].

1.2.1. Antibióticos como CE

En 1946, un año después de que se otorgara el Premio Nobel de Medicina a Fleming, Florey y Chain por el descubrimiento y purificación de la penicilina para su uso como antibiótico, esta comenzó a producirse a escala industrial y a comercializarse en el mercado libre. Desde entonces, se desarrollaron cientos de antibióticos para la terapia antiinfecciosa, comenzando una nueva era para la medicina, llamada era de los antibióticos [14], [15].

Esta variedad de medicamentos salvaron la vida de millones de personas y animales durante más de 60 años. No obstante, el milagro de estos medicamentos se ha visto cada vez más amenazado por la aparición, diseminación y persistencia de la resistencia a los antibióticos [13].

La resistencia a los antibióticos se define como un rasgo genético adaptativo que poseen o adquieren las subpoblaciones de bacterias, que les permite sobrevivir y crecer en presencia del agente antibiótico a una concentración terapéutica que normalmente inhibiría o destruiría a estos microorganismos. A pesar de ser un fenómeno natural, la resistencia a los antibióticos se ve agravada por una acumulación de factores, en particular, el uso excesivo e inadecuado de antibióticos en humanos y animales y su posterior descarga en el medio ambiente [16]–[18].

Hoy en día, la resistencia a los antibióticos se describe como una amenaza apocalíptica para la humanidad y los animales, debido al riesgo de un retorno a la era anterior a los antibióticos, cuando las enfermedades infecciosas comunes

eran intratables y causantes de la muerte de millones de personas y animales [19].

El número de muertes causadas por bacterias resistentes a los antibióticos ya es significativo, pero tiende a aumentar sino se abordan las infecciones resistentes a los antibióticos, para el año 2050 podrían morir 10 millones de personas más en todo el mundo cada año [13], [20].

En general, los antibióticos consumidos se descargan continuamente en los ecosistemas naturales a través de la excreción (orina y heces) después de un breve período de residencia en los organismos humanos y animales. Estos medicamentos pueden llegar al medio acuático por la descarga directa de efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) a aguas superficiales o subterráneas [13], [21].

Las tetraciclinas son una familia de fármacos empleados con frecuencia debido a su amplio espectro de actividad, así como a su bajo costo. En comparación con otros antibióticos, son altamente solubles en agua y también pueden absorberse fuertemente en el suelo, sedimentos y material orgánico [22], [23].

Por otra parte, las fluoroquinolonas (FQ) son una familia de antibióticos que se utilizan ampliamente en las prácticas médicas humanas y veterinarias. En los últimos años, los FQ se convirtieron en un nuevo tipo de contaminantes orgánicos de gran preocupación debido a su amplio uso y alta frecuencia de detección [24].

1.2.2. Tetraciclina (TC) como CE

La TC es un antibiótico de uso frecuente debido a su actividad de amplio espectro contra bacterias (tanto Gram positivas como negativas), micoplasma, hongos (clamidia), rickettsias y parásitos, es uno de los principales antibióticos utilizado para la terapia humana, veterinaria y como aditivo alimentario en el sector agrícola [25]. En la Fig. 3 se muestra la estructura química de la TC.

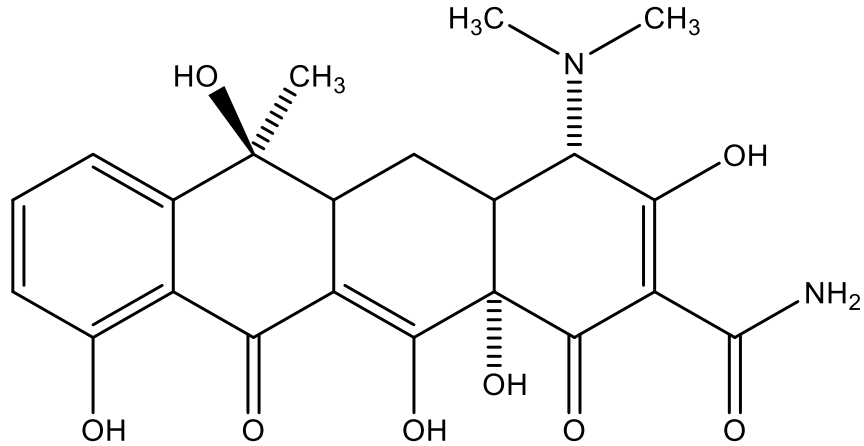


Figura 3. Estructura química de la tetraciclina

La TC es el segundo antibiótico más producido y consumido a nivel mundial, debido a que posee un bajo costo, menor toxicidad, actividad de amplio espectro y la posibilidad de administrarse por vía oral [26], [27]. Los cuatro componentes clave responsables de la liberación continua de TC al medio ambiente son las industrias farmacéuticas, los hospitales, el consumo humano y el uso veterinario, tal como se muestra en la Fig. 4 [28].

La dificultad para metabolizar las TC por parte de animales y humanos da como resultado la absorción de sólo una cantidad mínima de TC en su cuerpo, y el resto se elimina a través de la orina y las heces [28]. Las actividades ganaderas y agrícolas son una fuente importante de contaminación por TC [29], [30]. La utilización veterinaria y acuícola de TC puede resultar en la deposición de residuos de TC en los productos de pescado y carne [31].

La concentración de TC en los efluentes hospitalarios es relativamente más baja que la de otros antibióticos debido a las diferencias en el patrón de uso de TC y el consumo médico. Sin embargo, estudios como los de Pena *et al.*, en 2010 demostraron que en las aguas residuales de un hospital de Portugal se encontró TC en concentración de 158 $\mu\text{g L}^{-1}$. De igual manera, una investigación realizada por Shokoohi *et al.* en 2020 detectó TC en el efluente de un hospital en Irán, con concentraciones en un rango de 516–1240 ng L^{-1} , lo cual indica que los

hospitales están contribuyendo significativamente a la contaminación ambiental de TC [28], [32], [33].

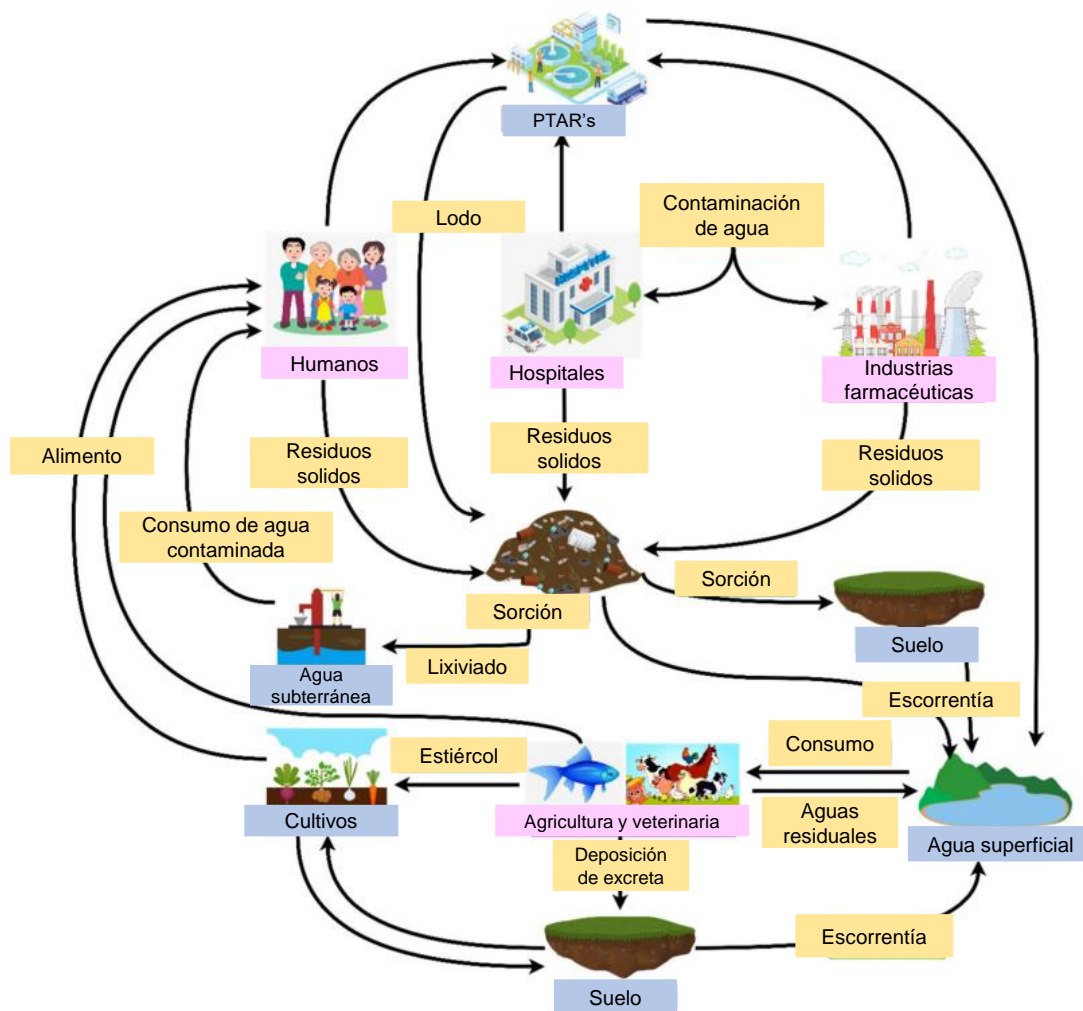


Figura 4. Transporte de TC en el medio ambiente

En las industrias de fabricación de tetraciclinas, una carga muy alta de TC está presente en el afluente de sus plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR), tal es el caso del estudio realizado por Hou *et al.* en 2016, en el cual se evaluó el afluente de la PTAR de una fábrica manufacturadora de TC en el norte de China, donde se encontraron concentraciones para ortotetraciclina (OTC) de 334 mg L⁻¹, TC de 11.9 mg L⁻¹ y clorotetraciclina (CTC) de 1.8 mg L⁻¹ [28], [34].

Aproximadamente el 80% de la TC usada se descarga como prototipo residual y sus metabolitos fueron encontrados en suelos y ríos, lo que provocó una contaminación ambiental grave y una gran amenaza para la salud humana (por ejemplo, conferir envenenamiento crónico/agudo y propagar genes resistentes a los antibióticos) [35], [36].

El consumo generalizado de TC y la presencia en casi todas las esferas ambientales genera preocupación sobre los patógenos resistentes a TC y los genes resistentes a TC [37]. Una concentración muy baja de antibióticos es suficiente para la formación de genes resistentes a antibióticos. En el caso de TC, solo 0.1 – 1 mg kg⁻¹ aumenta notablemente la transferencia de genes de resistencia a TC en el estiércol líquido, que es una cantidad muy pequeña en comparación con la concentración necesaria para la toxicidad aguda [38].

Un estudio sobre los microorganismos resistentes a la TC en los países europeos reveló que el 66.9 % de las especies de *E. coli* y el 44.9 % de las especies de *Klebsiella* eran resistentes al TC, y el porcentaje global de resistencia de TC por parte *Staphylococcus aureus* resistente a la meticilina (SARM) y el *Streptococcus pneumoniae* fueron 8.7% y 24.3%, respectivamente [39].

Para eliminar la TC del agua se estudiaron diversas técnicas, como la adsorción, la electrólisis, y la fotocatalisis [36], [40].

1.2.3. Levofloxacino (LEV) como CE

Las fluoroquinolonas (FQ) son una importante familia de antibióticos, que se identificaron como una nueva clase de contaminantes peligrosos en el medio acuático [24]. Las FQ se utilizan ampliamente para el tratamiento de enfermedades infecciosas, para promover el crecimiento del ganado y en la acuicultura [41]–[43].

Levofloxacin (LEV) es un antibiótico de tipo fluoroquinolona de tercera generación (Fig. 5), caracterizado por un amplio espectro de efectos antibacterianos. Posee actividad bactericida contra *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes*, *Escherichia coli*, *Proteus mirabilis*, *Shigella* spp., *Haemophilus influenzae*, *Clostridium perfringens* y *Streptococcus pneumoniae* [24], [44].

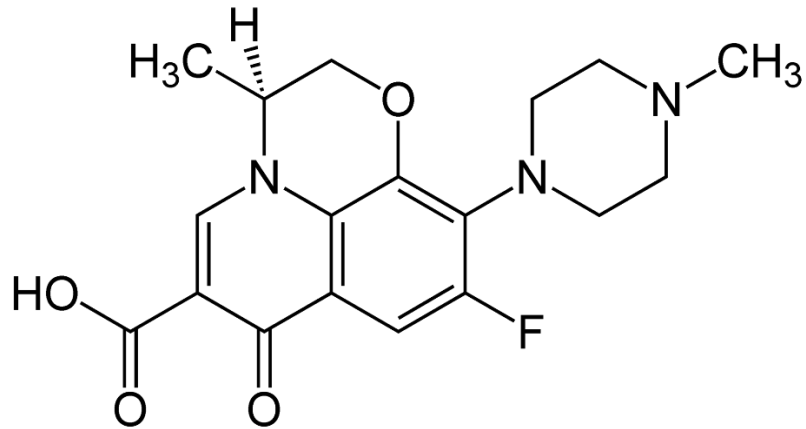


Figura 5. Estructura química del levofloxacin

Como cualquier otra fluoroquinolona, el LEV no puede metabolizarse completamente en el cuerpo debido a su alta estabilidad química; aproximadamente entre el 60% y el 85% de este compuesto se expulsa en forma de orina al medio ambiente [45]. Además, debido a su actividad antimicrobiana, la biodegradación de este compuesto en sistemas de tratamiento biológico no es posible [46]. Esto da como resultado el desarrollo de bacterias resistentes a los antibióticos y, a largo plazo, representa una grave amenaza para el ecosistema [47], [48].

LEV es un desafío ambiental porque ingresa a los cuerpos de agua a través de varias vías como se observa en la Fig. 6. Estos incluyen su utilización en la acuicultura. Si se utilizan en humanos y en ganado, sus desechos también pueden contener compuestos no metabolizados. Además, los efluentes de

industrias farmacéuticas y hospitales tratados inadecuadamente también pueden ser una fuente de LEV en el medio ambiente [45].

Debido a la estabilidad química LEV permanece intacto incluso a temperaturas significativamente altas y es difícil de hidrolizar. Una consecuencia importante es que el LEV se detectó de forma ubicua en cantidades significativas en diversas fuentes de agua, como aguas subterráneas, aguas superficiales, efluentes de PTAR e incluso en el agua potable de varios países [24].

Se detectó LEV en varias aguas de ríos desde ng L^{-1} hasta unos pocos $\mu\text{g L}^{-1}$ [24]. Se encontraron que las concentraciones de LEV llegaban a 3600 y 6800 ng L^{-1} en efluentes de Japón y China, respectivamente [45]. Se encontró que las muestras recolectadas en la ciudad de Bagdad en Irán contenían LEV en el rango de 123 a 209 ng L^{-1} y de 20 a 47,4 ng L^{-1} respectivamente en agua cruda y agua tratada, mientras que en efluentes de Portugal, se informó que contenían LEV en el rango de 34 a 438 ng L^{-1} [49], [50].

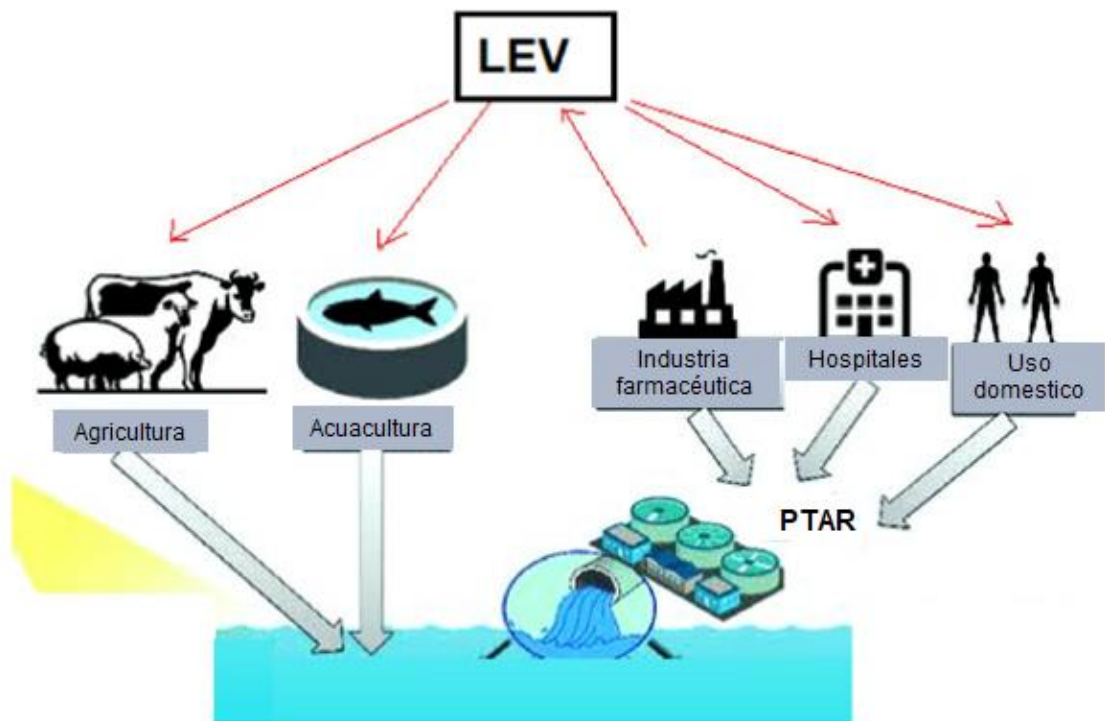


Figura 6. Transporte de LEV a cuerpos de agua

Estos preocupantes resultados retratan las ineficiencias del proceso convencional de tratamiento de agua como incapaz de eliminar completamente el LEV de las aguas residuales [45]. Por lo tanto, la exploración y el diseño de tecnologías de tratamiento de agua de usos múltiples para la eliminación de LEV se volvió necesaria, debido a los estándares más estrictos, junto con la implementación de leyes y regulaciones de eliminación de desechos [24].

Se emplearon varios métodos para la eliminación de LEV como la degradación fotocatalítica, procesos de oxidación avanzada (PAO), tratamiento electroquímico, nanofiltración, adsorción, degradación sonocatalítica. Coagulación-floculación, entre otros [46], [50]–[55]

1.3. Tratamientos de aguas residuales con CE

Las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales utilizan las tecnologías estándar para eliminar una amplia gama de contaminantes, incluidas partículas suspendidas y coloidales, compuestos orgánicos disueltos y patógenos de las aguas residuales; sin embargo, no están diseñados específicamente para la eliminación eficiente de los CE incluida la TC y el LEV [56]–[58].

La ineficiencia de los métodos convencionales para eliminar los CE de las corrientes de aguas residuales resultó en el desarrollo de tecnologías de tratamiento avanzadas, incluidos los denominados PAO [59].

Los PAO implican la liberación de radicales libres como OH^\cdot , O_2^\cdot , HO_2^\cdot y SO_4^\cdot utilizando varios catalizadores tras su interacción con el ozono, el peróxido de hidrógeno y la radiación ultravioleta. Estos radicales libres pueden influir en la degradación de los antibióticos en subproductos más simples y dar como resultado la eliminación completa de los antibióticos de las aguas residuales [58].

En la Tabla 2 se muestra una comparativa de las ventajas y desventajas existentes en los diferentes PAO existentes para degradar TC de aguas residuales.

Tabla 2. Comparación de PAO empleados en la degradación de CE.

Método de degradación	Ventajas	Desventajas	Parámetros de influencia
Ozonización	Alta eficiencia del proceso. Menor consumo de O ₃ . Ambientalmente seguro, sin producción de lodos. Mejora la eficiencia mediante la utilización de catalizador.	Alto costo Menor solubilidad en agua. Posible producción de subproductos cancerígenos (bromato).	Dosis de ozono. Temperatura y pH del medio de reacción. Tipo de catalizador.
Proceso Fenton	Alto rendimiento. Simplicidad. No tóxico. Generación de productos finales ambientalmente seguros (H ₂ O, O ₂). Posibilidad de utilización de catalizadores para mejorar la eficiencia.	Rango estricto de pH. Alto consumo de H ₂ O ₂ . Generación de lodos férricos.	Temperatura y pH de funcionamiento. Concentración de iones ferrosos. Concentración de H ₂ O ₂ .
Fotólisis / fotocatalisis	Las condiciones de reacción se cumplen fácilmente. Descomposición completa de la materia orgánica. Gran capacidad redox. Bajo costo. Larga durabilidad. Sin saturación de adsorción. Posibilidad de escalamiento.	Utilización ineficiente de la luz visible. Degradación rápida de compuestos intermediarios fotogenerados. Limitaciones de transferencia de masa. Mineralización incompleta.	Intensidad de radiación. Tipo de catalizadores. Dureza del agua pH. Condiciones redox.
Sonólisis / Oxidación sonoquímica	Técnica verde y segura. Contaminación secundaria nula o insignificante. Las ondas de ultrasonido limpian la superficie del catalizador, lo que aumenta su eficiencia. Reactores de bajo costo.	Mecanismo no selectivo. Alto consumo de energía. Alto costo de mantenimiento.	Poder ultrasónico. pH. Tiempo de reacción. Potencial redox.

Fuente: Fiaz *et al.*, 2021 [59].

Los procesos de oxidación avanzada se dividen en función de la luz, los catalizadores y los ultrasonidos, como son los procesos fenton, la ozonización, la fotocatalisis, la fotólisis UV y la sonólisis. Estos procesos han sido estudiados para el tratamiento de aguas residuales con el objetivo de degradar antibióticos

[59]. Entre estas técnicas, la fotocatalisis atrajo una atención sustancial debido a su no toxicidad, alta eficiencia, bajo costo y respeto al medio ambiente [9]

1.3.1. **Fotocatálisis como tratamiento para aguas residuales con CE**

Entre varios procesos de oxidación avanzados (PAO), la fotodegradación de CE presentes en el agua a través de fotocatalizadores heterogéneos es uno de los métodos con mayor potencial que se pueden realizar empleando energía solar [60].

La fotocatalisis incluye reacciones que tienen lugar utilizando luz y un semiconductor. El sustrato que absorbe la luz y actúa como catalizador de reacciones químicas se conoce como fotocatalizador. Los semiconductores son materiales cuya banda de valencia (VB) y banda de conducción (CB) están separadas por una brecha energética o energía de banda prohibida (E_g) [2], [61].

Tomando como referencia el E_g , los materiales se clasifican en tres categorías básicas: metales o conductores ($E_g < 1.0$ eV), semiconductor ($1.5 \geq E_g \leq 3.0$ eV) y aislante ($E_g > 5.0$ eV) [2]. La Fig. 7 muestra las tres categorías de materiales según su E_g .

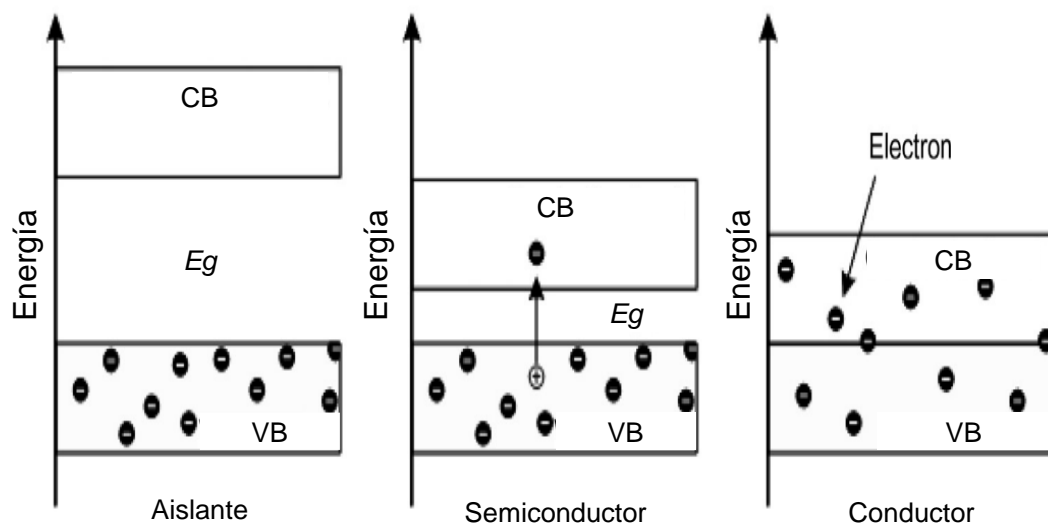


Figura 7. Tipos de materiales según su E_g

La fotocatalisis es un fenómeno en el que se genera un par electrón-hueco en la exposición de un material semiconductor a la luz. Este método también genera radicales hidroxilo altamente reactivos, que oxidan la materia en solución y la mineralizan completamente en agua, CO₂ y compuestos inorgánicos [62].

La Fig. 8 muestra una ejemplificación del proceso fotocatalítico en un material semiconductor. Las etapas típicas son las siguientes: (1) captación de luz; (2) excitación de cargas; (3) separación y transferencia de cargas; (4) recombinación de carga en el bulk; (5) recombinación de carga superficial; (6) reacciones de reducción; y (7) reacciones de oxidación [63].

En décadas pasadas se utilizaron fotocatalizadores heterogéneos de óxidos metálicos binarios como TiO₂, V₂O₅, ZnO, Fe₂O₃, CdO, CdS y Al₂O₃ para degradar compuestos orgánicos incluida la TC [2], [59]. Recientemente, se realizaron estudios en los que se aplicaron como fotocatalizadores diversos, en los que destacan óxidos cerámicos como los molibdatos de bismuto, polímeros orgánicos como el g-C₃N₄, redes metal-orgánicas (MOF) y compósitos híbridos heteroestructurados formados entre dos o más semiconductores [64]–[69].

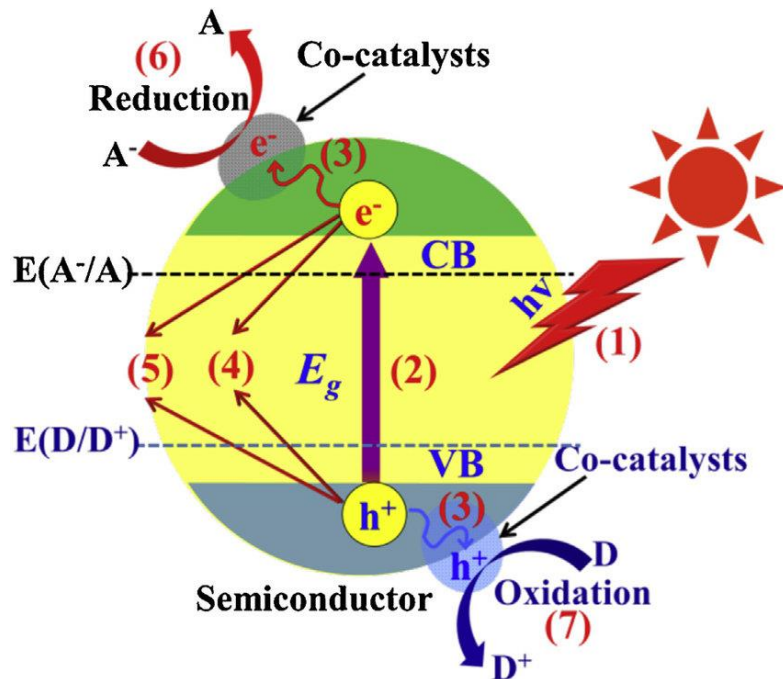


Figura 8. Proceso fotocatalítico en un semiconductor

1.4. Molibdatos de bismuto como fotocatalizadores

Los semiconductores a base de bismuto como Bi_2O_3 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y Bi_2MoO_6 llamaron la atención en catálisis debido a su estructura en capas y sus interesantes propiedades [70].

Los molibdatos de bismuto son una importante clase de semiconductores que poseen la fórmula general $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$, donde $n = 1, 2$ y 3 corresponde a las fases $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$, $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, respectivamente [71].

Típicamente, se sintetizan mediante reacciones por estado sólido a alta temperatura, sin embargo, en años recientes la investigación se centró en enfoques sintéticos a baja temperatura, como son los métodos hidrotermal, coprecipitación, secado por aspersion, sol-gel, solución de combustión, preparación asistida por ultrasonido y mediante asistencia de microondas [72]–[77].

Regularmente los molibdatos de bismuto se emplearon como sensores, oxidantes de propileno, super capacitores y como fotocatalizadores activos en luz visible [78]–[83].

Entre las tres fases, la monoclinica tipo $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ destaca debido a que posee una estructura de fluorita altamente deficiente de oxígeno con sus átomos MoO_4^{2-} en posiciones tetraédricas (Fig. 9) que facilita posibles reacciones químicas, por lo cual, se aplicó como fotocatalizador en la evolución de oxígeno y degradación de contaminantes orgánicos [73], [82], [84].

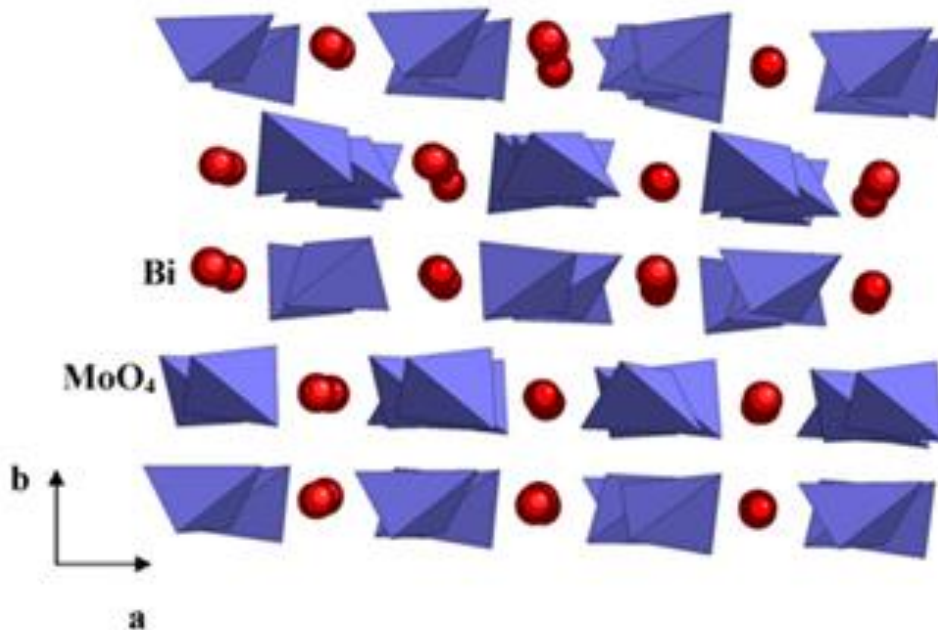


Figura 9. Estructura de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

1.5. Nitruro de carbón gráfico (g- C_3N_4) como fotocatalizador

El nitruro de carbono en fase de grafito (g- C_3N_4) es un nuevo tipo de fotocatalizador semiconductor no metálico, que consta solo de elementos C y N, lo que hace que tenga ventajas obvias sobre otros fotocatalizadores metálicos [85]. El g- C_3N_4 atrajo un creciente interés en todo el mundo, desde que Wang *et al.*, en 2009 descubrieron por primera vez la evolución fotocatalítica de H_2 y O_2 sobre g- C_3N_4 [63].

Varios precursores, como la cianamida, la diciandiamida y la melamina se utilizaron para obtener los polvos de g- C_3N_4 . Los dos primeros tipos de precursores son de elevado costo, en comparación con la melamina. Hasta ahora, varios grupos de investigación han informado que el g- C_3N_4 puede fabricarse mediante policondensación de melamina en el sistema de bajo vacío o de alta presión, lo cual genera unidades de la tri-s-triazina que se reconoce generalmente como el bloque de construcción para la formación típica de g- C_3N_4 (Fig. 10) [86].

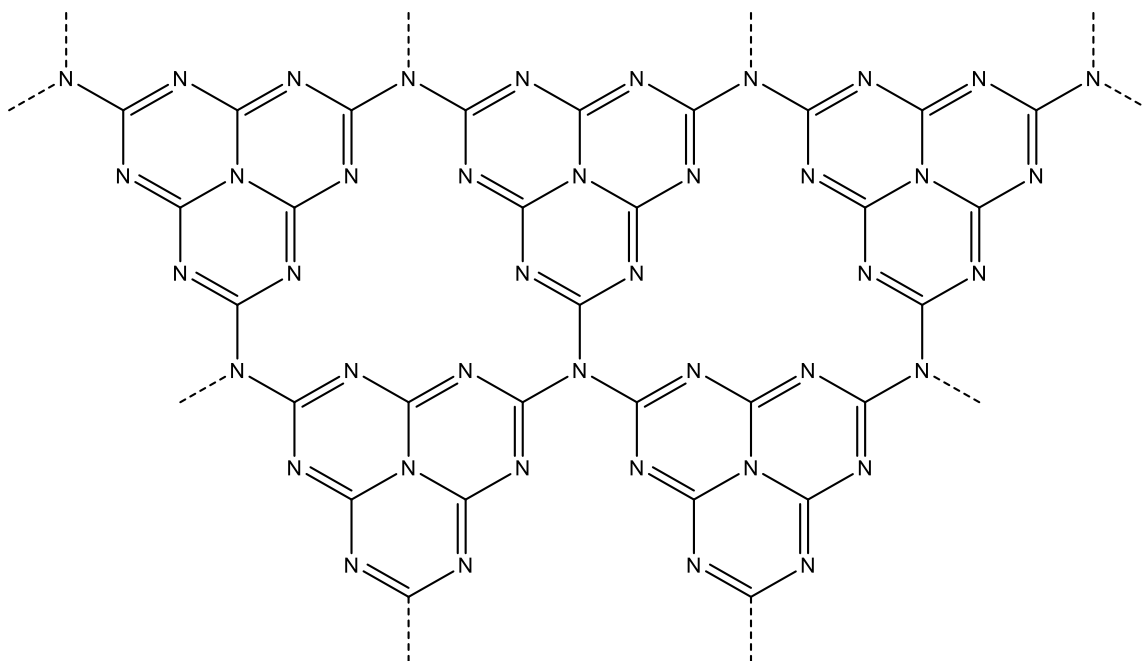


Figura 10. Estructura química del g-C₃N₄

El g-C₃N₄ es uno de los fotocatalizadores con una alta capacidad de reducción, debido a sus propiedades como una apropiada banda de energía prohibida de aproximadamente 2.7 eV, bajo costo, no tóxico y de excelente estabilidad [86]–[88]. Sin embargo, factores como la alta tasa de recombinación de las cargas fotoinducidas, la superficie específica baja y los sitios activos limitados siguen siendo los principales obstáculos para su desarrollo y aplicación práctica [89].

1.6. Redes metal-orgánicas (MOF) como fotocatalizadores

Las redes metal-orgánicas o MOF por sus siglas en inglés (Metal-Organic Frameworks) son una nueva clase de materiales de estructura porosa que se ha desarrollado rápidamente en los últimos años. Estos MOF se sintetizan a partir de iones metálicos o agrupaciones de metales como nodos, y múltiples ligandos orgánicos como conectores que dan paso a la formación de redes de coordinación en 1D, 2D o 3D [64], [90]. La Fig.11 muestra los precursores y la estructura tridimensional de un MOF [91].

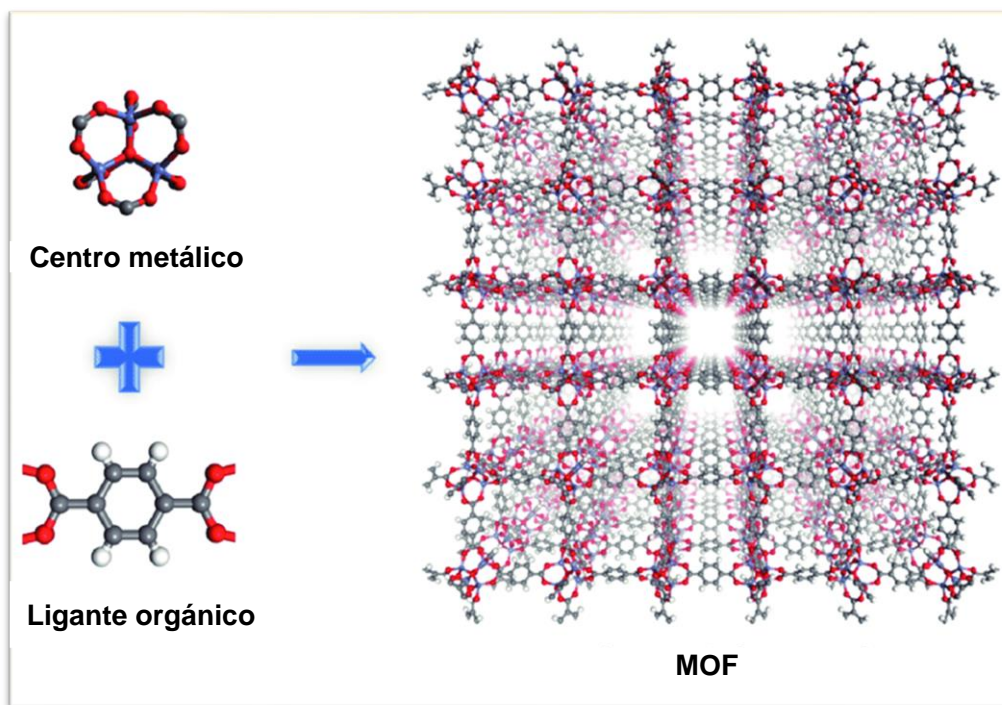


Figura 11. Estructura tridimensional de un MOF

En los últimos años, los MOF llamaron la atención de los investigadores en fotocatalisis, debido a su naturaleza especial, como la funcionalidad de los poros, la alta capacidad de adsorción y muchos sitios de metales insaturados [92].

Los MOF mostraron numerosos beneficios sobre otros materiales inorgánicos; por ejemplo, el ligante orgánico fotoactivo puede proporcionar al MOF las características de los semiconductores. Bajo la irradiación de luz, el ligantes orgánico absorbe la luz moviendo electrones desde el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) al orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO). Luego, los electrones fotogenerados se transmiten a la red MOF a través del ligante orgánico para activar los metales, que participan en una respuesta foto-redox, como la reducción de CO_2 , división fotocatalítica del agua o fotodegradación de contaminantes orgánicos [64]

La Fig. 12 muestra diferentes formas en que los MOF presentan actividad fotocatalítica: a) el ligante orgánico se utiliza como antena para sensibilizar la luz

y se produce la transferencia de carga al centro o cúmulo metálico; b) el MOF se utiliza como contenedor para la encapsulación de un fotocatalizador que absorbe directamente la luz y c) la transferencia de carga ocurre entre la red del MOF y el catalizador encapsulado [93].

Recientemente se desarrollaron varios MOF fotocatalíticos o fotoactivos; ejemplos destacados incluyen el MOF UiO-67, que tiene conectores dicarboxílicos modificados con complejos de Ir o Ru que catalizan una amplia gama de reacciones (por ejemplo, reacción de Henry, oxidación de tioanisol, oxidación de agua, evolución de H₂ y reducción de CO₂). El MOF quiral Zn-PYI logra una alquilación asimétrica de aldehídos, un MOF a base de porfirina que evoluciona H₂, y el MOF NH₂-MIL-125 (Ti) es capaz de reducir CO₂ [94].

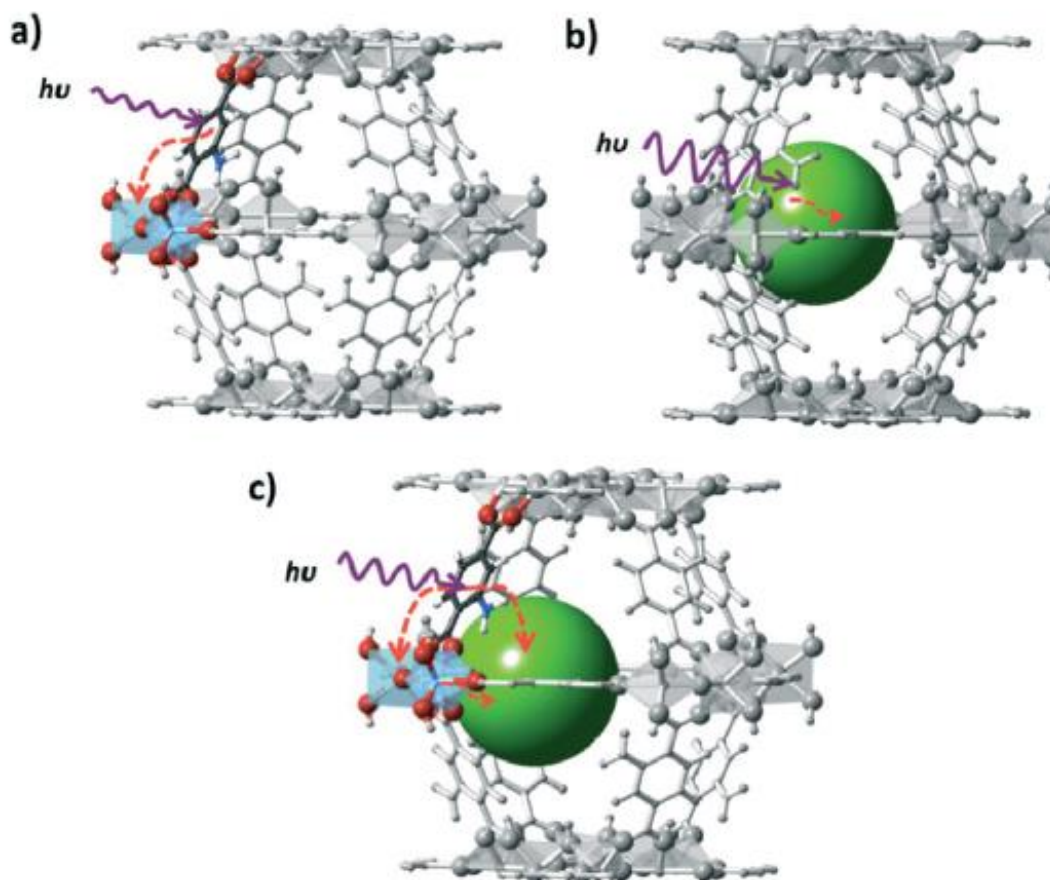


Figura 12. Ejemplificación de actividad fotocatalítica en MOF

La síntesis de estos sistemas es a menudo tediosa, ya que los componentes fotoactivos se unen mediante enlaces covalentes o de coordinación a la red del MOF. Además, la estabilidad de estos MOF tras la irradiación de luz puede ser limitada [95], [96].

Uno de los MOF que recientemente llamó la atención en el área de fotocatalisis por su aplicación en la evolución de H₂ y reducción de CO₂, es el ZIF-67, este MOF está fabricado a partir del ligante orgánico 2-metilimidazol y centro metálico de Co²⁺ [97], [98].

1.6.1. ZIF-67

Las redes de imidazolato zeolítico o ZIF por sus siglas en inglés (Zeolitic imidazolate frameworks), son construidas por cationes metálicos tetraédricos M (M = Zn o Co) y ligandos de imidazolato (Im), son una subclase única e intrigante de materiales tipo MOF [99], [100].

En comparación con las zeolitas/MOF convencionales, los ZIF brindan nuevas oportunidades científicas y tecnológicas, al combinar orgánicamente los beneficios respectivos de las zeolitas y MOF, como una gran superficie, porosidad permanente, alta estabilidad térmica y química y abundantes sitios activos [101].

El ZIF-67 consiste en iones de cobalto (Co²⁺) y aniones de 2-metilimidazolato, exhibe una sistema cristalino cúbico con parámetros de celda unitaria de $a = b = c = 16.9589 \text{ \AA}$ [102], [103]. La celda unitaria del ZIF-67 se observa en la Fig. 13. Específicamente, el ZIF-67 tiene un área de superficie alta (reportada por $S_{\text{BET}} > 1700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) que lo dota de abundantes sitios activos, y la presencia de microporos (diámetro de poro: $\sim 0.34 \text{ nm}$) es favorable para las reacciones debido a su fuerte afinidad para encapsular moléculas [104], [105].

Recientemente se desarrolló una nueva técnica para mejorar la actividad catalítica de ZIF-67, que consta de encapsular diferentes nanopartículas (NP) (NP de metales y óxidos metálicos) en los cristales de ZIF-67, lo que dio como resultado los compuestos NPs@ZIF-67, combinando así los beneficios de ambos materiales [106], [107]. Estas características permiten que el ZIF-67 sea uno de los materiales más funcionales para el régimen de catálisis heterogénea en la industria química del futuro [101].

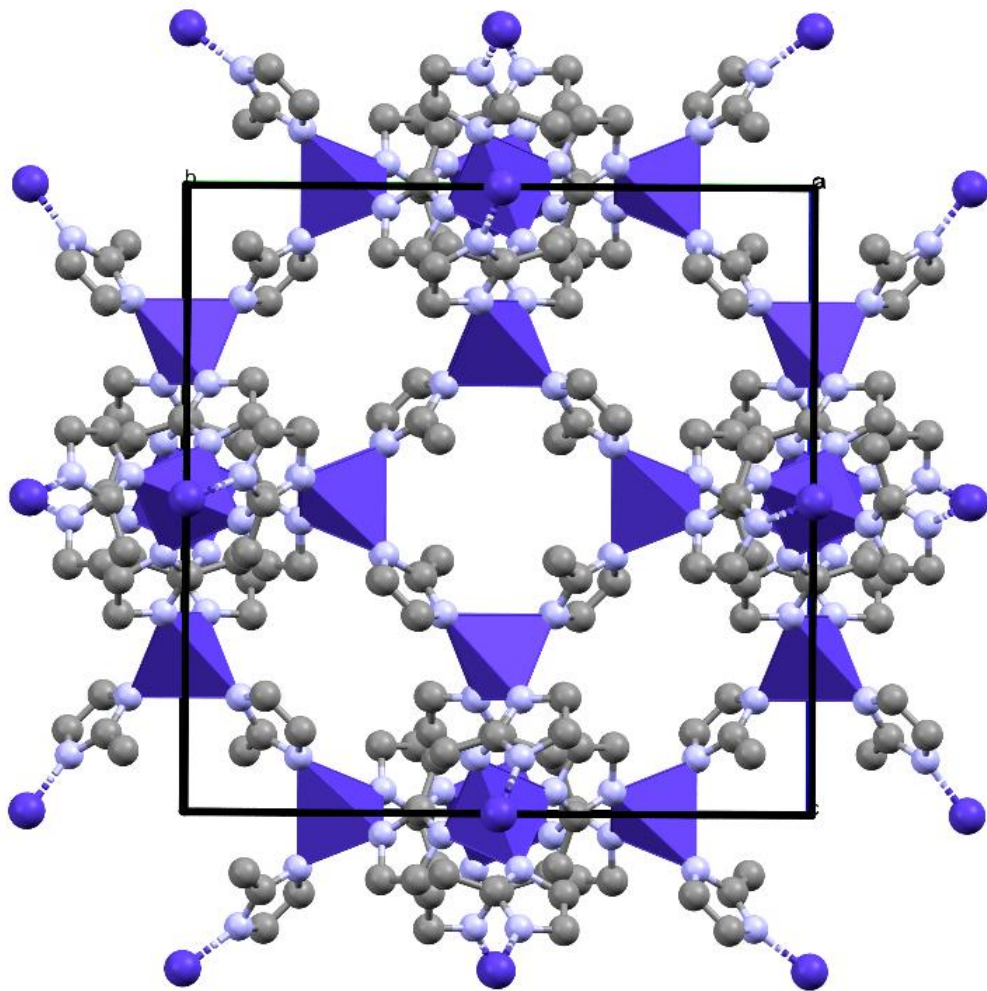


Figura 13. Celda unitaria del ZIF-67

1.7. Compósitos como fotocatalizadores

Aunque se hicieron muchos avances significativos en fotocatalisis, dos problemas importantes limitan la aplicación práctica de fotocatalizadores bajo luz solar. En primer lugar, varios fotocatalizadores puros presentan energías de banda prohibida que sólo se pueden activar con luz ultravioleta, que es menos del 5 % del espectro de la luz solar [108]. En segundo lugar, los pares electrón-hueco fotogenerados por los semiconductores puros tienden a recombinarse, lo que reduce las eficiencias cuánticas y fotocatalíticas [109], [110].

En las últimas décadas se desarrollaron varias estrategias, como el dopaje de elementos, el acoplamiento de semiconductores y la sensibilización por colorantes para superar los inconvenientes asociados con los fotocatalizadores puros [111].

Sin embargo, el acoplamiento de semiconductores es uno de los puntos de investigación más populares en el campo de la fotocatalisis, debido a que permite la introducción de sistemas heteroestructurados en materiales de tipo compósito, lo que mejora de manera efectiva la separación del par electrón-hueco, exhibiendo un rendimiento superior a sus componentes individuales [111], [112]

Las heteroestructuras fotoactivas se consideran materiales de tipo compósito, desarrollados mediante el uso de al menos dos componentes con naturaleza química similar o diferente y capaces de desarrollar especies activas mediante luz ultravioleta (UV), luz visible y el infrarrojo cercano (dependiendo de su energía de banda prohibida) [112].

Las heteroestructuras generalmente se puede agrupar según el acoplamiento de los materiales: como heteroestructuras tradicionales (tipo I, tipo II y tipo III) y esquema Z [111].

En una heteroestructura tipo I tanto los electrones fotogenerados como los huecos en un fotocatalizador pueden fluir desde el semiconductor con las bandas de mayor conducción y menor valencia a otro semiconductor (Fig. 14a) [113].

En las heteroestructuras de tipo II (Fig. 14b), los electrones se transfieren al semiconductor con un nivel de banda de conducción más bajo. Mientras tanto, los huecos se transfieren al semiconductor con un nivel de banda de valencia más alto, disminuyendo el contacto y la recombinación de pares electrón-hueco [114].

Aunque la estructura de la heteroestructura de tipo III (Fig. 14c) es similar a la del tipo II, las energías de bandas prohibidas de ambos semiconductores no se superponen en la interfaz, ya que los niveles de banda se establecen de manera externa [115]. En términos del sistema de heteroestructuras tradicionales, solo la de tipo II puede ser un sistema ideal para mejorar la separación de electrones y huecos [111].

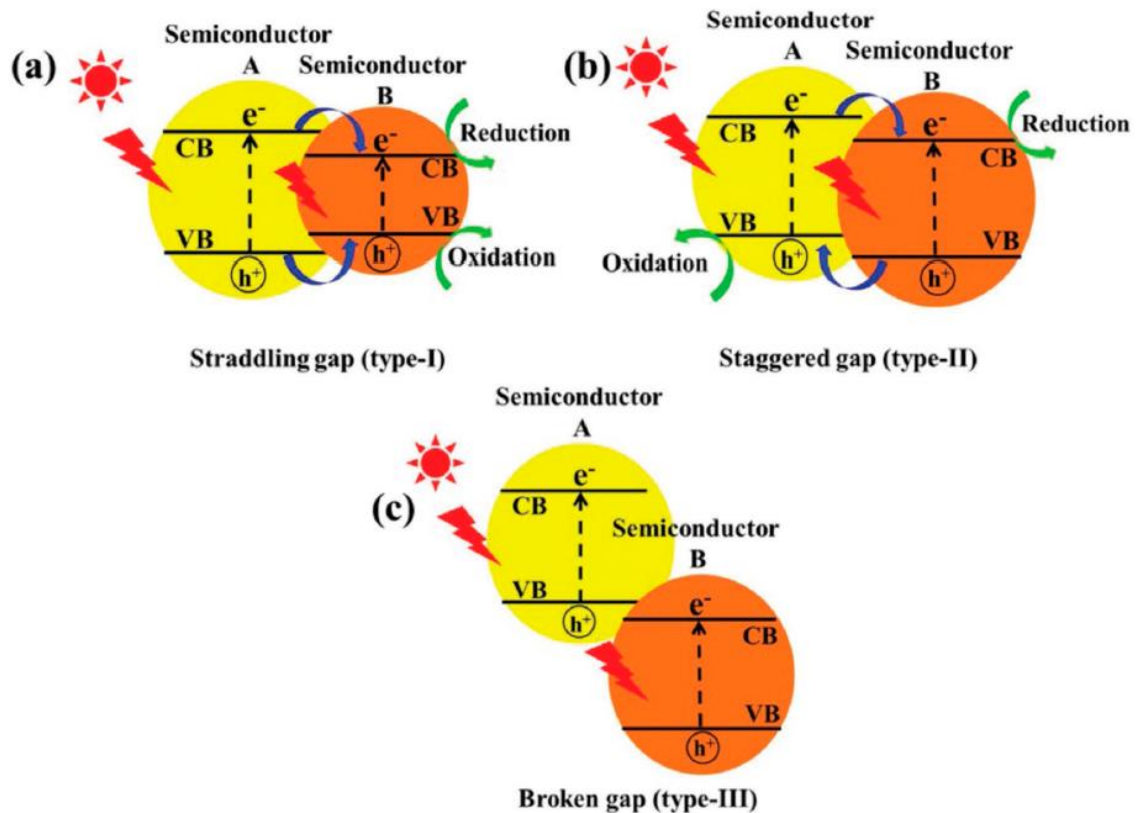


Figura 14. Estructura de bandas y transferencia de cargas en heteroestructuras convencionales

La recombinación en un fotocatalizador de esquema Z directo ocurre entre los electrones débiles del semiconductor con banda de conducción menos negativa y los huecos del semiconductor con banda de valencia menos positiva (Fig. 15). Por lo tanto, los huecos con alta capacidad de oxidación y los electrones con alta capacidad de reducción no pueden recombinarse y se mantienen continuamente para más reacciones fotocatalíticas, aumentando así el potencial redox total del sistema catalítico del esquema Z [111], [116].

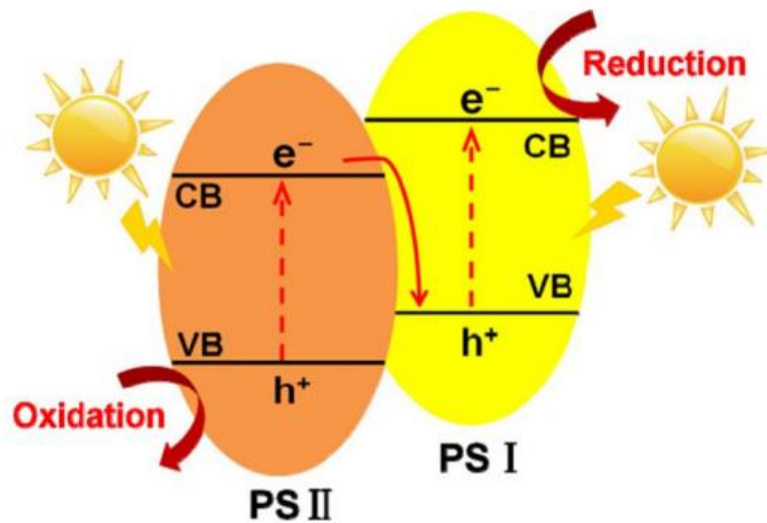


Figura 15. Transferencia de cargas en heteroestructura de esquema Z

1.8. Antecedentes

Diversos estudios reportaron sobre la degradación de la TC mediante irradiación con luz visible utilizando diferentes materiales fotocatalíticos heteroestructurados en los últimos años [111].

Recientemente se reportaron compósitos, heteroestructuras o heterouniones entre molibdatos de bismuto, en especial la fase Bi_2MoO_6 con $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y en menor medida molibdato de bismuto con MOF. La tabla presenta una recopilación de diferentes compósitos entre molibdatos de bismuto/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y molibdatos de bismuto/MOF, resaltando su método de síntesis y aplicación. En todos los casos

los compuestos heteroestructurados resultaron en un mejor rendimiento fotocatalítico que sus semiconductores precursores.

Tabla 3. Compósitos entre molibdatos de bismuto y otros semiconductores

Compósitos	Método de síntesis	Aplicación	Referencia
Bi ₂ MoO ₆ /NH ₂ -MIL-125(Ti)	Precipitación solvotermal entre precursores de Bi ₂ MoO ₆ y NH ₂ -MIL-125(Ti) previamente sintetizado	Fotodegradación de rodamina B	Zhou <i>et al.</i> , 2018 [117].
Bi ₂ MoO ₆ /ZIF-8	Precipitación entre precursores de ZIF-8 y Bi ₂ MoO ₆ previamente sintetizado	Fotodegradación de azul de metileno	Xia <i>et al.</i> , 2019 [118].
Bi ₂ MoO ₆ /g-C ₃ N ₄	Reacción solvotermal entre los precursores de Bi ₂ MoO ₆ y el g-C ₃ N ₄ previamente sintetizado	Fotodegradación de rodamina B y azul de metileno	Kasinathan <i>et al.</i> , 2021 [119].
Bi ₂ MoO ₆ /g-C ₃ N ₄	Sonoquímica-hidrotermal entre los precursores de Bi ₂ MoO ₆ y el g-C ₃ N ₄ previamente sintetizado	Fotodegradación de rodamina B y azul de metileno	Yan <i>et al.</i> , 2015 [120]
Bi ₂ MoO ₆ /g-C ₃ N ₄	Solvotermal asistida por microondas entre los precursores de Bi ₂ MoO ₆ y el g-C ₃ N ₄ previamente sintetizado	Fotodegradación de naproxeno	Fu <i>et al.</i> , 2021 [121]

1.9. Hipótesis

Para los compósitos CNB:

Los compósitos CNB-x desarrollados mediante molienda mecánica a partir de la combinación de los materiales g-C₃N₄ y Bi₂Mo₃O₁₂, generará semiconductores heteroestructurados con una eficiente separación de cargas fotogeneradas, lo cual favorecerá la eficiencia en la degradación fotocatalítica de tetraciclina y levofloxacino, empleando luz solar simulada.

Para los Compósitos BMZ:

Los compósitos híbridos desarrollados mediante molienda mecánica a partir de la combinación de los materiales Bi₂Mo₃O₁₂, y ZIF-67, generará semiconductores heteroestructurados con una región de mayor absorción de luz en el espectro visible y la interacción entre sus bandas de conducción y valencia, evitará la recombinación de cargas fotogeneradas respecto a sus precursores, lo cual favorecerá la degradación fotocatalítica de tetraciclina y levofloxacino, empleando luz solar simulada

1.10. Objetivos

1.10.1. *Objetivo general*

Sintetizar los compósitos Bi₂Mo₃O₁₂/ZIF-67 y g-C₃N₄/Bi₂Mo₃O₁₂ mediante molienda mecánica, para evaluar su actividad fotocatalítica en la degradación de tetraciclina y levofloxacino, utilizando luz solar simulada.

1.10.2. *Objetivos específicos*

- Preparar Bi₂Mo₃O₁₂ mediante hidrotérmal asistido de microondas y estado sólido.
- Obtener g-C₃N₄ a partir de la policondensación de melamina
- Generar vía hidrotérmal los materiales ZIF-67 a partir del ligante orgánico 2-metilimidazol y el ion Co²⁺.

- Desarrollar los compósitos $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}/\text{ZIF-67}$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ mediante molienda mecánica a partir de la combinación de los semiconductores precursores.
- Caracterizar fisicoquímicamente los materiales precursores y los compósitos desarrollados.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales precursores y los compósitos a partir de la degradación de TC como modelo de fármaco en medio acuoso, mediante espectroscopia DRS-UV-Vis y análisis de carbono orgánico total (TOC).
- Determinar la especie reactiva predominante en la degradación de TC para cada material evaluado.
- Realizar pruebas de reproducibilidad de los compósitos para determinar su estabilidad y eficiencia como fotocatalizadores.
- Aplicar los compósitos con mayores eficiencias de degradación fotocatalítica de TC para la degradación de LEV, utilizando un reactor de tipo Raceway y empleando como fuente de luz solar, una cámara de simulación solar Atlas Suntest CPS+.
- Analizar la degradación del antibiótico LEV mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y TOC.

Capítulo 2: Metodología experimental

La Fig. 16 muestra el esquema general de la metodología seguida en el presente trabajo de investigación.

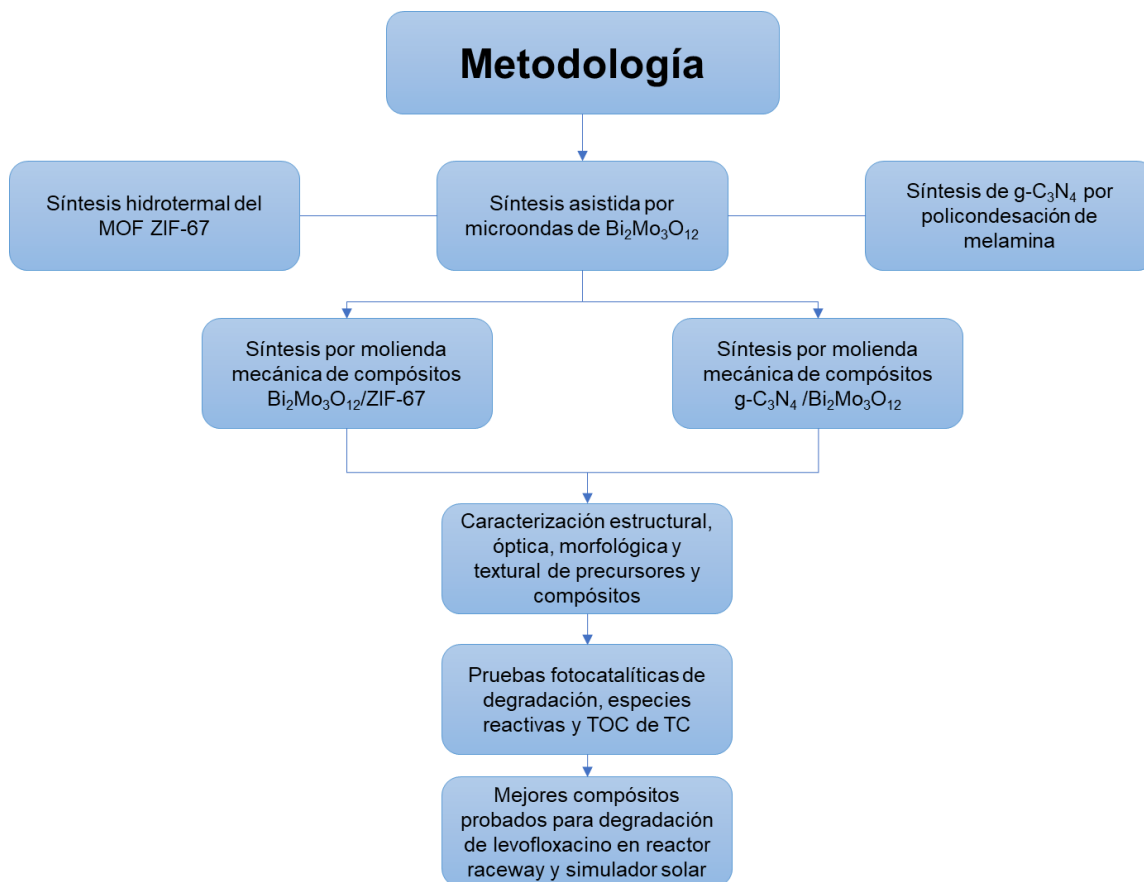


Figura 16. Esquema general de la metodología

2.1. Reactivos

Los reactivos empleados para sintetizar los diferentes materiales base fueron adquiridos a Sigma-Aldrich (a excepción de donde se indique) y se describen a continuación.

Para la obtención de las muestras de molibdatos de bismuto mediante hidrotérmica asistida por microondas y estado sólido se emplearon:

- Nitrato de bismuto (III) pentahidratado de grado reactivo al 98% de pureza, que posee fórmula química lineal $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y una masa molar de $485.07 \text{ g mol}^{-1}$.
- Molibdato de amonio tetrahidratado de grado reactivo, que presenta una fórmula lineal $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, una masa molar de $1,235.86 \text{ g mol}^{-1}$ y fue adquirido a Desarrollo de Especialidades Químicas (DEQ) Monterrey.
- Óxido de bismuto (III) de grado reactivo al 98% de pureza, que posee una fórmula química empírica de Bi_2O_3 y un peso molecular de $465.96 \text{ g mol}^{-1}$.
- Óxido de molibdeno (VI) de grado reactivo con pureza del 99.5%, que posee un fórmula química lineal MoO_3 y una masa molar de $143.94 \text{ g mol}^{-1}$.

La síntesis de g- C_3N_4 se realizó a partir de melamina con 99% de pureza, que posee una fórmula química empírica de $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ y una masa molar de $126.12 \text{ g mol}^{-1}$.

El MOF de tipo zeolita ZIF-67 se obtuvo partiendo de los siguientes precursores:

- Ligante orgánico 2-metilimidazol (2-MI) con pureza del 99%, que posee una fórmula química empírica $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ y un peso molecular de 82.10 g mol^{-1} .
- Cloruro de cobalto (II) hexahidratado de grado reactivo con 98% de pureza, que presenta fórmula química empírica $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y tiene una masa molar de $237.93 \text{ g mol}^{-1}$.

2.2. Síntesis de materiales precursores

A continuación se describen a detalle las síntesis de los materiales base de los compósitos, los cuales fueron el óxido cerámico $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, el polímero orgánico g- C_3N_4 y el MOF tipo zeolita ZIF-67.

2.2.1. Síntesis de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

El compuesto $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ se sintetizó mediante dos métodos diferentes, los cuales fueron hidrotérmal asistido por microondas a baja temperatura y reacción por estado sólido a alta temperatura.

2.2.1.1. Síntesis hidrotermal asistida por microondas de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (BMO)

La síntesis hidrotermal asistida de microondas se realizó a partir de una mezcla de 1.0805 g (2.23 mmol) de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 0.5898 g (0.46 mmol) de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 50 mL de H_2O destilada mediante un baño ultrasónico (42kHz +/- 6%, 100W) por 10 minutos. El precipitado resultante se transfirió a un contenedor de teflón recubierto con kevlar, el cual se calentó a 100°C y se irradió a 400 W de potencia por 20 minutos en un equipo de microondas Mars 6 - CEM. El material resultante se denominó BMO y fue centrifugado a 4500 rpm por 10 minutos y se secó a 80°C por 24 h. La Fig. 17 muestra el esquema de síntesis de BMO.

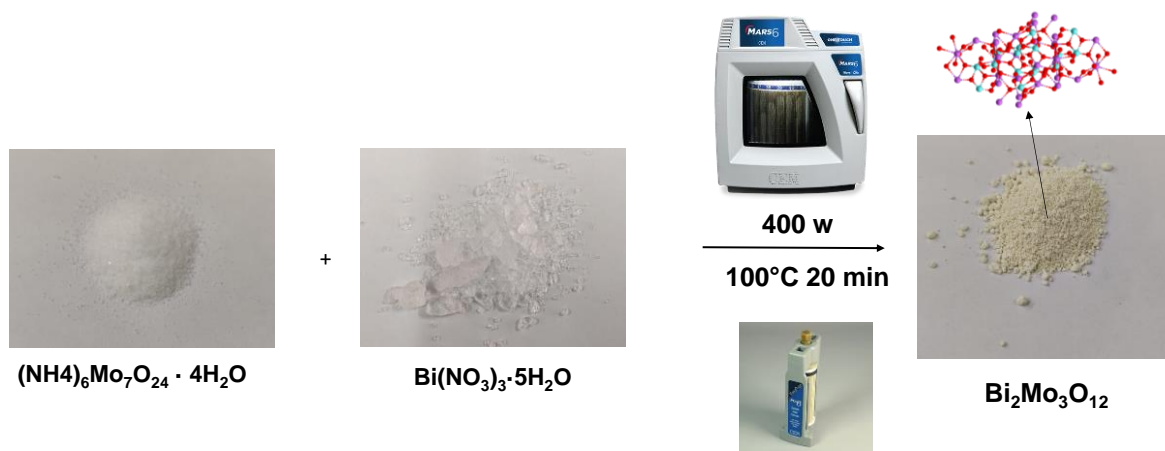


Figura 17. Síntesis de BMO por hidrotermal asistido por microondas

2.2.1.2. Síntesis por estado sólido de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (BSS)

La síntesis por estado sólido se realizó a partir de la combinación de 0.519 g (1.1 mmol) de Bi_2O_3 y 0.481g (3.3 mmol) de MoO_3 , los cuales se homogenizaron en un mortero de ágata y la mezcla resultante fue tratada térmicamente a 550°C por 24h, en un horno eléctrico. Al material resultante se le denominó BSS y el esquema de síntesis se observa en la Fig. 18.

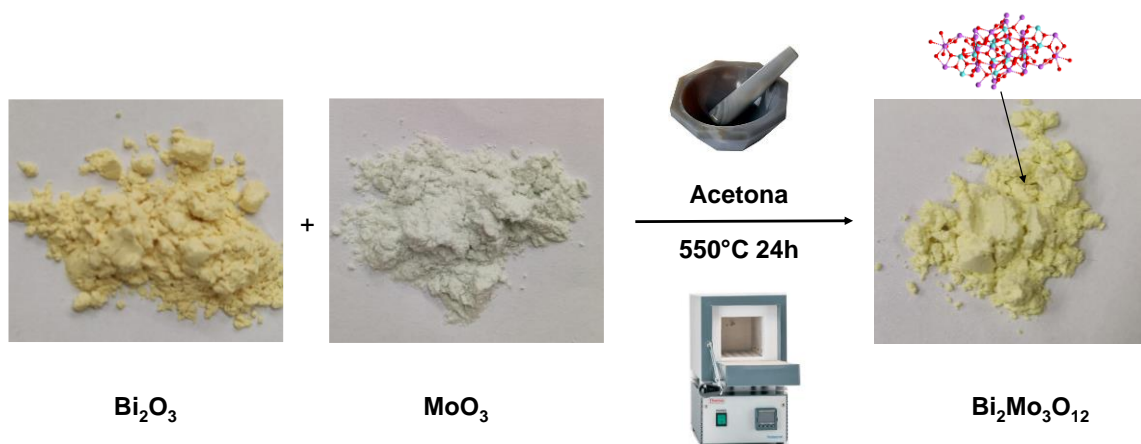


Figura 18. Síntesis de BSS por estado sólido

2.2.2. Síntesis de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (CN)

Los polvos de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (CN) se obtuvieron mediante un tratamiento térmico de 10 g de Melamina ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) en un horno eléctrico a una temperatura 550°C por 4.5 h, tal como se ilustra en la Fig. 19

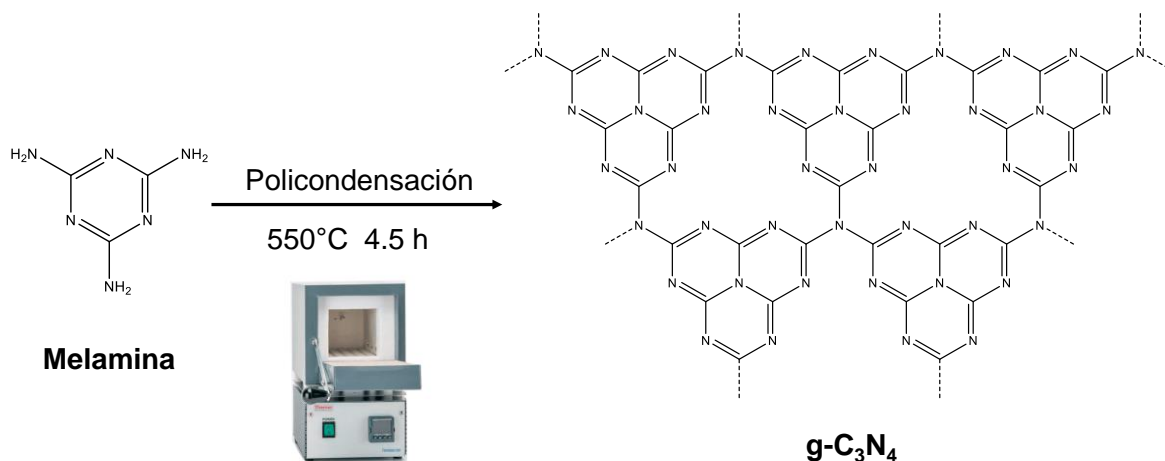


Figura 19. Síntesis de $g\text{-C}_3\text{N}_4$

2.2.3. Síntesis de ZIF-67

La síntesis se realizó con una estequiometría de iones Co^{2+} - 2-MI = 1:20. Primero se disolvieron 0.476 g (2 mmol) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 15 mL de H_2O destilada, seguido, 3.284 g (40 mmol) de 2-MI fueron disueltos en 15 mL de H_2O destilada.

Ambas soluciones se mezclaron y se transfirieron a un contenedor de teflón recubierto de acero inoxidable, el cual fue sellado y se calentó a 140°C por 2 h. El material resultante fue centrifugado a 4500 rpm por 10 minutos y se secó a 80°C por 24 h. El esquema de síntesis se muestra en la Fig. 20.

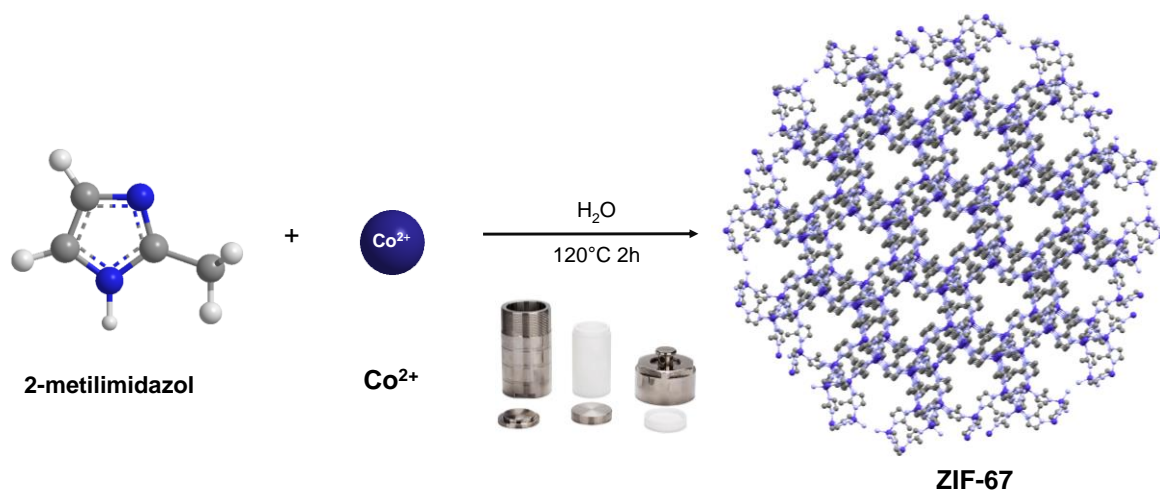


Figura 20. Síntesis hidrotérmica de ZIF-67

2.3. Síntesis de compósitos

Se realizaron dos compósitos, uno mediante la mezcla de BMO y ZIF-67 y otro a partir de la mezcla de CN con BMO. En ambos casos la preparación se realizó en el molino de bolas Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 Classic Line el cual está equipado con dos tazones de molienda fabricados de óxido de zirconio (ZrO_2) con capacidad de 45 mL, en el cual se colocaron los precursores para su unión mediante molienda mecánica.

2.3.1. Síntesis de compósitos BMZ

La síntesis de los compósitos se realizó combinando BMO obtenido por hidrotérmica asistido por microondas y ZIF-67, mediante molienda mecánica empleando un molino de bolas a 500 rpm por 5 min. Los materiales precursores BMO-ZIF-67 se colocaron las siguientes relaciones máxicas en los tazones de molienda: 99-1%, 97-3 %, 95-5%, 93-7% y 90-10%. Los compósitos resultantes

se denominaron BMZ-x (x = porcentaje de ZIF-67). La Fig. 21 muestra el esquema de síntesis de los compósitos BMZ

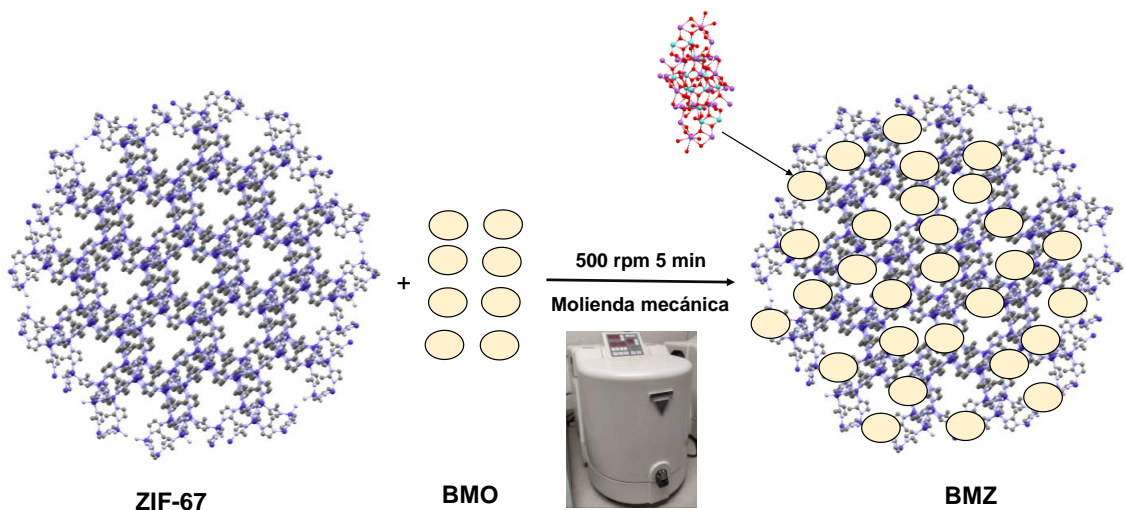


Figura 21. Síntesis de compósitos BMZ

2.3.2. Síntesis de compósito CNB

La Fig. 22 muestra el esquema de síntesis seguido para la obtención de los compósitos CNB.

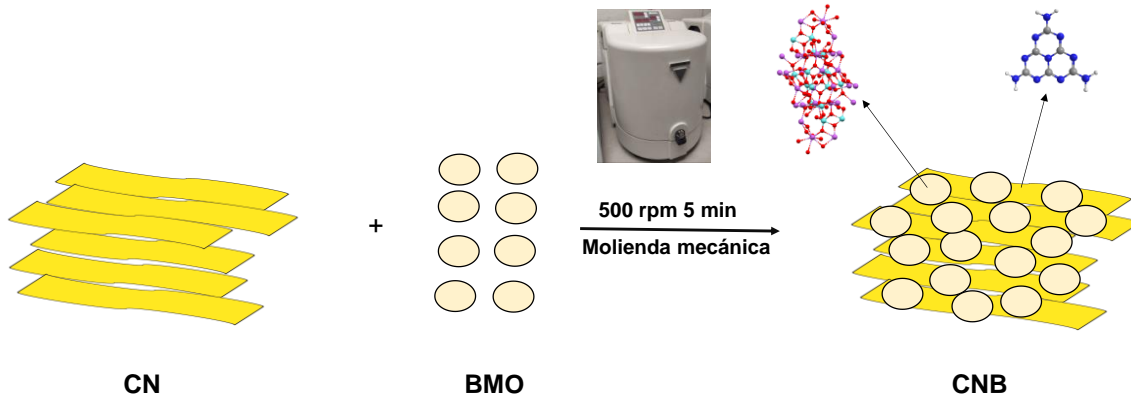


Figura 22. Síntesis de compósitos CNB

La síntesis del compósito CNB-x se realizó a partir de la combinación de CN y BMO, utilizando molienda mecánica en molino de bolas a 500 rpm por 5 min. El material resultante de la síntesis por molino de bolas se denominó CNB-x (x = de BMO en el compósito). Los materiales precursores CN-BMO se colocaron con las siguientes relaciones porcentuales de masa en los tazones de molienda: 95-5%, 90-10 %, 80-20%, y 70-30%. %. Los compósitos resultantes se denominaron CNB-x (x = porcentaje de BMO).

2.4. Caracterización estructural

La caracterización estructural de los materiales precursores y los compósitos BMZ se realizó mediante análisis de difracción de rayos X (XRD) de polvos y en el caso de los compósitos CNB por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

2.4.1. XRD de polvos

La XRD de polvo se realizó a través de un difractómetro BRUKER D8 ADVANCED con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) equipado con un detector Vantec de alta velocidad. Los datos de DRX fueron evaluados en el rango 2θ de $10\text{-}55^\circ$, para las muestras de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4$, para el ZIF-67 y los compósito BMZ-x el rango 2θ fue de $5\text{-}55^\circ$; la velocidad de escaneo fue de 0.05° y 5 s^{-1} . Para calcular el tamaño de cristalito se empleó la ecuación de Scherrer (Ec. 1) [122] :

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

donde L es el tamaño de cristalito, k es la constante de Scherrer, usualmente tomada como 0.89, λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X (1.5418\AA), β es el ancho completo de la mitad del máximo pico de difracción, medido a 2θ (FWHM) y θ es el ángulo de difracción de dicho pico. La distorsión de la red se calculó mediante la Ec. 2 [123]:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4\tan(\theta)} \quad (2)$$

donde β y θ son los mismos valores utilizados para calcular el tamaño de cristalito.

2.4.2. FTIR

Las muestras se analizaron mediante un espectrofotómetro FTIR IRAffinity-1S Shimadzu en un rango de 525- 4000 cm^{-1} .

2.5. Caracterización morfológica y de área superficial

La morfología y el tamaño de partícula de los materiales base y compósitos fueron determinados mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia electrónica de transmisión (TEM), mientras que el área superficial fue determinada fisisorción de N_2 por método BET.

2.5.1. Análisis SEM

Para el análisis SEM de las muestras se empleó un microscopio JEOL, modelo JSM-6490LV equipado con un detector de energía dispersiva de rayos X (EDS). Para las mediciones, se utilizó una oblea de acero inoxidable como portamuestras, con una cinta de cobre donde se colocó el material a analizar. Después se retiró el exceso de polvo con aire comprimido, para hacer un proceso de recubrimiento con oro-paladio (Au-Pd), con la finalidad de tener muestras conductoras y obtener micrografías a diferentes magnificaciones, mediante el equipo Denton Vacuum Desk IV.

2.5.2. Análisis TEM

Para el análisis por TEM de los compuestos se empleó un microscopio FEI TITAN G2 80–300 que funciona a 300 kV y emplea una técnica de imagen de campo oscuro anular de ángulo alto (HAADF-STEM).

2.5.3. Análisis de área superficial por método BET (S_{BET})

El área superficial determinada por método BET (S_{BET}) de los precursores y los compósitos se fue medida a partir de los isothermas de adsorción-desorción de N_2 utilizando un analizador de área superficial y tamaño de poro Japan BELSORP-mini. Para el caso de las muestras de $Bi_2Mo_3O_{12}$, g- C_3N_4 y los compósitos CNB-x las se desgasificaron a $300^\circ C$ por 1 h; para el ZIF-67 y los compósitos BMZ-x la desgasificación se realizó a $200^\circ C$ por 24 h.

2.6. Caracterización óptica

La energía de banda prohibida (E_g) de los materiales fue determinada mediante la medición de espectros UV-Vis de reflectancia difusa (DRS-UV-Vis) en un rango de 200 a 800 nm medidos en un espectrofotómetro Cary 500 UV-Vis NIR equipado con esfera de integración. Para obtener los espectros los materiales se colocaron en un porta muestras cilíndrico, con una cavidad especial para evitar la pérdida de polvo durante la medición.

Los espectros DRS-UV-Vis se analizaron mediante la función de Kubelka–Munk [F(R)] mediante la Ec.3 [124]:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3)$$

Donde R es la reflectancia de la muestra. Por último, se calculó el valor de E_g para una transición directa extrapolando una línea recta a la pendiente del eje x, utilizando la Ec 4 [122].

$$E_g = \frac{1240}{\lambda_g} \quad (4)$$

Donde λ_g es la longitud de onda en nm y E_g es la energía de banda prohibida.

2.7. Análisis por espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS)

Con la finalidad de conocer la composición elemental, los estados de oxidación y la estructura electrónica de los materiales precursores y los compósitos se realizaron análisis por XPS en un espectrómetro Auger Perkin Elmer PHY 560, utilizando una fuente de rayos X monocromática Al K α (1486.7 eV) con un ancho de línea de 0.20 eV a una presión base de aprox. 4.3×10^{-10} mba.

2.8. Análisis por espectroscopia de fluorescencia

La medición de espectros de fluorescencia de emisión se analizó en un espectrofotómetro de fluorescencia (Agilent Cary Eclipse) a temperatura ambiente, a diferentes longitudes de onda (según el material), con la finalidad de estudiar los procesos de emisión, recombinación y transferencia de cargas de los materiales evaluados en la degradación fotocatalítica de TC.

2.9. Pruebas fotocatalíticas de degradación de tetraciclina

Las pruebas de degradación fotocatalítica de TC se realizaron en un reactor fotocatalítico que está construido a partir de un vaso de vidrio de borosilicato, rodeado de un espacio para recirculación de agua. La lámpara empleada en las pruebas como fuente de luz solar simulada es de Xe a 35 W.

Las pruebas fotocatalíticas se realizaron como se describe a continuación:

- Se preparó una solución del antibiótico TC con concentración de 25 mgL^{-1} a partir de tetraciclina hidroclicorada adquirida de Sigma-Aldrich, la cual posee una pureza del 95%, cuenta con una fórmula empírica de $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8 \text{ HCl}$ y una masa molar de 480.9 g mol^{-1} .
- Mediante ultrasonido se dispersaron 100 mg de fotocatalizador en 100 mL de la solución de TC previamente preparada.

- La suspensión se transfirió al reactor y se mantuvo en oscuridad con continua agitación continua por 1h, para asegurar el equilibrio de adsorción-desorción de la TC en la superficie del fotocatalizador.
- Una vez terminado el equilibrio de adsorción-desorción en oscuridad se encendió la lampara de Xe y se evaluó la cinética de degradación mediante la toma de alícuotas a determinados tiempos durante un periodo de hasta 120 min.
- Las muestras se centrifugaron para separar los polvos y el sobrenadante se analizó mediante un espectrofotómetro UV-Vis a 357 nm como la longitud de onda característica de la TC.

En la Fig. 23 se muestra ejemplificada la metodología seguida en las pruebas fotocatalíticas de degradación de TC en las que se evaluaron los materiales base y compósitos.

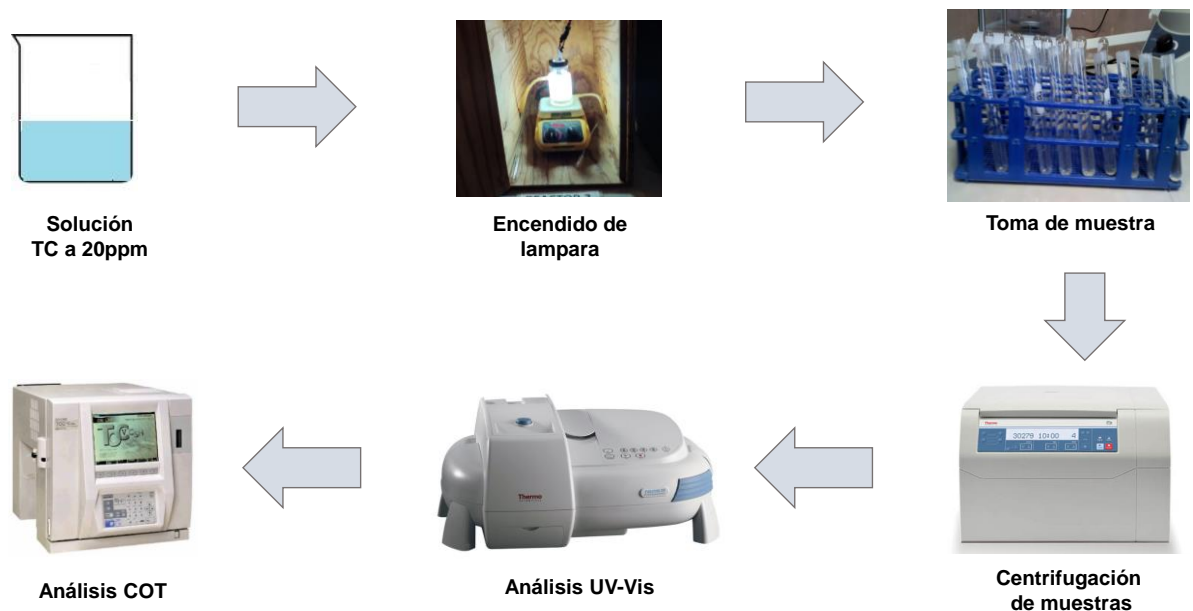


Figura 23. Metodología de las pruebas de degradación fotocatalítica de TC

2.9.1. Análisis de cinética de degradación de TC

Con la finalidad de evaluar la eficiencia de degradación y los parámetros cinéticos se emplearon las siguientes ecuaciones y modelos cinéticos;

Para calcular la eficiencia de degradación se utilizó la Ec. 5 que se describe a continuación:

$$Eficiencia \% = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (5)$$

Donde C_i es la concentración inicial y C_f es la concentración final del proceso de degradación fotocatalítica [125].

La evaluación y cinética de degradación del fármaco se evaluó con los modelos cinéticos de orden cero, pseudo primer segundo orden que se describen en las Ecs. 6, 7 y 8, respectivamente:

$$C_t = k_0 t + C_0 \quad (6)$$

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -k_1 t \quad (7)$$

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (8)$$

donde C_0 y C_t son las concentraciones iniciales y con respecto al tiempo (mg L^{-1}), t es el tiempo de reacción (min) y k_0 , k_1 y k_2 son las constantes de velocidad de orden cero, pseudo primer y pseudo segundo orden, respectivamente [126], [127]:.

El tiempo de vida media de los modelos cinéticos de orden cero, pseudo primer orden y segundo orden se muestra en las Ecs. 9, 10 y 11, respectivamente;

$$t^{1/2} = \frac{C_0}{2k_0} \quad (9)$$

$$t^{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_1} \quad (10)$$

$$t^{1/2} = \frac{1}{k_2 C_0} \quad (11)$$

Donde k_0 , k_1 y k_2 son las constantes de velocidad de orden cero, pseudo primer y pseudo segundo orden respectivamente [128].

2.9.2. Estudio de especies reactivas

Para identificar a las especies oxidantes que intervienen en el proceso de degradación de la TC, se adicionarán diversos reactivos para bloquear a los agentes oxidantes generados en el proceso fotocatalítico como son los huecos (h^+), el radical hidroxilo ($\cdot OH$), el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y los superóxidos (O_2^-) [129].

Las pruebas se realizaron de la misma manera como se describieron las pruebas fotocatalíticas, pero se añadieron los reactivos correspondientes para la inhibición de cada agente oxidante, como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Reactivos para determinación de especies reactivas

Reactivo	Especie reactiva	Concentración
EDTA	h^+	0.004 mol/L
Isopropanol	$\cdot OH$	0.04 mol/L
Catalasa	H_2O_2	935 000 unidades/L
Benzoquinona	O_2^-	0.00004 mol/L

2.9.3. Análisis de mineralización de carbono orgánico total (TOC) para TC

El grado de mineralización se monitoreó analizando el contenido de carbono orgánico total (TOC) en una solución con 50 mgL^{-1} de TC a las 24 h. Estas pruebas se analizaron en un analizador SHIMADZU TOC-VSCH. El porcentaje de mineralización se determinó utilizando la Ec. 12 [130] :

(12)

$$\% \text{ Mineralización} = \frac{TOC_{inicial} - TOC_{final}}{TOC_{inicial}} \times 100$$

2.9.4. Pruebas de reutilización

Para evaluar la estabilidad fotocatalítica del material, se realizaron 4 ciclos fotocatalíticos completos en los cuales se realizó el mismo procedimiento descrito en la sección 2.9.

2.10. Pruebas de degradación de levofloxacino

Las pruebas de degradación de levofloxacino se realizaron en la estancia de investigación en laboratorio de Ingeniería ambiental del Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México.

El reactor utilizado en las pruebas de degradación es de tipo raceway con volumen de 1 L, que cuenta con agitación mecánica, posee dimensiones de 10 cm de ancho, 27 cm de largo y 5 cm de profundidad. La agitación utilizada en las pruebas fue de 280 rpm.

Como fuente de luz solar simulada se empleó una cámara de simulación solar Atlas Suntest CPS+ que cuenta con una lámpara de Xenón enfriada por aire de 1500 W de potencia, con control de irradiación de 300-800 nm y un rango de irradiación de 250-765 Wm⁻². El sistema experimental de reactor raceway y cámara de simulación solar se observa en la Fig. 24.

Los compósitos CNB-x y BMZ-x de mejor actividad fotocatalítica para degradar TC, fueron los seleccionados para realizar las pruebas de degradación de LEV, junto con los materiales base que los conforman.

La concentración de LEV a degradar en las pruebas fue de 20 mgL⁻¹, partiendo de levofloxacino de base anhidra adquirido de Sigma-Aldrich, el cual posee una

pureza >98% de grado HPLC, cuenta con una fórmula empírica de $C_{18}H_{20}FN_3O_4$ HCl y una masa molar de $361.37 \text{ g mol}^{-1}$.

Las irradiaciones seleccionadas fueron 250 y 750 Wm^{-2} ; Las dosis de compósitos y precursores empleadas en la experimentación fueron de 0.1 y 1.0 g .



Figura 24. Sistema experimental para la degradación de LEV

El tiempo de la cinética de degradación fue de 60 min , se tomaron alícuotas de 3 mL , las cuales fueron filtrada por malla miliporo de $0.45 \mu\text{m}$ y depositadas en viales, las muestras tomadas a diferentes tiempos fueron analizadas por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con un equipo Agilent 1100, utilizando una columna Ace 5 C18-ar (fenil) de $150 \times 4.6 \text{ mm}$ y acoplado a un detector de arreglo de fotodiodo, $\lambda=270 \text{ nm}$, con una columna Zorbax C-18 Eclipse. La fase móvil empleada fue acetonitrilo:ácido fosfórico (0.1%) $85:15$ (v/v). Se utilizó un volumen de inyección de $40 \mu\text{L}$, a un flujo de 1.0 mL min^{-1}

2.10.1. Análisis de cinética de degradación de LEV

Los parámetros cinéticos de la degradación de LEV se evaluaron de acuerdo a las ecuaciones descritas en la sección 2.9.1.

2.10.2. Análisis de mineralización de carbono orgánico total (TOC) para LEV

El grado de mineralización de LEV se evaluó en la solución de 20 mg L⁻¹ a tiempo de reacción de 60 minutos. El análisis de TOC se realizó en un analizador Shimadzu, modelo TOC-LCSN con auto muestreador. El intervalo de cuantificación de TOC se sitúa entre 0.5 a 1.0 mg L⁻¹ de carbono para el catalizador de platino de alta sensibilidad, y de hasta 35,000 mg L⁻¹ de carbono para el catalizador de platino de sensibilidad media.

2.10.3. Pruebas de reutilización

Para evaluar la estabilidad fotocatalítica del material, se realizaron 4 ciclos fotocatalíticos completos en los cuales se realizó el mismo procedimiento descrito en la sección 2.10.

3. Capítulo 3: Resultados

3.1. $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

A continuación, se describen las caracterizaciones estructurales, morfológicas, superficiales, ópticas, los resultados de las pruebas fotocatalíticas y los análisis complementarios para entender mejor el proceso fotocatalítico logrado por el óxido cerámico $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ obtenido vía hidrotérmal asistido por microondas y por estado sólido.

3.1.1. *Caracterización estructural por XRD*

La formación de la estructura cristalina del $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ se observa en el difractograma de XRD de la Fig. 25. Para las dos fases obtenidas, los patrones de XRD muestran que cristalizaron en un sistema monoclinico y presentan un grupo espacial P21/c, coincidiendo todas las reflexiones con las de la referencia JCPDs 01-078-2420 [131].

Las muestras BMO y BSS tienen su principal plano de difracción localizado en $2\theta \approx 28^\circ$, el cual se utilizó para calcular el tamaño de cristalito. Los valores calculados para BMO y BSS son de 48 y 70 nm, respectivamente, lo cual indica que la fase obtenida por estado sólido presenta mayor cristalinidad, esto debido a la alta temperatura y un tiempo de 24 horas de síntesis. La distorsión de red para BMO y BSS es de 0.314% y 0.218%, respectivamente.

Pese a ser menos cristalina la fase obtenida por hidrotérmal asistido por microondas, requiere un menor tiempo y temperatura de síntesis, también hay que recalcar que no necesita adición de ácido o agentes precipitante, como se realiza por método de coprecipitación [74], lo cual la hace una alternativa sustentable para la obtención del material $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

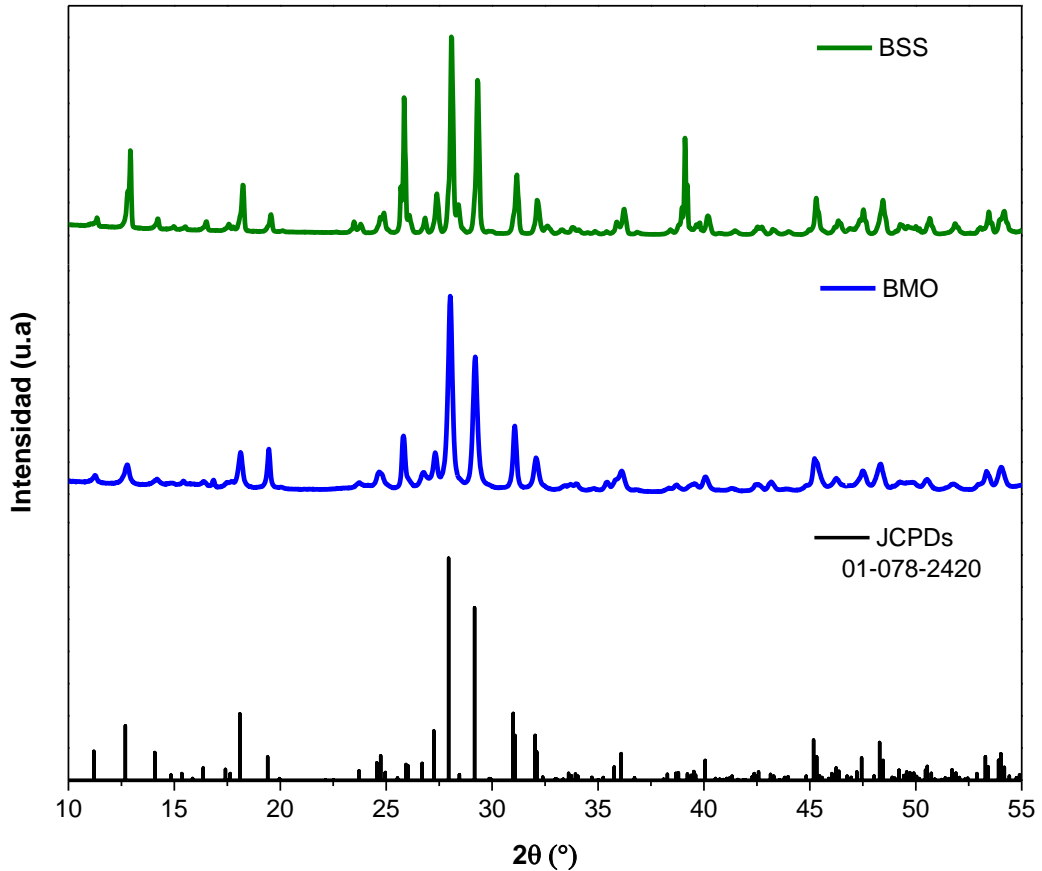


Figura 25. Difractograma de BMO y BSS

3.1.2. Caracterización morfológica y superficial

En la Fig. 26a se observa la micrografía SEM de BMO, la cual muestra que no presenta una forma de hojuelas no definidas que se encuentran aglomeradas; lo cual se confirma mediante TEM (Fig. 26b). Para BSS, la micrografía SEM (Fig. 26c) demuestra que tiene una forma de octaedro que se encuentra aglomerada en cúmulos.

El tamaño promedio de partícula se observa en los histogramas de frecuencias de la Fig. 26 d y e para las muestras BMO y BSS, respectivamente. BMO tiene un tamaño promedio de entre 0.2 y 0.3 μm . Para la muestra de BSS, el tamaño de partícula promedio es de alrededor de 1.5 μm . Por lo tanto, la muestra de BSS

presenta un tamaño 5 veces mayor que la muestra de BMO, es decir, la muestra con el tamaño de partícula más pequeño fue la sintetizada por hidrotérmal asistido por microondas.

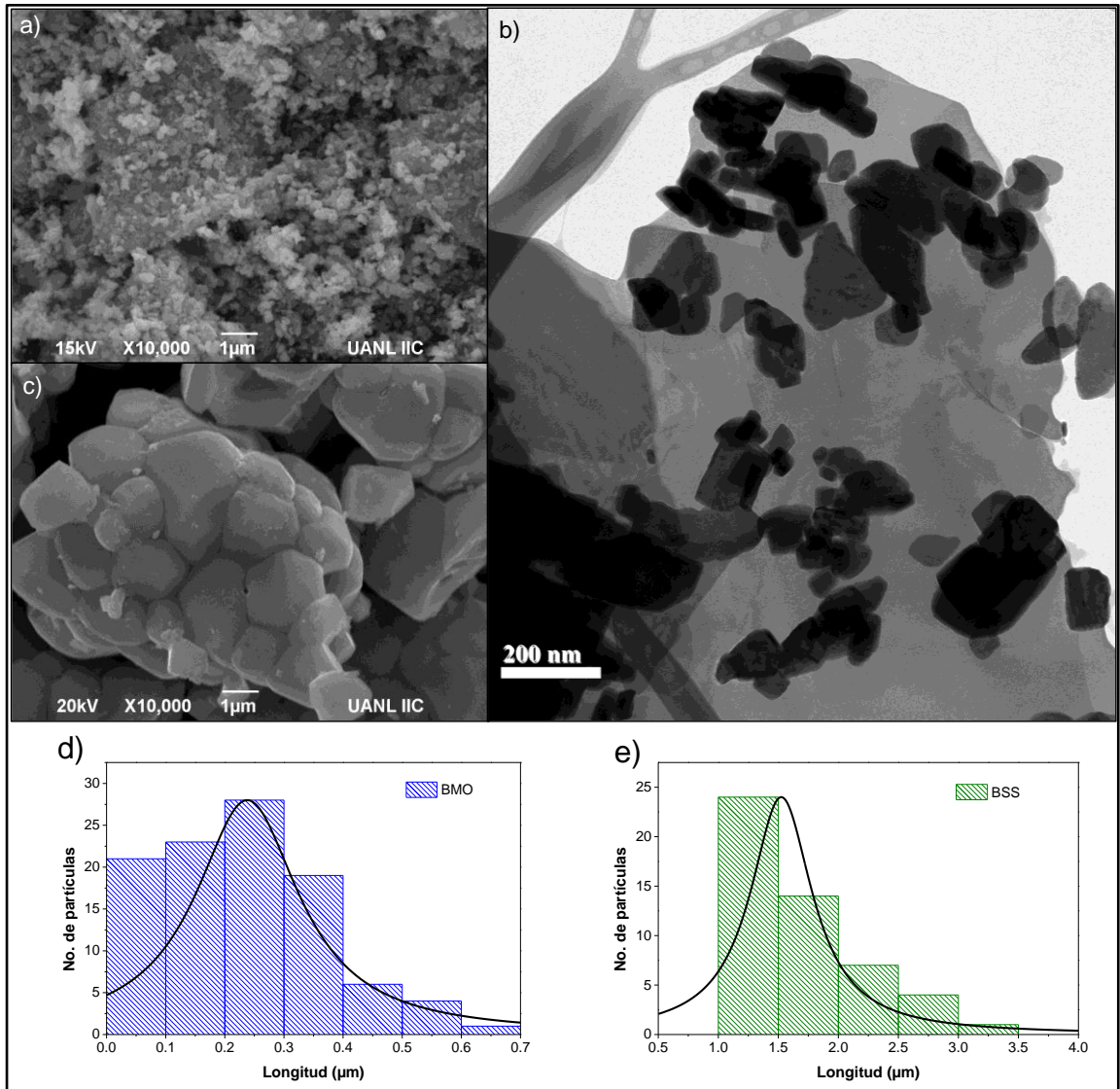


Figura 26. Micrografías y tamaño de partícula BMO y BSS

El área superficial (S_{BET}) se obtuvo por el método BET. La S_{BET} de las muestras de BMO y BSS fue de $11 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $2.7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente. A partir de estos resultados, se puede concluir que la muestra de BMO mostró el área de superficie más grande y el tamaño de partícula más pequeño que la muestra de BSS. Es bien sabido que el tamaño de partícula es inversamente proporcional al área

superficial, es decir, a menor tamaño de partícula aumenta el área superficial específica [132].

En comparación con otros trabajos reportados en la literatura, el área superficial de la muestra de BMO sintetizada en esta investigación fue superior a la reportada por Le *et al.*, en 2017, con un valor de $1.7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ obtenido por sol- gel [133]. Además, supera las superficies reportadas por A. Martínez-de la Cruz & S. Obregón Alfaro en 2009, que se encuentran entre 2.5 y $7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para muestras sintetizadas por coprecipitación [74]. Para la muestra de BSS, el valor de su superficie fue de $2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, similar, a lo reportado previamente en la literatura [74]. Por lo tanto, la muestra BMO mostró un área superficial 5 veces mayor que la muestra BSS.

3.1.3. Caracterización óptica

Las propiedades ópticas de las muestras de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ fueron determinadas mediante los espectros UV-Vis de reflectancia difusa (DRS-UV-Vis). La Fig. 27a muestra que BMO es capaz de absorber luz entre 200 y 600 nm, por otra parte, BSS absorbe luz entre 200 y 460 nm a lo que indica que ambos materiales se pueden excitar mediante irradiación en una región del espectro visible, sin embargo, BMO posee un rango más amplio que BSS. En la Fig. 27b se observan los espectros DRS-UV-Vis analizados mediante la función de Kabelka–Munk $[F(R)]$, a partir de los cuales se calculó la energía de banda prohibida de ambos materiales. La muestra BMO tiene un band gap de 2.9 eV y BSS de 2.7 eV, estos valores son cercanos al valor de 2.78 eV reportado por Krist, *et al.*, en 2020. [77].

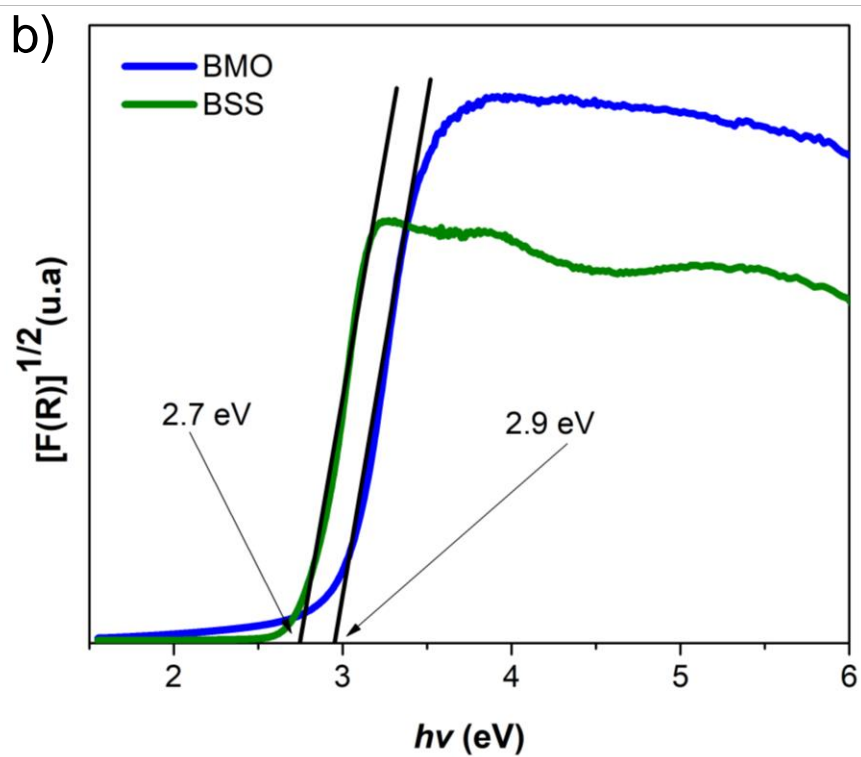
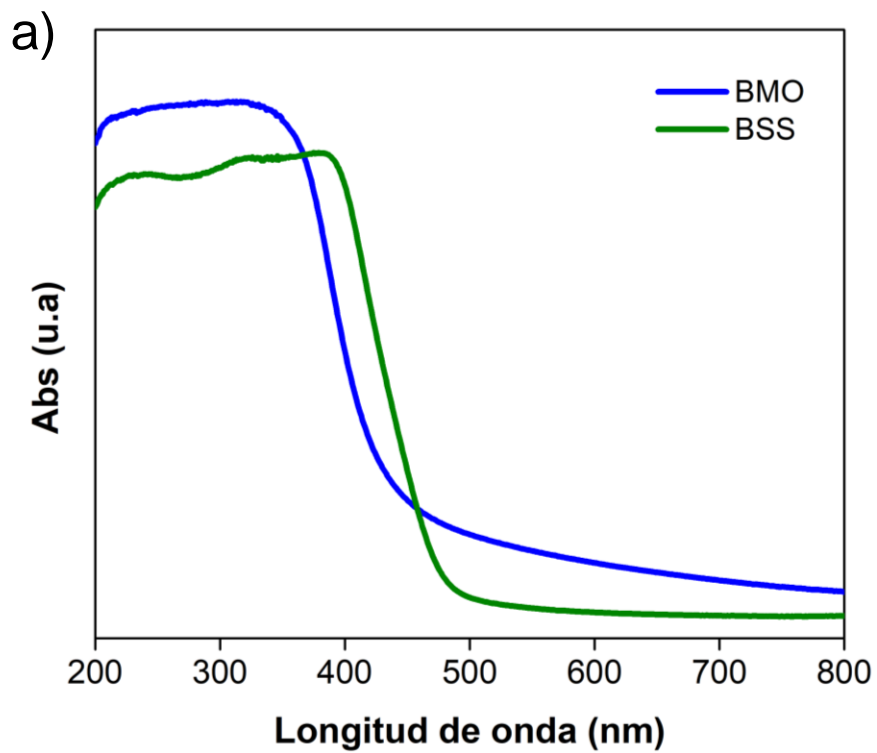


Figura 27. Espectros a) DRS-UV-Vis y b) Kubelka-Munk F[R] de BMO y BSS

3.1.4. Análisis XPS BMO

La composición elemental y el estado químico de la muestra BMO se estudió mediante análisis XPS. El barrido presenta energías de enlace que se pueden asociar con los estados Bi 5d, Bi 5p, Bi 4f, Mo 3d, Mo 3p, Bi 4d, O 1s, Bi 4p y O Auger, indicando que la muestra está compuesta por los elementos Bi, Mo y O, como se muestra en la Fig. 28a. El pico de 284,8 eV se atribuye a la contaminación por carbono adventicio y se utiliza como referencia de carga para los espectros XPS.

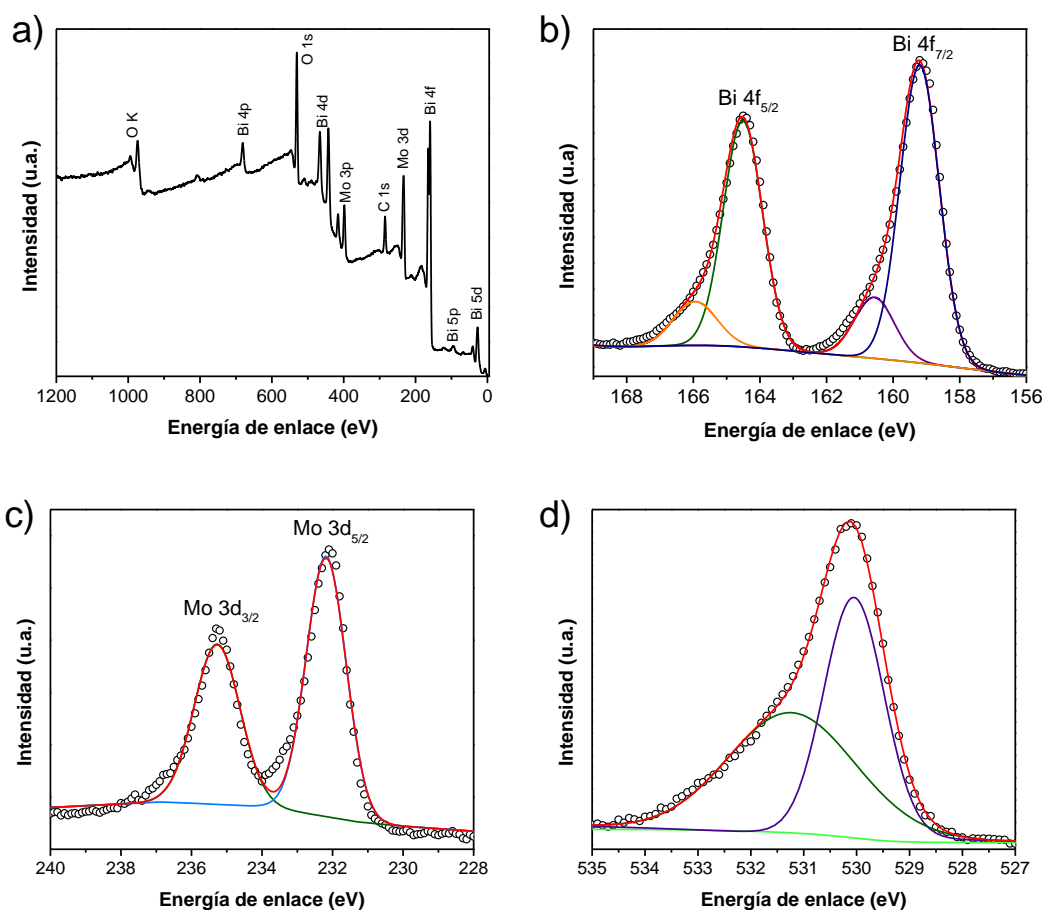


Figura 28. XPS a) espectro, b) Bi 4f, c) Mo 3d, O 1s de BMO

Para la región Bi 4f, la señal se deconvolucionó en cuatro picos, como se muestra en la Fig. 28b. Los picos deconvolucionados a 159.2 y 164.5 eV están

relacionados con Bi 4f_{7/2} y Bi 4f_{5/2}, y muestran un acoplamiento espín-orbital con un valor de separación de 5.3 eV [73]. Estos picos se asignan a átomos de Bi con estado de oxidación (III).

Además, se encontraron dos picos adicionales a 160.6 y 166.0 eV que podrían estar relacionados con estados de valencia más bajos de los átomos de Bi y estar asociados con fases subestequiométricas y/o vacancias de oxígeno en la superficie. Resultados similares se reportaron para el molibdato de bismuto Bi₂MoO₆ sintetizado por vía hidrotermal [134], [135].

La Fig. 28c muestra el nivel de núcleo de Mo 3d en BMO, donde se ubican dos picos en 232.1 y 235.3 eV que se atribuyen a los estados Mo 3d_{5/2} y Mo 3d_{3/2} de Mo (VI), respectivamente [136]. Además, la señal de O 1s se puede dividir en dos picos ubicados en 530.1 y 531.2 eV que indican la presencia de dos especies de oxígeno diferentes (Fig. 28d). El pico centrado en 530,1 eV se puede atribuir al oxígeno que conforma la estructura de BMO, mientras que el pico en 531,2 eV se puede atribuir a especies de oxígeno adsorbidas, como hidroxilo y moléculas de agua, en la superficie del fotocatalizador [135].

El borde superior de la banda de valencia se estimó a partir del pico observado a bajas energías de enlace en el espectro XPS (Fig. 29). Este pico de energía está relacionado con la emisión de electrones fotoexcitados desde los orbitales más externos [137]. Por el contrario, el borde inferior de la banda de conducción se puede calcular a partir de la posición de la banda de valencia y el *E_g*, que se estimó en +2,90 eV mediante DRS-UV-Vis.

Las posiciones de las bandas de valencia y conducción se calcularon en +1,28 eV y -1,62 eV, respectivamente. Los valores difieren de los obtenidos por Pang *et al.*, donde obtuvieron valores de +2.21 eV y -0.81 eV para una fase de Bi₂Mo₃O₁₂ [138]. Esta considerable diferencia podría estar relacionada con las diferentes condiciones de síntesis que influyen notablemente en la red cristalina y afectan sus propiedades optoelectrónicas.

En este sentido, el presente trabajo reporta la síntesis de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ por vía hidrotérmal asistida por microondas, mientras que el trabajo de Pang *et al.*, en 2017 reporta la preparación vía reacción directa de dos soluciones de etilenglicol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ y $(\text{NH}_4)_7\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ que dieron como resultado pobre cristalinidad en el producto final, como lo afirman los autores.

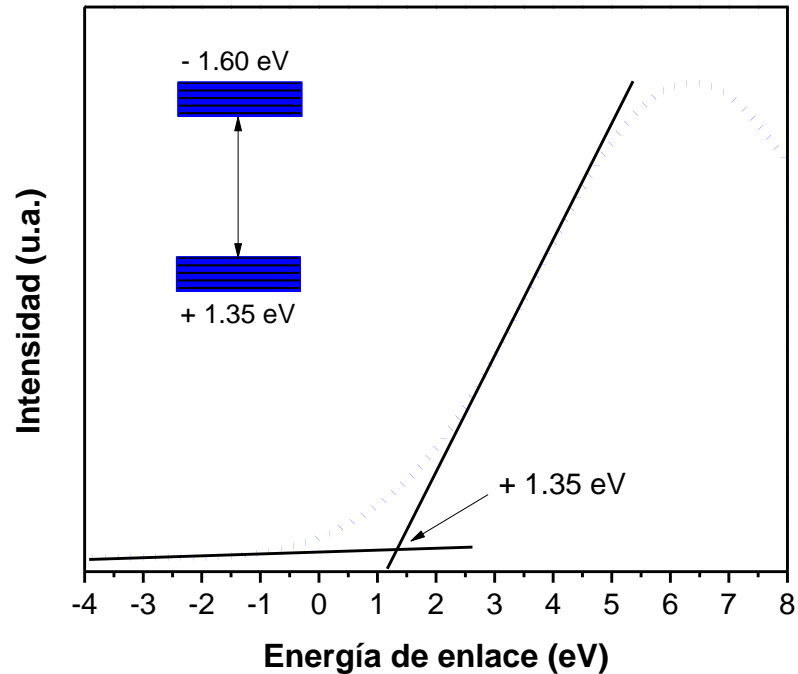


Figura 29. Región XPS de la banda de valencia de BMO

3.1.5. Actividad fotocatalítica

El comportamiento fotocatalítico de las muestras de $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ se presenta en la Fig. 30a. Se observa que la muestra de BMO degrada la tetraciclina (TC) de manera más eficiente que la muestra de BSS, es decir, el doble, alrededor del 60 y el 30 %, respectivamente. La Fig. 30b muestra la constante de velocidad (k) de las muestras de BMO y BSS para la degradación de TC, calculada a partir del modelo cinético de pseudo primer orden.

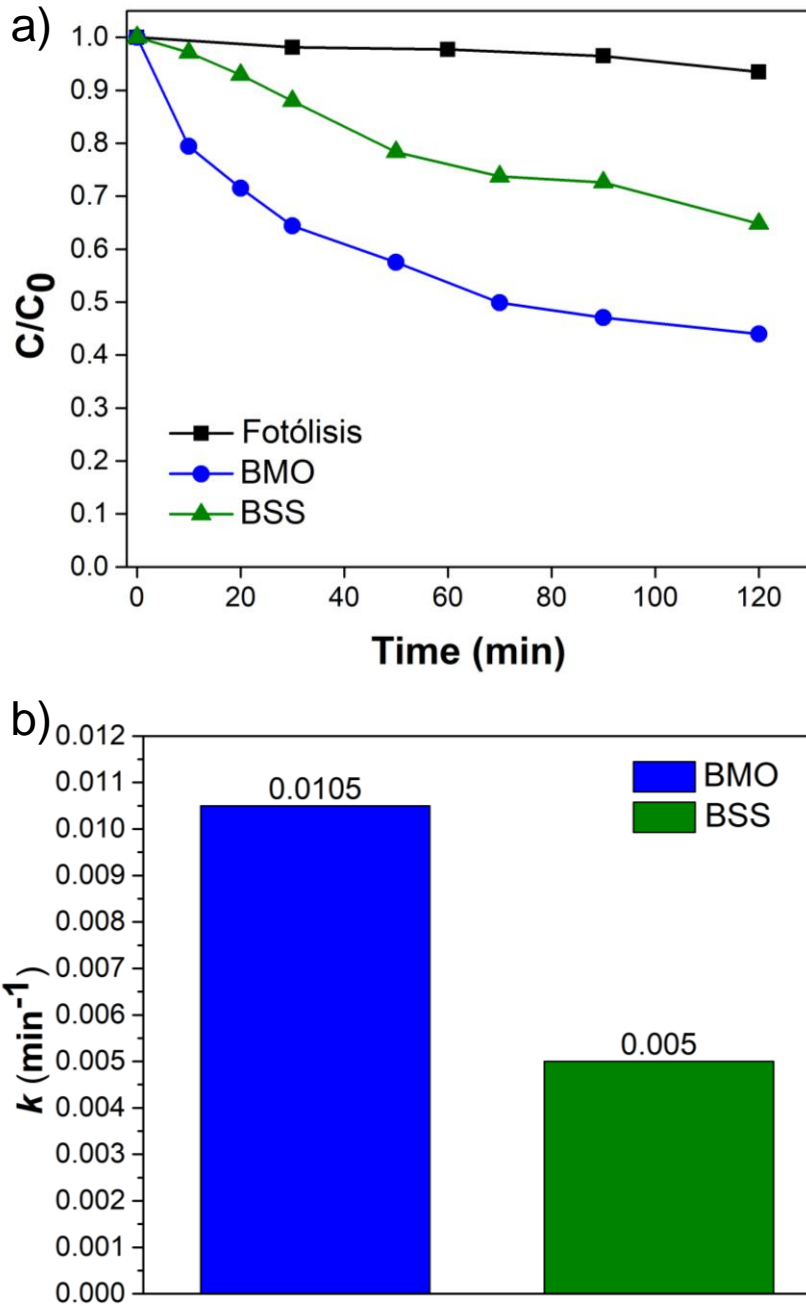


Figura 30. a) Degradación y b) k_1 de la degradación de TC por BMO y BSS

La muestra BMO tuvo un valor k_1 de 0.0105 min^{-1} con R^2 de 0.91 y tiempo de vida media de 66 min, que es el doble del valor obtenido para la muestra BSS de 0.005 min^{-1} con R^2 de 0.98 y tiempo medio de 177 min. BMO demostró la mayor eficiencia fotocatalítica en la degradación de TC debido a que posee una mayor

área superficial y un tamaño de partícula más pequeño que la muestra BSS, es decir, es el semiconductor con más sitios activos para la generación de especies oxidantes y presenta un camino más corto para la migración del par electrón-hueco a la superficie de la partícula [139].

Debido a que BMO demostró mejor actividad fotocatalítica que BSS, se le realizaron pruebas de especies reactivas. La Fig. 31 muestra el papel de diferentes especies reactivas que impactan en el proceso fotocatalítico de la degradación de TC usando BMO como fotocatalizador y agregando agentes secuestrante como se mencionó anteriormente.

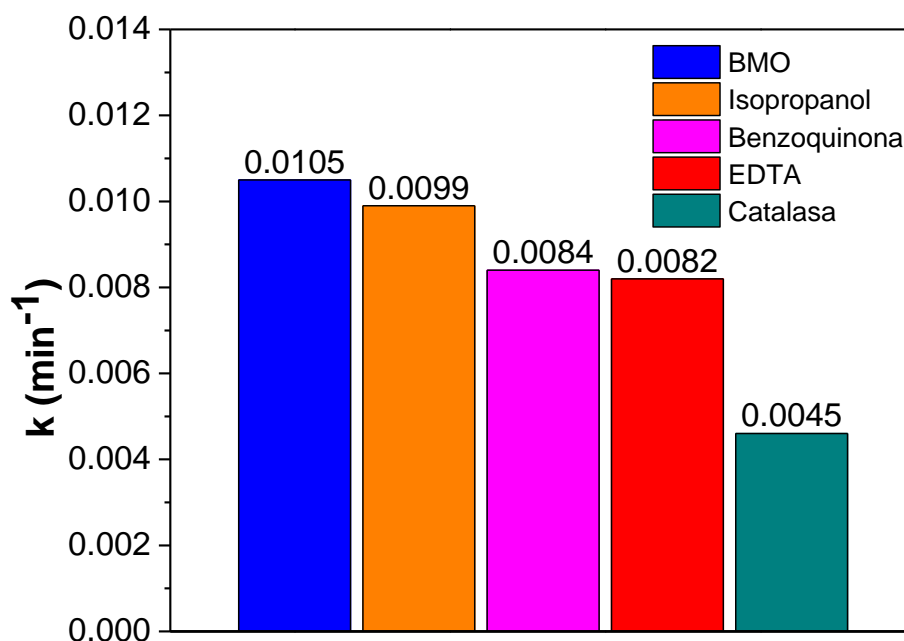


Figura 31. k obtenidas en las pruebas de especies reactivas de BMO

Los resultados de los parámetros cinéticos evaluados en la prueba de secuestrantes se muestran en la Tabla 3 e indican que el secuestrante que mayor impacto tiene en el proceso fotocatalítico es la catalasa, por lo cual, la especie reactiva predominante en la degradación de TC fue el H_2O_2 .

Con base en los resultados y con el fin de aclarar de una manera más visual, se propuso un mecanismo de degradación de la tetraciclina usando BMO como fotocatalizador, el cual se puede observar en la Fig. 32.

Tabla 5. Parámetros cinéticos de pseudo primer orden en pruebas de especies reactivas de BMO

Secuestrante	Especie reactiva	k (min^{-1})	$t^{1/2}$ (min)	R^2
Sin secuestrante	-	0.0105	66	0.90
Catalasa	H_2O_2	0.0045	154	0.90
EDTA	h^+	0.0082	84	0.98
Benzoquinona	$\cdot\text{O}_2$	0.0084	82	0.93
Isopropanol	$\cdot\text{OH}$	0.0099	70	0.93

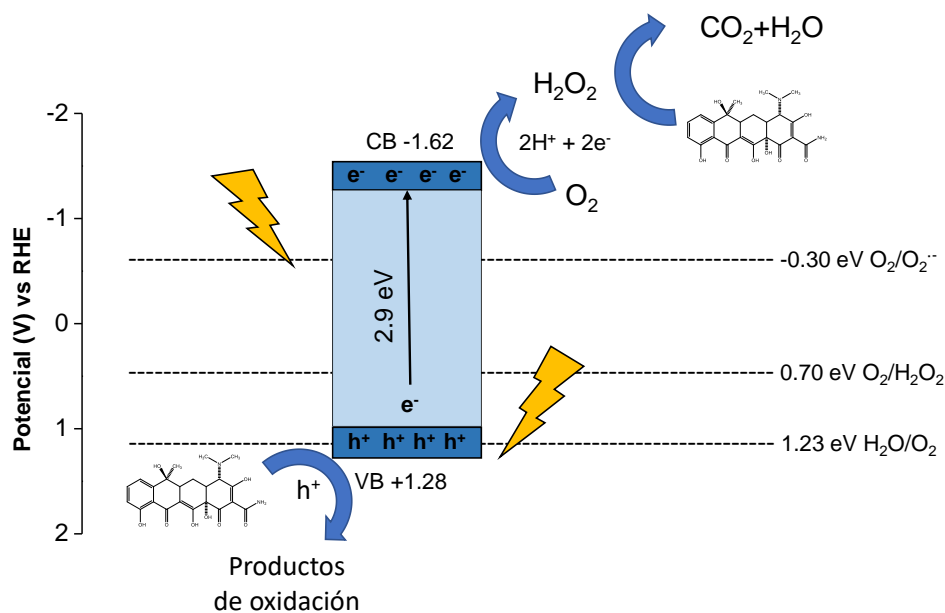


Figura 32. Mecanismo de degradación de TC por BMO

El electrón fotogenerado (e^-) es excitado desde la banda de valencia a la banda de conducción de BMO, generando un hueco (h^+), las cargas fotogeneradas migran a la superficie de BMO. Posteriormente, los huecos fotogenerados oxidan el agua para producir radicales hidroxilo ($\cdot OH$) e hidronios (H^+). Simultáneamente, los electrones fotogenerados interactúan con O_2 y H^+ disueltos en la solución para producir especies reactivas de oxígeno (ROS). entre las cuales destaca el H_2O_2 como la especie más reductiva. Además, los huecos fotogenerados generan reacciones de oxidación directamente con el antibiótico provocando varias reacciones para la degradación de TC.

3.1.6. Análisis de fotoluminiscencia (PL)

Para estudiar la recombinación del par electrón-hueco fotogenerado en BMO y BSS, se realizaron los espectros de emisión de ambos materiales, tomando como longitud de onda de excitación 350 nm, los cuales se muestran en la Fig. 33.

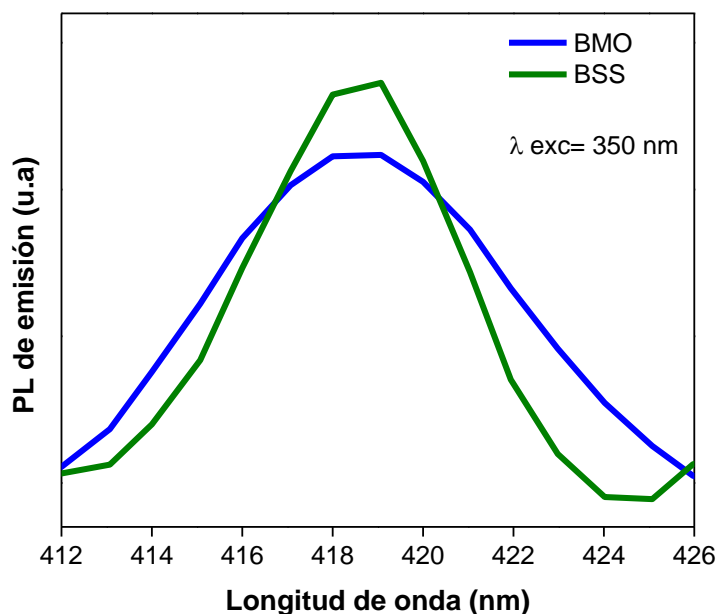


Figura 33. Espectro de fotoluminiscencia de BMO y BSS

Se observa que el espectro de BSS presenta una mayor intensidad que el de BMO, previos reportes mencionan que una mayor intensidad del espectro de

emisión de PL indica una mayor recombinación del par electrón-hueco generado en los fotocatalizadores [140]. Por lo tanto, BMO al tener un espectro con menor intensidad, separa de manera más eficiente el par electrón-hueco fotogenerado, lo que se transfiere en un incremento la degradación de TC respecto a BSS.

3.1.7. Análisis de mineralización por carbono orgánico total (TOC)

La capacidad de mineralización de los fotocatalizadores semiconductores es un parámetro esencial para evaluar sus propiedades fotocatalíticas [141]. La Fig. 34 representa la degradación de TC en términos de eliminación de TOC por BMO. La eficiencia de mineralización de TC lograda por BMO fue del 21 % con un tiempo de irradiación de 24 h. Esos resultados indicaron que BMO podría mineralizar TC en intermedios o directamente CO_2 y H_2O .

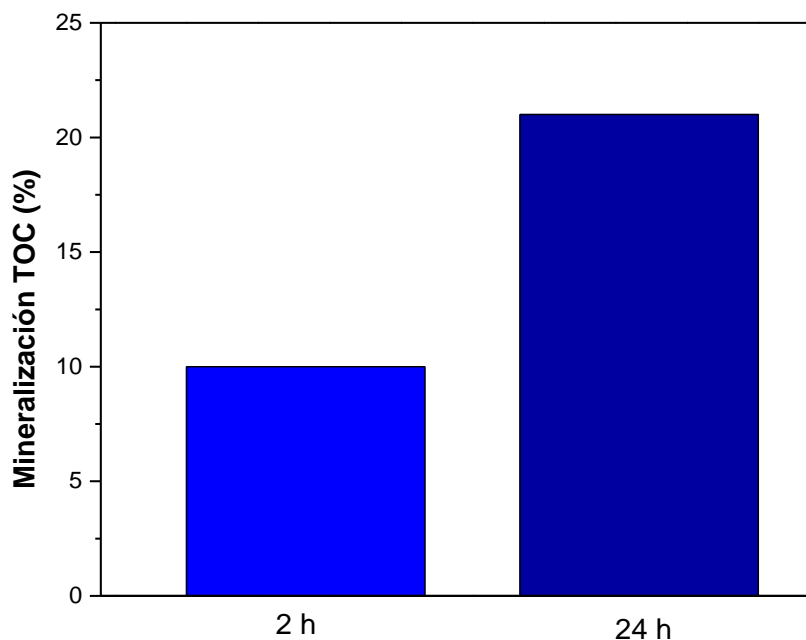


Figura 34. Mineralización de TOC por BMO

3.1.8. Ciclos de reutilización

Para estudiar la estabilidad del fotocatalizador BMO se evaluaron cuatro ciclos consecutivos de reutilización. La Fig. 35 muestra que BMO exhibió casi la misma

eficiencia de degradación en los cuatro ciclos, demostrando una alta estabilidad fotoquímica. El comportamiento de BMO es similar al evaluado por Kulkarni *et al* 2020, para una fase $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ que mostró la misma eficiencia de degradación después de varios ciclos fotocatalíticos [73].

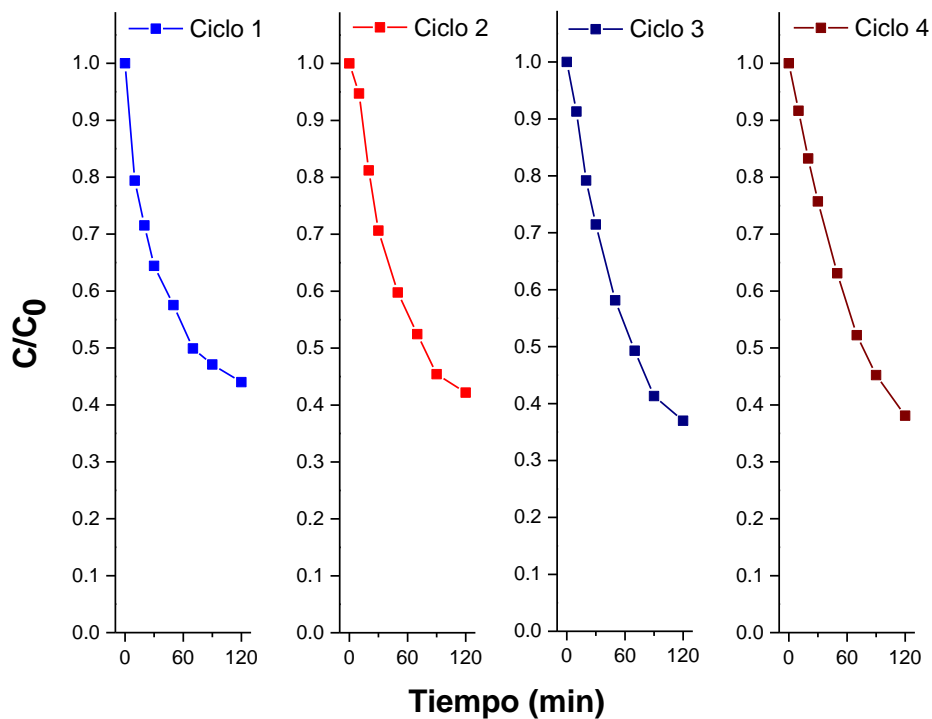


Figura 35. Ciclos de reutilización BMO

3.2. g-C₃N₄ (CN)

A continuación, se describen y discuten las caracterizaciones estructurales, morfológicas, superficiales y ópticas, al igual que la actividad fotocatalítica del material precursor CN.

3.2.1. Caracterización estructural por XRD

En la Fig. 36 se muestra la fase cristalina del CN, en la cual se observaron dos picos de difracción principales a 13.1° y 27.4° (2θ). El pico de difracción con menor intensidad a 13.1° está asociado con el plano (100) del CN y corresponde a una distancia interplanar de 0.676 nm, mientras tanto, el pico de difracción a 27.4° está asociado con el plano (002), el cual se atribuye al apilamiento del sistema aromático conjugado en el material [142]. El pico de difracción con mayor intensidad se empleó para calcular el tamaño de cristalito, el cual es de 21.7 nm y presenta una distorsión de la red de 0.687%.

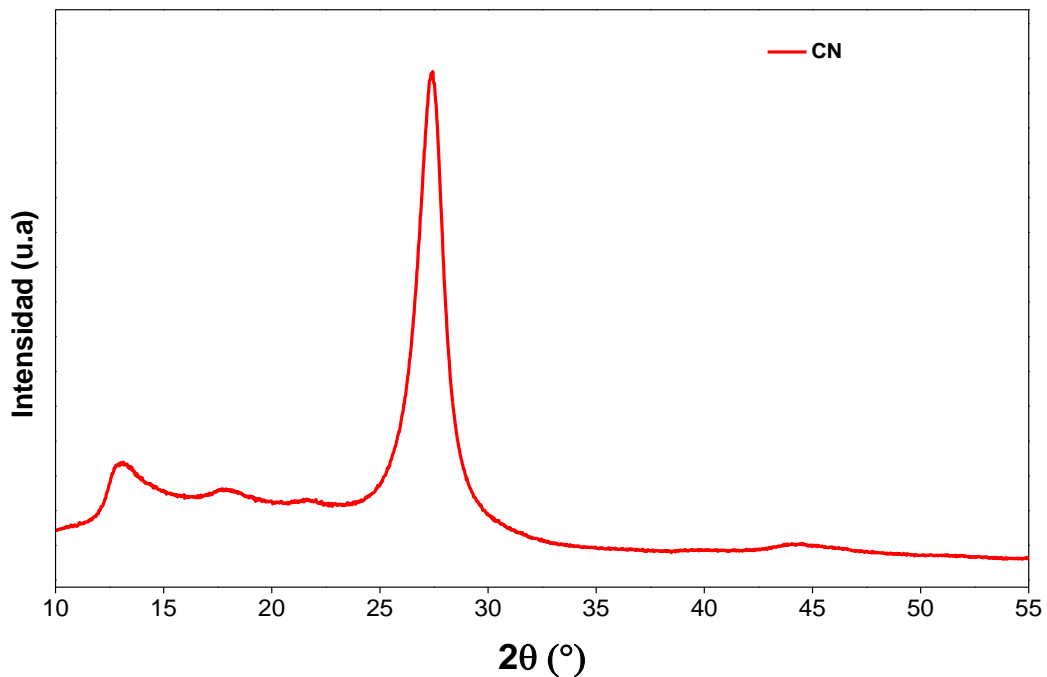


Figura 36. Difractograma de CN

3.2.2. Caracterización morfológica y superficial

Las imágenes SEM de CN se muestran en la Fig. 37 a y b,, en las cuales se observa que posee una morfología en forma de láminas apiladas lo cual concuerda con reportes previos de la literatura [143], [144].

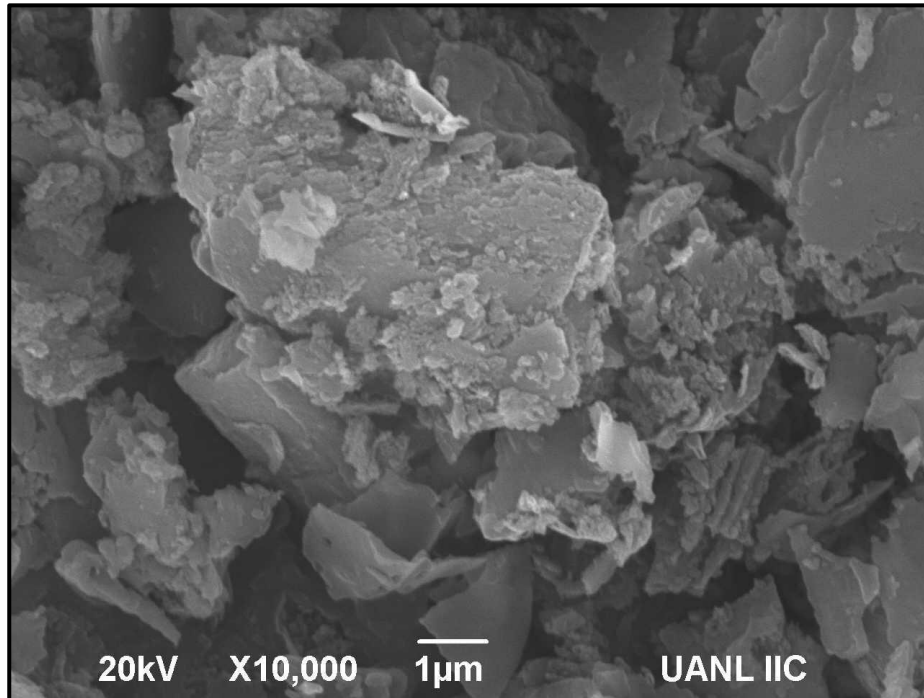


Figura 37. a) y b) Micrografía SEM de CN

El S_{BET} medido por fisisorción de N_2 para CN dio como resultado un área superficial de $8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, valor que se encuentra dentro de las áreas reportadas por Xu *et al*/en 2015, que van desde 4.95 hasta $26.02 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para muestras de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ calcinadas a diferentes temperaturas. La Fig. 38 muestra el isoterma de adsorción que presenta el semiconductor CN, el cual es de tipo II, lo que indica que es un material que no es poroso, o posiblemente macroporoso, y que tiene una alta energía de adsorción [145].

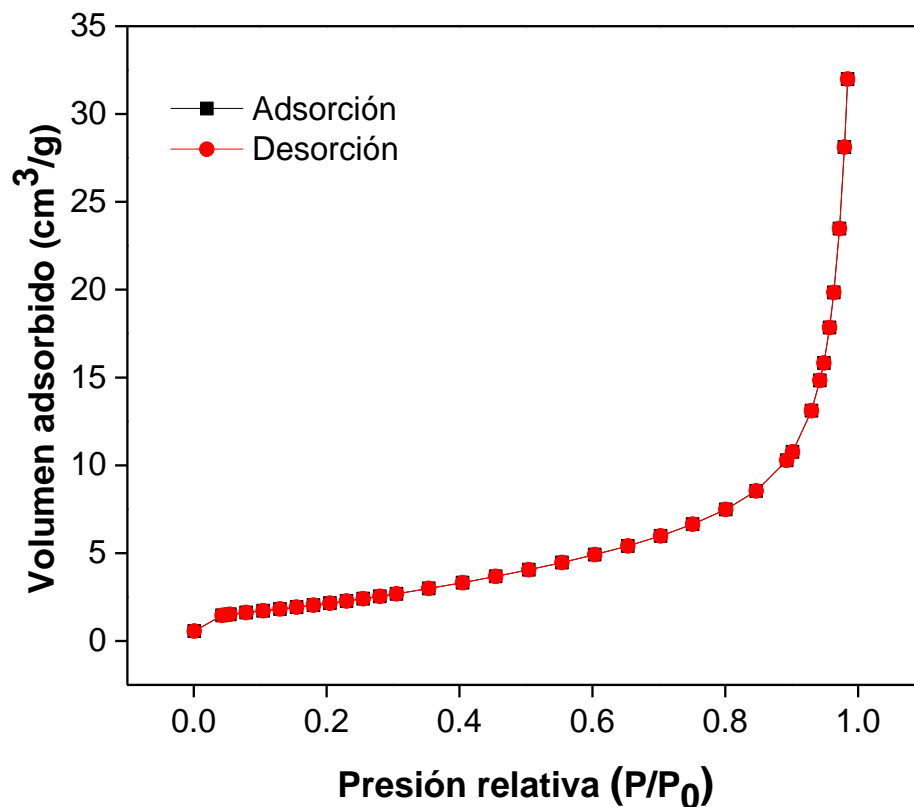


Figura 38. Isotherma de adsorción de N₂ de CN

3.2.3. Caracterización óptica

Las propiedades ópticas de CN se determinaron mediante espectroscopia DRS-UV-Vis. La Fig.39 muestra que CN es capaz de absorber luz de 200 a 450 nm, lo cual les permite excitarse en una región del espectro visible. Mediante la función [F(R)] se calculó el E_g de CN en 2.7 eV, valor que está dentro del rango de entre 2.4 y 2.8 eV reportado por Dong *et al.*, en 2015, para diferentes muestras de g-C₃N₄ [146].

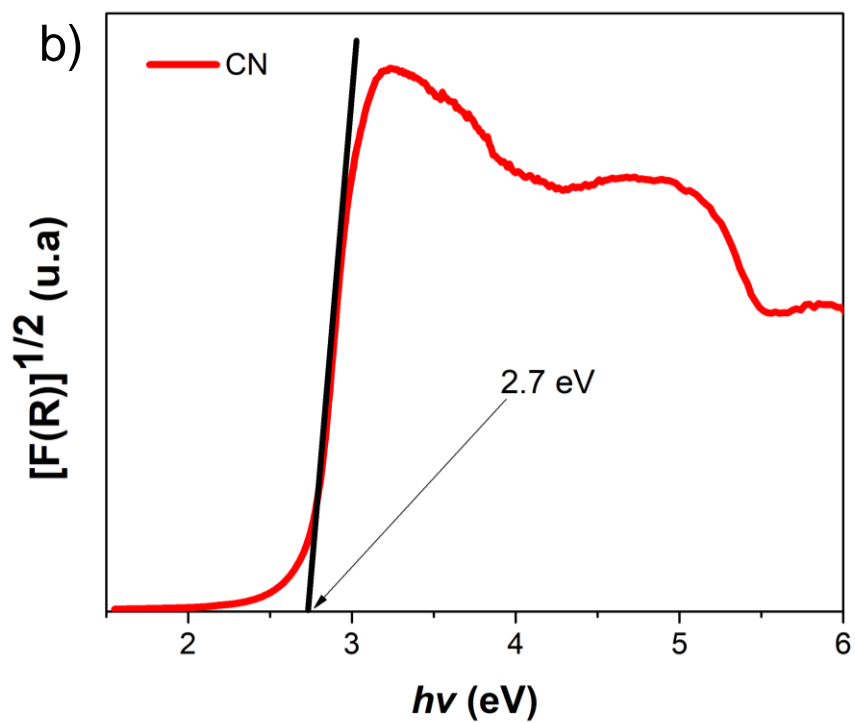
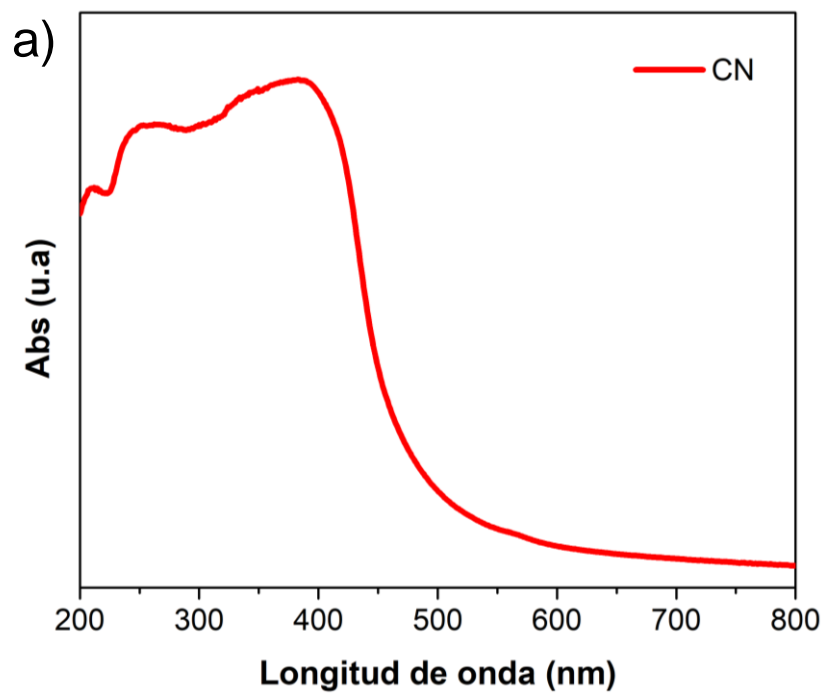


Figura 39. Espectros a) DRS-UV-Vis y b) Kubelka-Munk $F[R]$ de CN

3.2.4. Análisis XPS CN

La composición elemental de la muestra se analizó por XPS (Fig. 40a), donde se encontró que está compuesta por estados C 1s, N 1s y O 1s, los cuales confirman los elementos C y N, de los cuales está compuesto CN. Igualmente, se identificó O, el cual está asociado a grupos OH presentes en la superficie del CN. La Fig. 40b muestra los espectros de C 1s de alta resolución, mostrando tres picos deconvolucionados a 284.6, 286.1 y 287.9 eV. El pico de energía a 284.6 eV se asigna al enlace C-C, mientras que el pico a 286.1 eV es característico del enlace C-OH generalmente observados en los nitruros de carbono [147]. Además, el pico a 287.9 eV se atribuye al carbono con hibridación sp^2 correspondiente a la coordinación C=N [148].

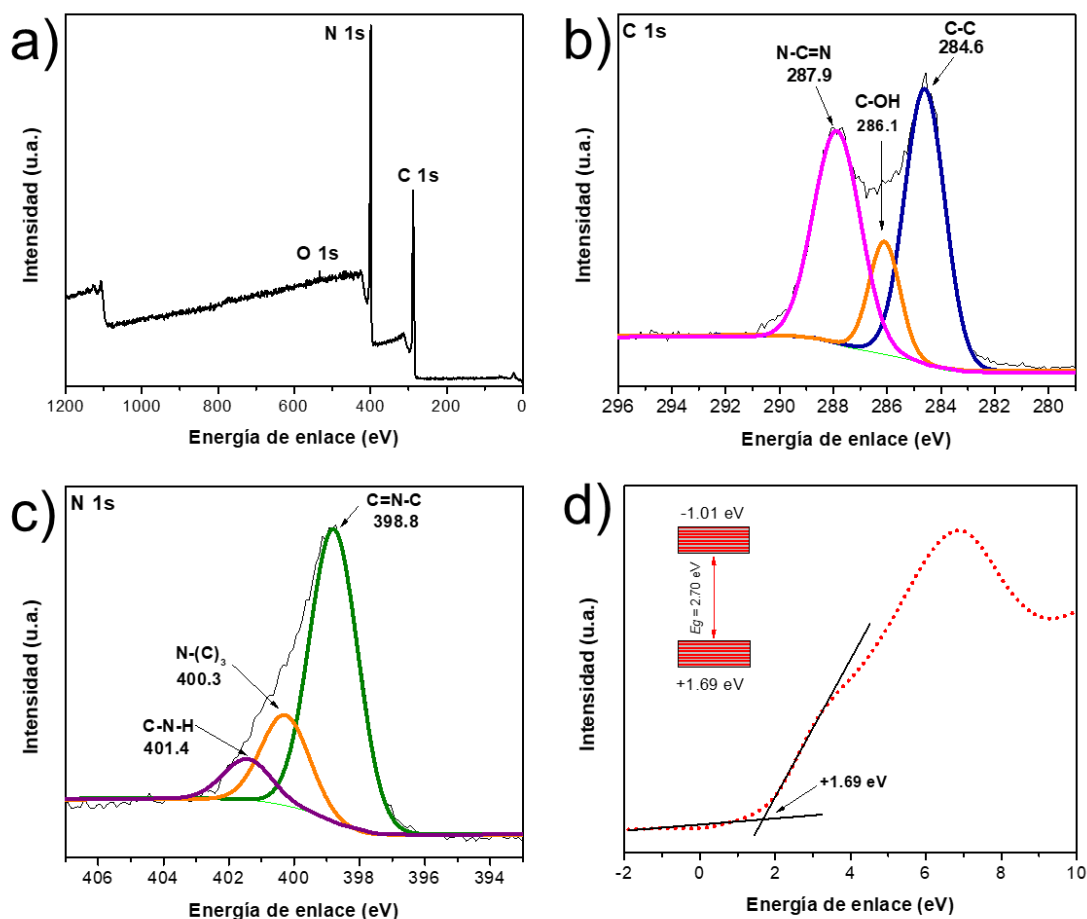


Figura 40. XPS a) barrido, b) C 1s, c) N 1s y d) región de valencia de CN

Mientras tanto, los espectros N 1s de alta resolución representados en la Fig. 40c también se deconvolucionaron en tres picos de energía a 398.7, 399.8 y 400.7 eV. El pico principal de N 1s a 398.7 eV se atribuye al nitrógeno aromático con hibridación sp^2 unido a átomos de carbono (C=N-C) [149]. Asimismo, el pico a 399,8 eV está relacionado con átomos de N terciarios enlazados a átomos de C en forma de $N-(C)_3$ y el pico a 400.7 eV puede asignarse al nitrógeno enlazado con átomos de hidrógeno [150].

La banda de valencia fue calculada a partir de las bajas energías de enlaces del espectro XPS, tal como se muestra en la Fig. 40d, donde se obtuvo un valor de +1.69 eV y el valor de la banda de conducción se obtuvo al restarle el E_g obtenido por DRS-UV-Vis, dando como resultado -1.01 eV. Las posiciones de bandas son similares con las reportadas por Liang *et al.*, en 2019, quien calculó la banda de conducción en -1.40 y la banda de valencia en +1.34 para $g-C_3N_4$ [151].

3.2.5. Actividad fotocatalítica

La Figura 41a muestra la degradación fotocatalítica de TC lograda por CN, donde se observa que es capaz de alcanzar una degradación de 45% en 40 minutos de irradiación de luz. Además, la figura 41b muestra los datos de la degradación de CN linealizados en el modelo cinético de pseudo primer orden, el cual presentó un R^2 de 0.95 y una constante k_1 de degradación de 0.0142 min^{-1} , con la cual se calculó el tiempo de vida media en 48 min.

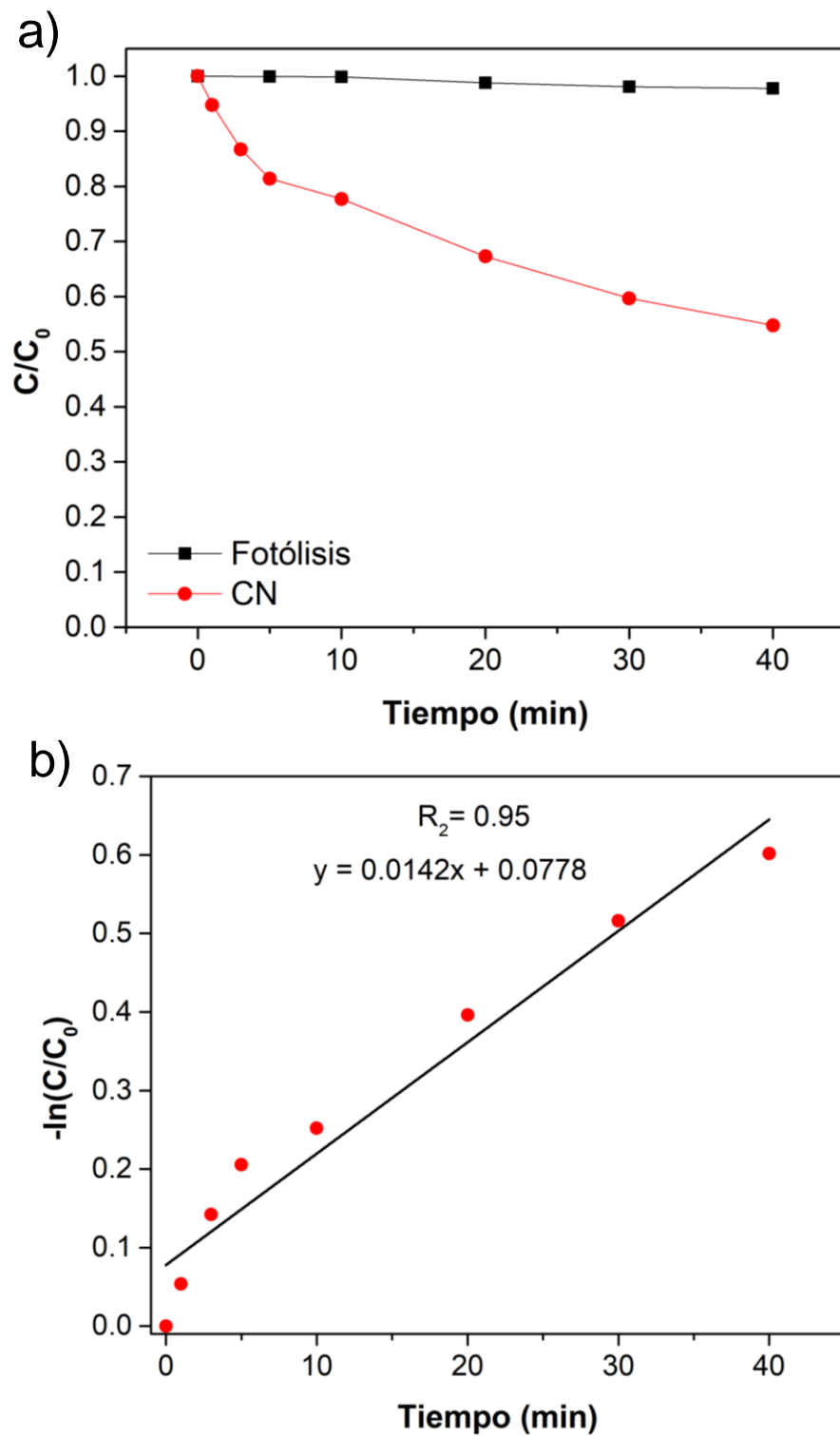


Figura 41. a) Degradación de TC y b) Cinética de pseudo primer orden

3.2.6. Análisis de mineralización por carbono orgánico total (TOC)

La Fig. 42 representa la degradación de TC en términos de eliminación de TOC por CN. La eficiencia de mineralización de TC lograda por CN fue del 20 % con un tiempo de irradiación de 24 h. Esos resultados indicaron que CN podría mineralizar TC en intermedios o directamente CO_2 y H_2O .

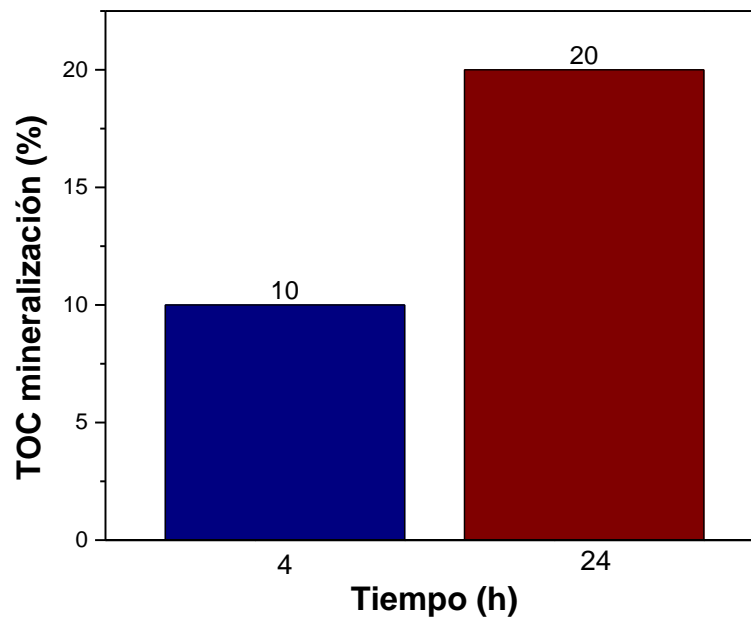


Figura 42. Mineralización de TOC por CN

3.3. ZIF-67

En esta sección se describen y analizan las diferentes caracterizaciones realizadas al MOF de tipo zeolita ZIF-67.

3.3.1. Caracterización estructural por XRD

La Fig. 43 muestra la comparación entre el patrón de difracción de rayos X simulado del ZIF-67 y el obtenido hidrotérmicamente. Se observa que todas las reflexiones coinciden, sin embargo, el MOF tiene una orientación preferencial en el plano (222) que se encuentra en $2\theta = 18.02^\circ$, mediante el cual se calcularon el tamaño de cristalito y la distorsión de la red, dando como resultado 67 nm y 0.351%, respectivamente.

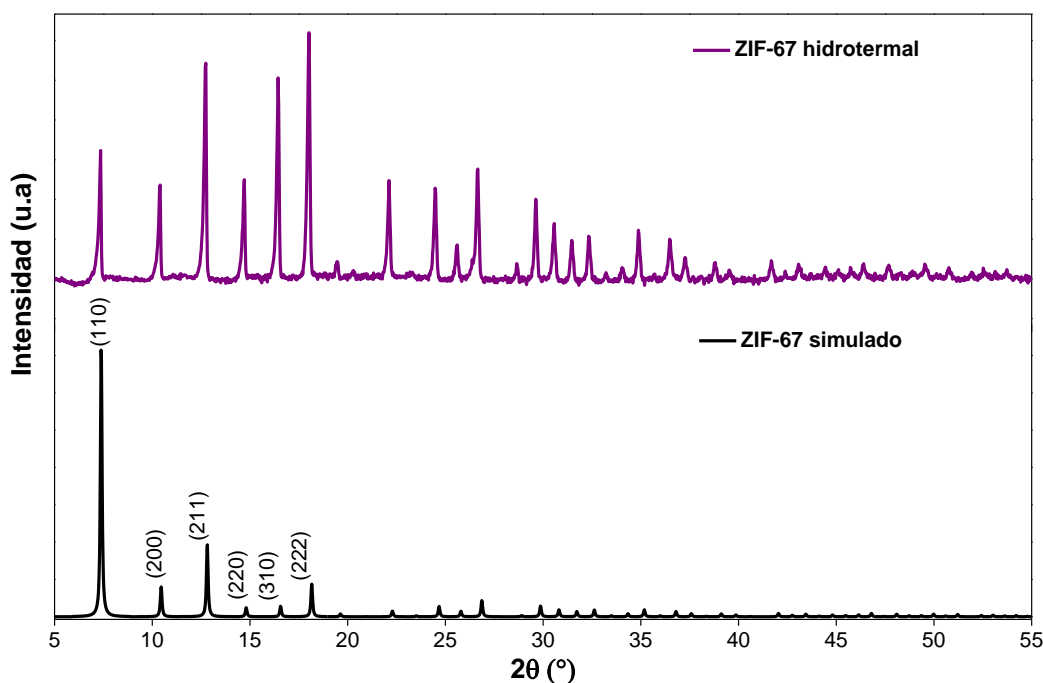


Figura 43. Difractograma de ZIF-67

3.3.2. Caracterización morfológica y superficial

Las micrografías SEM del ZIF-67 se muestran en la Fig. 44 a y b, se observa que el MOF presenta una morfología poliédrica de ocho caras bien definidas, la cual

se confirma mediante la micrografía de TEM (Fig. 44c), este tipo de morfología poliédrica es común en el MOF ZIF-67, diversas investigaciones la reportaron previamente [152]–[154].

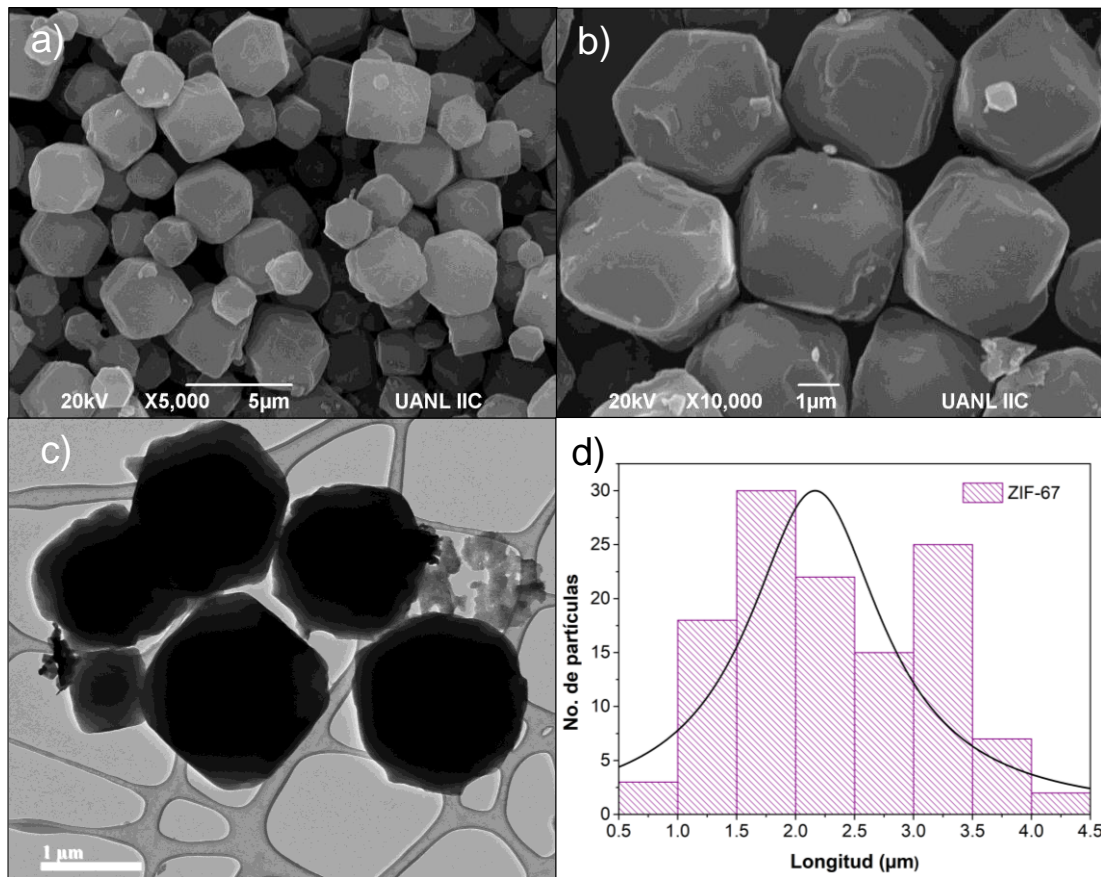


Figura 44. Micrografías a), b) SEM, c)TEM y d) tamaño de partícula de ZIF-67

La Fig. 44d muestra el histograma de tamaño de partícula del ZIF-67 obtenido a partir de medir partículas presentes en las micrografías SEM y TEM.. El tamaño promedio de partícula encontrado fue de entre 2 y 2.5 μm.

La composición elemental analizada por EDS se muestra en la Fig. 45a. Se corrobora que los elementos presentes en el ZIF-67 son C, N y Co y en la Fig. 45b muestra la distribución de los elementos en el área de la muestra analizada. Los porcentajes de los elementos presentes en el ZIF se presentan en la Tabla 6, donde se observa que el C es el elemento predominante en el ZIF-67, debido

al ligante orgánico que enlaza el centro metálico de Co^{2+} para formar la red cristalina del MOF.

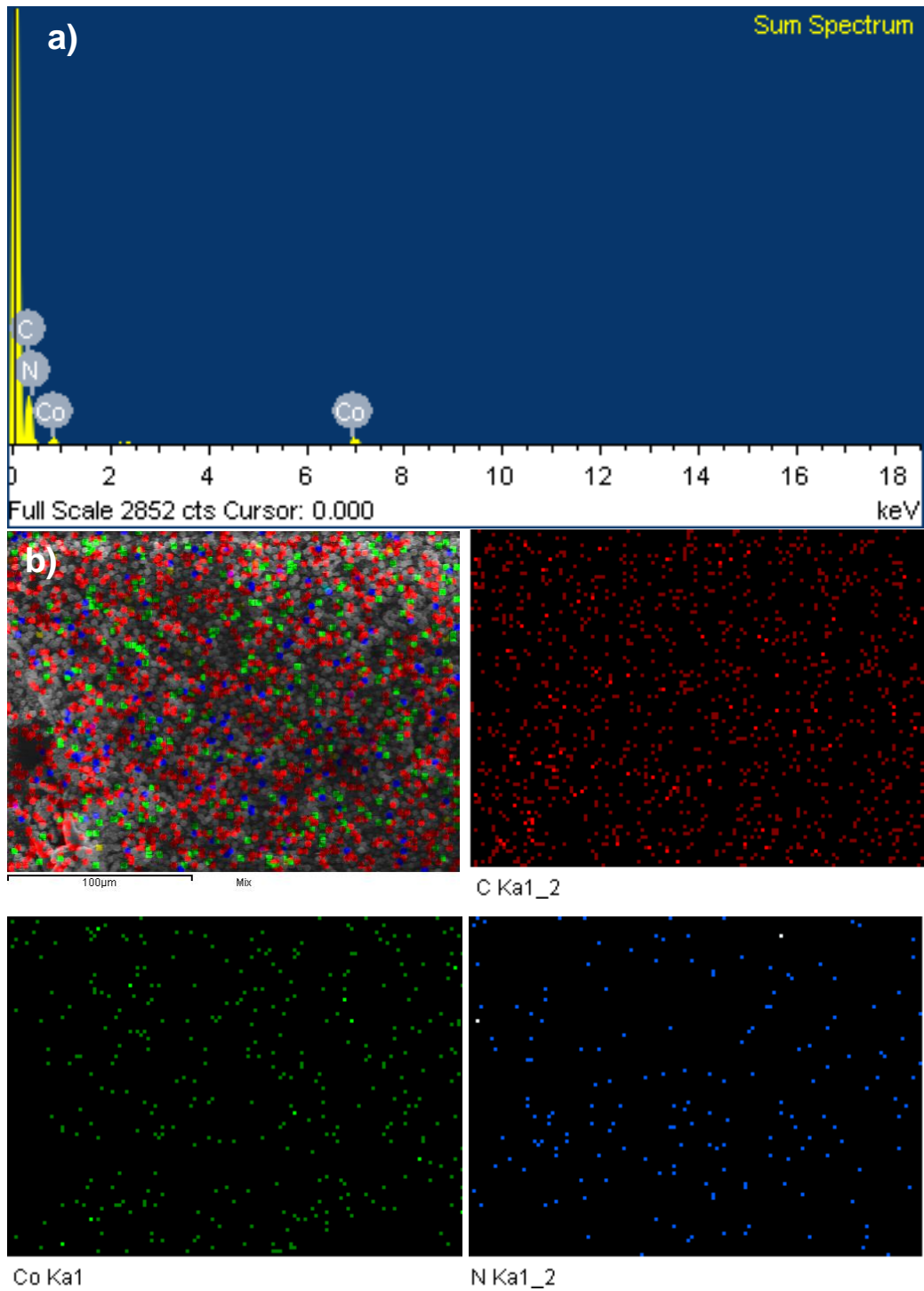


Figura 45. a) Espectro EDS y b) mapeo de los elementos del ZIF-67

Tabla 6. Composición elemental del ZIF-67

Elemento	Peso %	Atómico %
C	73.14	84.95
N	11.45	11.40
Co	15.41	3.65
Total	100.00	

El área superficial determinada por S_{BET} fue de $1100 \text{ m}^2/\text{g}$, valor cercano al reportado por Askari *et al.*, en 2020 [69]. La isoterma de adsorción del ZIF-67 (Fig. 46) resultó de tipo I, lo cual indica que es un material de tipo microporoso con alta energía de adsorción [145].

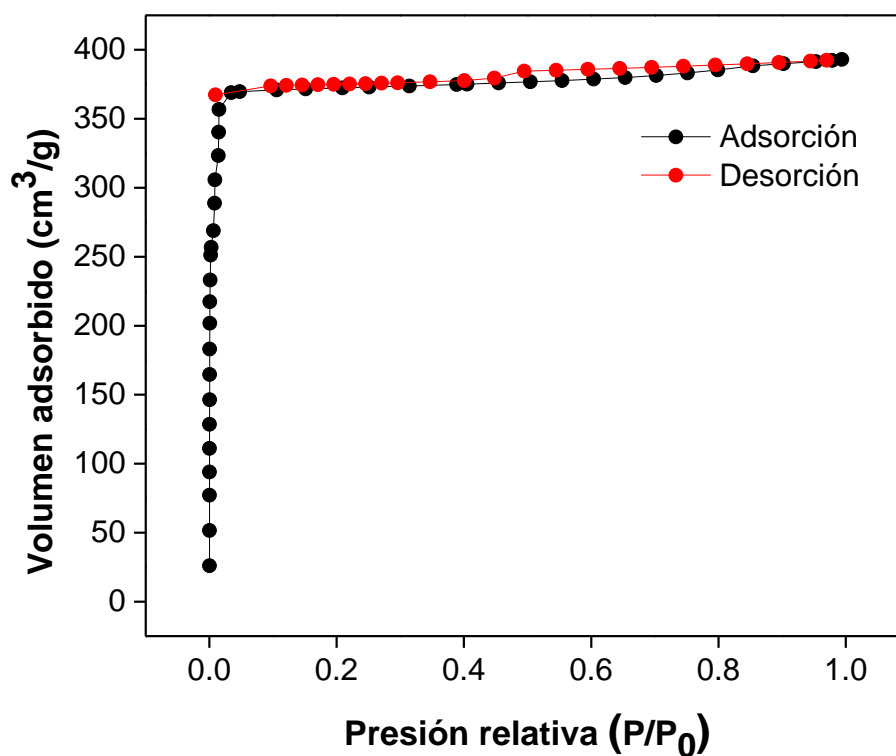


Figura 46. Isotherma de adsorción de N_2 de ZIF-6

3.3.3. Caracterización óptica

En la Fig. 47 se muestran los espectros DRS-UV-Vis del ZIF-67 mediante los cuales se midieron sus propiedades ópticas.

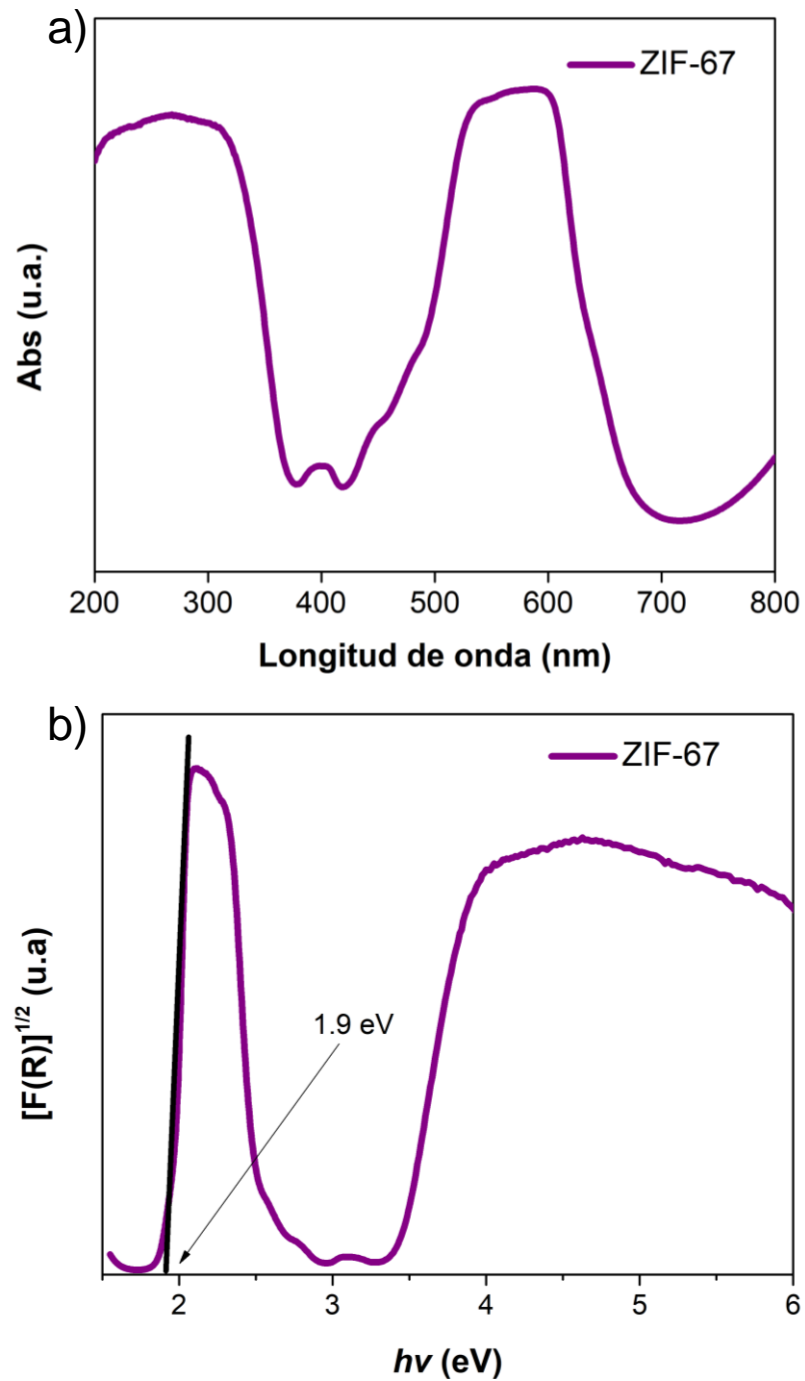


Figura 47. Espectros a) DRS-UV-Vis y b) Kubelka-Munk $F[R]$ de ZIF-67

El espectro DRS-UV-Vis (Fig. 47a) demuestra que el ZIF-67 puede absorber luz tanto en la región ultravioleta, como en la visible, su mayor pico de absorbancia se encuentra en 594 nm. También se identificó que en la región de 520 a 605 nm de longitud de onda se encuentran picos atribuibles a la transición provocada por los orbitales d-d de los iones Co^{2+} [155]. La transición Co-N correspondiente a la transferencia de carga entre metal-ligante se encuentra en la región de 200 a 320 nm. La combinación de estas dos características es indicativa de que el Co^{2+} se coordinó de forma tetraédrica [156].

El E_g del ZIF-67 se calculó mediante el análisis por la función $[F(R)]$ del espectro DRS-UV-Vis (Fig. 47b), dando como resultado 1.90 eV, valor cercano a lo reportado por Yu *et al.*, en 2020 y Reda *et al.*, en 2019 [157], [158].

3.3.4. Análisis XPS ZIF-67

El barrido XPS de la muestra ZIF-67 (Fig. 48a) muestra los estados Co 2p, N 1s, C 1s y O 1s, lo que corrobora la presencia de átomos de Co, N y C en la muestra.

El espectro de alta resolución de Co 2p (Fig. 48b) se deconvolucionó en cuatro picos a energías de enlace de 781.4, 785.9, 796.8 y 802.7 eV. Los picos a 781.4 y 796.8 eV se asignaron a Co 2p_{1/2} y Co 2p_{3/2}, respectivamente, lo que confirma la presencia del estado de oxidación Co^{2+} [159]. Los picos satélites se atribuyeron a energías de enlace de 785.9 y 802.7 eV [160].

La señal de N 1s (Fig. 48c) muestra tres picos principales atribuibles al N piridínico (398.6 eV), N pirrólico (399.7 eV) y N grafitico (401.1 eV) [159], [161]. La región C 1s (Fig. 48d) se deconvolucionó en tres picos a energías de enlace de 284.5, 286.3 y 288.5 eV, que están asociados con enlaces C=C/C-C, C=N y C=O/C-O, respectivamente [162]. El espectro XPS de la VB de ZIF-67 se presentan en la Fig. 48e. La VB del ZIF-67 se obtuvo a +0,18 eV y su CB se calculó a -1.71 eV, debido a su E_g de 1.89 eV.

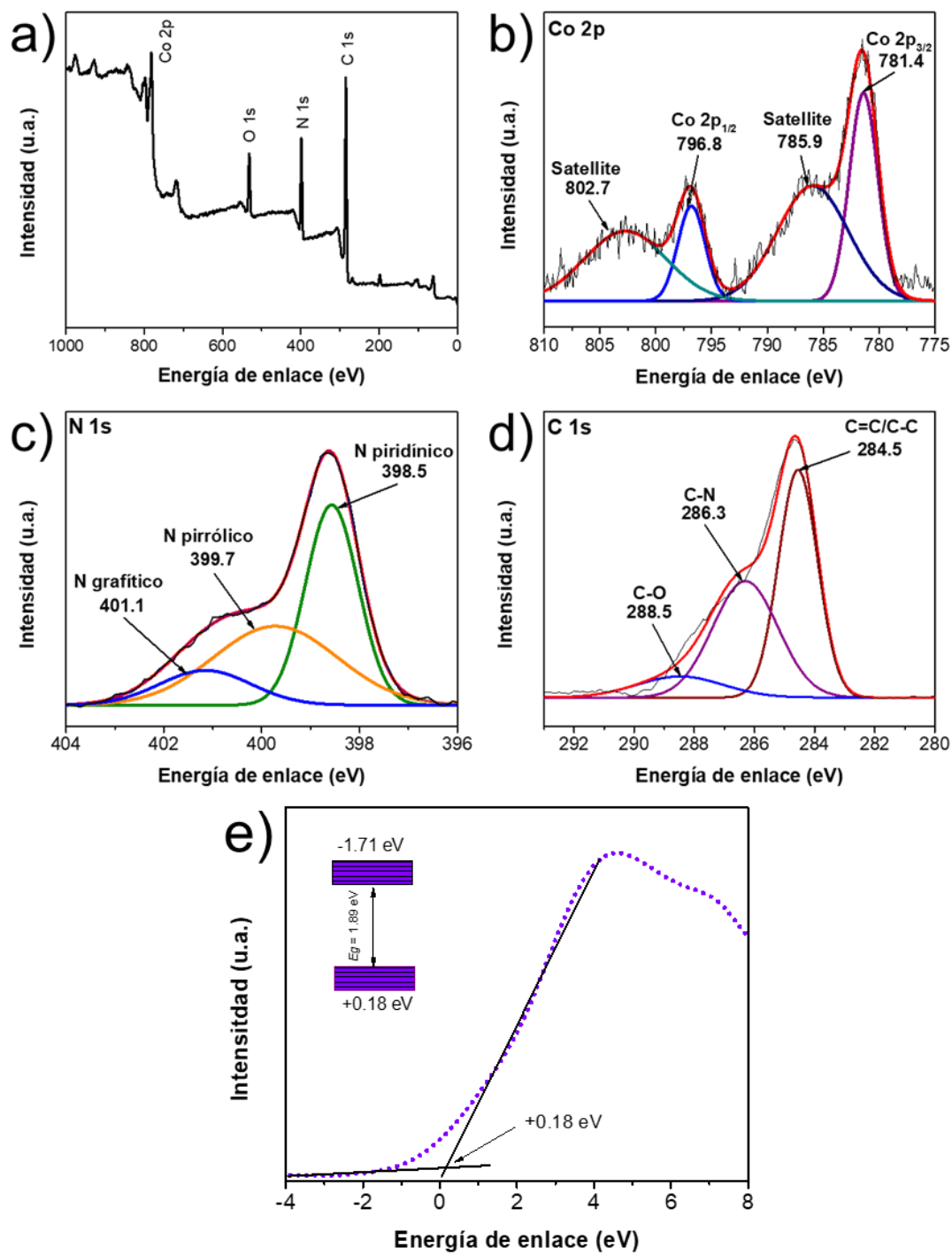


Figura 48. XPS a) barrido, b) Co 2p, c) N 1s, d) C 1s y e) región de valencia de ZIF-67

3.3.5. Actividad fotocatalítica

El MOF ZIF-67 no fue evaluado en degradación fotocatalítica debido a que su gran área superficial provoca que tenga una alta capacidad de adsorción de TC, reportada en la literatura de aproximadamente 447 mg g^{-1} [163].

Esta gran capacidad dificulta evaluar su eficiencia como fotocatalizador, sin embargo, presenta propiedades ópticas de interés en el área de fotocatálisis, por lo cual, acoplándolo con otro semiconductor en un porcentaje bajo, podría provocar un compuesto eficiente en la degradación del antibiótico TC.

3.4. Compósitos CNB

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización estructural, morfológica, elemental y óptica de los compósitos CNB, al igual que su actividad fotocatalítica lograda en la degradación de TC.

3.4.1. Caracterización por FTIR

En la Fig. 49 se muestran los FTIR obtenidos de los compósitos CNB-x y de sus precursores CN y BMO. Se observa que los grupos funcionales representativos del g-C₃N₄ están presentes en el espectro FTIR. Las señales en 1227, 1308 y 1392 cm⁻¹ corresponden a la vibración del enlace C-N de la estructura aromática, mientras que la señal en 1628 cm⁻¹ se asocia a la vibración enlace C=N, también aromática [164]. La señal en 800 cm⁻¹ se asocia a las unidades aromáticas de la tris-s-triazina [165]. En los compósitos estas señales se mantienen, sin embargo, disminuyen su intensidad cuando la proporción de BMO aumenta.

El pico observado en 887 cm⁻¹ se atribuyó como el modo de deformación de N-H en grupos amino, mientras que los picos entre 3000 y 3500 cm⁻¹ se relacionaron con la vibración de estiramiento de N-H residual en los enlaces C-NH-C y a los O-H originados a partir de especies de agua adsorbidas físicamente en la superficie de CN, respectivamente [63], [166]. En los compósitos conforme la proporción de BMO aumenta, las señales de la región de 3000 a 3500 cm⁻¹ reducen en gran medida su intensidad. Esto se asocia que el BMO está interactuando con la superficie de CN.

Para el caso de BMO la señal cercana a 3500 cm⁻¹ se socia con el enlace O-H debido a moléculas de agua adsorbidas; las señales en 685, 810, 899 y 931 cm⁻¹ están asociadas a la combinación de vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de los tetraedros de MoO₄²⁻ [167]. La región de 525 a 600 cm⁻¹ se le atribuye a los estiramientos de Bi-O [168]. En los compósitos se observa que solo la señal de 931 cm⁻¹ es visible en el espectro FTIR, debido a que BMO se encuentra en menor proporción porcentual que CN.

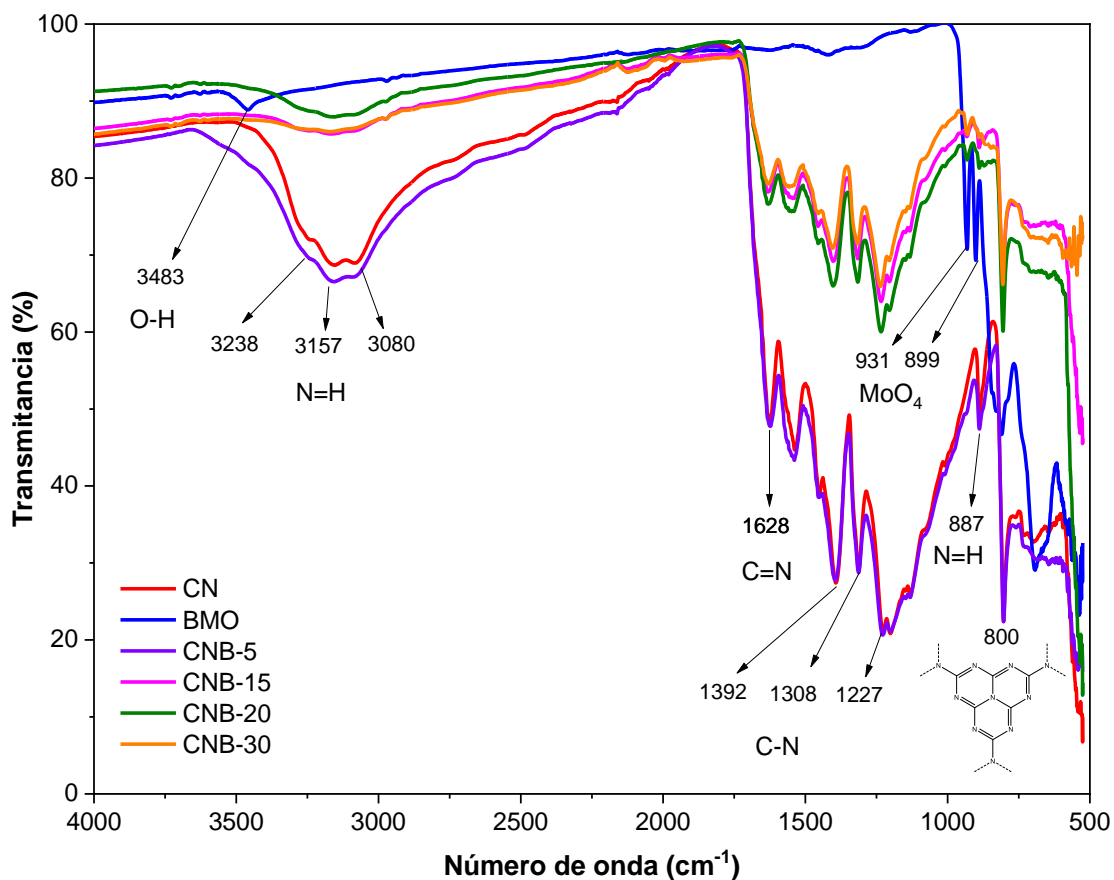


Figura 49. FTIR de CN, BMO y compósitos CNB

3.4.2. Caracterización por XRD

En la Fig. 50 se muestran los difractogramas de los compósitos CNB-x y sus precursores BMO y CN. Se observa que ambos precursores tienen su principal plano de difracción en $2\theta \approx 28^\circ$. En el compuesto CNB-5 es donde el plano principal se asocia más a la forma del CN, también son visibles varios planos de la fase cristalina de BMO, esto cambia conforme la proporción del BMO aumenta en los compósitos. La forma del plano principal se asemeja más a la del molibdato de bismuto y la mayoría de sus reflexiones se hacen visibles, sin embargo, el plano (001) característico del CN va desapareciendo gradualmente. Este comportamiento es similar al observado por Fu *et al* en 2021 para compósitos formados por la fase de molibdato de bismuto Bi_2MoO_6 y $\text{g-C}_3\text{N}_4$, en los cuales al

aumentar la masa del Bi_2MoO_6 en el compuesto, el plano del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ desaparece gradualmente debido a que el material es menos cristalino [121].

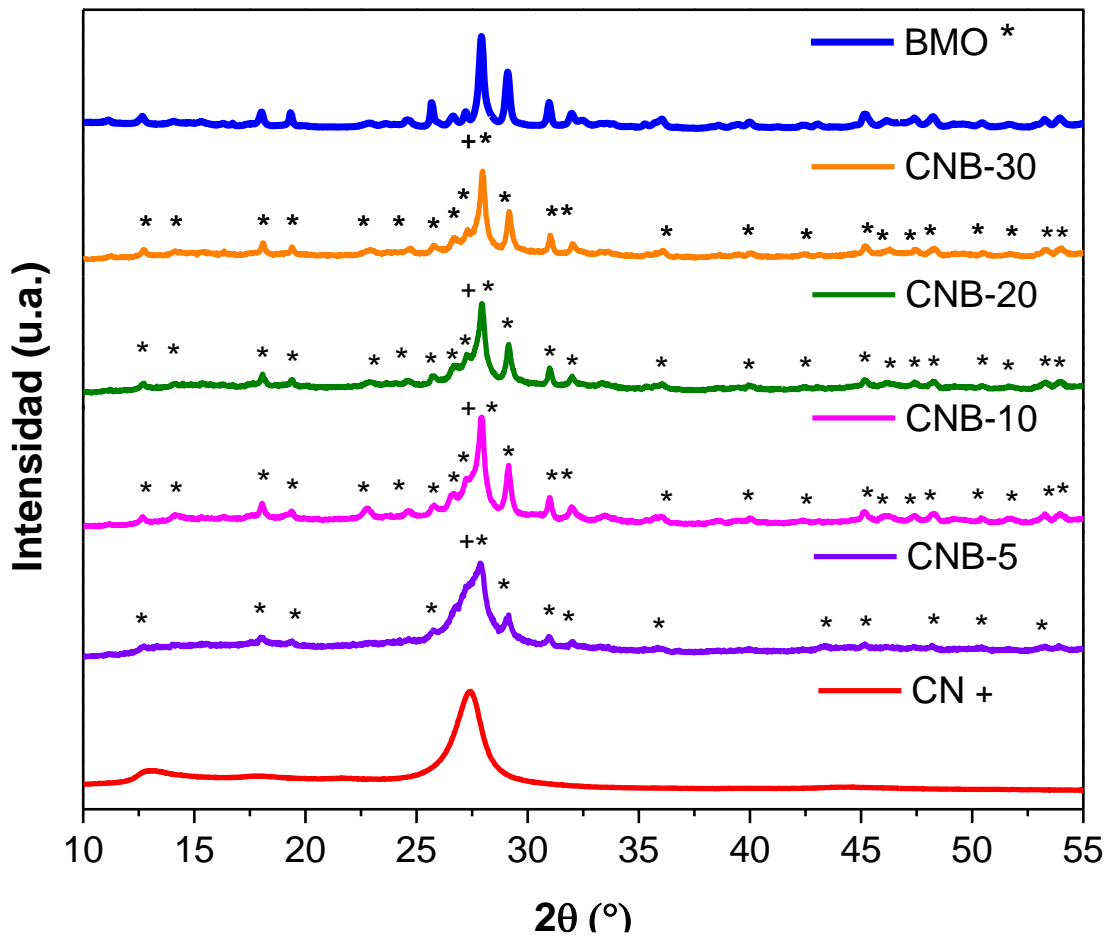


Figura 50. Difractogramas de compósitos CNB

3.4.3. Caracterización morfológica y superficial

En la Fig. 51 se presentan las imágenes de las micrográficas SEM de CN (Fig. 51a), BMO (Fig. 51b) y el compuesto CNB-20 (Fig. 51c). Se observa que en CNB-20 se distinguen las morfologías de ambos precursores. Las láminas de CN se encuentran recubiertas por las hojuelas irregulares y aglomeradas de BMO, confirmando así la presencia de ambos semiconductores en el material en el compuesto.

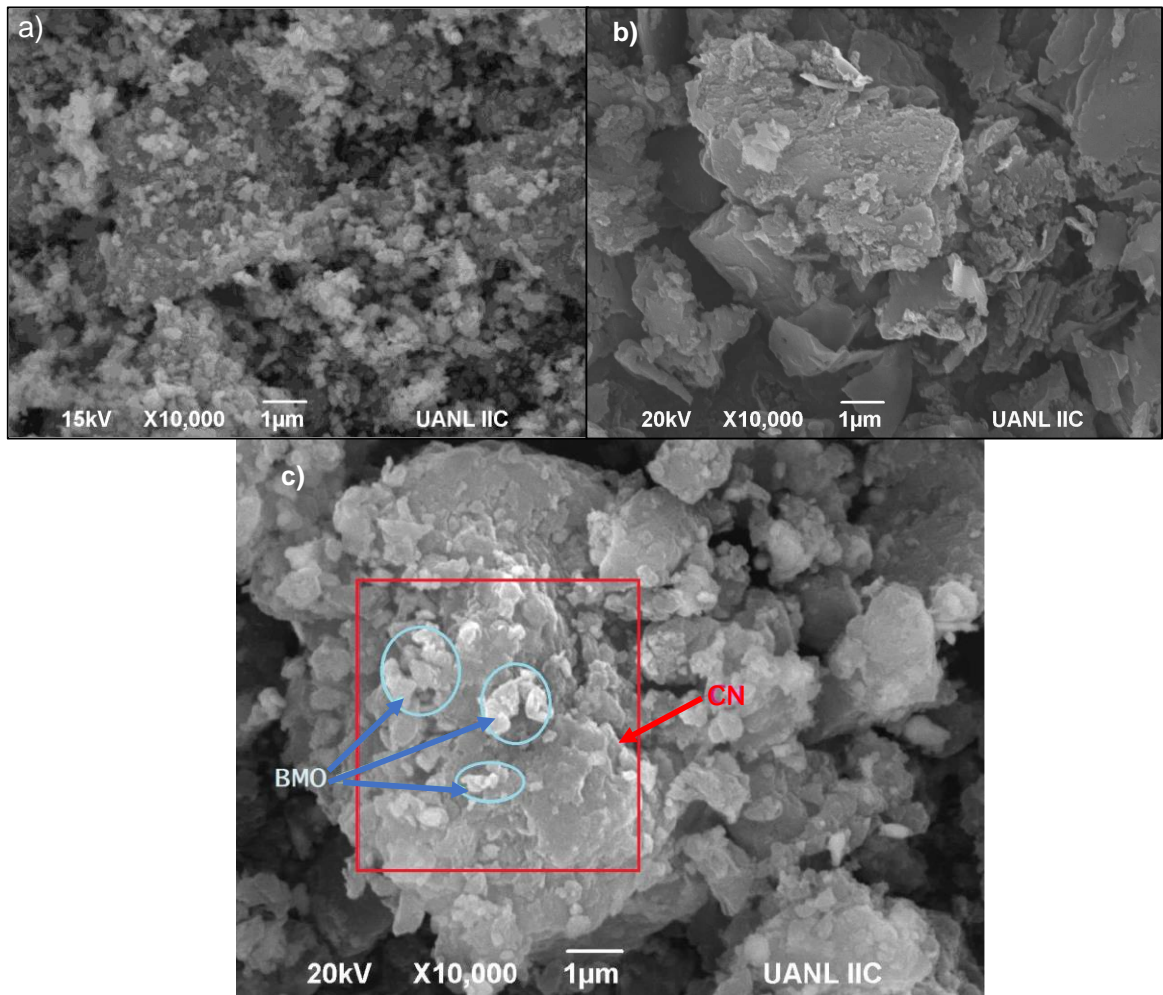


Figura 51. Micrografías SEM a)BMO, b)CN y c)CNB-20

Mediante el análisis EDS (Fig. 52a) se determinaron los elementos presentes en los compósitos y su distribución en el área de superficie de la muestra analizada. Se demuestra que la muestra analizada del compósito CNB-20 presenta los elementos de C y N Bi, Mo y O, los cuales corresponden a sus precursores y se demuestra su distribución en la muestra analizadas (Fig. 52b)

En la Tabla 7 se observan los porcentajes de los elementos mencionados, donde es posible demostrar que la relación en masa de CN:BMO es de 82.22 – 16.78%, muy cercana al 80 – 20% que se buscó preparar, la variación podría deberse al porta muestras empleado en la medición del EDS, el cual es una cinta de carbono que pudo alterar los valores de C en la cuantificación elemental.

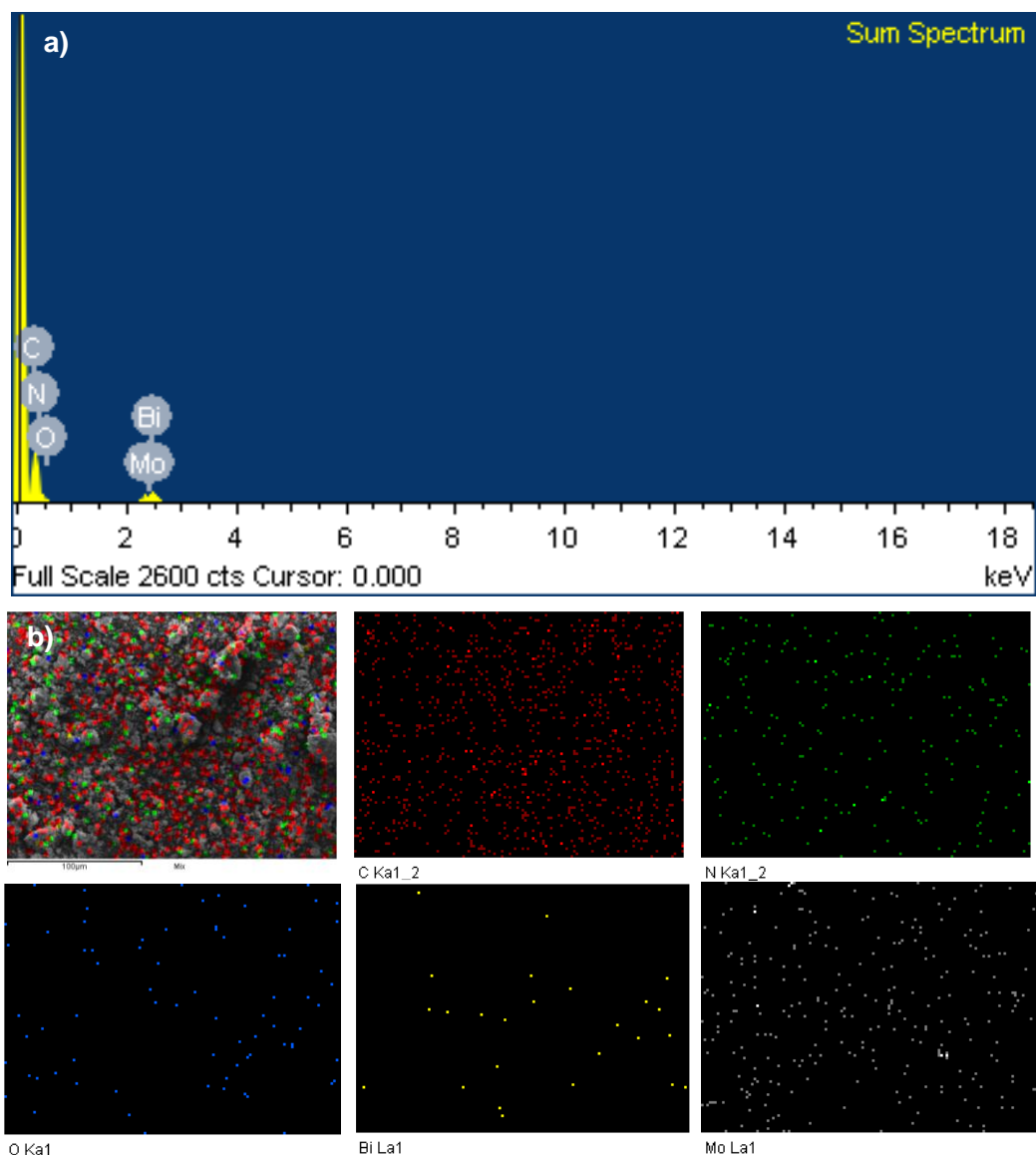


Figura 52. a) Espectro EDS y b) mapeo de los elementos de CNB-20

Tabla 7. Composición elemental de CNB-20

Element	Peso%	Atómico%	Compósito %
O			
C	52.54	62.81	83.22 CN
N	30.68	31.45	
O	5.11	4.59	16.78 BMO
Mo	4.31	0.64	
Bi	7.35	0.51	
Total	100.00		

El S_{BET} determinada para CNB-5, CNB-20 y CNB 30, fue de 9.14, 10.00 y 8.88 m^2g^{-1} , respectivamente. No se observa un cambio significativo en el área respecto al CN que tiene un área superficial de 8 m^2g^{-1} , tampoco se observan cambios con respecto a BMO que posee un área de 11 m^2g^{-1} .

En la Fig. 53 se muestran los isotermas de adsorción de N_2 para los materiales BMO, CN y CNB-20, se observa que BMO y CN poseen un isoterma de tipo II sin histéresis en su desorción, en el caso del compuesto CNB-20, conserva el isoterma de tipo II, sin embargo, presenta una histéresis de tipo H3 en su desorción [145].

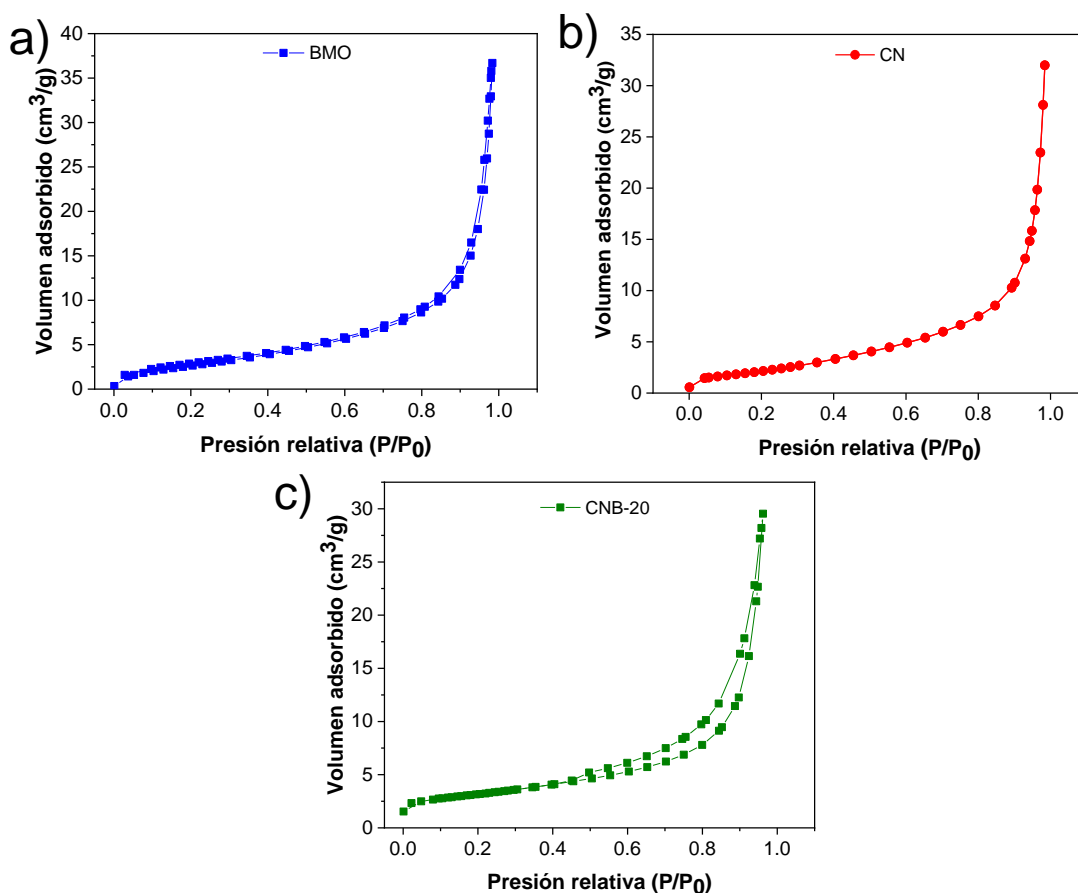


Figura 53. Isotermas de adsorción de N_2 para BMO, CN y CNB-20

3.4.4. Caracterización óptica

En la Fig. 54 se muestran los espectros DRS-UV-Vis y Kubelka-Munk, a partir de los cuales se determinaron sus propiedades ópticas.

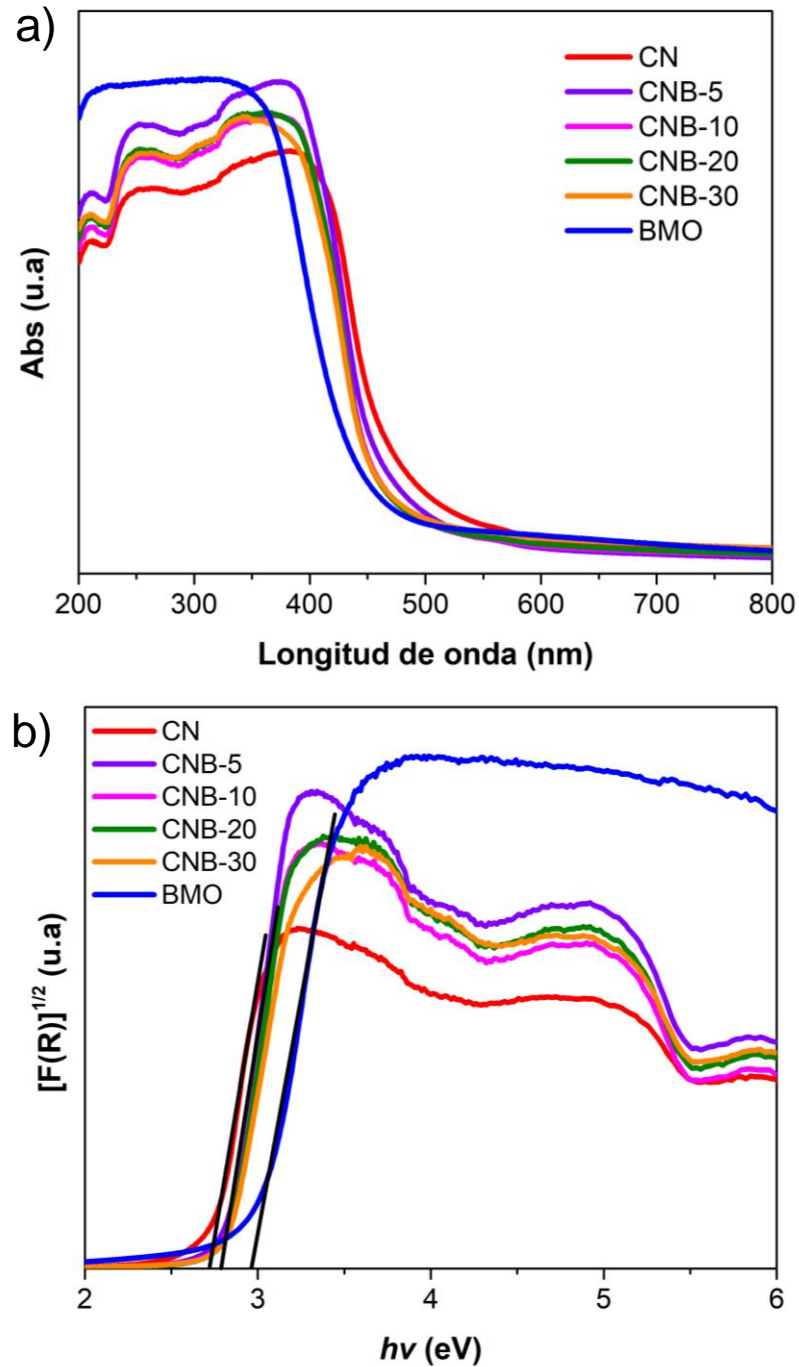


Figura 54. Espectros a) DRS-UV-Vis y b) Kubelka-Munk $F[R]$ de compósitos CNB

La Fig. 54a muestra el espectro DRS-UV-vis del cual se observa que todos los compósitos CNB aumentan su rango de absorción de luz en el espectro visible, respecto al precursor BMO y presentan una mayor absorbancia respecto a CN, sin embargo, su absorción de luz en el visible se reduce entre 10 y 15 nm al compararla con el CN base, lo cual ocasionará un E_g mayor respecto al precursor mencionado.

Los E_g de los compósitos CNB fueron calculados a partir de los espectros DRS-UV-Vis convertidos a función de Kubelka-Munk [F(R)] (Fig. 54b) y los valores se muestran en la Tabla 8. Se observa que al incrementar la proporción de BMO en el compósito, el E_g incrementa, esto debido a que el material BMO presenta una menor región de absorción de luz en el espectro visible, tal como lo demostraron los espectros DRS-UV-Vis.

Tabla 8. E_g de los compósitos CNB

Material	E_g (eV)
CN	2.70
CNB-5	2.79
CNB-10	2.81
CNB-20	2.83
CNB-30	2.85
BMO	2.90

3.4.5. Actividad fotocatalítica

Debido a la degradación en menor tiempo de la TC lograda por los compósitos CNB, se evaluó a 40 min y la cinética de BMO fue repetida a este mismo tiempo. En la Fig. 55 se presentan las gráficas de degradación y las constantes de velocidad de degradación.

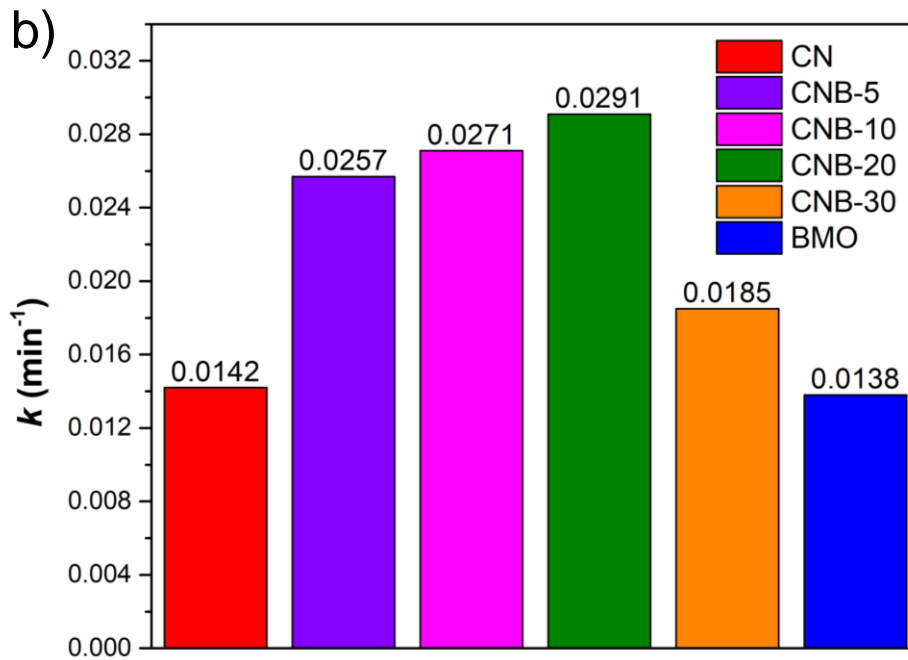
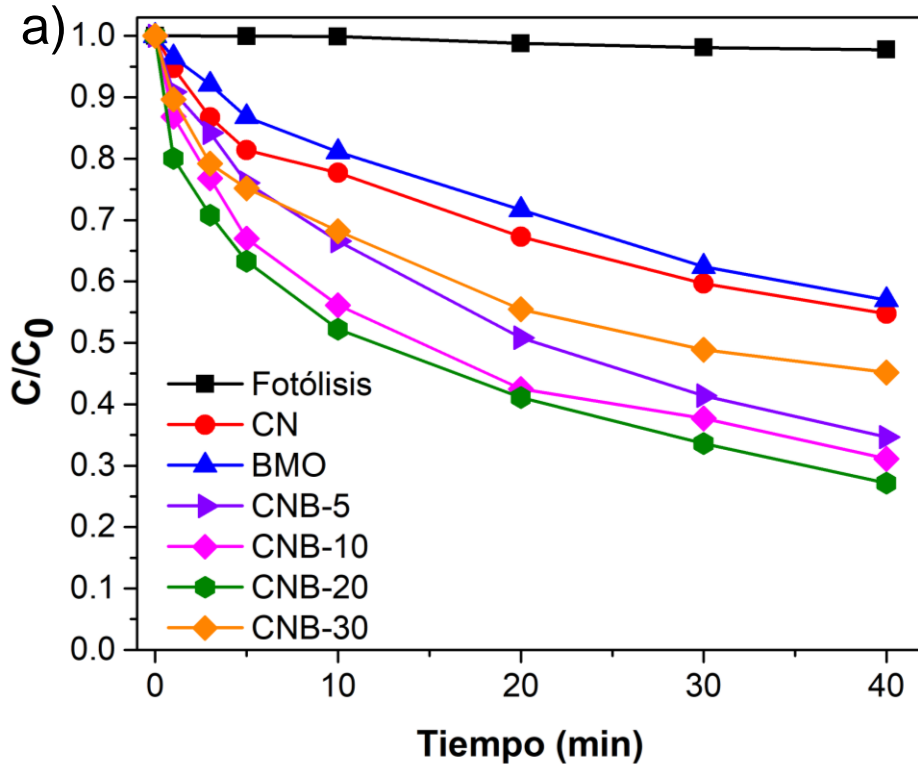


Figura 55. a) Degradación y b) k_1 de la degradación de TC por compósitos CNB

En la Tabla 9 se muestra la eficiencia de degradación y los parámetros cinéticos calculados mediante la ecuación de pseudo primer orden. Los resultados de la gráfica de degradación (Fig. 55a), el comportamiento de la k en la degradación de TC (Fig. 55b) y los parámetros cinéticos calculados (Tabla 9), demuestran que todos los compósitos superan por un buen margen a sus precursores, sin embargo, el compósito que mejor eficiencia de degradación y una k con mayor rapidez de degradación es el CNB-20

Tabla 9. Eficiencia y parámetros cinéticos de la degradación de TC por compósitos CNB

Material	Eficiencia (%)	k_1 (min⁻¹)	$t^{1/2}$ (min)	R²
CN	45	0.0142	48.8	0.95
CNB-5	65	0.0257	26.9	0.97
CNB-10	69	0.0271	25.5	0.93
CNB-20	73	0.0291	23.8	0.93
CNB-30	55	0.0185	37.46	0.92
BMO	43	0.0138	50.22	0.98

CNB-20 logró una eficiencia de degradación del 72% de TC a un tiempo de irradiación de 40 min, superior en un 27 y 29% respecto a CN y BMO. Obtuvo una k de 0.0291 min⁻¹ la cual es el doble de lo alcanzando por CN que es el precursor en mayor proporción y alcanzó un tiempo de vida media de degradación de 23.8 min, el cual es la mitad de tiempo que CN y es 2.1 veces más eficiente que el de BMO.

Se observa que los compósitos CNB-5, CNB-10 y CNB-20 tienen una tendencia ascendente en lograr una mayor degradación de TC, sin embargo, este comportamiento se ve interrumpido en CNB-30, donde la eficiencia de degradación y los parámetros cinéticos son inferiores al compósito CNB-5, esto es atribuible que a una relación mayor al 20% de BMO en el compósito, se podría

presentar una competencia de absorción de luz entre CN y BMO, inhibiendo así la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS) en la degradación fotocatalítica, tal como lo describió Fu *et al.*, en 2021 para un compósito entre el molibdato de bismuto Bi_2MoO_6 y el g- C_3N_4 [121].

Debido a que CNB-20 fue el compósito con mejor actividad fotocatalítica, se le realizaron las pruebas de especies reactivas para determinar la especie predominante en la degradación de TC. La Fig. 56 muestra el comportamiento de la k de degradación de TC en las pruebas de especies reactivas y la Tabla 10 muestra los parámetros cinéticos calculados.

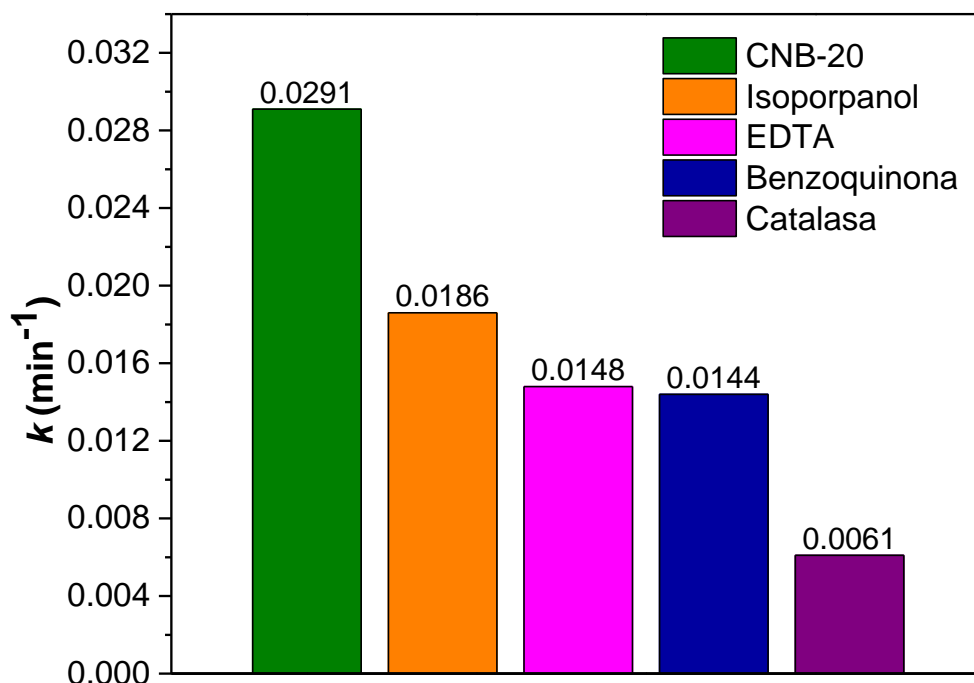


Figura 56. k_1 obtenidas en las pruebas de especies reactivas de CNB-20

Los parámetros cinéticos demuestran que la especie con mayor influencia en la degradación de TC es el H_2O_2 , ya que la catalasa fue el secuestrante que mayor inhibición provocó en el proceso fotocatalítico, aumentando el tiempo de vida media hasta 113 min, 3.7 veces mayor al conseguido por CNB-20

Tabla 10. Parámetros cinéticos de pseudo primer orden en pruebas de especies reactivas de CNB-20

Secuestrante	Especie reactiva	k_1 (min^{-1})	$t^{1/2}$ (min)	R^2
Sin secuestrante	-	0.0291	23.8	0.93
Isopropanol	$\cdot\text{OH}$	0.0186	37.26	0.92
EDTA	h^+	0.0148	46.83	0.88
Benzoquinona	O_2	0.0144	48.13	0.98
Catalasa	H_2O_2	0.0061	113.63	0.94

La Fig. 57 muestra el mecanismo de degradación de TC logrado por el compuesto CNB-20, el acomodo de las bandas de los semiconductores que forman CNB-20 concuerda con el de una heteroestructura de tipo II [169].

El mecanismo se describe en que una vez que el compuesto CNB-20 recibió irradiación de luz, los e^- fotoinducidos en la VB de BMO y CN podrían excitarse y migrar a la CB, lo que resultaría en la generación de h^+ en la VB [170]. Debido a la formación de una heteroestructura entre BMO y CN, los electrones excitados pueden fluir desde la banda de conducción de BMO que posee mayor potencial negativo a la CB de BMO. Simultáneamente, los h^+ se desplazan desde la VB de CN a la de BMO, provocando la separación de pares electrón-hueco, inhibiendo su recombinación tanto en BMO como en CN [171].

Las cargas que migraron entre BMO y CN provocan reacciones redox que degradan la molécula de TC. A partir de los datos obtenidos de las pruebas de especies reactivas y las posiciones de banda de los semiconductores el mecanismo de degradación de TC iniciaría con el rompimiento de la molécula de H_2O , el cual se logra a potencial de 1.23 V (Vs RHE), dejando moléculas de O_2

libres, las cuales reaccionan con iones H^+ disueltos en el medio acuoso y generan H_2O_2 a un potencial de 0.70 V (vs RHE), la cual especie con mayor influencia en el proceso de degradación de TC, según los estudios de especies reactivas realizados. Adicionalmente, el mecanismo se completa con oxidación directa de TC provocada por los h^+ presentes en la VB de BMO.

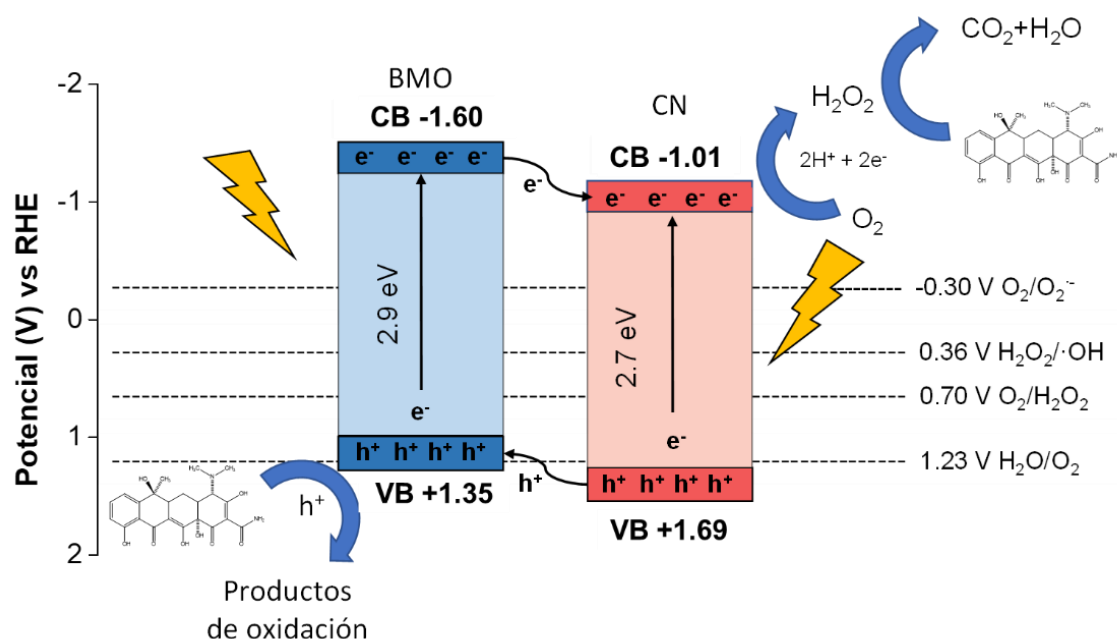


Figura 57. Mecanismo de degradación de TC del compuesto CNB-20

3.4.6. Análisis de mineralización por carbono orgánico total (TOC)

La Fig. 58 representa la degradación de TC en términos de eliminación de TOC para CNB-20 y compara dicho parámetro con sus precursores CN y BMO a un tiempo de 24 horas. La eficiencia de mineralización de TC lograda por CNB-20 fue del 44 %, superando por más del doble a sus precursores CN y BMO que alcanzaron porcentajes de mineralización del 20 y 21%, respectivamente. Esos resultados indicaron que CNB-20 es un material híbrido con mejor eficiencia para mineralizar TC en intermedios o directamente CO_2 y H_2O .

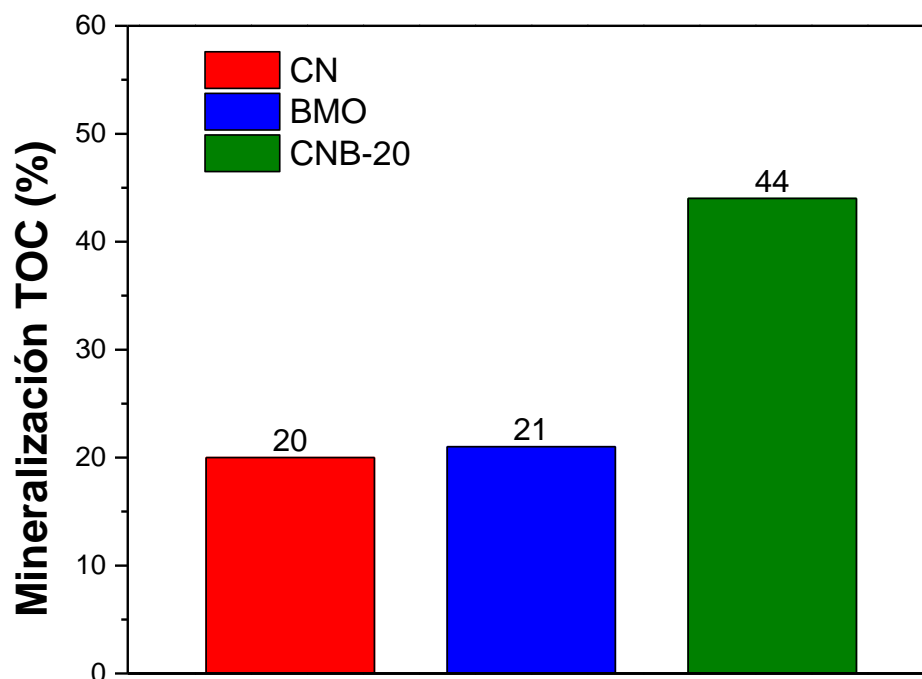


Figura 58. Mineralización de TOC por CN, BMO y CNB-20

3.4.7. Ciclos de reutilización

Para estudiar la estabilidad del compósito CNB-20 se sometió a cuatro ciclos fotocatalíticos continuos, el comportamiento logrado se muestra en la Fig. 58. Se observa que en el segundo ciclo, hay una pérdida de aproximadamente 17% de eficiencia, la cual sigue decreciendo hasta el cuarto ciclo y solo alcanza un 41% de eficiencia de degradación para TC, teniendo una pérdida del 32% respecto al primer ciclo.

El comportamiento de CNB-20 no es estable durante varios ciclos fotocatalíticos, ya que pierde eficiencia con cada ciclo al que se somete, cuestión contraria a la de un compósito formado por $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y Bi_2MoO_6 , el cual fue empleado en la degradación fotocatalítica de naproxeno y demostró la misma eficiencia fotocatalítica en cinco ciclos continuos [121].

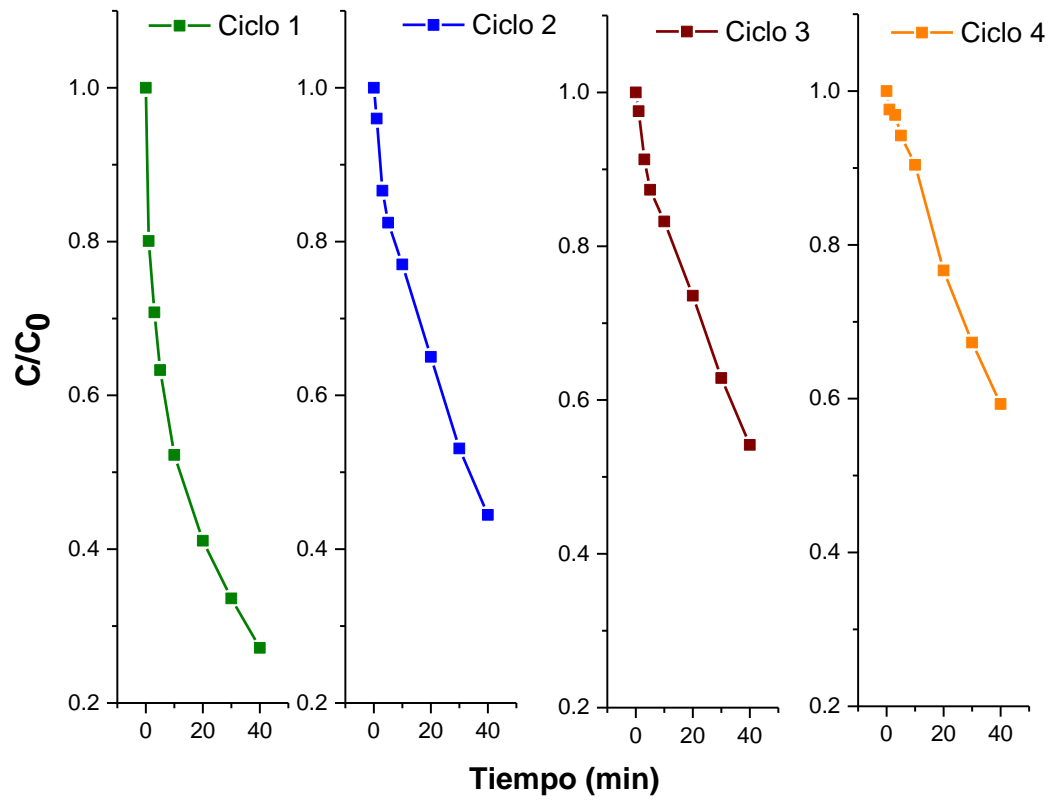


Figura 59. Ciclos de reutilización de CNB-20

3.5. Compósitos BMZ

En esta sección se describen los datos obtenidos de las distintas caracterizaciones realizadas a los compósitos obtenidos de la mezcla por molienda mecánica de BMO con ZIF-67, a los cuales se les denominó BMZ. También se muestran los resultados logrados en la degradación fotocatalítica de TC.

3.5.1. Caracterización por XRD

En la Fig. 60 se muestran los difractogramas de los compósitos BMZ y sus precursores BMO y ZIF-67, es visible que el patrón de DRX dominante en el compósito es el del BMO debido a que se encuentra en proporciones de 90 a 99% en los compósitos preparados, solo se observa en BMZ-7 y BMZ-10 una reflexión atribuible al plano (200) del ZIF-67 que se encuentra en $2\theta = 9.7^\circ$.

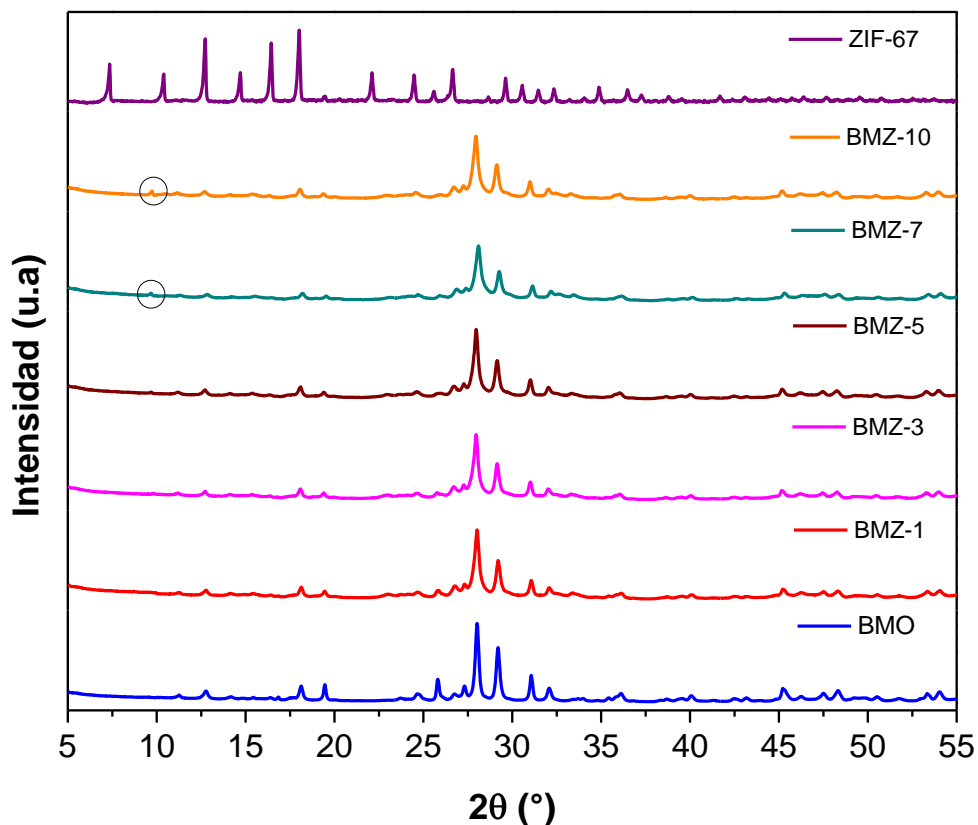


Figura 60. Difractogramas de compósitos BMZ

En los compósitos BMZ se aprecia que el plano de difracción principal de BMO (-221), que se encuentra en $2\theta \approx 27.9^\circ$ sufrió un desplazamiento hacia ángulos mayores (Fig. 61), lo cual indica una contracción en la red de BMO [172]–[174]. El tamaño de cristalito y la distorsión de la red se calcularon para los cinco compósitos y los parámetros se muestran en la Tabla 11.

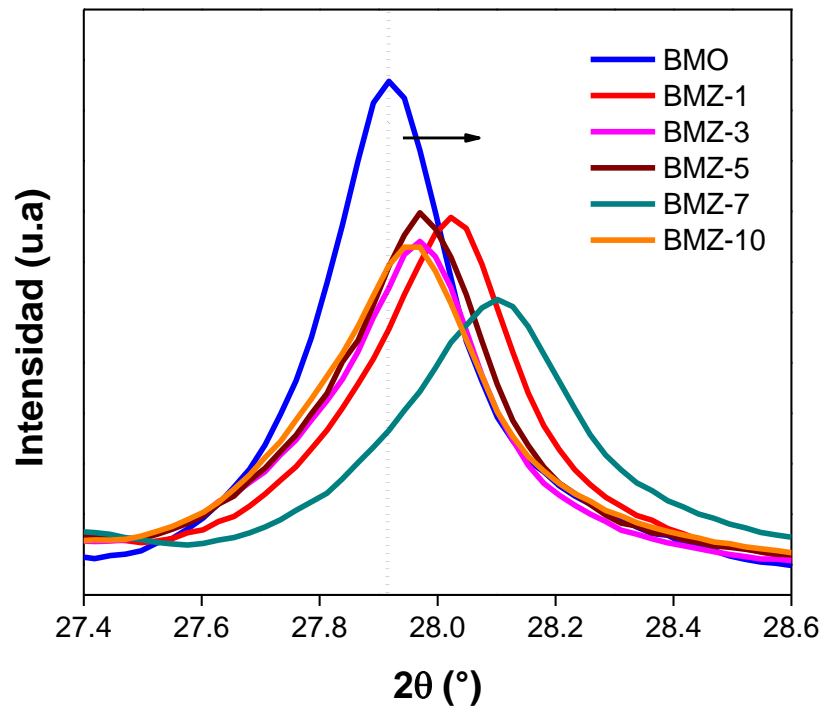


Figura 61. Distorsión del plano de difracción principal en los compósitos BMZ

Tabla 11. Tamaño de cristal y distorsión de red de los compósitos BMZ

Material	Tamaño de cristal (nm)	Distorsión de red (%)
BMO	48	0.314
BMZ-1	42	0.385
BMZ-3	45	0.328
BMZ-5	43	0.326
BMZ-7	43	0.371
BMZ-10	47	0.323

El parámetro de la distorsión de red está asociado con que el cristal presenta imperfecciones. El aumento de este parámetro y la disminución del tamaño de cristal en los compósitos, indica que el MOF se encuentra presente pese a no demostrar las reflexiones de sus planos y ocasiona que la red de BMO se distorsione, causando defectos, como la contracción de la red previamente mencionada [175].

Además, se demostró en el pasado que las reflexiones de los planos de MOF mezclado en compósitos a bajas proporciones o estequiometrías no son visibles en los difractogramas, como lo reporta Xia *et al.*, en 2019 para un compósito a partir del Bi_2MoO_6 y el MOF de tipo zeolita ZIF-8 [118].

3.5.2. Caracterización morfológica y superficial

Las micrografías SEM de los precursores BMO y ZIF 67 se muestran en la Fig. 62 a y b, respectivamente y las del compósito BMZ-5 en la Fig. 62 c y d.

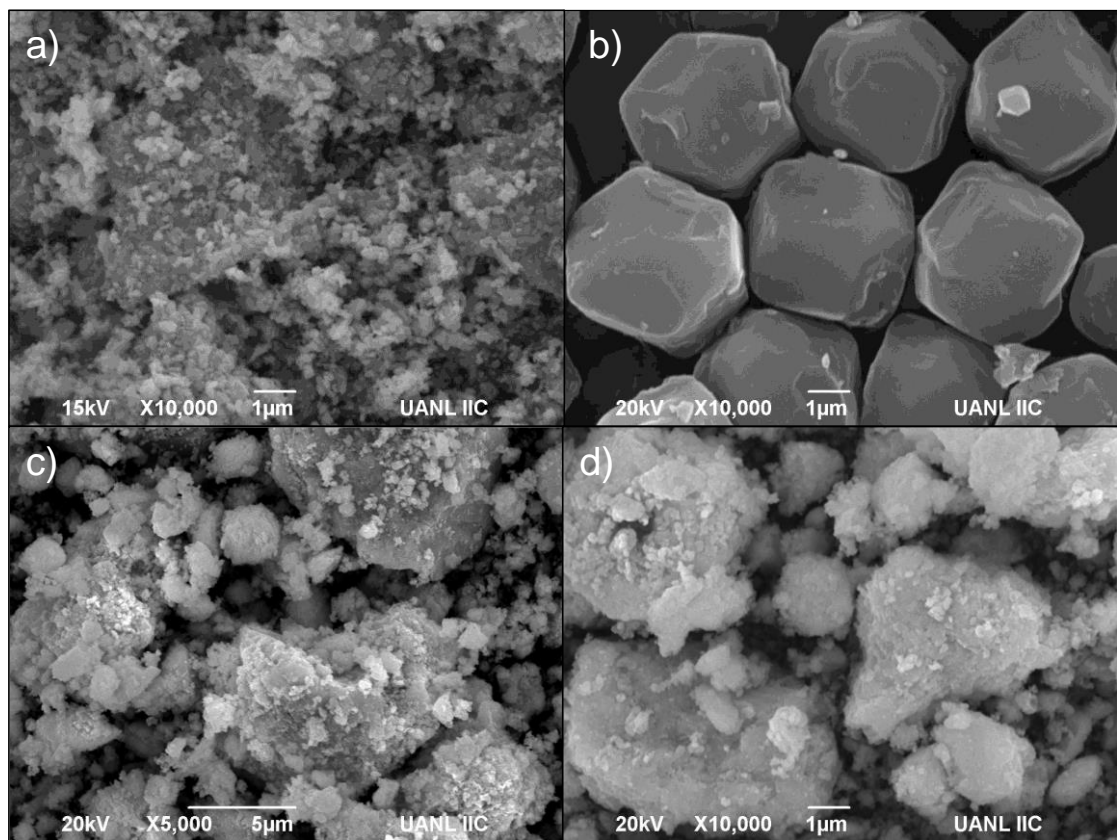


Figura 62. Micrografías SEM a)BMO, b)ZIF-67 y c),d) BMZ-5

Se observó que en el compuesto BMZ-5, el ZIF-67 conservó su tamaño de partícula, sin embargo, su forma poliédrica bien definida tiende a deformarse, debido a que su superficie fue recubierta por las hojuelas irregulares pertenecientes a BMO, esto puede ser la causa de que las reflexiones de los planos de ZIF-67 no sean visibles el patrón de DRX.

El espectro del análisis elemental EDS (Fig. 63a) demuestra que el compuesto BMZ-5 está conformado por Bi, Mo y O, pertenecientes a BMO y Co, N y C correspondientes al ZIF-67. Los mapeos de distribución de los elementos se presentan en la Fig. 63 b y c. donde se comprueba una distribución homogénea de los elementos presentes en BMZ-5

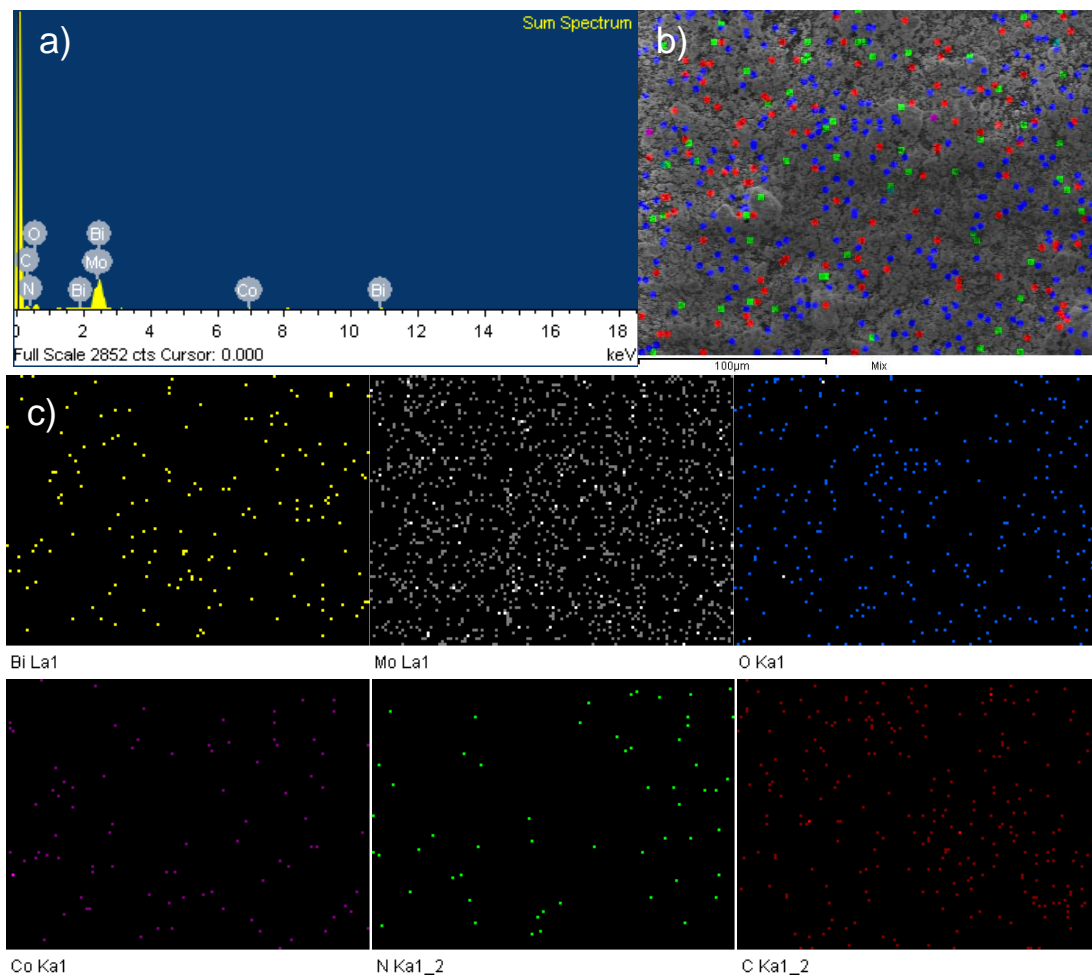


Figura 63. a)Espectro EDS, b) y c)distribución de elementos en BMZ-5

Mediante micrografías TEM que se muestran en la Fig. 64 se confirmó con mayor certeza que en el compuesto BMZ-5 (Fig. 64c), BMO (Fig. 64a) se encuentra recubriendo la superficie de las partículas de ZIF-67 (Fig. 64b).

Realizando el análisis de las micrografías de mayor resolución, en BMO se logró identificar el plano (012) que mide una distancia interplanar de 4.89 Å (Fig. 64d), y es uno de los planos con mayor intensidad observado en el patrón de DRX de BMO, el cual fue corroborado con la tarjeta JCPDs 01-078-2420.

Este mismo plano fue identificado en BMZ-5 (Fig. 64a), pero con una distancia interplanar de 4.72 Å, lo cual indica una contracción de 0.17 Å y corrobora la contracción de la red de BMO encontrada por el desplazamiento hacia ángulos mayores que muestra el análisis de DRX.

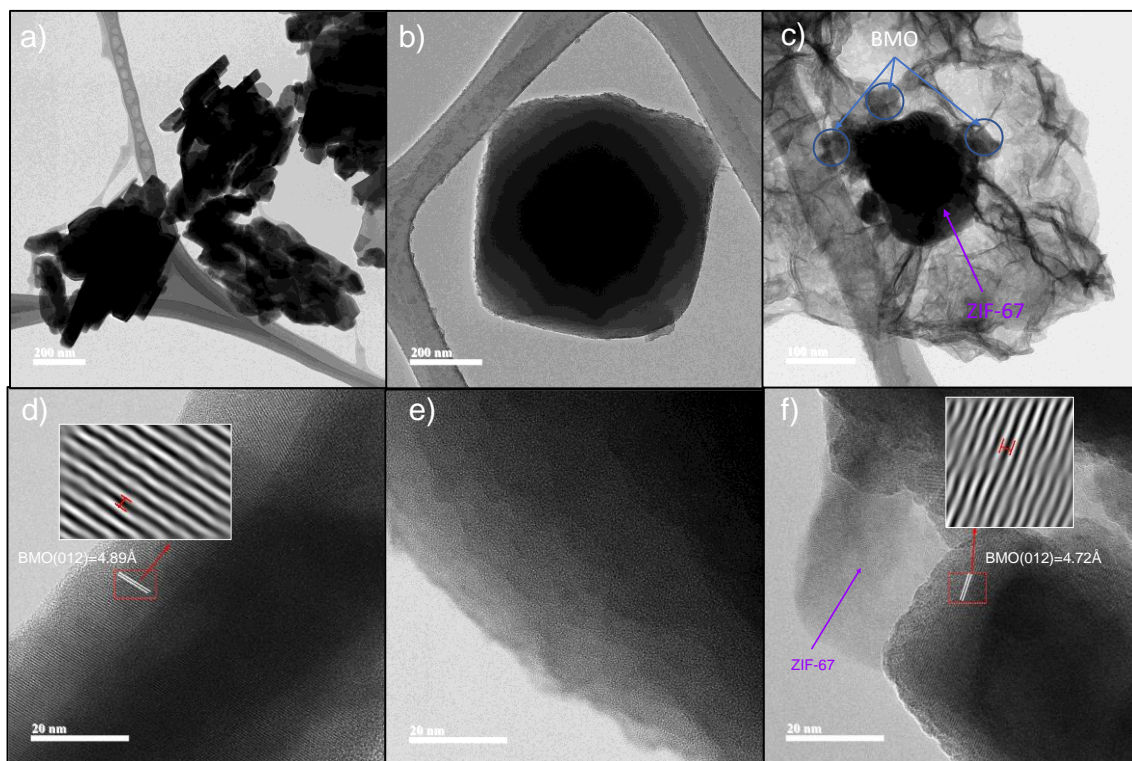


Figura 64. Micrografías TEM a) y d) BMO, b) y e) ZIF-67 y c) y f) BMZ-5

En el caso del ZIF-67, no fue posible encontrar los planos que conforman su red cristalina, lo cual coincide con investigaciones realizadas en MOF con centros

metálicos de Co^{2+} , como las reportadas por Xu *et al.* en 2018 y Alfonso-Herrera *et al.*, en 2021 [172], [176]. Sin embargo, es posible observar una superficie de carbono amorfo (Fig. 64e). Se infiere que el ion Co^{2+} se reduce a cobalto metálico (Co^0), debido al efecto de la interacción del MOF con el haz de electrones, lo cual conlleva al colapso de la red.[177].

Las áreas por S_{BET} para los compósitos BMZ-1, BMZ-5 y BMZ-10 son de 7.4, 8.6 y 3.9 m^2g^{-1} , respectivamente. En la Fig. 65 se muestran las isothermas de adsorción para BMO, ZIF-67, BMZ-1, BMZ-5 y BMZ-10, es posible observar que el isoterma de los tres compósitos, mantiene la forma del isoterma tipo II de BMO, pero con histéresis de tipo H3 en sus desorciones [145].

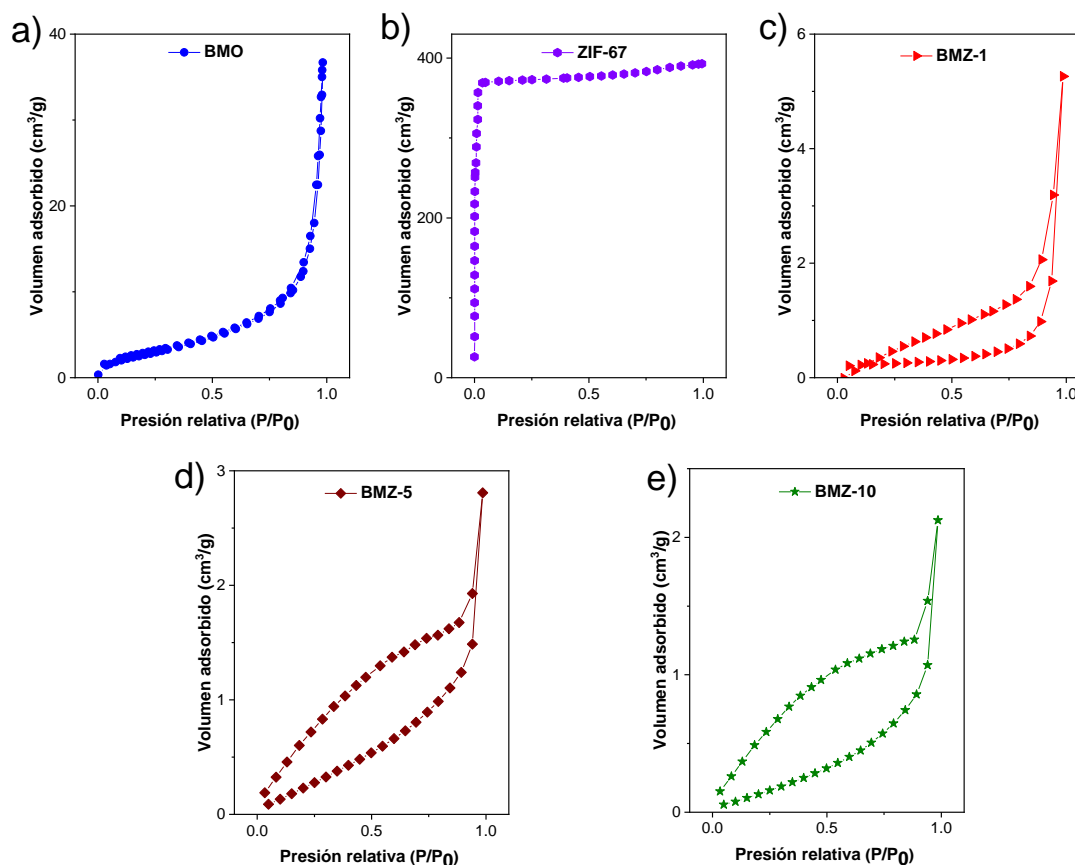


Figura 65. Isothermas de adsorción de N_2 para BMO, ZIF-67, BMZ-1, BMZ-5 y BMZ-10

Además, en los compósitos es notable una pérdida del área superficial que posee el ZIF-67, la cual es cercana a los $1100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, es posible que esta pérdida de consideración en el área superficial se deba a la baja proporción de ZIF en los compósitos y a que BMO se encuentra recubriendo su superficie, por lo tanto, estaría obstruyendo los microporos del MOF, ocasionando que el área no pueda ser medida correctamente por el equipo, tal como se esquematiza en la Fig. 66.

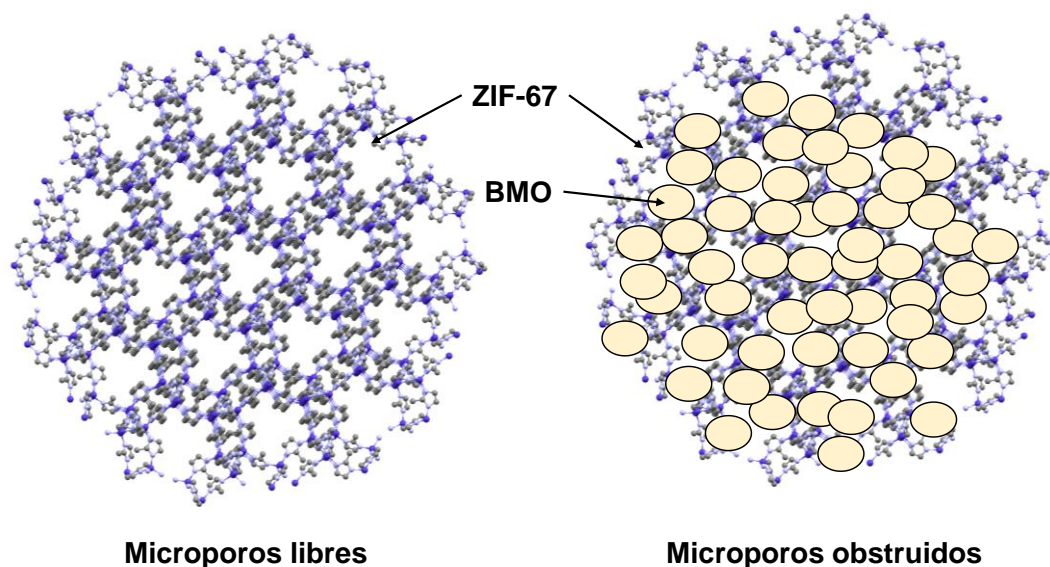


Figura 66. Obstrucción de los microporos de ZIF-67

3.5.3. Caracterización óptica

En la Fig. 67 se muestran los espectros DRS-UV-Vis.y Kubelka-Munk, a partir de los cuales se determinaron sus propiedades ópticas de los compósitos BMZ.

Mediante el espectro DRS-UV-Vis (Fig. 67a) se observó que la absorción de luz visible de todos los compósitos BMZ, con respecto a BMO, se amplía a una mayor región. Además, se observa que la transición del MOF ocasionada por los orbitales d-d de los iones de Co^{2+} en la región de 500-600 nm se intensifica a partir del compuesto BMZ-5 que contiene 5% de ZIF-67, logrando materiales híbridos con una absorción de luz mejorada en el espectro visible.

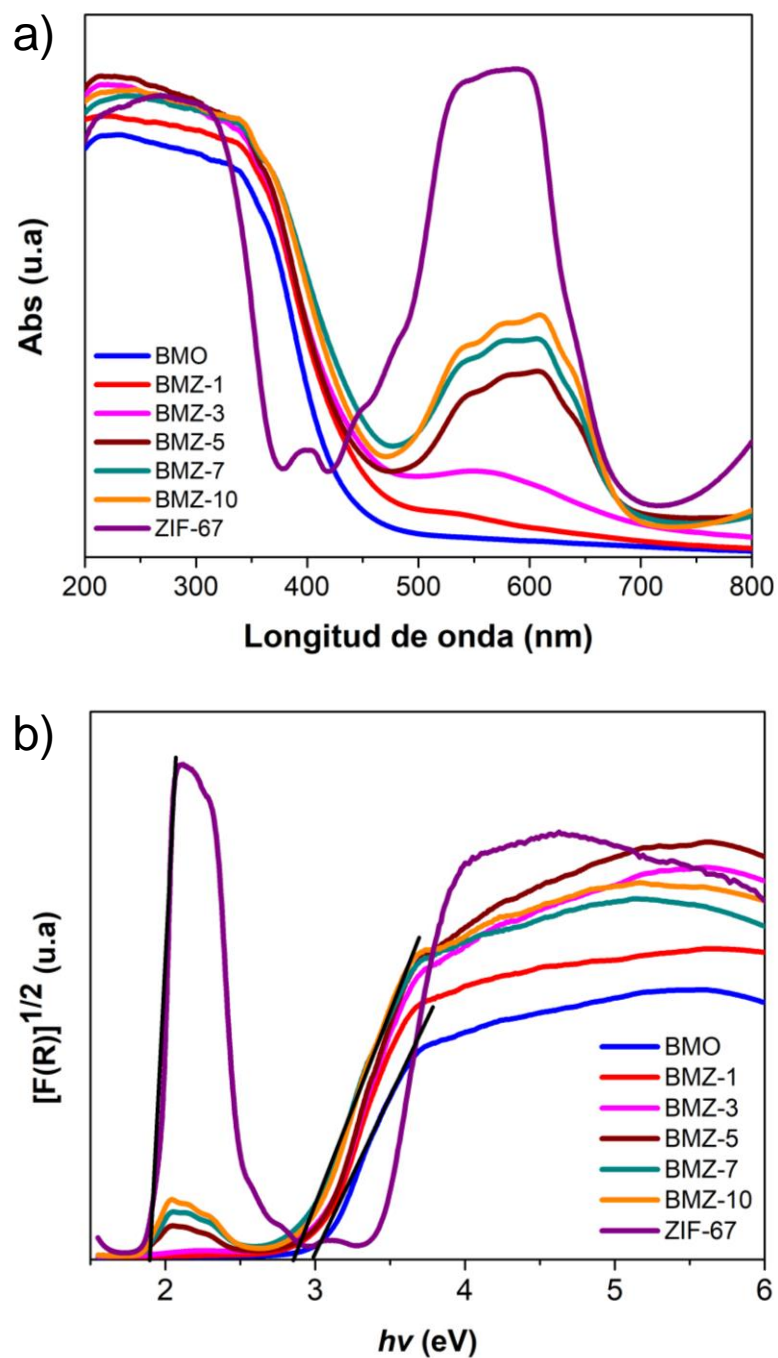


Figura 67. Espectros a) DRS-UV-Vis y b) Kubelka-Munk $F[R]$ de compósitos BMZ

A partir de la función de Kubelka-Munk $[F(R)]$ (Fig. 67b) se analizó el DRS-UV-Vis y fueron calculados los E_g de los compósitos BMZ, los cuales se muestran en la Tabla 12. Se observa que los E_g disminuyen con respecto a BMO conforme

el porcentaje de ZIF se incrementa, confirmando que los compósitos son más activos en luz visible que el material precursor en mayor proporción. Este efecto de disminución del E_g al incrementar la cantidad de MOF en un compósito con molibdato de bismuto se observó previamente entre Bi_2MoO_6 y el MOF MIL-88(Fe) [178].

Tabla 12. E_g de los compósitos BMZ

Material	E_g (eV)
BMO	2.95
BMZ-1	2.89
BMZ-3	2.88
BMZ-5	2.87
BMZ-7	2.82
BMZ-10	2.82

3.5.4. Actividad fotocatalítica

La degradación de TC lograda por los compósitos BMZ, se evaluó a 120 min tal como se realizó la comparativas de las fases de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ y en la que BMO resultó ser más activa. En la Fig. 68 se presentan las gráficas de degradación y las constantes de velocidad de degradación. En la Tabla 13 se muestra la eficiencia de degradación y los parámetros cinéticos calculados mediante la ecuación de pseudo primer orden.

Las eficiencias de degradación, al igual que los parámetros obtenidos del modelo cinético de primer orden demuestran que el compósito BMZ-5 es el más eficiente para degradar TC, consiguiendo una eficiencia de 74% a 120 min de tiempo de irradiación, una k_1 de 0.223 min^{-1} que es 2.1 veces superior a la de BMO y un tiempo de vida media de 31 minutos, que es menos de la mitad de lo logrado por el material precursor en mayor proporción.

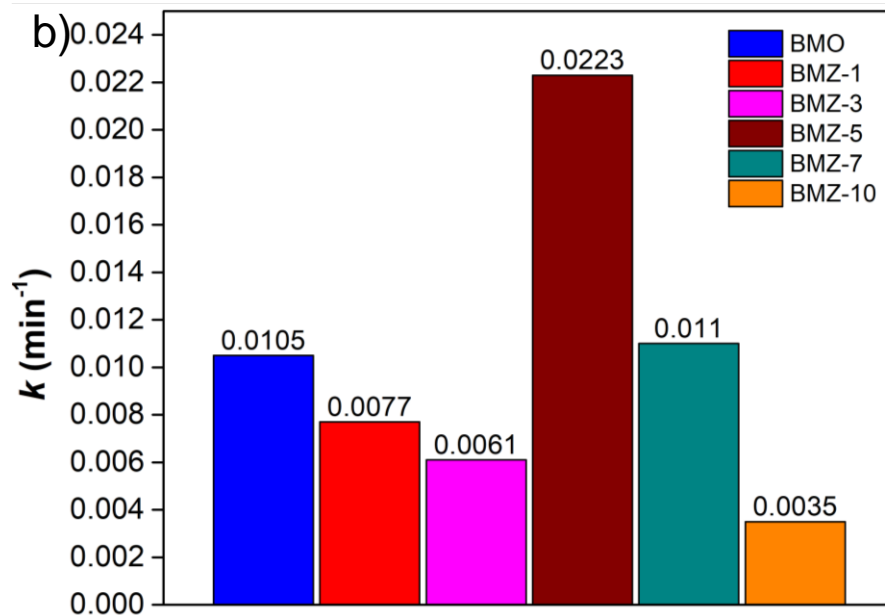
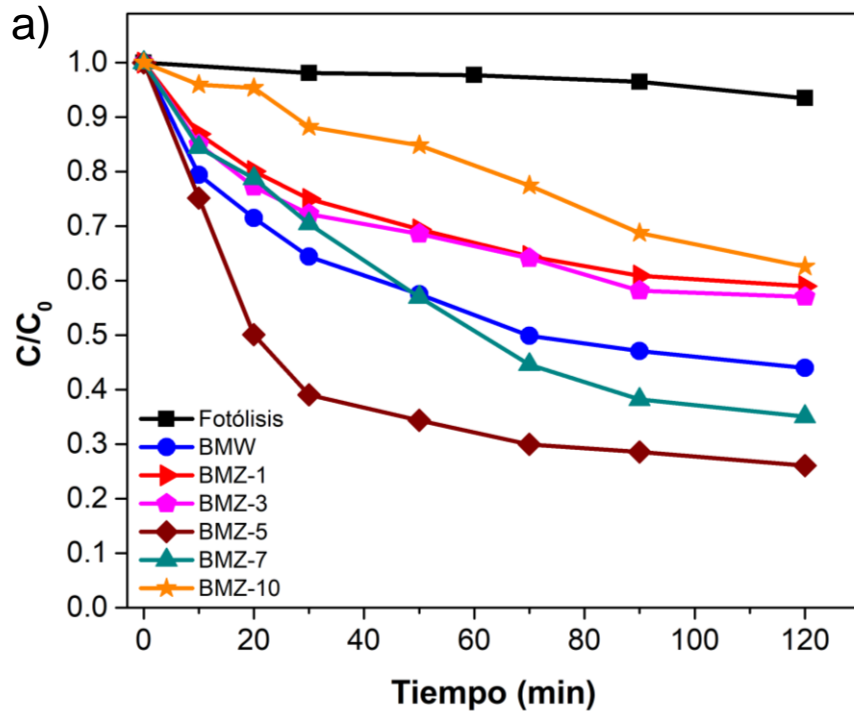


Figura 68. a) Degradación y b) k_1 de la degradación de TC por compósitos BMZ
 Pese a que BMZ-5 incrementó la eficiencia de degradación de TC, solamente otro compósito es superior en los parámetros de degradación que BMO y es BMZ-7, pero con una mejoría no muy evidente en los parámetros cinéticos al solo reducir en 3 minutos el tiempo de vida media.

Tabla 13. Eficiencia y parámetros cinéticos de la degradación de TC por compósitos BMZ

Material	Eficiencia (%)	k_1 (min ⁻¹)	$t^{1/2}$ (min)	R ²
BMO	56	0.0105	66	0.91
BMZ-1	41	0.0077	90	0.96
BMZ-3	43	0.0061	105	0.82
BMZ-5	74	0.0223	31	0.90
BMZ-7	65	0.0011	63	0.98
BMZ-10	37	0.0035	198	0.94

Para entender mejor la actividad fotocatalítica de los compósitos se evaluó la adsorción de cada uno de ellos en la hora de equilibrio de adsorción-desorción previo a encender la lampara, esto debido a que el ZIF-67, uno de sus materiales precursores posee una alta capacidad de adsorber TC y se infiere que podría estar impactando en el proceso fotocatalítico. En la Fig. 69 se muestra la capacidad de adsorción con respecto al tiempo (Qt) lograda por los compósitos BMZ para TC en una solución con concentración de 24 mgL⁻¹ a una hora de tiempo de contacto.

Se observó que el incremento en la adsorción de TC en los compósitos es proporcional al aumento de la cantidad de ZIF-67. BMZ-10 logró adsorber hasta 12 mg g⁻¹, siendo la mitad de la concentración de TC en la solución empleada, por el contrario, BMZ-1 solo adsorbe hasta 3 mg g⁻¹ de TC.

El compósito que mejor resultó degradando TC mediante fotocatalisis, BMZ-5, presenta una adsorción de hasta 8 mg g⁻¹, con un comportamiento constante en el tiempo, cuestión que no es apreciable en los demás compósitos. Pese a que no fue cuantificable en la medición de S_{BET} , el ZIF-67 le proporcionó a los compósitos una mayor área superficial para adsorber TC, que en las mayores proporciones resulta en un impacto negativo en el proceso fotocatalítico.

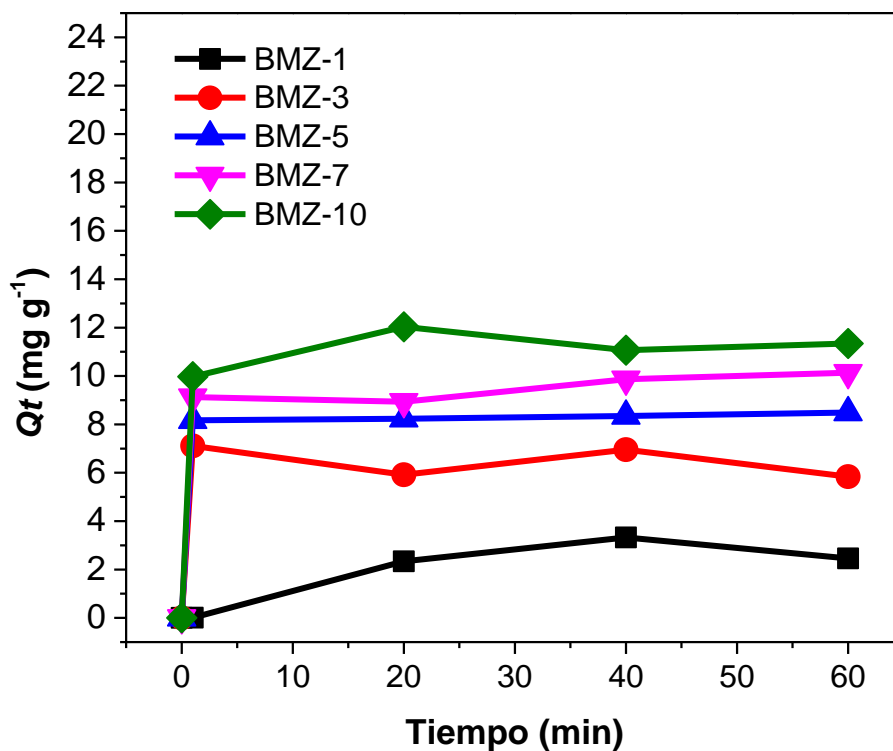


Figura 69. Q_t de los compósitos BMZ para TC

El compósito BMZ-5 se considera la relación ideal de BMO-ZIF-67 (95-5%), debido a que presenta una adsorción moderada de TC y una mejora en su capacidad de excitarse con luz visible, como se comprobó con el espectro DRS-UV-Vis, donde se aprecia el desplazamiento de la banda del precursor BMO hacia una región más amplia del espectro visible y se identifica en la región de 500-600 nm, la transición principal del ZIF-67, que beneficia a BMZ-5 en que se excite en dos regiones del espectro visible. En secciones siguientes se describe el mecanismo de degradación y separación de cargas.

En el caso del BMZ-1 y BMZ-3 que poseen un 1 y 3% de ZIF-67, respectivamente, pese a no presentar capacidades altas de adsorción de TC, su baja actividad fotocatalítica se atribuye a que no logran aumentar su región de absorber luz en el espectro visible, ya que en ambos no se aprecia la transición característica del MOF.

Los compósitos BMZ-7 y BMZ-10, pese a tener aún una mayor región de excitación en el espectro visible respecto a BMZ-5, sus proporciones de ZIF-67 (7 y 10%, respectivamente), favorecen el proceso de adsorción por sobre el de fotocatalisis.

Debido a que BMZ-5 fue el compósito con mejor actividad fotocatalítica, se le realizaron las pruebas de especies reactivas para determinar la especie predominante en la degradación de TC. La Fig. 70 muestra el comportamiento de la k_1 de degradación de TC en las pruebas de especies reactivas y la Tabla 10 muestra los parámetros cinéticos calculados.

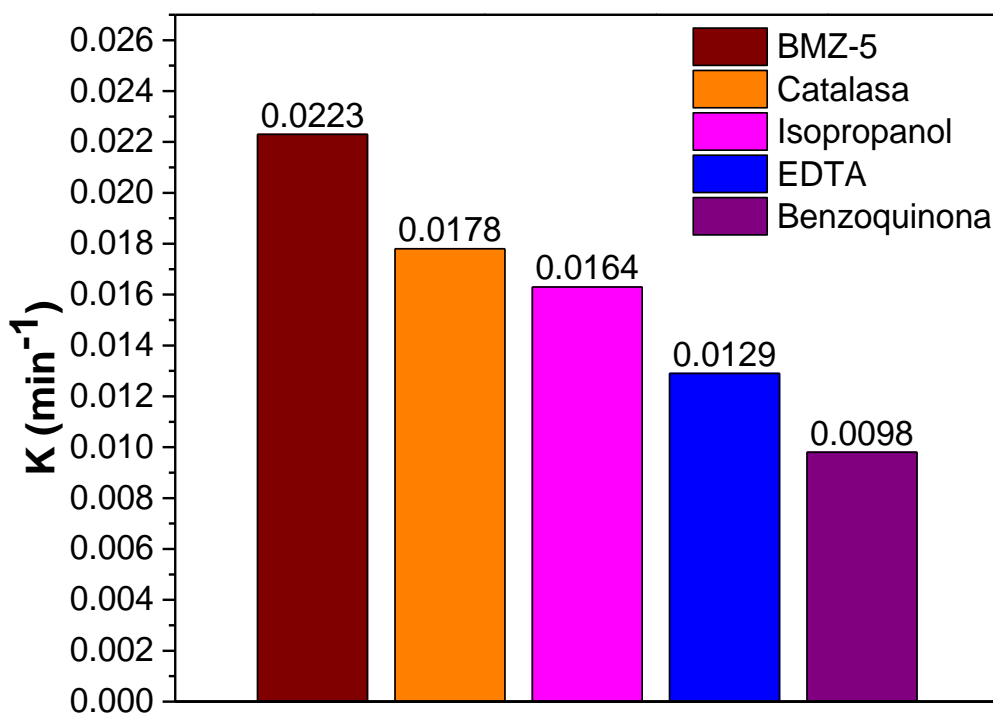


Figura 70. k_1 obtenidas en las pruebas de especies reactivas de BMZ-5

Los parámetros cinéticos de pseudo primer orden demostraron que la especie que mayor influencia tienen en la degradación de TC es el radical super óxido (O_2^-), ya que la benzoquinona resultó ser el secuestrante que mayor inhibición

provocó en el proceso fotocatalítico, aumentando el tiempo de vida media hasta 55 min, 1.7 veces mayor al conseguido por BMZ-5.

Tabla 14. Parámetros cinéticos de psuedo primer orden en pruebas de especies reactivas de BMZ-5

Secuestrante	Especie reactiva	k_1 (min^{-1})	$t^{1/2}$ (min)	R^2
Sin secuestrante	-	0.0223	31	0.90
Isopropanol	$\cdot\text{OH}$	0.0178	38	0.99
EDTA	h^+	0.0163	42	0.97
Benzoquinona	$\text{O}_2^{\cdot-}$	0.0129	53	0.95
Catalasa	H_2O_2	0.0098	55	0.94

La Fig. 71 muestra el mecanismo de degradación de TC logrado por el compuesto BMZ-5, el cual concuerda con el de una heteroestructura de tipo II, en la que los h^+ del semiconductor BMO que presenta la VB con mayor positividad (+1.35 V) brincan a la VB del ZIF-67 que presenta un valor menor de +0.18 V y es en la cual los h^+ realizan un proceso de oxidación directa de la TC. Además, los electrones excitados en la CB de mayor negatividad que posee BMO a -1.62 eV, pasan a la CB del ZIF-67 que presenta un valor de -1.71 eV, frenando así la recombinación de las cargas fotogeneradas y en la cual a partir del O_2 disuelto en el medio acuoso generan el radical $\text{O}_2^{\cdot-}$ que continúa con la degradación de TC.

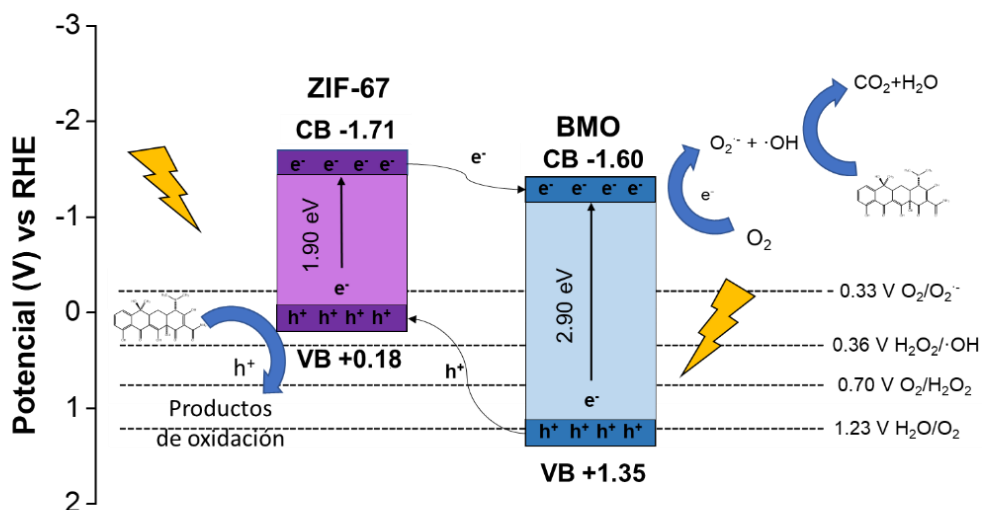


Figura 71. Mecanismo de degradación de TC del compuesto BMZ-5

3.5.5. Análisis de PL

Para comprobar la eficiencia de separación de cargas fotogeneradas por el compuesto BMZ-5 se procedió a realizar un análisis de PL de emisión, el espectro medido a una longitud de onda de excitación de 350 nm se presenta en la Fig. 72 y demuestra que BMZ-5 presenta una menor intensidad con respecto a BMO en el pico asociado a la recombinación.

Es conocido que una intensidad de PL débil indica una baja probabilidad de recombinación del par electrón-hueco y una alta actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz, por lo tanto se concluye que el compuesto BMZ-5 presenta una mejor separación de cargas que su precursor en mayor proporción BMO [179]. El espectro del ZIF-67 no es comparado debido a que se excita a una longitud de onda diferente que BMO y no presenta las mismas señales para realizar la comparativa.

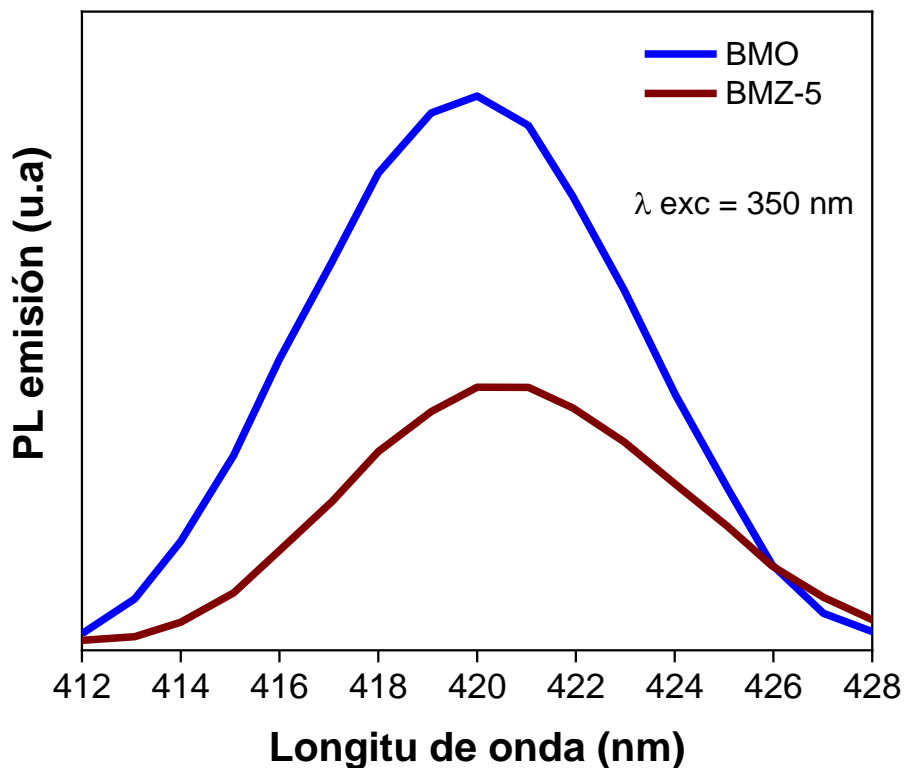


Figura 72. Espectro de PL de emisión de BMZ-5

3.5.6. Análisis de mineralización por carbono orgánico total (TOC)

La Fig. 73 representa la degradación de TC en términos de eliminación de TOC para BMZ-5 y compara dicho parámetro con precursor de mayor proporción BMO a un tiempo de 24 horas. La eficiencia de mineralización de TC lograda por BMZ-5 fue del 10%, siendo inferior a la mineralización lograda por BMO. Esto se debe a que los materiales de la familia ZIF al sumergir sus estructuras en soluciones acuosas, ocasiona el desprendimiento de iones metálicos centrales y la hidrólisis estructural del ZIF, que al ser de tipo orgánico y disolverse en el medio acuoso provoca alteraciones en la medición de TOC [180], [181]

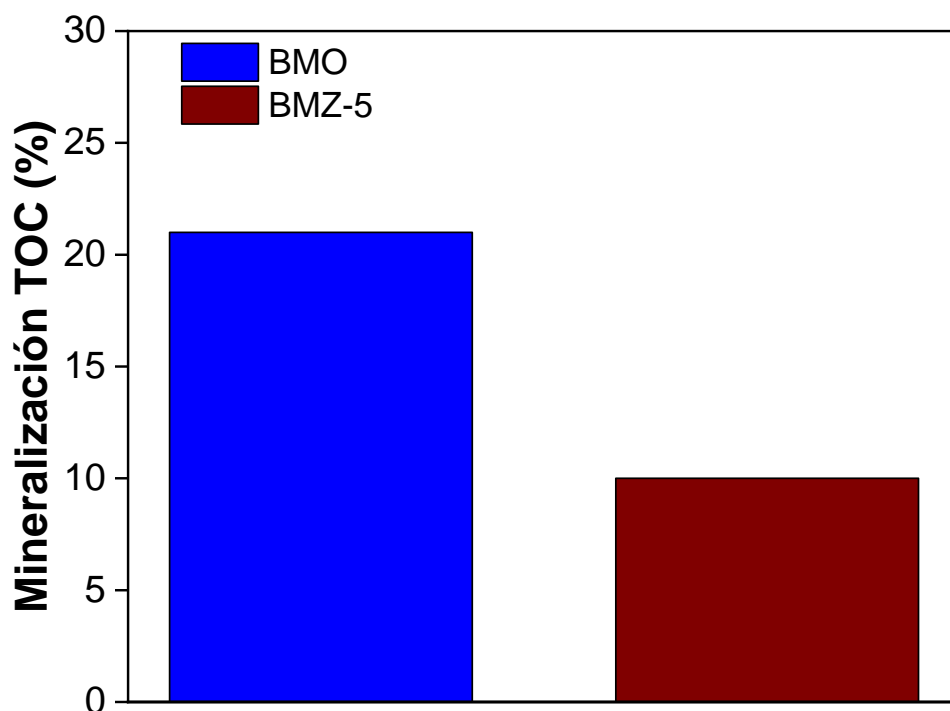


Figura 73. Mineralización de TOC para BMO y BMZ-5

3.5.7. Ciclos de reutilización

Para estudiar la estabilidad del compósito BMZ-5 se sometió a varios ciclos de reutilización, el comportamiento logrado se muestra en la Fig. 74. Se observa que en el segundo ciclo, el compósito mantiene un comportamiento similar al primero, pero bajando su eficiencia de degradación, a partir del tercero se observa un comportamiento distinto y una disminución considerable en su eficiencia de degradación, para el cuarto ciclo no logra pasar el 30% de eficiencia de degradación.

Esto se puede atribuir a que debido a que el ZIF-67, que es el material al cual recubre el BMO en el compósito, posee una débil hidroestabilidad, dando como resultado la rotura de los enlaces débiles entre el imidazolato y el centro metálico de Co^{2+} causando la hidrólisis estructural, dando como resultado la

desintegración de la estructura del ZIF-67, provocando la pérdida de rendimiento fotocatalítico del compuesto BMZ-5 [182].

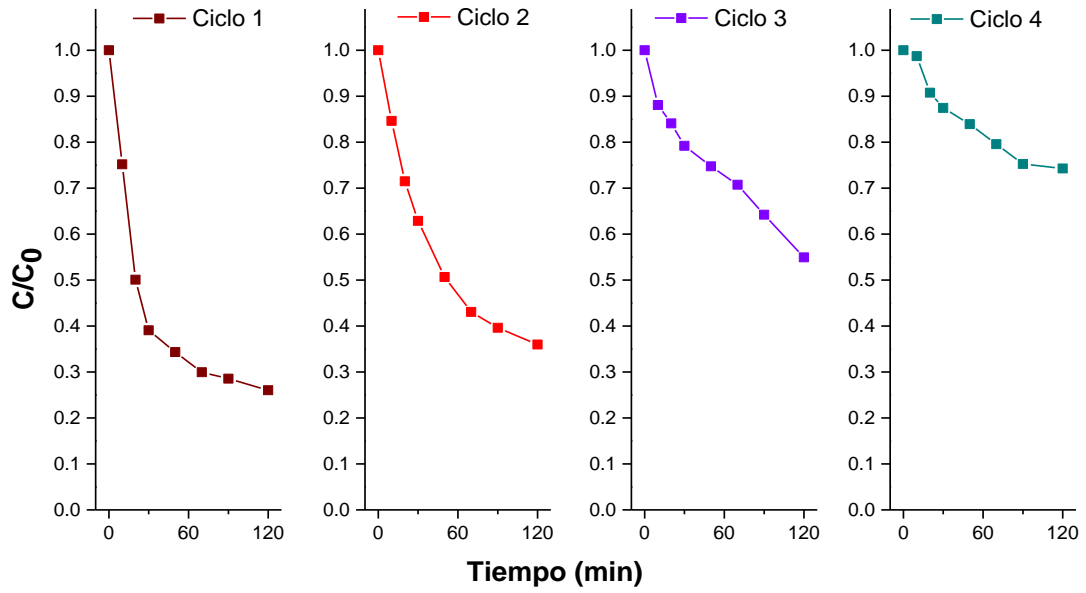


Figura 74. Ciclos de reutilización de BMZ-5

3.6. Degradación de LEV

La degradación fotocatalítica de LEV se realizó con los materiales base a excepción del ZIF-67 por su alta capacidad de adsorción y los compósitos BMZ-5 y CNB-20, los cuales demostraron la mejor eficiencia de degradación de TC. En esta sección se presenta la comparación de los resultados obtenidos por precursores y compósitos, empleando dosis de 0.1 y 1.0 g e irradiaciones de 250 W m⁻² y 750 W m⁻², respectivamente.

La adsorción fue evaluada mediante blancos con las dosis de catalizador empleadas, debido a que no se dio tiempo para el equilibrio de adsorción-desorción antes de la reacción con luz, porque el reactor raceway donde se realizaron los experimentos es un prototipo a escala y con el simulador solar suntest cps+, se tratan de tenerlas condiciones más cercanas a las reales con el fin de poder escalar a piloto o aplicación real.

3.6.1. Degradación de LEV a 250 W m⁻²

En la Fig. 75 se muestra la degradación fotocatalítica de LEV logradas por los precursores y compósitos a 250 W/m² de irradiación con dosis de 0.1 y 1.0 g de fotocatalizadores. Se observa que el fotocatalizador con mayor degradación de LEV es el CNB-20 con dosis de 1.0g, con una eficiencia de degradación del 47%, seguido de BMO a la misma dosis, con eficiencia de 35 %.

En la Tabla 15 se muestran los parámetros evaluados en la degradación de LEV, incluido el porcentaje de adsorción que presentan los materiales a una hora de reacción. La velocidad de reacción (k_2) y el tiempo de vida media que se presentan fueron obtenidos por el modelo cinético de segundo orden, en el cual, los datos de degradación tienen mejor ajuste.

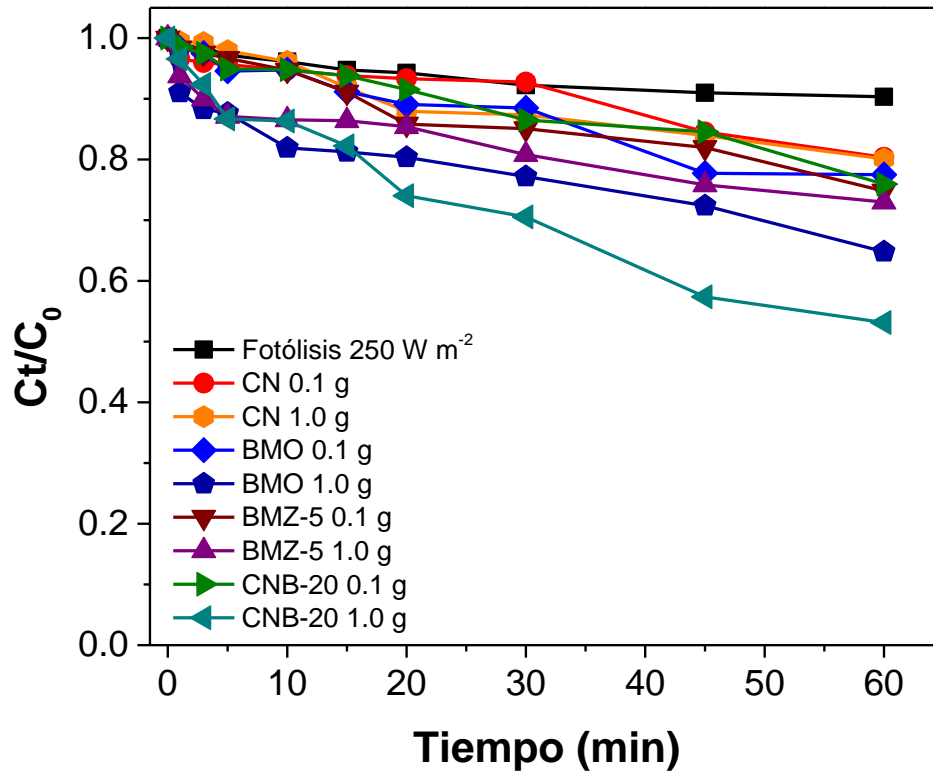


Figura 75. Degradación de LEV por precursores y compósitos a 250 W m⁻²

Todos los fotocatalizadores mejoran su k_2 en la dosis mayor de 1.0 g, también, reducen considerablemente su tiempo de vida media, a excepción de BMZ-5, el cual solo reduce un minuto de tiempo en su dosis mayor. Esto puede deberse a su alto porcentaje de adsorción con respecto a los otros materiales, provocado por su precursor ZIF-67 que posee un área de 1100 m² g⁻¹, por otra parte, la dosis de 1.0 g, en el caso particular de BMZ-5, provoca que una alta carga de fotocatalizador disminuya la penetración de luz en el reactor por la saturación de partículas, ocasionando que la eficiencia de degradación solo aumente un 3% con respecto a la dosis de 0.1 g [183].

Agregando a lo anterior, se observa que CNB-20 en la dosis de 1.0 g logra aumentar su k_2 más de tres veces con respecto a la dosis de 0.1g, de igual manera, logra un tiempo de vida media de degradación a 68 min, reduciéndose tres veces con respecto a los 213 min de la dosis menor de fotocatalizador. Esto

sugiere que a mayor carga de fotocatalizador, el porcentaje de degradación de LEV aumenta, debido a un mayor número de sitios fotocatalíticamente activos, que mejoran la producción de especies reactivas y una mayor adsorción de moléculas de LEV en la superficie de CNB-20, sin favorecer del todo el proceso de adsorción, como sucede con BMZ-5 [184].

Tabla 15. Parámetros evaluados en la degradación de LEV a 250 W m⁻² de irradiación

Material	Dosis (g)	Eficiencia (%)	Adsorción (%)	Fotólisis (%)	k_2 (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	$t^{1/2}$	R ²
CN	0.1	20	9	10	0.00017	284	0.93
	1.0	20	8		0.00021	234	0.96
BMO	0.1	22	9		0.00025	200	0.96
	1.0	35	15		0.00035	137	0.93
BMZ-5	0.1	25	11		0.00024	189	0.91
	1.0	28	23		0.00025	188	0.97
CNB-20	0.1	24	8		0.00023	213	0.97
	1.0	47	16		0.00071	68	0.99

3.6.2. Degradación de LEV a 750 W m²

En la Fig. 76 se muestra la degradación de LEV lograda por precursores y compósitos. Se observa que nuevamente CNB-20 es el material con mayor eficiencia en su dosis de 1.0 g, logrando 79 % de degradación para LEV, seguido de BMO con un 61 % de eficiencia, BMZ-5 con 56 % y CN con 49%. Para las dosis de 0.1 g, solo CNB-20 logró más del 50% de degradación de LEV, los demás materiales no fueron capaces de degradar la mitad de la concentración de antibiótico con la irradiación de 750 W m².

En la Tabla 16 se muestran los parámetros evaluados en la degradación de LEV para una irradiación de 750 W m², al igual que la irradiación de 250 W m², los valores cinéticos fueron calculados con el modelo de segundo orden, debido a que los datos obtenidos se ajustan mejor a este modelo.

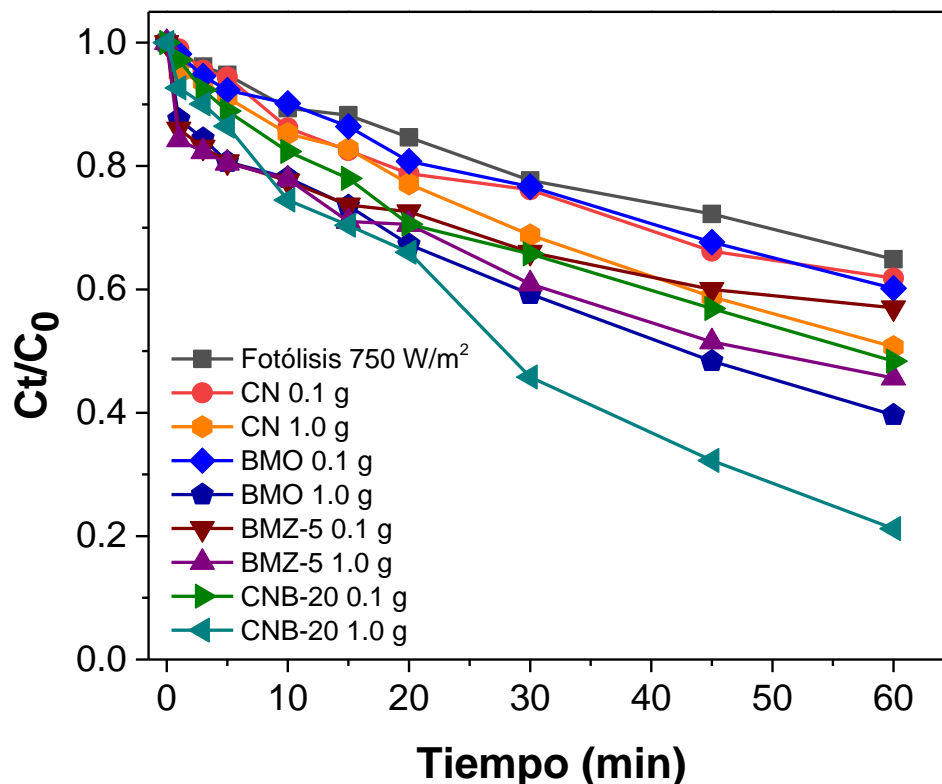


Figura 76. Degradación de LEV por precursores y compósitos a 750 W m⁻²

El compuesto CNB-20 en su dosis máxima de 1.0 g, logra una k_2 considerablemente más rápida que sus precursores CN y BMO con la misma dosis. En cuanto al tiempo de vida media, CNB-20 logra degradar la mitad de la concentración de LEV en 17 min, siendo 3.7 y 2.5 veces más eficiente que CN y BMO, respectivamente.

Por otra parte, CNB-20 en su dosis máxima, presenta un tiempo de vida media 3.4 veces menor que la dosis de 0.1 g, corroborando el comportamiento observado con la irradiación de 250 W m⁻², donde se concluyó que a mayor carga de fotocatalizador, la eficiencia de degradación aumenta, debido a que se tienen mayor cantidad de sitios fotocatalíticamente activos [185]. Igualmente, se observó que, a mayor intensidad de radiación, CNB-20 con dosis de 1.0 g, mejoró notablemente su actividad fotocatalítica, reduciendo el tiempo de vida media para

LEV de 68 min logrado con 250 W m^{-2} , a solo 17 min empleando 750 W m^{-2} de potencia de irradiación, siendo una disminución de cuatro veces menos tiempo.

Tabla 16. Parámetros evaluados en la degradación de LEV a 750 W m^{-2} de irradiación

Material	Dosis (g)	Eficiencia (%)	Adsorción (%)	Fotólisis (%)	k_2 ($\text{L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	$t^{1/2}$	R^2
CN	0.1	38	9	35	0.00053	97	0.98
	1.0	49	8		0.00066	64	0.95
BMO	0.1	40	9		0.00035	94	0.99
	1.0	61	15		0.00117	43	0.99
BMZ-5	0.1	43	11		0.00045	97	0.93
	1.0	56	23		0.00025	64	0.98
CNB-20	0.1	52	8		0.00069	59	0.99
	1.0	79	16		0.00249	17	0.95

Por otra parte, el compósito BMZ-5 pese a demostrar buenos resultados para degradar TC, no demostró la misma eficiencia para LEV y aunque se aumentó la potencia de irradiación considerablemente, en dosis de 1.0 g, presentó resultados similares a los observados a con la irradiación de 250 Wm^{-2} , por lo cual, se confirmó que para el caso de este compósito a mayor carga de fotocatalizador se reduce la penetración de luz, por lo cual no se presenta un incremento notorio en la eficiencia de degradación de LEV [127].

En el caso de BMO que es el precursor de mayor proporción de BMZ-5, se observaron mejores resultados en eficiencia de degradación, k_2 y tiempo de vida media en su dosis mayor, comparado con el compósito BMZ-5, también hay que mencionar que BMO demuestra una adsorción menor que el compósito y fue el material más eficiente fotocatalíticamente después de CNB-20.

Para CN se observa un comportamiento similar al de BMZ-5, debido a que, al agregar mayor cantidad de fotocatalizador, la penetración de luz disminuye y no se observa un incremento en la actividad fotocatalítica de degradación de LEV.

3.6.3. Análisis de mineralización por carbono orgánico total (TOC)

La Fig. 77 representa la degradación de LEV en términos de eliminación de TOC para CN, BMO y CNB-20 a tiempo de reacción de 60 minutos, empleando una concentración de 20 mg L⁻¹. Se observa que el compuesto CNB-20 alcanzó una eficiencia de mineralización del 36%, siendo 3.6 y 2.2 veces superior respecto a sus precursores BMO y CN, respectivamente. Estos resultados indican que CNB-20 logra ser un mejor fotocatalizador que sus precursores para mineralizar moléculas orgánicas en CO₂ y H₂O.

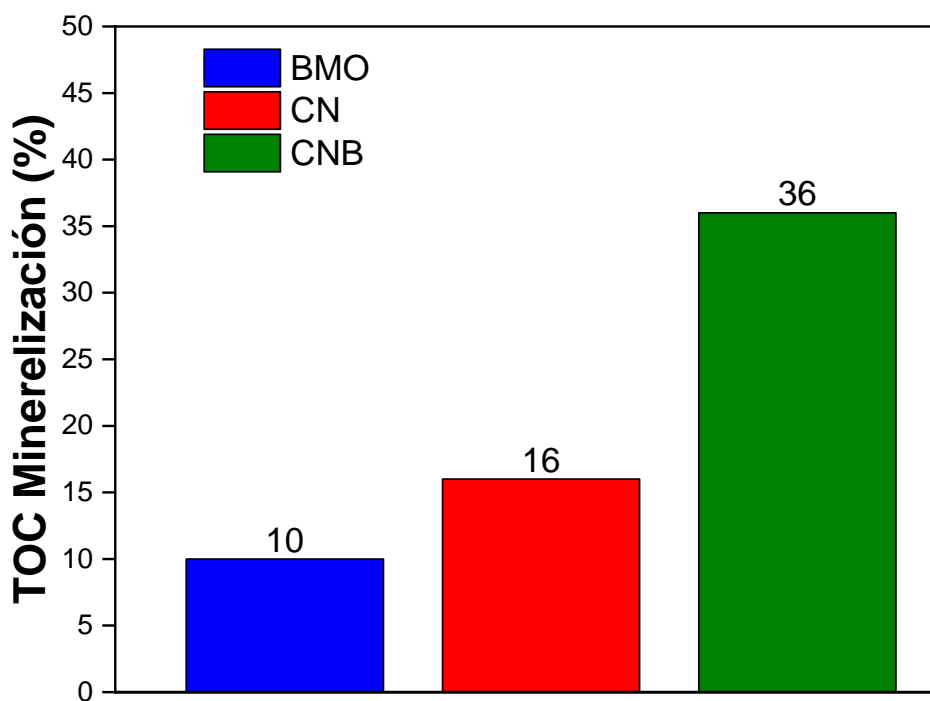


Figura 77. Mineralización de TOC lograda por BMO, CN y CNB-20

El porcentaje de mineralización de 36% logrado por CNB-20 para la molécula orgánica de LEV, es menor, al alcanzado por el compuesto g-C₃N₄/Bi₂MoO₆ para la molécula orgánica de azul de metileno, logrando una eficiencia del 58% a una hora de irradiación, sin embargo, el azul de metileno es una molécula menos compleja y de peso moléculas más bajo que el LEV [119].

3.6.4. Ciclos de reutilización

Se estudió la estabilidad del material con mejor degradación de LEV, el cual fue CNB-20. Se evaluó por cuatro ciclos fotocatalíticos continuos, los cuales se muestran en la Fig. 78. En el segundo ciclo se observa una pérdida del 11% de eficiencia de degradación respecto al ciclo uno, logrando una eficiencia del 68%, en los ciclos tres y cuatro, alcanza eficiencias del 64 y 63%, respectivamente, lo cual indica que tiene un comportamiento estable después del primer ciclo de uso. La reducción de la eficiencia de degradación para LEV, puede atribuirse a que algunos sitios activos se obstruyen durante el proceso de oxidación, al igual, que la adsorción de moléculas de LEV puede saturar la superficie de CNB, disminuyendo la capacidad del compuesto para absorber luz [186].

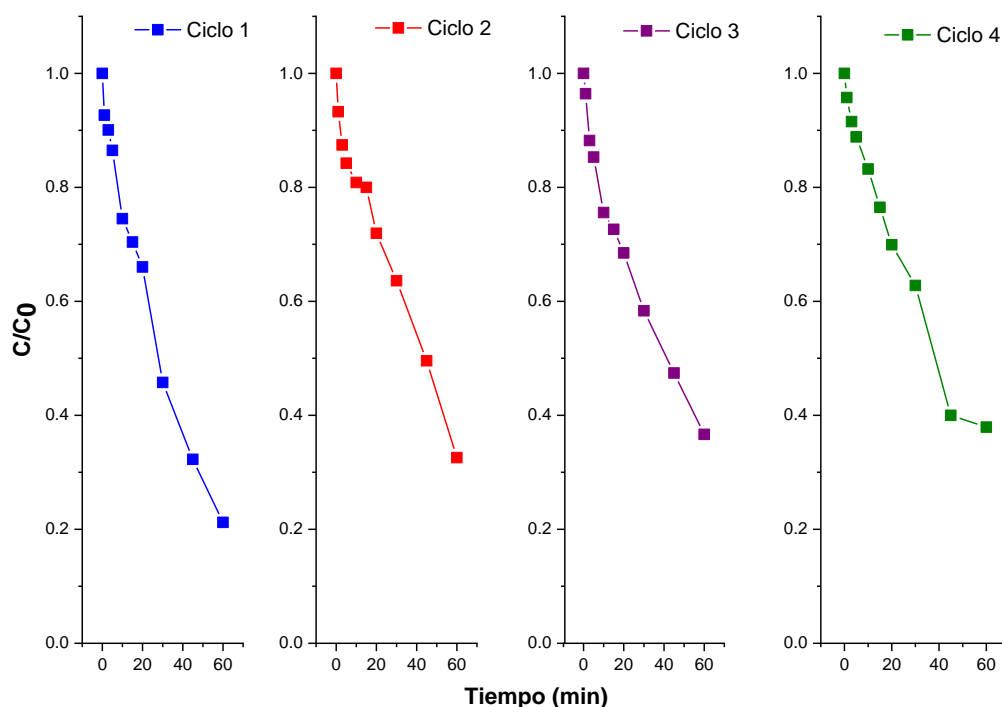


Figura 78. Ciclos de reutilización de CNB-20

Conclusiones y recomendaciones

Conclusiones

1. Mediante DRX de polvos se corroboró la correcta síntesis de los precursores $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, g- C_3N_4 y ZIF-67 .
2. La síntesis por asistencia de microondas representó una alternativa de mayor rapidez y menor impacto ambiental para la síntesis de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, reduciendo considerablemente el tiempo de síntesis y la utilización de precursores o agentes contaminantes empleados en los métodos convencionales.
3. El material BMO demostró una mayor eficiencia en la degradación de TC que BSS, debido a que presentó un menor tamaño de partícula y un área superficial superior, lo cual le proporcionó una mayor cantidad de sitios activos que incrementó la eficiencia de degradación fotocatalítica.
4. La caracterización FTIR de los compósitos CNB (g- C_3N_4 / $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$) permitió identificar los grupos funcionales y vibraciones características de los enlaces correspondientes a los semiconductores precursores que los conforman.
5. El compósito CNB-20 logró una eficiencia de degradación de TC del 73%, superando en gran medida a sus precursores, identificándose como la relación ideal de CN-BMO, debido a que una proporción mayor de BMO desplaza la absorción de luz a longitudes de onda más cercanas al espectro ultravioleta, provocando una caída de la eficiencia fotocatalítica de degradación de TC.
6. Los estudios de especies reactivas demostraron que la especie predominante en la degradación fotocatalítica de TC mediante CNB-20 es el H_2O_2 , lo cual se confirmó mediante el diagrama de bandas, donde se observó que la interacción entre BMO y CN generan el H_2O_2 a un potencial de 0.70 V con respecto el RHE.
7. Para los compósitos BMZ los difractogramas demostraron que las reflexiones correspondientes al ZIF-67 no son visibles, sin embargo, una mayor distorsión de red fue observada en todos los compósitos, lo cual sugirió que

la presencia de ZIF-67 a bajas proporciones ocasiona una deformación en la red cristalina de BMO.

8. Mediante el estudio de las micrografías TEM de mayor resolución se midieron las distancias interplanares de los planos que forman la red cristalina de BMO, se encontró que el BMO presente en el compuesto BMZ presenta una contracción, lo cual se asoció a la distorsión de red calculada a partir de los patrones de DRX.
9. El compuesto BMZ-5 exhibió una actividad fotocatalítica superior al de su precursor de mayor proporción y a los demás compósitos desarrollados debido a que presenta la proporción ideal de BMO-ZIF-67, lo cual le permitió tener una adsorción moderada de TC y una región amplia para absorber luz en el espectro visible, incrementando así la eficiencia de degradación de TC
10. Se determinó al $O_2^{\cdot -}$ como la especie reactiva predominante en la degradación de TC por BMZ-5, lo cual se corroboró mediante la construcción del diagrama de bandas, donde se observó una heteroestructura de tipo II, en la que se puede generar el radical $O_2^{\cdot -}$ a -0.30 V con respecto al RHE.
11. Se evaluó la eficiencia de degradación de LEV para los compósitos CNB-20 y BMZ-5, a la par de sus precursores, empleando el reactor raceway y la cámara de simulación solar.
12. Los resultados de degradación de LEV demostraron que CNB-20 en sus dosis máxima evaluada es el material con mayor eficiencia de remoción para este contaminante, debido a que entre mayor carga en el sistema, presenta mayor número de sitios fotocatalíticamente activos, sin afectar la penetración de luz y tiene buena respuesta al incrementar la potencia de la luz irradiada.
13. Los análisis de TOC demostraron que CNB-20 incrementa de manera considerable el grado de mineralización de LEV, respecto a sus precursores, y mantiene una estabilidad aceptable en varios ciclos fotocatalíticos, lo cual lo convierte en el material con mayor potencial de aplicación en el campo de fotocatalisis de la presente investigación.

Recomendaciones

1. Realizar análisis de XPS a los compósitos para identificar interacciones a nivel químico y de estructura electrónica entre los semiconductores que conforman los compósitos.
2. Evaluar los compósitos con una mayor cantidad de fármacos y otro tipo de moléculas orgánicas, como colorantes o plaguicidas.
3. Probar los compósitos en producción fotocatalítica de hidrógeno o fotoreducción de CO₂
4. Mejorar los rendimientos de síntesis de los materiales estudiados, con vías de una aplicación piloto o semipiloto.
5. Realizar estudios de especies reactivas en el caso de LEV, para determinar las especies de mayor influencia en el proceso de degradación fotocatalítica.
6. Determinar los mecanismos de degradación de los fármacos a detalle por técnicas analíticas de alta resolución.
7. Estudiar la toxicidad de los materiales evaluados y de los metabolitos resultantes en el proceso de degradación.

Producción Científica

Artículos publicados

- J.S. Rodríguez-Girón, D.B. Hernández-Uresti, S. Obregón, I. Juárez-Ramírez, D. Sánchez-Martínez, One-step microwave-assisted hydrothermal synthesis of α -Bi₂Mo₃O₁₂ without surfactants at low temperature for their application in tetracycline photodegradation, *Materials Today Communications*, Vol. 33, 2022, 104695, ISSN 2352-4928, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104695>
- Jesús Sebastián Rodríguez-Girón, Diana Berenice Hernández-Uresti, Daniel Sánchez-Martínez, Desarrollo de compósitos g-C₃N₄/ZIF-67 para su evaluación fotocatalítica en producción de hidrógeno, *Journal CIM* Vol. 10, Núm. 1, 2022, IQ492-IQ500, ISSN 2007 8102
- Jesús Sebastián Rodríguez-Girón, Luis Ángel Alfonso Herrera, Alejandra M. Navarrete López, Hiram Isaac Beltrán Conde, Daniel Sánchez-Martínez, Desarrollo del compósito Curcumina@HKUST-1 como estrategia para la generación de hidrógeno, *Journal CIM* Vol. 11, Núm. 1, 202, ISSN 2007 8102.

Artículos en revisión

- Luis A. Alfonso-Herrera; Jesús S. Rodríguez-Giron; Héctor I. González de Sampedro; Daniel Sánchez-Martínez; Alejandra M. Navarrete-López; Hiram Isaac Beltrán, Experimental/theoretical infiltration of water and DMF as molecular guests in HKUST-1, multifunctional composites with enhanced band gap and photocatalytic hydrogen evolution, *A Chemistry Europe Journal*.

Congresos asistidos

- Ponencia oral en “2° Encuentro de Ciencia, Tecnología e Ingeniería de Estudiantes de posgrado”, Facultad de Ingeniería Civil, UANL, 2021.
- Presentación de poster en “Día de los Procesos Sustentables”, Facultad de Ciencias Químicas, UANL, 2022.
- Presentación de poster en XXX International Materials Research Congress & International Conference on Advanced Materials, Sociedad Mexicana de Materiales, 2022.
- Ponencia oral en Coloquio de Investigación Multidisciplinaria, TECNM Campus Orizaba, 2022.

Bibliografía

- [1] P. O. Ukaogo, U. Ewuzie, and C. V. Onwuka, *Environmental pollution: Causes, effects, and the remedies*. INC, 2020.
- [2] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, and S. C. Ameta, "Chapter 6 - Photocatalysis," in *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, S. C. Ameta and R. B. T.-A. O. P. for W. W. T. Ameta, Eds. Academic Press, 2018, pp. 135–175.
- [3] N. Sabrina, A. Mutamim, Z. Zainon, M. Arif, A. Hassan, and G. Olsson, "Application of membrane bioreactor technology in treating high strength industrial wastewater: a performance review," vol. 305, pp. 1–11, 2012,
- [4] A. Nath, A. Mishra, and P. Prakash, "Materials Today: Proceedings A review natural polymeric coagulants in wastewater treatment," *Mater. Today Proc.*, no. xxxx, 2020,
- [5] T. Deblonde, C. Cossu-Leguille, and P. Hartemann, "Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature," *Int. J. Hyg. Environ. Health*, vol. 214, no. 6, pp. 442–448, 2011,
- [6] G. Ren *et al.*, "Recent advances of photocatalytic application in water treatment: A review," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 7, 2021,
- [7] P. R. Rout, T. C. Zhang, P. Bhunia, and R. Y. Surampalli, "Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 753, p. 141990, 2021,
- [8] A. Nath, A. Mishra, and P. P. Pande, "A review natural polymeric coagulants in wastewater treatment," *Mater. Today Proc.*, 2020,
- [9] G. Yang, M. Fan, and G. Zhang, "Emerging contaminants in surface waters in China - A short review," *Environ. Res. Lett.*, vol. 9, no. 7, 2014,
- [10] M. de Oliveira, B. E. F. Frihling, J. Velasques, F. J. C. M. Filho, P. S. Cavalheri, and L. Migliolo, "Pharmaceuticals residues and xenobiotics contaminants: Occurrence, analytical techniques and sustainable alternatives for wastewater treatment," *Sci. Total Environ.*, vol. 705, p. 135568, 2020,
- [11] K. E. Murray, S. M. Thomas, and A. A. Bodour, "Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment," *Environ. Pollut.*, vol. 158, no. 12, pp. 3462–3471, 2010,
- [12] V. Geissen *et al.*, "Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management," *Int. Soil Water Conserv. Res.*, pp. 1–9, 2015,
- [13] I. T. Carvalho and L. Santos, "Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario," *Environ. Int.*, vol. 94, pp. 736–757, 2016,
- [14] R. I. Aminov, "A brief history of the antibiotic era: Lessons learned and challenges for the future," *Front. Microbiol.*, vol. 1, no. DEC, pp. 1–7, 2010,
- [15] U. Schlipkötter and A. Flahault, "Communicable diseases: Achievements and challenges for public health," *Public Health Rev.*, vol. 32, no. 1, pp. 90–119, 2010,
- [16] F. C. Tenover and J. E. McGowan, "Antimicrobial resistance," *Int. Encycl. Public Heal.*, pp. 211–219, 2008,
- [17] A. Rodríguez-Rojas, J. Rodríguez-Beltrán, A. Couce, and J. Blázquez, "Antibiotics and antibiotic resistance: A bitter fight against evolution," *Int. J. Med. Microbiol.*, vol. 303, no. 6–7, pp. 293–297, 2013,
- [18] G. S. Bbosa, N. Mwebaza, J. Odda, D. B. Kyegombe, and M. Ntale, "Antibiotics/antibacterial drug use, their marketing and promotion during the post-antibiotic golden age and their role in emergence of bacterial resistance," *Health (Irvine. Calif.)*, vol. 06, no. 05, pp. 410–425, 2014,
- [19] M. Gross, "Antibiotics in crisis," *Curr. Biol.*, vol. 23, no. 24, pp. R1063–R1065, 2013,
- [20] G. L. French, "The continuing crisis in antibiotic resistance," *Int. J. Antimicrob. Agents*, vol. 36, no. SUPPL. 3, pp. S3–S7, 2010,
- [21] W. C. Li, "Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil," *Environ. Pollut.*, vol. 187, pp. 193–201, 2014,
- [22] F. Granados-Chinchilla and C. Rodríguez, "Tetracyclines in Food and Feedingstuffs: From Regulation to Analytical Methods, Bacterial Resistance, and Environmental and Health Implications," *J. Anal. Methods Chem.*, vol. 2017, 2017,

- [23] B. W. Brooks, J. D. Maul, and J. B. Belden, "Antibiotics in Aquatic and Terrestrial Ecosystems," S. E. Jørgensen and B. D. B. T.-E. of E. Fath, Eds. Oxford: Academic Press, 2008, pp. 210–217.
- [24] L. Saya *et al.*, "A comprehensive review on recent advances toward sequestration of levofloxacin antibiotic from wastewater," *Sci. Total Environ.*, vol. 813, p. 152529, 2022,
- [25] R. Daghrir and P. Drogui, "Tetracycline antibiotics in the environment: A review," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 11, no. 3, pp. 209–227, 2013,
- [26] C. Gu and K. G. Karthikeyan, "Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 8, pp. 2660–2667, 2005,
- [27] J. Jeong, W. Song, W. J. Cooper, J. Jung, and J. Greaves, "Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes," *Chemosphere*, vol. 78, no. 5, pp. 533–540, 2010,
- [28] J. Scaria, K. V. Anupama, and P. V. Nidheesh, "Tetracyclines in the environment: An overview on the occurrence, fate, toxicity, detection, removal methods, and sludge management," *Sci. Total Environ.*, vol. 771, p. 145291, 2021,
- [29] V. Burke, D. Richter, J. Greskowiak, A. Mehrstens, L. Schulz, and G. Massmann, "Occurrence of Antibiotics in Surface and Groundwater of a Drinking Water Catchment Area in Germany," *Water Environ. Res.*, vol. 88, no. 7, pp. 652–659, 2016,
- [30] L. Jiang, X. Hu, D. Yin, H. Zhang, and Z. Yu, "Occurrence, distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China," *Chemosphere*, vol. 82, no. 6, pp. 822–828, 2011,
- [31] S. Liu, G. Dong, H. Zhao, M. Chen, W. Quan, and B. Qu, "Occurrence and risk assessment of fluoroquinolones and tetracyclines in cultured fish from a coastal region of northern China," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 8, pp. 8035–8043, 2018,
- [32] A. Pena, M. Paulo, L. J. G. Silva, M. Seifrtová, C. M. Lino, and P. Solich, "Tetracycline antibiotics in hospital and municipal wastewaters: A pilot study in Portugal," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 396, no. 8, pp. 2929–2936, 2010,
- [33] R. Shokoohi, N. Ghobadi, K. Godini, M. Hadi, and Z. Atashzaban, "Antibiotic detection in a hospital wastewater and comparison of their removal rate by activated sludge and earthworm-based vermifiltration: Environmental risk assessment," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 134, pp. 169–177, 2020,
- [34] J. Hou, C. Wang, D. Mao, and Y. Luo, "The occurrence and fate of tetracyclines in two pharmaceutical wastewater treatment plants of Northern China," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 2, pp. 1722–1731, 2016,
- [35] Z. Mengting *et al.*, "Fabrication, characterization, and application of ternary magnetic recyclable Bi₂WO₆/BiOI@Fe₃O₄ composite for photodegradation of tetracycline in aqueous solutions," *J. Environ. Manage.*, vol. 270, no. June, p. 110839, 2020,
- [36] Z. Shi *et al.*, "Fabrication of g-C₃N₄/BiOBr heterojunctions on carbon fibers as weaveable photocatalyst for degrading tetracycline hydrochloride under visible light," *Chem. Eng. J.*, vol. 386, no. December 2019, p. 124010, 2020,
- [37] V. K. Sharma, N. Johnson, L. Cizmas, T. J. McDonald, and H. Kim, "A review of the influence of treatment strategies on antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes," *Chemosphere*, vol. 150, pp. 702–714, 2016,
- [38] U. Timmerer, L. Lehmann, E. Schnug, and E. Bloem, "Toxic effects of single antibiotics and antibiotics in combination on germination and growth of *Sinapis alba* L.," *Plants*, vol. 9, no. 1, 2020,
- [39] T. H. Grossman, "Tetracycline antibiotics and resistance," *Cold Spring Harb. Perspect. Med.*, vol. 6, no. 4, pp. 1–24, 2016,
- [40] M. Sodhi and M. Etminan, "Therapeutic Potential for Tetracyclines in the Treatment of COVID-19," *Pharmacotherapy*, vol. 40, no. 5, pp. 487–488, 2020,
- [41] K. Kümmerer, "Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I," *Chemosphere*, vol. 75, no. 4, pp. 417–434, 2009,
- [42] S. Thiele-Bruhn, "Pharmaceutical antibiotic compounds in soils - A review," *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, vol. 166, no. 2, pp. 145–167, 2003,
- [43] R. Z. Shaban, G. I. Simon, D. J. Trott, J. Turnidge, and D. Jordan, *Surveillance and reporting of antimicrobial resistance and antibiotic usage in animals and agriculture in*

- Australia. 2014.
- [44] A. Czyrski, K. Kondys, E. Szalek, A. Karbownik, and E. Grześkowiak, "The pharmacokinetic interaction between levofloxacin and sunitinib," *Pharmacol. Reports*, vol. 67, no. 3, pp. 542–544, 2015,
- [45] K. O. Iwuzor *et al.*, "Mitigation of levofloxacin from aqueous media by adsorption: a review," *Sustain. Water Resour. Manag.*, vol. 7, no. 6, pp. 1–18, 2021,
- [46] A. Kaur, D. B. Salunke, A. Umar, S. K. Mehta, A. S. K. Sinha, and S. K. Kansal, "Visible light driven photocatalytic degradation of fluoroquinolone levofloxacin drug using Ag₂O/TiO₂ quantum dots: A mechanistic study and degradation pathway," *New J. Chem.*, vol. 41, no. 20, pp. 12079–12090, 2017,
- [47] X. Li and K. H. Row, "Application of novel ternary deep eutectic solvents as a functional monomer in molecularly imprinted polymers for purification of levofloxacin," *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, vol. 1068–1069, no. October, pp. 56–63, 2017,
- [48] G. Lu, Z. Lun, H. Liang, H. Wang, Z. Li, and W. Ma, "In situ fabrication of BiVO₄-CeVO₄ heterojunction for excellent visible light photocatalytic degradation of levofloxacin," *J. Alloys Compd.*, vol. 772, pp. 122–131, 2019,
- [49] A. Mahmood, K. Mosalpuria, D. K. Wyant, and S. S. Bhuyan, "Association between Having a Regular Health Provider and Access to Services Linked to Electronic Health Records," *Hosp. Top.*, vol. 97, no. 1, pp. 1–10, 2019,
- [50] M. B. Cristóvão *et al.*, "Occurrence of antibiotics, antibiotic resistance genes and viral genomes in wastewater effluents and their treatment by a pilot scale nanofiltration unit," *Membranes (Basel)*, vol. 11, no. 1, pp. 1–16, 2021,
- [51] S. Adhikari, S. Mandal, and D. H. Kim, "Z-scheme 2D/1D MoS₂ nanosheet-decorated Ag₂Mo₂O₇ microrods for efficient catalytic oxidation of levofloxacin," *Chem. Eng. J.*, vol. 373, no. March, pp. 31–43, 2019,
- [52] C. Guo *et al.*, "Electrochemical removal of levofloxacin using conductive graphene/polyurethane particle electrodes in a three-dimensional reactor," *Environ. Pollut.*, vol. 260, p. 114101, 2020,
- [53] X. Li and K. H. Row, "Preparation of levofloxacin-imprinted nanoparticles using designed deep eutectic solvents for the selective removal of: Levofloxacin pollutants from environmental waste water," *Analyst*, vol. 145, no. 8, pp. 2958–2965, 2020,
- [54] H. Wei, D. Hu, J. Su, and K. Li, "Intensification of levofloxacin sono-degradation in a US/H₂O₂ system with Fe₃O₄ magnetic nanoparticles," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 23, no. 1, pp. 296–302, 2015,
- [55] K. O. Iwuzor, "Prospects and Challenges of Using Coagulation-Flocculation Method in the Treatment of Effluents," *Adv. J. Chem. Sect. A*, vol. 2, no. 2, pp. 105–127, 2019,
- [56] P. R. Rout, R. R. Dash, and P. Bhunia, *Development of an integrated system for the treatment of rural domestic wastewater: Emphasis on nutrient removal*, vol. 6, no. 54. 2016.
- [57] N. H. Tran, M. Reinhard, and K. Y. H. Gin, "Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review," *Water Res.*, vol. 133, pp. 182–207, 2018,
- [58] G. Gopal, S. A. Alex, N. Chandrasekaran, and A. Mukherjee, "A review on tetracycline removal from aqueous systems by advanced treatment techniques," *RSC Adv.*, vol. 10, no. 45, pp. 27081–27095, 2020,
- [59] A. Fiaz, D. Zhu, and J. Sun, "Environmental fate of tetracycline antibiotics: degradation pathway mechanisms, challenges, and perspectives," *Environ. Sci. Eur.*, vol. 33, no. 1, 2021,
- [60] S. H. Liu and W. T. Tang, "Photodecomposition of ibuprofen over g-C₃N₄/Bi₂WO₆/rGO heterostructured composites under visible/solar light," *Sci. Total Environ.*, vol. 731, p. 139172, 2020,
- [61] F. Saadati, N. Keramati, and M. M. Ghazi, "Influence of parameters on the photocatalytic degradation of tetracycline in wastewater: A review," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 8, pp. 757–782, 2016,
- [62] K. Mamun, R. Asw, and K. Fahmida, "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review," *Appl. Water Sci.*, vol. 7, no. 4, pp. 1569–1578, 2017,
- [63] J. Wen, J. Xie, X. Chen, and X. Li, "A review on g-C₃N₄-based photocatalysts," *Appl.*

- Surf. Sci.*, vol. 391, no. August, pp. 72–123, 2017,
- [64] C. V. Reddy *et al.*, “Metal-organic frameworks (MOFs)-based efficient heterogeneous photocatalysts: Synthesis, properties and its applications in photocatalytic hydrogen generation, CO₂ reduction and photodegradation of organic dyes,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 13, pp. 7656–7679, 2020,
- [65] M. Ismael and Y. Wu, “A mini-review on the synthesis and structural modification of g-C₃N₄-based materials, and their applications in solar energy conversion and environmental remediation,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 3, no. 11, pp. 2907–2925, 2019,
- [66] Y. Chen and X. Bai, “A Review on Quantum Dots Modified g-C₃N₄ -Based Photocatalysts with Improved Photocatalytic Activity,” *Catalysts*, vol. 10, p. 142, 2020.
- [67] H. Yu, L. Jiang, H. Wang, B. Huang, X. Yuan, and J. Huang, “Modulation of Bi₂MoO₆ -Based Materials for Photocatalytic Water Splitting and Environmental Application: a Critical Review,” *Nano micro small*, vol. 15, no. 23, p. 1901008, 2019,
- [68] C.-C. Wang, X.-H. Yi, and P. Wang, “Powerful combination of MOFs and C₃N₄ for enhanced photocatalytic performance,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 247, pp. 24–48, 2019,
- [69] N. Askari, M. Beheshti, D. Mowla, and M. Farhadian, “Fabrication of CuWO₄/Bi₂S₃/ZIF67 MOF: A novel double Z-scheme ternary heterostructure for boosting visible-light photodegradation of antibiotics,” *Chemosphere*, vol. 251, p. 126453, 2020,
- [70] Y. de R. de Mimérand *et al.*, “Functional Supported ZnO/Bi₂MoO₆ Heterojunction Photocatalysts with 3D-Printed Fractal Polymer Substrates and Produced by Innovative Plasma-Based Immobilization Methods,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 38, pp. 43138–43151, 2020,
- [71] A. M. Beale and G. Sankar, “In situ study of the formation of crystalline bismuth molybdate materials under hydrothermal conditions,” *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 1, pp. 146–153, Jan. 2003,
- [72] L. Zhou, W. Wang, and L. Zhang, “Ultrasonic-assisted synthesis of visible-light-induced Bi₂MO₆ (M = W, Mo) photocatalysts,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 268, no. 1–2, pp. 195–200, 2007,
- [73] A. K. Kulkarni *et al.*, “Bismuth molybdate (α -Bi₂Mo₃O₁₂) nanoplates via facile hydrothermal and its gas sensing study,” *J. Solid State Chem.*, vol. 281, no. February 2021, p. 121043, 2020,
- [74] A. Martínez-de la Cruz and S. Obregón Alfaro, “Synthesis and characterization of nanoparticles of α -Bi₂Mo₃O₁₂ prepared by co-precipitation method: Langmuir adsorption parameters and photocatalytic properties with rhodamine B,” *Solid State Sci.*, vol. 11, no. 4, pp. 829–835, 2009,
- [75] M. T. Le, J. Van Craenenbroeck, I. Van Driessche, and S. Hoste, “Bismuth molybdate catalysts synthesized using spray drying for the selective oxidation of propylene,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 249, no. 2, pp. 355–364, 2003,
- [76] Z. Yang, X. Du, Z. Shang, X. Ren, C. Shen, and X. Wang, “Solution Combustion Synthesis of Bi₂Mo₃O₁₂ and Bi₂Mo₃O₁₂/MoO₃ Composites with Enhanced Photocatalytic Properties,” *J. Electron. Mater.*, vol. 49, no. 9, pp. 5346–5352, 2020,
- [77] M. Kristl, N. Sinanović, S. Gyergyek, and J. Kristl, “Sonochemical synthesis, characterization and photocatalytic activity of Bi₂Mo₃O₁₂,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 112, p. 107699, 2020,
- [78] S. H. Narwade *et al.*, “Hydrangea-type bismuth molybdate as a room-temperature smoke and humidity sensor,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 348, no. August, p. 130643, 2021,
- [79] N. Hykaway, W. M. Sears, R. F. Frindt, and S. R. Morrison, “The gas-sensing properties of bismuth molybdate evaporated films,” *Sensors and Actuators*, vol. 15, no. 2, pp. 105–118, 1988,
- [80] K. Schuh *et al.*, “Bismuth molybdate catalysts prepared by mild hydrothermal synthesis: Influence of pH on the selective oxidation of propylene,” *Catalysts*, vol. 5, no. 3, pp. 1554–1573, 2015,
- [81] Z. R. Khan, M. Shkir, T. Alshahrani, M. A. Manthrammel, and S. AlFaify, “Facile microwave synthesis of bismuth molybdate nanostructures and their characterization for optoelectronic applications,” *Solid State Sci.*, vol. 107, no. June, p. 106361, 2020,
- [82] P. Sprenger, W. Kleist, and J. D. Grunwaldt, “Recent Advances in Selective Propylene

- Oxidation over Bismuth Molybdate Based Catalysts: Synthetic, Spectroscopic, and Theoretical Approaches," *ACS Catal.*, vol. 7, no. 9, pp. 5628–5642, 2017,
- [83] M. Ratova, P. J. Kelly, G. T. West, X. Xia, and Y. Gao, "Deposition of visible light active photocatalytic bismuth molybdate thin films by reactive magnetron sputtering," *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 2, 2016,
- [84] A. Martínez-de la Cruz, S. M. G. Marcos Villarreal, L. M. Torres-Martínez, E. López Cuéllar, and U. Ortiz Méndez, "Photoassisted degradation of rhodamine B by nanoparticles of α -Bi₂Mo₃O₁₂ prepared by an amorphous complex precursor," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 112, no. 2, pp. 679–685, 2008,
- [85] L. Deng, L. Jiang, Q. Tang, and H. Li, "G-C₃N₄ Photocatalysis Technology Application in Water Treatment," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 392, no. 3, 2018,
- [86] X. Wang *et al.*, "A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light," *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 1, pp. 76–80, 2008,
- [87] B. Zhu, L. Zhang, B. Cheng, and J. Yu, "First-principle calculation study of tri-s-triazine-based g-C₃N₄: A review," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 224, pp. 983–999, 2018,
- [88] N. Tian *et al.*, "Precursor-reforming protocol to 3D mesoporous g-C₃N₄ established by ultrathin self-doped nanosheets for superior hydrogen evolution," *Nano Energy*, vol. 38, pp. 72–81, 2017,
- [89] H. Hu *et al.*, "Enhanced reduction and oxidation capability over CeO₂/g-C₃N₄ hybrid through surface carboxylation: performance and mechanism," *Catal. Sci. Technol.*, 2020,
- [90] M. Z. Hussain, A. Schneemann, R. A. Fischer, Y. Zhu, and Y. Xia, "MOF Derived Porous ZnO/C Nanocomposites for Efficient Dye Photodegradation," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, no. 9, pp. 4695–4707, 2018,
- [91] D. S. Bell, "The promise of metal-organic frameworks for use in liquid chromatography," *LC-GC North Am.*, vol. 36, no. 6, pp. 352–355, 2018.
- [92] Y. Li *et al.*, "Constructing Fe-MOF-Derived Z-Scheme Photocatalysts with Enhanced Charge Transport: Nanointerface and Carbon Sheath Synergistic Effect," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 22, pp. 25494–25502, 2020,
- [93] M. A. Nasalevich, M. Van Der Veen, F. Kapteijn, and J. Gascon, "Metal-organic frameworks as heterogeneous photocatalysts: Advantages and challenges," *CrystEngComm*, vol. 16, no. 23, pp. 4919–4926, 2014,
- [94] S. Han, Y. Wei, and B. A. Grzybowski, "A metal-organic framework stabilizes an occluded photocatalyst," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 19, no. 34, pp. 11194–11198, 2013,
- [95] C. Wang, K. E. deKrafft, and W. Lin, "Pt Nanoparticles@Photoactive Metal–Organic Frameworks: Efficient Hydrogen Evolution via Synergistic Photoexcitation and Electron Injection," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 17, pp. 7211–7214, May 2012,
- [96] J.-L. Wang, C. Wang, and W. Lin, "Metal–Organic Frameworks for Light Harvesting and Photocatalysis," *ACS Catal.*, vol. 2, no. 12, pp. 2630–2640, Dec. 2012,
- [97] Y. Li, Z. Jin, and T. Zhao, "Performance of ZIF-67 – Derived fold polyhedrons for enhanced photocatalytic hydrogen evolution," *Chem. Eng. J.*, vol. 382, no. June, p. 123051, 2020,
- [98] M. Wang *et al.*, "Metal-organic frameworks (ZIF-67) as efficient cocatalysts for photocatalytic reduction of CO₂: The role of the morphology effect," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 11, pp. 4768–4775, 2018,
- [99] Y. X. Tan, F. Wang, and J. Zhang, "Design and synthesis of multifunctional metal-organic zeolites," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 6, pp. 2130–2144, 2018,
- [100] M. Ding, R. W. Flaig, H. L. Jiang, and O. M. Yaghi, "Carbon capture and conversion using metal-organic frameworks and MOF-based materials," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, no. 10, pp. 2783–2828, 2019,
- [101] C. Duan, Y. Yu, and H. Hu, "Recent progress on synthesis of ZIF-67-based materials and their application to heterogeneous catalysis," *Green Energy Environ.*, vol. 7, no. 1, pp. 3–15, 2022,
- [102] G. Zhong, D. Liu, and J. Zhang, "The application of ZIF-67 and its derivatives: Adsorption, separation, electrochemistry and catalysts," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 5, pp. 1887–1899, 2018,
- [103] R. Banerjee *et al.*, "High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture," *Science (80-.)*, vol. 319, no. 5865, pp. 939–943, 2008,

- [104] H. Huang *et al.*, "An in situ self-assembly template strategy for the preparation of hierarchical-pore metal-organic frameworks," *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 1–8, 2015,
- [105] J. Qian, F. Sun, and L. Qin, "Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals," *Mater. Lett.*, vol. 82, no. 2012, pp. 220–223, 2012,
- [106] Y. Z. Chen, R. Zhang, L. Jiao, and H. L. Jiang, "Metal–organic framework-derived porous materials for catalysis," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 362, pp. 1–23, 2018,
- [107] B. Xi, Y. C. Tan, and H. C. Zeng, "A General Synthetic Approach for Integrated Nanocatalysts of Metal-Silica@ZIFs," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 326–336, 2016,
- [108] X. Li *et al.*, "Novel BP/BiOBr S-scheme nano-heterojunction for enhanced visible-light photocatalytic tetracycline removal and oxygen evolution activity," *J. Hazard. Mater.*, vol. 387, p. 121690, 2020,
- [109] B. Louangsouphom, X. Wang, J. Song, and X. Wang, "Low-temperature preparation of a N-TiO₂/macroporous resin photocatalyst to degrade organic pollutants," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 17, no. 2, pp. 1061–1066, 2019,
- [110] T. Soltani, A. Tayyebi, and B. K. Lee, "Photolysis and photocatalysis of tetracycline by sonochemically heterojunctioned BiVO₄/reduced graphene oxide under visible-light irradiation," *J. Environ. Manage.*, vol. 232, no. November 2018, pp. 713–721, 2019,
- [111] X. He, T. Kai, and P. Ding, *Heterojunction photocatalysts for degradation of the tetracycline antibiotic: a review*, vol. 19, no. 6. Springer International Publishing, 2021.
- [112] A. Enesca and L. Andronic, "The Influence of Photoactive Heterostructures on the Photocatalytic Removal of Dyes and Pharmaceutical Active Compounds : A Mini-Review," *Nanomaterials*, vol. 10, p. 1766, 2020.
- [113] R. Marschall, "Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 17, pp. 2421–2440, 2014,
- [114] H. Zhou, Y. Qu, T. Zeid, and X. Duan, "Towards highly efficient photocatalysts using semiconductor nanoarchitectures," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 5, pp. 6732–6743, 2012,
- [115] L. Lu, B. Wu, W. Shi, and P. Cheng, "Metal–organic framework-derived heterojunctions as nanocatalysts for photocatalytic hydrogen production," *Inorg. Chem. Front.*, vol. 6, no. 12, pp. 3456–3467, 2019,
- [116] Q. Xu, L. Zhang, J. Yu, S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi, and M. Jaroniec, "Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications," *Mater. Today*, vol. 21, no. 10, pp. 1042–1063, 2018,
- [117] T. Zhou, D. Xu, M. Lu, and P. Wang, "MOF derived Bi₂MoO₆/TiO₂ nanohybrids: enhanced photocatalytic activity for Rhodamine B degradation under sunlike irradiation," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 44, pp. 6431–6444, 2018,
- [118] Y. Xia, S. Shang, X. Zeng, J. Zhou, and Y. Li, "A Novel Bi₂MoO₆/ZIF-8 Composite for Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity," *Nanomaterials*, vol. 9, p. 545, 2019,
- [119] M. Kasinathan, S. Thiripuranthagan, and A. Sivakumar, "Fabrication of 3D/2D Bi₂MoO₆/g-C₃N₄ heterostructure with enhanced photocatalytic behavior in the degradation of harmful organics," *Emergent Mater.*, vol. 4, no. 5, pp. 1363–1376, 2021,
- [120] T. Yan *et al.*, "Facile fabrication of heterostructured g-C₃N₄/Bi₂MoO₆ microspheres with highly efficient activity under visible light irradiation," *Dalt. Trans.*, vol. 44, no. 4, pp. 1601–1611, 2015,
- [121] K. Fu, Y. Pan, C. Ding, J. Shi, and H. Deng, "Photocatalytic degradation of naproxen by Bi₂MoO₆/g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst under visible light: Mechanisms, degradation pathway, and DFT calculation," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 412, no. February, p. 113235, 2021,
- [122] N. Rungjaroentawon, S. Onsuratoom, and S. Chavadej, "Hydrogen production from water splitting under visible light irradiation using sensitized mesoporous-assembled TiO₂-SiO₂ mixed oxide photocatalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 15, pp. 11061–11071, 2012,
- [123] D. B. Hernández-Uresti, D. Sanchez-Martinez, and L. M. Torres-Martinez, "Novel visible light-driven PbMoO₄/g-C₃N₄ hybrid composite with enhanced photocatalytic performance," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 345, pp. 21–26, 2017,

- [124] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, "How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 23, pp. 6814–6817, 2018,
- [125] A. Enesca and L. Isac, "The influence of light irradiation on the photocatalytic degradation of organic pollutants," *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 11, 2020,
- [126] A. H. Jawad, N. S. A. Mubarak, M. A. M. Ishak, K. Ismail, and W. I. Nawawi, "Kinetics of photocatalytic decolourization of cationic dye using porous TiO₂ film," *J. Taibah Univ. Sci.*, vol. 10, no. 3, pp. 352–362, 2016,
- [127] R. Kumar, M. A. Barakat, B. A. Al-Mur, F. A. Alseroury, and J. O. Eniola, "Photocatalytic degradation of cefoxitin sodium antibiotic using novel BN/CdAl₂O₄ composite," *J. Clean. Prod.*, vol. 246, p. 119076, 2020,
- [128] M. A. Mahmoud, A. Poncheri, Y. Badr, and M. G. Abd El Waned, "Photocatalytic degradation of methyl red dye," *S. Afr. J. Sci.*, vol. 105, no. 7–8, pp. 299–303, 2009,
- [129] A. Mondaca, A. Giraldo, G. Pen, R. A. Palominos, and D. Mansilla, "Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO₂ and ZnO suspensions," vol. 144, pp. 100–105, 2009,
- [130] D. B. Hernández-Uresti, D. Sánchez-Martínez, J. Vallejo-Márquez, S. Obregón, and A. Vázquez, "Facile preparation of BiVO₄ thin film by screen-printing technique for its photocatalytic performance in the degradation of tetracycline under simulated sunlight irradiation," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 45, no. 5, pp. 2855–2867, 2019,
- [131] F. Theobald, A. Laarif, and A. W. Hewat, "Redetermination of the crystal structure of α -Bi₂O₃·3MoO₃ by neutron diffraction and the catalytic oxidation of propene," *Mater. Res. Bull.*, vol. 20, no. 6, pp. 653–665, 1985,
- [132] D. Li *et al.*, "Effects of particle size on the structure and photocatalytic performance by alkali-treated TiO₂," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 3, pp. 1–14, 2020,
- [133] M. T. Le, V. H. Do, D. D. Truong, and N. N. Pham, "Sol–Gel Synthesis of Bismuth Molybdate Catalysts for the Selective Oxidation of Propylene to Acrolein: Influence of pH Value and Theoretical Molar Atomic Ratio," *J. Chinese Chem. Soc.*, vol. 64, no. 11, pp. 1326–1332, 2017,
- [134] A. Phuruangrat *et al.*, "Hydrothermal synthesis and characterization of Bi₂MoO₆ nanoplates and their photocatalytic activities," *J. Nanomater.*, vol. 2013, 2013,
- [135] X. Wu *et al.*, "Construction of a Bi₂MoO₆:Bi₂Mo₃O₁₂ heterojunction for efficient photocatalytic oxygen evolution," *Chem. Eng. J.*, vol. 353, pp. 636–644, 2018,
- [136] S. U. Din, M. u. Haq, D. Baohui, and L. Zhu, "Design and synthesis of α -Bi₂Mo₃O₁₂/CoSO₄ composite nanofibers for high-performance SO₂/F₂ sensors at room temperature," *Mater. Today Nano*, vol. 17, p. 100154, 2022,
- [137] S. Obregón, M. A. Ruíz-Gómez, and D. B. Hernández-Uresti, "Direct evidence of the photocatalytic generation of reactive oxygen species (ROS) in a Bi₂W₂O₉ layered-structure," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 506, pp. 111–119, 2017,
- [138] Y. Pang *et al.*, "Synthesis of α -Bi₂Mo₃O₁₂/TiO₂ Nanotube Arrays for Photoelectrochemical COD Detection Application," *Langmuir*, vol. 33, no. 36, pp. 8933–8942, 2017,
- [139] J. Yang *et al.*, "Preparation of g-C₃N₄ with High Specific Surface Area and Photocatalytic Stability," *J. Electron. Mater.*, vol. 50, no. 3, pp. 1067–1074, 2021,
- [140] X. Liu, J. Zhang, Y. Dong, H. Li, Y. Xia, and H. Wang, "A facile approach for the synthesis of Z-scheme photocatalyst ZIF-8/g-C₃N₄ with highly enhanced photocatalytic activity under simulated sunlight," *New J. Chem.*, vol. 42, no. 14, pp. 12180–12187, 2018,
- [141] F. Chen *et al.*, "Enhanced Photocatalytic Degradation of Tetracycline by AgI/BiVO₄ Heterojunction under Visible-Light Irradiation: Mineralization Efficiency and Mechanism," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 48, pp. 32887–32900, 2016,
- [142] K. Yu, S. Yang, H. He, C. Sun, C. Gu, and Y. Ju, "Visible Light-Driven Photocatalytic Degradation of Rhodamine B over NaBiO₃: Pathways and Mechanism," pp. 10024–10032, 2009.
- [143] T. M. O. Le *et al.*, "Enhancement of rhodamine B degradation by Ag nanoclusters-loaded g-C₃N₄ nanosheets," *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 6, pp. 1–10, 2018,
- [144] F. Y. Su and W. De Zhang, "Carbonyl-grafted g-C₃N₄ porous nanosheets for efficient

- photocatalytic hydrogen evolution," *Chem. - An Asian J.*, vol. 12, no. 5, pp. 515–523, 2017,
- [145] J. B. Condon, "Chapter 1 - An Overview of Physisorption," in *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*, J. B. Condon, Ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2006, pp. 1–27.
- [146] Z. D. Lei *et al.*, "The Influence of Carbon Nitride Nanosheets Doping on the Crystalline Formation of MIL-88B(Fe) and the Photocatalytic Activities," *Small*, vol. 14, no. 35, pp. 1–8, 2018,
- [147] S. Gong, Z. Jiang, and S. Zhu, "Heterojunctions With Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activities," *J. Nanopart Res*, vol. 20, pp. 310–323, 2018.
- [148] M. Wu, J. M. Yan, X. W. Zhang, and M. Zhao, "Synthesis of g-C₃N₄ with heating acetic acid treated melamine and its photocatalytic activity for hydrogen evolution," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 354, pp. 196–200, 2015,
- [149] B. Zhu, P. Xia, W. Ho, and J. Yu, "Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C₃N₄," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 344, pp. 188–195, 2015,
- [150] H. Li, S. Yin, T. Sato, and Y. Wang, "Enhanced Photocatalytic Performance of Luminescent g-C₃N₄ Photocatalyst in Darkroom," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–9, 2016,
- [151] X. Liang *et al.*, "Band structure modification of g-C₃N₄ for efficient heterojunction construction and enhanced photocatalytic capability under visible light irradiation," *Catal. Commun.*, vol. 123, pp. 44–48, 2019,
- [152] J. Zhang, H. Hu, Z. Li, and X. W. Lou, "Double-Shelled Nanocages with Cobalt Hydroxide Inner Shell and Layered Double Hydroxides Outer Shell as High-Efficiency Polysulfide Mediator for Lithium-Sulfur Batteries," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, no. 12, pp. 3982–3986, 2016,
- [153] S. H. Hsu *et al.*, "Platinum-free counter electrode comprised of metal-organic-framework (MOF)-derived cobalt sulfide nanoparticles for efficient dye-sensitized solar cells (DSSCs)," *Sci. Rep.*, vol. 4, no. November, 2014,
- [154] X. Sun, X. Lv, M. Sui, X. Weng, X. Li, and J. Wang, "Decorating MOF-derived nanoporous Co/C in chain-like polypyrrole (PPy) aerogel: A lightweight material with excellent electromagnetic absorption," *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 5, 2018,
- [155] H. Park *et al.*, "Zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) rhombic dodecahedrons as full-spectrum light harvesting photocatalyst for environmental remediation," *Solid State Sci.*, vol. 62, pp. 82–89, 2016,
- [156] M. E. Potter, C. P. Ross, D. Gianolio, R. Rios, and R. Raja, "Cobalt-containing zeolitic imidazole frameworks for C-H activation using visible-light redox photocatalysis," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 21, pp. 7262–7269, 2020,
- [157] Z. Yu *et al.*, "Enhanced visible light photocatalytic activity of CdS through controllable self-assembly compositing with ZIF-67," *Mol. Catal.*, vol. 485, no. January, p. 110797, 2020,
- [158] R. M. Abdelhameed and M. El-Shahat, "Fabrication of ZIF-67@MIL-125-NH₂ nanocomposite with enhanced visible light photoreduction activity," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 3, p. 103194, 2019,
- [159] S. Bibi, E. Pervaiz, M. Yang, and O. Rabi, "Mof embedded and cu doped ceo₂ nanostructures as efficient catalyst for adipic acid production: Green catalysis," *Catalysts*, vol. 11, no. 3, pp. 1–19, 2021,
- [160] W. Shao, Y. R. Chen, F. Xie, H. Zhang, H. T. Wang, and N. Chang, "Facile construction of a ZIF-67/AgCl/Ag heterojunction: Via chemical etching and surface ion exchange strategy for enhanced visible light driven photocatalysis," *RSC Adv.*, vol. 10, no. 63, pp. 38174–38183, 2020,
- [161] W. Yang, X. Liu, L. Chen, L. Liang, and J. Jia, "A metal-organic framework devised Co-N doped carbon microsphere/nanofiber hybrid as a free-standing 3D oxygen catalyst," *Chem. Commun.*, vol. 53, no. 28, pp. 4034–4037, 2017,
- [162] H. Chen *et al.*, "Preparation of reduced graphite oxide loaded with cobalt(II) and nitrogen co-doped carbon polyhedrons from a metal-organic framework (type ZIF-67), and its application to electrochemical determination of metronidazole," *Microchim. Acta*, vol. 186, no. 9, 2019,
- [163] A. Dehghan, A. Zarei, J. Jaafari, M. Shams, and A. Mousavi Khaneghah, "Tetracycline removal from aqueous solutions using zeolitic imidazolate frameworks with different

- morphologies: A mathematical modeling," *Chemosphere*, vol. 217, pp. 250–260, 2019,
- [164] Z. Jia *et al.*, "Pt nanoparticles decorated heterostructured g-C₃N₄/Bi₂MoO₆ microplates with highly enhanced photocatalytic activities under visible light," *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–13, 2019,
- [165] K. Xia *et al.*, "Designing Visible-Light-Driven Z-scheme Catalyst 2D g-C₃N₄/Bi₂MoO₆: Enhanced Photodegradation Activity of Organic Pollutants," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 215, no. 21, pp. 2–9, 2018,
- [166] X. Guo, J. Duan, C. Li, Z. Zhang, and W. Wang, "Highly efficient Z-scheme g-C₃N₄/ZnO photocatalysts constructed by co-melting-recrystallizing mixed precursors for wastewater treatment," *J. Mater. Sci.*, vol. 55, no. 5, pp. 2018–2031, 2020,
- [167] Pushpendra, R. K. Kunchala, S. N. Achary, and B. S. Naidu, "NaBi_{0.9}Eu_{0.1}(MoO₄)₂ Nanomaterials: Tailoring the Band Gap and Luminescence by La³⁺ Substitution for Light-Emitting Diodes," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 2, no. 9, pp. 5527–5537, 2019,
- [168] J. Yang, T. Xie, C. Liu, and L. Xu, "Facile fabrication of dumbbell-like β-Bi₂O₃/ graphene nanocomposites and their highly efficient photocatalytic activity," *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 8, 2018,
- [169] Z. Zheng, X. Zu, Y. Zhang, and W. Zhou, "Rational design of type-II nano-heterojunctions for nanoscale optoelectronics," *Mater. Today Phys.*, vol. 15, p. 100262, 2020,
- [170] Z. Khazaee, A. R. Mahjoub, A. H. Cheshme Khavar, V. Srivastava, and M. Sillanpää, "Synthesis of layered perovskite Ag₂F-Bi₂MoO₆/rGO: A surface plasmon resonance and oxygen vacancy promoted nanocomposite as a visible-light photocatalyst," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 379, no. April, pp. 130–143, 2019,
- [171] H. Abbasi, Z. Moradi, M. Ghaedi, and M. M. Sabzehmeidani, "Degradation of Orange G and Trypan blue using Ag₂C₂O₄/Ag/g-C₃N₄ composites as efficient photocatalyst under solar irradiation," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 401, no. July, p. 112755, 2020,
- [172] L. A. Alfonso-Herrera, L. M. Torres-Martínez, and J. M. Mora-Hernández, "A novel Co-based MOF/Pd composite: synergy of charge-transfer towards the electrocatalytic oxygen evolution reaction," *CrystEngComm*, vol. 23, no. 16, pp. 2982–2991, 2021,
- [173] A. W. Burton, K. Ong, T. Rea, and I. Y. Chan, "On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 117, no. 1–2, pp. 75–90, 2009,
- [174] A. Amirjalali and S. Farjami Shayesteh, "Effects of pH and calcination temperature on structural and optical properties of alumina nanoparticles," *Superlattices Microstruct.*, vol. 82, pp. 507–524, 2015,
- [175] S. K. Mishra, H. Roy, A. K. Lohar, S. K. Samanta, S. Tiwari, and K. Dutta, "A comparative assessment of crystallite size and lattice strain in differently cast A356 aluminium alloy," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 75, no. 1, 2015,
- [176] Y. Xu *et al.*, "Ultrathin two-dimensional cobalt-organic framework nanosheets for high-performance electrocatalytic oxygen evolution," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 44, pp. 22070–22076, 2018,
- [177] C. Wiktor, M. Meledina, S. Turner, O. I. Lebedev, and R. A. Fischer, "Transmission electron microscopy on metal-organic frameworks-a review," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 29, pp. 14969–14989, 2017,
- [178] K. Zhao, Z. Zhang, Y. Feng, S. Lin, H. Li, and X. Gao, "Surface oxygen vacancy modified Bi₂MoO₆/MIL-88B(Fe) heterostructure with enhanced spatial charge separation at the bulk & interface," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 268, no. February, p. 118740, 2020,
- [179] D. Guo, R. Wen, M. Liu, H. Guo, J. Chen, and W. Weng, "Facile fabrication of g-C₃N₄/MIL-53(Al) composite with enhanced photocatalytic activities under visible-light irradiation," *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 29, no. 10, pp. 690–697, 2015,
- [180] X. Liu *et al.*, "Improvement of hydrothermal stability of zeolitic imidazolate frameworks," *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 80, pp. 9140–9142, 2013,
- [181] A. Lewis *et al.*, "Crystallization and phase selection of zeolitic imidazolate frameworks in aqueous cosolvent systems: The role and impacts of organic solvents," *Results Eng.*, vol. 17, no. October 2022, p. 100751, 2023,
- [182] F. Saeed *et al.*, "Superhydrophobic ZIF-67 with exceptional hydrostability," *Mater. Today*

- Adv.*, vol. 20, no. September, p. 100448, 2023,
- [183] A. Balakrishnan, K. Gopalram, and S. Appunni, "Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by TiO₂ modified catalyst: kinetics and operating cost analysis," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, no. 25, pp. 33331–33343, 2021,
- [184] P. Muthirulan, C. N. Devi, and M. M. Sundaram, "TiO₂ wrapped graphene as a high performance photocatalyst for acid orange 7 dye degradation under solar/UV light irradiations," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 4, pp. 5945–5957, 2014,
- [185] A. Balakrishnan, S. Appunni, and K. Gopalram, "Immobilized TiO₂/chitosan beads for photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 161, pp. 282–291, 2020,
- [186] K. Li, M. Chen, L. Chen, S. Zhao, W. Xue, and Y. Han, "Investigating the Effect of Bi₂MoO₆/g-C₃N₄ Ratio on Photocatalytic Degradation of Sulfadiazine under Visible Light," *Processes*, vol. 11, no. 4, 2023,

Curriculum Vitae

Formación académica

- Doctor en Ingeniería con Orientación en Ingeniería Ambiental |2020-Presente| Universidad Autónoma de nuevo león (créditos terminados)
- Maestro en ciencias en procesos biológicos |12/07/2019| Universidad veracruzana
- Ingeniero ambiental | 03/ 02/2017 | Universidad veracruzana

Experiencia

- Docente • Instituto tecnológico superior de zongolica • 01/03/2019 – 03/06/2020
 - ✓ Impartición de la experiencia educativa de “Química” con clave AEF-1056 del plan de estudios de Ingeniería en Desarrollo Comunitario IDCO-2010-216 el cual se encuentra autorizado por la Subsecretaría de Educación Superior y la Dirección General de Educación Tecnológica.
 - ✓ Impartición de la experiencia educativa de “Biotecnología” con clave DCG-1003 del plan de estudios de Ingeniería en Desarrollo Comunitario IDCO-2010-216 el cual se encuentra autorizado por la Subsecretaría de Educación Superior y la Dirección General de Educación Tecnológica.
 - ✓ Impartición de la experiencia educativa de “Fisiología Vegetal” con clave FOD-1018 del plan de estudios de Ingeniería Forestal IFOR-2010-226 el cual se encuentra autorizado por la Subsecretaría de Educación Superior y la Dirección General de Educación Tecnológica.
 - ✓ Impartición de la experiencia educativa de “Muestreo y Regresión” con clave FOC-1027 del plan de estudios de Ingeniería Forestal IFOR-2010-226 el cual se encuentra autorizado por la Subsecretaría de Educación Superior y la Dirección General de Educación Tecnológica.
 - ✓ Impartición de la experiencia educativa de “Hidrología” con clave FOC-1020 del plan de estudios de Ingeniería Forestal IFOR-2010-226 el cual se encuentra autorizado por la Subsecretaría de Educación Superior y la Dirección General de Educación Tecnológica.
 - ✓ Impartición de la experiencia educativa de “Química Analítica” con clave ASF-1019 del plan de estudios de Ingeniería en Innovación Agrícola Sustentable IIAS-2010-221 el cual se encuentra autorizado por la Subsecretaría de Educación Superior y la Dirección General de Educación Tecnológica.

- ✓ Impartición de la experiencia educativa de “Métodos Numéricos” con clave SCC-1017 del plan de estudios de Ingeniería en Sistemas Computacionales ISIC-2010-224 el cual se encuentra autorizado por la Subsecretaría de Educación Superior y la Dirección General de Educación Tecnológica.
 - ✓ Impartición de la experiencia educativa de “Química” con clave AEC-1058 del plan de estudios de Ingeniería en Sistemas Computacionales ISIC-2010-224 el cual se encuentra autorizado por la Subsecretaría de Educación Superior y la Dirección General de Educación Tecnológica.
 - ✓ Impartición de la experiencia educativa de “Cálculo Diferencial” con clave ACF-0901 pertenecientes a los planes de estudios de las carreras de Ingeniería en Desarrollo Comunitario IDCO-2010-216 e Ingeniería en Sistemas Computacionales ISIC-2010-224 los cuales se encuentran autorizados por la Subsecretaría de Educación Superior y la Dirección General de Educación Tecnológica.
 - ✓ Impartición de la experiencia educativa de “Fundamentos de Física” con clave GEC-0909 del plan de estudios de Ingeniería en Gestión Empresarial IGEM-2009-201 el cual se encuentra autorizado por la Subsecretaría de Educación Superior y la Dirección General de Educación Tecnológica.
 - ✓ Impartición de la experiencia educativa de “Estadística Inferencial II” con clave GEG-0908 del plan de estudios de Ingeniería en Gestión Empresarial IGEM-2009-201 el cual se encuentra autorizado por la Subsecretaría de Educación Superior y la Dirección General de Educación Tecnológica.
- Estancia de investigación • Instituto de ingeniería – Coordinación de ingeniería hidráulica y ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) • 02/05/2023 – 31/08/2023
 - ✓ Pruebas de degradación de contaminantes emergentes utilizando un simulador solar
 - ✓ Usuario de laboratorio certificado por norma ISO
 - ✓ Manejo de equipo de potencial Z
 - ✓ Manejo de equipo de fisisorción de nitrógeno

- Estancia de investigación • Unidad de investigación preclínica (UNIPREC) • Facultad de Química “conjunto E”, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)• 03/09/2018 – 19/10/2018
 - ✓ Pruebas citotóxicas a polímeros metal-orgánicos (MOF).
 - ✓ Descongelamiento y congelamiento de líneas celulares
 - ✓ Proliferación de líneas celulares
 - ✓ Conteo de células
 - ✓ Tripsinización de células
- Estancia de investigación • facultad de química “conjunto b”, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)• 20/08/2018 – 16/11/2018
 - ✓ Manejo de equipo de difracción de rayos X (DRX) de polvos cristalinos.
 - ✓ Manejo de espectrofotómetro infrarrojo FTIR.
 - ✓ Manejo de espectrofotómetros UV-vis en disolución y en estado sólido.
 - ✓ Manejo de equipo de medición de carga iónica superficial.
- Servicio social • Instituto de ecología A.C. (INECOL)• 17/02/2015 – 29/06/2015
 - ✓ Muestreo y análisis de aguas residuales: determinación de sólidos totales, solidos suspendidos, sólidos volátiles, solidos sedimentables, DBO₅, y DQO.
 - ✓ Mantenimiento de humedales construidos.
 - ✓ Muestreo de gases de efecto invernadero en suelos.
 - ✓ Determinación de humedad en suelos.
 - ✓ Preparación de soluciones molares.

Idiomas

- Inglés nivel B1
- Certificación TOELF ITP con puntaje de 467 puntos

Participación en congresos

- Ponente en el Coloquio de Investigación Multidisciplinaria Evento Internacional CIM Orizaba 2019 celebrado en el Instituto Tecnológico de Orizaba - Tecnológico Nacional de México en la ciudad de Orizaba, Veracruz , los días 16, 17, 18 de octubre de 2019. Presentación de la ponencia “Adsorción de naranja de metilo en medio acuoso empleando un MOF de cobalto”.
- Ponente en el 9no Encuentro de Química Inorgánica (EQI) 2019, celebrado en la Universidad Veracruzana (UV) en la ciudad de Orizaba, Veracruz, los días 25, 26, 27

y 28 de junio de 2019. Presentación de la ponencia *“Alta capacidad de adsorción de naranja de metilo en solución acuosa empleando un MOF-Co”*.

- Ponente en el Coloquio de Investigación Multidisciplinaria Evento Internacional CIM-Orizaba 2018 celebrado en el Instituto Tecnológico de Orizaba - Tecnológico Nacional de México en la ciudad de Orizaba, Veracruz , los días del 22 y 23 de noviembre de 2018. Presentación de la ponencia *“Remoción de rojo congo en soluciones acuosas mediante un MOF derivado de acetato de zinc”*.
- Ponente en el Simposio Internacional en Ciencia de Materiales y Equidad de Género celebrado en el Instituto de Ciencias Físicas de la Universidad Autónoma de México (UNAM) en la ciudad de Cuernavaca, Morelos, los días 7 , 8 y 9 de marzo de 2018 en. Presentación de la ponencia *“Alta Eficiencia de Remoción de Colorantes Azoicos Mediante la Aplicación del Polímero Metal-Orgánico MOF UV11”*
- Ponente en el Coloquio de Investigación Multidisciplinaria Evento Internacional CIM-Orizaba 2017 celebrado en el Instituto Tecnológico de Orizaba - Tecnológico Nacional de México en la ciudad de Orizaba, Veracruz, los días 19 y 20 de octubre de 2017. Presentación de la ponencia *“Remoción de colorante rojo congo en solución acuosa utilizando un polímero metal-orgánico como adsorbente”*.
- Ponente en el Coloquio de Investigación Multidisciplinaria Evento Internacional CIM-Orizaba 2016 celebrado en el Instituto Tecnológico de Orizaba - Tecnológico Nacional de México en la ciudad de Orizaba, Veracruz, los días 20 y 21 de octubre de 2016. Presentación de la ponencia *“Aplicación de un material metal orgánico para la remoción de naranja de metilo en solución acuosa”*.

Publicación de artículos

- Título: “One-step microwave-assisted hydrothermal synthesis of α -Bi₂Mo₃O₁₂ without surfactants at low temperature for their application in tetracycline photodegradation”; Revista: Materials Today Communications; Año: 2022; Volumen: 33; Páginas: 104695; Autores: J.S. Rodríguez-Girón, D.B. Hernández-Uresti b, S. Obregón, I. Juárez-Ramírez, D. Sánchez-Martínez; Indexada en JCR - Journal Citation Reports (Factor de Impacto); Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352492822015367?via%3DiHub>
- Título: “Adsorción de naranja de metilo en medio acuoso empleando un MOF de cobalto”; Revista: COLOQUIO DE INVESTIGACIÓN MULTIDISCIPLINARIA JOURNAL CIM; Año: 2019; Número de la revista: 1; Volumen: 7; Páginas: 1439 -

1446; Autores: Rodríguez Girón Jesús Sebastián, Colorado Peralta Raúl, Ramírez Herrera Daniel Julián, Chiñas Rojas Lidia Elena, Rivera Villanueva José María; ISSN electrónico: 2007-8102; Indexada en Latindex; Disponible en: <https://www.cim-tecnm.com/articulos>

- Título: “Remoción de rojo congo en soluciones acuosas mediante un MOF derivado de acetato de zinc”; Revista: COLOQUIO DE INVESTIGACIÓN MULTIDISCIPLINARIA JOURNAL CIM; Año: 2018; Número de la revista: 1; Volumen: 6; Páginas: 1668 - 1675; Autores: Rodríguez Girón Jesús Sebastián, Colorado Peralta Raúl, Ramírez Herrera Daniel Julián, Chiñas Rojas Lidia Elena, Rivera Villanueva José María; ISSN electrónico: 2007-8102; Indexada en Latindex; Disponible en: <https://www.cim-tecnm.com/cim2018-1>
- Título: “Remoción de colorante rojo congo en solución acuosa utilizando un polímero metal-orgánico como adsorbente”; Revista: COLOQUIO DE INVESTIGACIÓN MULTIDISCIPLINARIA JOURNAL CIM; Año: 2017; Número de la revista: 2; Volumen: 5; Páginas: 1310 - 1317; Autores: Rodríguez Girón Jesús Sebastián, Morales Tapia Alfredo Alberto, Ramírez Herrera Daniel Julián, Chiñas Rojas Lidia Elena, Rivera Villanueva José María; ISSN electrónico: 2007-8102; Indexada en Latindex; Disponible en: <https://www.cim-tecnm.com/articulos>
- Título: Transporte membranal; Tipo de medio: Impreso y digital; Tipo de artículo: Difusión nacional; Tipo de Público: En general; Publicado: Diario de Xalapa; Página: 3E Cultura; Fecha: 17/10/2017; Autores: Cessa Mendoza Alicia, Rojas Estrada Anahí, Reyes Cruz Eder, Lozano Coavichi Lucero Ivonne, Rodríguez Girón Jesús Sebastián, Bautista Hernández Susana, López Monteon Aracely Disponible en: <https://www.uv.mx/cienciauv/blog/transportemembranali/>
- Título: “Aplicación de un material metal orgánico para remoción de naranja de metilo en solución acuosa”; Revista: COLOQUIO DE INVESTIGACIÓN MULTIDISCIPLINARIA JOURNAL CIM; Año: 2016; Número de la revista: 1; Volumen: 4; Páginas: 755 - 762; Autores: Rodríguez Girón Jesús Sebastián, Morales Tapia Alfredo Alberto, Flores Andrade Enrique, Chiñas Rojas Lidia Elena, Rivera Villanueva José María; ISSN electrónico: 2007-8102; Indexada en Latindex; Disponible en: <https://www.cim-tecnm.com/articulos>