

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



TESIS

**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE TETRACICLINA
E INACTIVACIÓN DE E. coli EN SISTEMAS ACUOSOS
MEDIANTE INMOVILIZADOS DE HETEROESTRUCTURAS
FeVO₄/X (X= WO₃ y Bi₂O₃) VÍA SCREEN—PRINTING.**

PRESENTADA POR

LBG. DEYNA IDALIA DE LA FUENTE RODRÍGUEZ

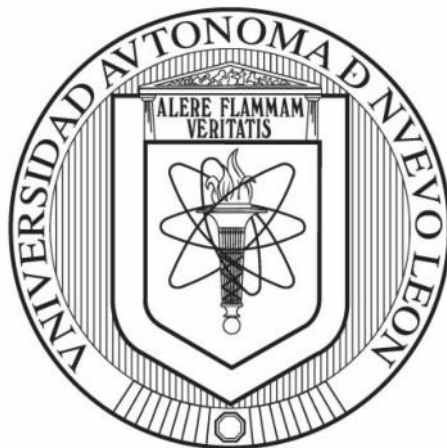
COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN CIENCIAS
CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

2024

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL



**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE TETRACICLINA E
INACTIVACIÓN DE *E. coli* EN SISTEMAS ACUOSOS MEDIANTE
INMOVILIZADOS DE HETEROESTRUCTURAS FeVO_4/X ($\text{X} = \text{WO}_3$ y
 Bi_2O_3) VÍA SCREEN—PRINTING.**

POR

LBG. DEYNA IDALIA DE LA FUENTE RODRÍGUEZ

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

**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE TETRACICLINA E
INACTIVACIÓN DE *E. coli* EN SISTEMAS ACUOSOS MEDIANTE
INMOVILIZADOS DE HETEROESTRUCTURAS FeVO₄/X (X= WO₃ y
Bi₂O₃) VÍA SCREEN—PRINTING.**

Aprobación de la tesis:

DR. DANIEL SÁNCHEZ MÁRTINEZ.

Director de Tesis.

DRA. DIANA BERENICE HERNANDEZ URESTI.

Co- director de Tesis.

Dr. Isaías Juárez Ramírez.

Revisor interno.

RESUMEN

Deyna Idalia de la Fuente Rodríguez

Fecha

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título del Estudio: DEGRADACIÓN FOTOCATALITICA DE TETRACICLINA E INACTIVACIÓN DE *E. coli* EN SISTEMAS ACUOSOS MEDIANTE INMOVILIZADOS DE HETEROESTRUCTURAS FeVO₄/X (X= WO₃ y Bi₂O₃) VÍA SCREEN—PRINTING.

Número de páginas: Candidata para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental.

Área de Estudio: Ingeniería Ambiental.

Propósito y Método del Estudio:

En el presente trabajo se desarrollaron heteroestructuras de FeVO₄/X (X= WO₃ y Bi₂O₃) inmovilizadas vía Screen—Printing, se caracterizó mediante difracción de Rayos X, análisis de área superficial mediante la técnica BET, Espectroscopía de Reflectancia Difusa, EDS y Microscopía Electrónica de Barrido. Además, se evaluó la degradación, la reciclabilidad y el grado de mineralización en medio acuoso mediante

fotocatálisis heterogénea bajo radiación visible. Adicionalmente, se realizó una evaluación para determinar si el inmovilizado desarrollado es capaz de inactivar *Escherichia coli*.

Contribuciones y Conclusiones:

Se logró obtener las condiciones de síntesis de vanadato de hierro mediante Hidrotermal Asistido con Irradiación Microondas demostrando que la potencia es el parámetro más influyente en la mejora de las propiedades del material. Por otro lado, el desarrollo de inmovilizados desarrollado mediante Screen—Printing permitió el ahorro de energía y costos para su producción.

En particular, FeVO_4 se obtuvo en fase triclinica, con un band gap de 2.05 eV que corresponde a la región del espectro visible; mediante SEM se logró observar una morfología irregular, acorde a lo reportado en la literatura; por otro lado, el área superficial y el tamaño de cristalito del material aumento conforme incrementaba la potencia del equipo, y por consecuencia, la actividad fotocatalítica del material incremento.

El desarrollo de inmovilizados de FeVO_4/X ($\text{X} = \text{WO}_3$ y Bi_2O_3) permitió incrementar el tamaño de cristalito y el área superficial del inmovilizado, el band gap de las muestras corresponden a la región del espectro visible permitiendo el uso de luz solar simulada. La actividad fotocatalítica de los inmovilizados incremento debido a que se obtuvo una degradación de 73 y 75% respectivamente. Además, se realizo la prueba de Carbono Orgánico Total con el propósito de determinar el porcentaje de mineralización de la tetraciclina, obteniendo aproximadamente 55% en ambas en heteroestructuras.

La evaluación de *E. coli* permitió confirmar que FeVO_4 y la heteroestructura FeVO_4/X ($\text{X} = \text{WO}_3$ y Bi_2O_3) presenta actividad antimicrobiana obteniendo una inactivación de *E. coli* parcial y completa, respectivamente,

FIRMA DEL ASESOR: _____

Dr. Daniel Sánchez Martínez.

DEDICATORIA

A **mi mamá** Dora Idalia Rodríguez Cantú por tu apoyo durante toda mi vida, te considero un ejemplo a seguir, gracias por impulsarme siempre a seguir adelante y a aprovechar las oportunidades que me brinda la vida. Te amo mamá, cada uno de mis triunfos son dedicados para ti.

A **mi papá** José Antonio de la Fuente Salazar †, agradezco todo lo que hiciste por mí el tiempo que la vida te lo permitió, siempre vivirás en mi mente y en mi corazón.

A **mis hermanas** Jaqueline de la Fuente y Fernanda de la Fuente, por su apoyo brindado, por los consejos que me han brindado a lo largo de la vida, por soportar mi mal humor por el estrés y siempre motivarme a alcanzar mis metas y terminar mis proyectos.

A **Priteesh Hanumante** por escucharme siempre, por apoyarme siempre que lo ocupé tanto en lo académico como en lo personal y ser una motivación a lo largo de este tiempo, eres alguien muy especial para mí y siempre será así. Te quiero mucho.

AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis, el **Dr. Daniel Sánchez Martínez**, por brindarme la confianza y la oportunidad de realizar este proyecto, por su asesoramiento, apoyo y paciencia. Gracias por cada uno de los consejos brindados a lo largo de la maestría y por haber compartido sus conocimientos conmigo.

A mi codirectora de tesis, la **Dra. Diana Berenice Hernández Uresti** por su apoyo y confianza desde la licenciatura, por haberme enseñado lo que es el área de la fotocatalisis. Gracias por la paciencia y su enseñanza.

Realmente espero volver a trabajar con ustedes en un futuro ya que ambos son una fuente de inspiración para ser investigadora.

A **Jesús Calvillo** por siempre escucharme, darme los mejores consejos, por siempre transmitirme tu alegría, y hacerme ver que las cosas nunca son tan malas como parecen y siempre existe hay un lado positivo.

A mi **Tía Mago**, mi **Tía Julieta**, mi **Tía Malena** y a mi **Tía Maye** por su apoyo incondicional desde que soy pequeña, por ser siempre un apoyo y respaldo personal y emocional.

A **mis compañeros de maestría** por siempre alegrar mis días al llegar al laboratorio, por todas las pláticas, convivencia y ser un escape del estrés.

A **Gabino Acosta, Edson Avilés, Miguel Uvalle, Alejandro Rodríguez, Gabriel Aldaco, Norberto Cerecedo, Arturo Palacios, Mario Cruz y Mauricio Garza** son de las mejores amistades que tengo, gracias por siempre escucharme y estar para mí hasta en los momentos de estrés. Los quiero mucho.

A **Antonio Becerril, Hugo Mendoza y Noé Estrada** gracias por escucharme y ser una gran fuente de apoyo.

A **Federico Cosimo** y **Jefferson Jiménez** por apoyarme en todo durante mi estadía en Madrid, se convirtieron en hermanos para mí.

En general al **Departamento de Ecomateriales y Energía de la Facultad de Ingeniería Civil**, por el apoyo brindado para la caracterización de mis materiales y por el asesoramiento brindado para el uso de equipos del laboratorio. En particular a **José Ángel González**, por tu apoyo dentro y fuera del departamento, por los consejos y hacer más ligeros los días en el laboratorio.

A los miembros de la **Planta Depuradora y Laboratorio de Análisis de Aguas (LAGUA)** de la Universidad Rey Juan Carlos, en especial al **Dr. Javier Marugán** por permitirme realizar la estancia de investigación bajo su dirección y al **Dr. Carlos Sotelo** por apoyarme durante toda la estancia y apoyarme con todo lo necesario durante la experimentación.

Al **Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por el financiamiento de la beca brindada a lo largo de estos dos años, y su apoyo para realizar este proyecto, bajo el **CVU 1106244**.

Contenido

1. Capítulo 1. Introducción y Antecedentes.	20
1.1. Introducción.	20
1.1.1. Contaminación del agua.	20
1.1.2. Contaminantes emergentes.	21
1.1.2.1. Contaminación por fármacos.	22
1.1.2.1.1. Tetraciclina.	24
1.1.2.2. Contaminación por microorganismos.	26
1.1.2.2.1. Contaminación por <i>Escherichia coli</i>.	27
1.1.3. Tratamientos de agua residual.	28
1.1.3.1. Tratamientos Convencionales.	28
1.1.3.2. Procesos de Oxidación Avanzada.	28
1.1.3.3. Fotocatálisis Heterogénea.	29
1.2. Antecedentes.	33
1.2.1. Fotocatalizadores.	33
1.2.2. Vanadato de Hierro (FeVO₄).	34
1.2.3. Óxido de Bismuto (Bi₂O₃).	36
1.2.4. Óxido de Tungsteno (WO₃).	36
1.3. Justificación.	37
1.4. Hipótesis.	38
1.5. Objetivo general.	38
1.5.1. Objetivos particulares.	38
2. Capítulo 2. Experimental.	40
2.1. Métodos de síntesis.	40
2.1.1. Hidrotermal Asistido con Irradiación Microondas.	40
2.1.1.1. Síntesis de Vanadato de Hierro (FeVO₄).	40
2.1.1.2. Síntesis de Óxido de Tungsteno (WO₃).	42
2.1.1.3. Desarrollo de heteroestructuras FeVO₄/WO₃.	43
2.1.2. Método de Sonoquímica.	43
2.1.2.1. Síntesis de Óxido de Bismuto (Bi₂O₃).	43
2.1.2.2. Desarrollo de heteroestructuras FeVO₄/Bi₂O₃.	44
2.2. Screen—Printing.	45
2.3. Métodos de caracterización.	47

2.3.1.	Difracción de Rayos X.....	47
2.3.2.	Espectroscopía de Reflectancia Difusa.	47
2.3.3.	Análisis de área superficial.	48
2.3.4.	Microscopía Electrónica de Barrido.....	48
2.3.5.	Pruebas fotocatalíticas.....	48
2.3.5.1.	Reactor fotocatalítico.....	48
2.3.5.2.	Metodología para las pruebas de degradación fotocatalítica.	50
2.3.5.3.	Pruebas de reacción de secuestradores de especies.....	51
2.3.5.4.	Pruebas de estabilidad de los materiales.....	52
2.3.5.5.	Determinación de Carbón Orgánico Total.....	52
2.4.	Pruebas de microbiología.....	54
2.4.1.	Esterilización del material.....	54
2.4.2.	Preparación del medio de cultivo.	54
2.4.3.	Pruebas fotocatalíticas para la inactivación de <i>E. coli</i>	54
2.4.4.	Conteo de colonias.....	57
3.	Capítulo 3. Resultados y discusión.....	59
3.1.	Compuestos simples.....	59
3.1.1.	Vanadato de Hierro (FeVO_4).	59
3.1.2.	Caracterización estructural.	59
3.1.2.1.	Difracción de Rayos-X.	59
3.1.3.1.	Espectroscopía de Reflectancia Difusa.	62
3.1.4.1.	Análisis de área superficial.	63
3.1.5.1.	Microscopía Electrónica de Barrido.....	64
3.1.6.	Evaluación fotocatalítica.....	65
3.1.6.2.	Estabilidad del fotocatalizador.	69
3.1.6.3.	Carbono Orgánico Total.....	70
3.1.6.4.	Reacción de secuestradores de especies.....	71
3.2.	Óxido de Bismuto (Bi_2O_3).....	72
3.2.1.	Caracterización estructural.	72
3.2.1.1.	Difracción de Rayos-X.	72
3.2.2.1.	Espectroscopía de Reflectancia Difusa.	73
3.2.3.1.	Análisis de área superficial.	74
3.2.3.2.	Microscopía Electrónica de Barrido.....	75

3.3.	Óxido de Tungsteno (WO_3).....	76
3.3.3.	Caracterización estructural.....	76
3.3.3.1.	Difracción de Rayos-X.....	76
3.3.4.1.	Espectroscopía de Reflectancia Difusa.....	77
3.3.5.1.	Análisis de área superficial.....	79
3.3.6.1.	Microscopía Electrónica de Barrido.....	79
3.3.7.	Desarrollo de heteroestructuras: $FeVO_4/Bi_2O_3$	80
3.3.8.	Caracterización estructural.....	80
3.3.8.1.	Difracción de Rayos-X.....	80
3.3.9.1.	Espectroscopía de Reflectancia Difusa.....	83
3.3.10.1.	Microscopía Electrónica de Barrido.....	84
3.3.11.	Evaluación fotocatalítica.....	87
3.3.11.1.	Prueba de emisión de Fotoluminiscencia.....	89
3.3.11.2.	Estabilidad del fotocatalizador.....	90
3.3.11.3.	Carbono Orgánico Total.....	91
3.3.11.4.	Reacción de secuestradores de especies.....	92
3.3.12.	Mecanismo de degradación.....	93
3.3.13.	Inactivación de <i>E. coli</i>	94
3.4.	Desarrollo de heteroestructuras: $FeVO_4/WO_3$	96
3.4.3.	Caracterización estructural.....	96
3.4.3.1.	Difracción de Rayos-X.....	96
3.4.4.1.	Espectroscopía de Reflectancia Difusa.....	99
3.4.5.1.	Análisis de área superficial.....	100
3.4.6.1.	Microscopía Electrónica de Barrido.....	101
3.4.7.	Evaluación fotocatalítica.....	104
3.4.7.1.	Prueba de emisión de Fotoluminiscencia.....	107
3.4.7.2.	Estabilidad del fotocatalizador.....	108
3.4.7.3.	Carbono Orgánico Total.....	109
3.4.7.4.	Reacción de secuestradores de especies.....	110
3.4.7.5.	Mecanismo de reacción.....	111
3.4.8.	Inactivación de <i>E. coli</i>	112
4.	Capítulo 4: Conclusiones.....	113
5.	Divulgación del proyecto.....	116

6. Referencias Bibliográficas	120
--	-----

INDICE DE TABLAS.

- Tabla 1.** Estudios de detección de tetraciclina presente en los ecosistemas.
- Tabla 2.** Tabla comparativa de Procesos de Oxidación Avanzada.
- Tabla 3.** Trabajos previos de Vanadato de Hierro utilizando fotocatalisis.
- Tabla 4.** Condiciones de síntesis utilizadas en el Hidrotermal Asistido con Irradiación Microondas.
- Tabla 5.** Heterouniones realizadas de $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$.
- Tabla 6.** Parámetros cinéticos para los diferentes órdenes de reacción.
- Tabla 7.** Cantidad de secuestradores de especies utilizados para la degradación de tetraciclina.
- Tabla 8.** Condiciones de síntesis utilizadas en el Hidrotermal Asistido con Irradiación Microondas.
- Tabla 9.** Características cristalinas de FeVO_4 a diferentes condiciones de síntesis.
- Tabla 10.** Propiedades físicas de FeVO_4 a diferentes condiciones de síntesis.
- Tabla 11.** Nomenclatura de los inmovilizados desarrollados de $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ mediante Screen—Printing.
- Tabla 12.** Cálculo del tamaño de cristal obtenido del difractograma de la heteroestructura $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ a diferentes concentraciones.
- Tabla 13.** Patrones cinéticos para la degradación de Tetraciclina utilizando inmovilizados de $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$.
- Tabla 14.** Patrones cinéticos para la degradación de Tetraciclina utilizando inmovilizados $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$.
- Tabla 15.** Patrones cinéticos para la inactivación de *E. coli*: $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$.
- Tabla 16.** Nomenclatura utilizada para los inmovilizados de $\text{FeVO}_4/\text{WO}_3$ desarrollados vía Screen—Printing.
- Tabla 17.** Cálculo del tamaño de cristal obtenido del difractograma de la heteroestructura $\text{FeVO}_4/\text{WO}_3$ a diferentes concentraciones.
- Tabla 18.** Características generales de las heteroestructuras FeVO_4 y WO_3 .

Tabla 19. Patrones cinéticos para la degradación de Tetraciclina utilizando inmobilizados de $\text{FeVO}_4/\text{WO}_3$.

Tabla 20. Patrones cinéticos para la inactivación *E. coli*: $\text{FeVO}_4/\text{WO}_3$.

INDICE DE FIGURA.

- Figura 1.** Vías de contaminación de fármacos.
- Figura 2.** Estructura química de la Tetraciclina.
- Figura 3.** Cantidad total (en toneladas) de Tetraciclina utilizada con fines veterinarios en el mundo en el 2013.
- Figura 4.** Esquema representativo de la reacción fotocatalítica.
- Figura 5.** Esquema del proceso fotocatalítico para microorganismos.
- Figura 6.** Metodología para la síntesis de FeVO_4 mediante Hidrotermal Asistido con Irradiación de Microondas.
- Figura 7.** Síntesis de óxido de tungsteno vía Hidrotermal Asistido con Irradiación de Microondas.
- Figura 8.** Síntesis de Óxido de Bismuto mediante sonoquímica.
- Figura 9.** Metodología para la preparación de heteroestructuras $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$.
- Figura 10.** Metodología para el desarrollo de inmobilizados preparados vía Screen—Printing.
- Figura 11.** Diseño de inmobilizados.
- Figura 12.** Reactor fotocatalítico con inmersión de lámpara.
- Figura 13.** Metodología para la evaluación fotocatalítica de Tetraciclina.
- Figura 14.** Equipo TOC-V para el análisis de Carbono Orgánico Total.
- Figura 15.** Metodología general de la siembra y evaluación de *E. coli*.
- Figura 16.** Diseño de reactor para evaluación fotocatalítica de inactivación de *E. coli*.
- Figura 17.** Cabina de seguridad clase II.
- Figura 18.** Patrón de difracción de Vanadato de Hierro a diferentes condiciones de síntesis.
- Figura 19.** Espectro de UV-Vis reflectancia difusa del material Fe 8/150.
- Figura 20.** Micrografías SEM a diferentes condiciones de síntesis preparadas por el método Hidrotermal Asistido con Irradiación Microondas: a) Fe 4/100, b) Fe 4/150, c) Fe 6/100, d) Fe 6/120, e) Fe 6/150, f) Fe 8/100, g) Fe 8/120 y h) Fe 8/150.
- Figura 21.** Degradación fotocatalítica de tetraciclina (TC) a 10 ppm en medio acuoso.

- Figura 22.** Evaluación comparativa fotocatalítica de Vanadato de Hierro a diferentes potencias.
- Figura 23.** Evaluación de emisión de fotoluminiscencia.
- Figura 24.** Estabilidad del fotocatalizador al ser reutilizado durante 4 ciclos.
- Figura 25.** Análisis de Carbono Orgánico Total.
- Figura 26.** Pruebas de secuestradores de especies para la degradación fotocatalítica de tetraciclina en medio acuoso.
- Figura 27.** Difractograma de Óxido de Bismuto sintetizado mediante Sonoquímica.
- Figura 28.** Espectro de absorción UV-Vis de Bi₂O₃.
- Figura 29.** Diseño de Heteroestructuras Tipo 2: FeVO₄/Bi₂O₃.
- Figura 30.** Micrografías SEM del óxido de bismuto.
- Figura 31.** Difractograma de Óxido de Tungsteno sintetizado vía Hidrotermal Asistido con Irradiación de Microondas.
- Figura 32.** Espectro de absorción UV-Vis de WO₃.
- Figura 33.** Diseño Esquema Z: FeVO₄/WO₃.
- Figura 34.** Micrografía SEM de Óxido de Tungsteno.
- Figura 35.** Difractograma de la heteroestructura formada por FeVO₄ y Bi₂O₃.
- Figura 36.** Micrografía SEM del inmovilizado de F/B 45%.
- Figura 37.** EDS y mapeo del inmovilizado F/B 10%.
- Figura 38.** EDS y mapeo del inmovilizado F/B 45%.
- Figura 39.** Evaluación fotocatalítica con el uso de FeVO₄/Bi₂O₃ inmovilizado para la degradación de Tetraciclina (TC) a 10 ppm en medio acuoso con el uso de luz solar simulada.
- Figura 40.** Emisión de Fotoluminiscencia del inmovilizado: FeVO₄/Bi₂O₃.
- Figura 41.** Pruebas de reciclabilidad de los inmovilizados.
- Figura 42.** Evaluación del Carbono Orgánico Total de F/B: 45%.
- Figura 43.** Pruebas de secuestradores de especies para la degradación fotocatalítica de tetraciclina.
- Figura 44.** Cinética de inactivación de *Escherichia coli* con el uso de irradiación solar simulada.
- Figura 45.** Patrón de difracción de DRX FeVO₄, WO₃ y F/W 1%.

- Figura 46.** *Microscopía Electrónica de Barrido de la muestra F/W 1%.*
- Figura 47.** EDS y mapeo del inmovilizado F/W 1%.
- Figura 48.** EDS y mapeo del inmovilizado F/W 50%.
- Figura 49.** Evaluación fotocatalítica con el uso de $\text{FeVO}_4/\text{WO}_3$ inmovilizado para la degradación de Tetraciclina (TC) a 10 ppm en medio acuoso con el uso de luz solar simulada.
- Figura 50.** Emisión de Fotoluminiscencia del inmovilizado: $\text{FeVO}_4/\text{WO}_3$.
- Figura 51.** Evaluación de reciclabilidad durante 4 repeticiones.
- Figura 52.** Análisis de Carbono Orgánico Total (TOC): $\text{FeVO}_4/\text{WO}_3$.
- Figura 53.** Pruebas de secuestradores de especies para la degradación fotocatalítica de tetraciclina en medio acuoso: $\text{FeVO}_4/\text{WO}_3$.
- Figura 54.** Cinética de inactivación de *Escherichia coli* con el uso de luz solar simulada.

ABREVIACIONES.

A	Aceptor de electrones.
BC	Banda de conducción.
BET	Brunauer Emmett y Teller.
Bi(NO₃)₃	Nitrato de Bismuto.
Bi₂O₃	Óxido de Bismuto.
BV	Banda de Valencia
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua.
D	Especie donadora.
DRS	Espectroscopia de Reflectancia Difusa.
DRX	Difracción de Rayos X.
E. coli	<u><i>Escherichia coli</i></u> .
EDS	Espectroscopia de Rayos X de energía dispersa.
Eg	Banda prohibida (Band gap).
Fe(NO₃)₃ • 9 H₂O	Nitrato de Hierro (III) nonahidratado.
FeVO₄	Vanadato de Hierro.
H₂	Gas Hidrogeno.
H₄₂N₁₀O₄₂W₁₂•H₂O	Paratungstato de amonio hidratado.
HO₂•	Peróxido.
m².g⁻¹	Metros cuadrados por gramo de material.
mL	Mililitros.
ng/L	Nanogramos sobre litro.
NH₄OH	Hidróxido de Amonio.
NH₄VO₃	Metavanadato de Amonio.
Nm	Nanómetros.
•OH	Radical Hidroxilo.
O₂	Oxigeno.
O₂•-	Superóxido.
pH	Potencial de Hidrogeno.

PL	Fotoluminiscencia.
POA's	Procesos de Oxidación Avanzada.
Ppm	Partes por Millón.
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido.
TC	Tetraciclina.
TiO₂	Dióxido de Titanio.
TOC	Carbono Orgánico Total.
UV	Ultravioleta.
W	Potencia.
WO₃	Óxido de Tungsteno.
μL/L	Microlitro

Capítulo 1. Introducción y Antecedentes.

1.1. Introducción.

1.1.1. Contaminación del agua.

El agua es un recurso natural cada vez más limitado debido a que en los últimos años ha ido en aumento su uso por el desarrollo de la sociedad y de la industria. Se calcula que en la tierra se tiene aproximadamente 385,000,000 km³ de su superficie rodeada por agua dentro de la cual el 97.3% es salada, el 2.08% se localiza en los polos y el porcentaje restante es la disponible para el uso y consumo humano, siendo un porcentaje bajo y genera escasez y desabasto en muchas partes del mundo, añadiendo que suelen presentar diferentes contaminantes que afectan su calidad y su consumo puede generar problemas en la salud [1].

La contaminación del agua puede provenir de dos fuentes: las fuentes naturales y las fuentes antropogénicas, siendo la última la de mayor importancia ya que los contaminantes se derivan por la industria, el comercio, la agricultura, la sociedad entre otros [2].

A pesar de que ya existan múltiples técnicas para su tratamiento, la CONAGUA [3] ha reportado que en México el 54% de las aguas residuales no son tratadas y son utilizadas en el sector agrícola o son desechadas de manera directa a los cuerpos de agua provocando un problema ambiental. A consecuencia de esto se han realizado diferentes estudios en los ecosistemas demostrando la presencia de diferentes contaminantes, tal y como lo menciona GREENPEACE en su estudio, donde se demostró que aproximadamente el 70% de los cuerpos de agua contienen algún agente contaminante proveniente de las actividades productivas como la industria, agricultura y la actividad minera [4].

Por otro lado, el Centro Mexicano del Derecho Ambiental ha reportado que el 26% de los ríos, lagos y embalses presentan una buena calidad, pero el 74% restante presenta diferentes grados de contaminación por materia orgánica, microorganismos como coliformes totales y coliformes fecales, entre otros [5].

Además de materia orgánica y diferentes microorganismos, se pueden encontrar diferentes tipos de contaminantes como [6]:

- Petróleo, principalmente el derivado de derrames accidentales.
- Minerales inorgánicos y compuestos químicos.
- Sustancias radiactivas que provengan de los residuos generados por la minería, el uso industrial, médico, científico, entre otros.
- Contaminantes emergentes.

1.1.2. Contaminantes emergentes.

En los últimos años las investigaciones se han basado en la detección y eliminación de los denominados “Contaminantes emergentes” debido a que son sustancias químicas y otras sustancias que no han sido incluidas en programas de control rutinario pero que se han descubierto en el ambiente y pueden causar efectos nocivos en la salud humana, en el medio ambiente, y no están establecidos aún sus efectos sobre la salud [7].

Se ha estimado que a nivel mundial se liberan cerca de 300 millones de diferentes contaminantes emergentes a los ecosistemas produciendo una mezcla de agentes químicos y biológicos que pueden llegar a generar consecuencias [8]. A pesar de tener ya información que confirma la presencia de estos agentes en los ecosistemas, México tiene poca información sobre su presencia en los ecosistemas que hay en el país y debido a eso no se ha logrado establecer una regulación por medio de normas o leyes que permita controlar de manera efectiva que las industrias ya no liberen altos niveles de contaminantes en el agua.

Los contaminantes que suelen ser liberados y entran dentro del grupo de los contaminantes emergentes se han clasificado en 6 grupos: bromados, parafinas cloradas, pesticidas polares, compuestos perfluorados, fármacos y productos de higiene personal y drogas [9]. Se han realizado evaluaciones y se ha determinado que al estar presentes de manera constante en los ecosistemas pueden considerarse de riesgo potencial para la salud y para los ecosistemas.

Además, es muy importante aclarar que los contaminantes emergentes no solo son liberados por la industria ya que pueden liberarse en hospitales y en los hogares tal y como es el caso de los fármacos. Los fármacos pueden ser de los principales contaminantes emergentes que hay en los ecosistemas debido a que es un producto de consumo diario.

1.1.2.1. Contaminación por fármacos.

Tal y como se mencionó en la sección 1.1.2. los fármacos son contaminantes de gran relevancia para su estudio y el desarrollo de nuevas tecnologías para su eliminación en el agua. La mayoría de las investigaciones que se realizan actualmente se enfocan en los beneficios biológicos o en los riesgos que puede generar su consumo, más no se enfocan en la importancia sobre las consecuencias que pueden tener al llegar al medio ambiente después de su consumo. Un fármaco puede llegar a los ecosistemas por medio de diferentes vías de acceso (**Véase Figura 1**), siendo los hospitales las principales fuentes de contaminación.



Figura 1. Vías de contaminación de fármacos.

Estudios han mencionado que el agua hospitalaria contribuye entre un 0.2 y 65% a la descarga total que llega a las plantas de tratamiento residuales municipales [10].

Además, es importante destacar que el agua residual generada por hospitales son mezclas complejas de sustancias químicas y biológicas altamente contaminantes, dentro de éstas se pueden encontrar en concentraciones de hasta varios microgramos/L del compuesto activo de los fármacos, provocando a que sea de 5 a 15 veces más tóxicas que el agua residual doméstica. Añadiendo que, comúnmente se descargan en los sistemas de drenaje municipal sin tratamiento previo, provocando que sea un foco de infección alto y una alta liberación de fármacos al drenaje municipal y a los ecosistemas [11]. Por otro lado, es importante aclarar que dependiendo del fármaco es el porcentaje de liberación que se tendrá después de su consumo ya que un estudio realizado por Jjembra [12] clasifica a los fármacos según el porcentaje de excreción del principio activo que no fue metabolizado: bajo ($\leq 5\%$), moderado bajo (6-39%), relativamente alto (40-69%) y alto ($>70\%$). También, los antibióticos, como las tetraciclinas, la penicilina y las sulfonamidas, pueden ser excretados en su manera original [13, 14]. Existen estudios que mencionan que, aunque la concentración de los fármacos presentes en el ambiente es baja, su combinación puede generar efectos debido al mecanismo de acción sinérgica. De manera general, los efectos de los contaminantes pueden ser muy variados como favorecer la proliferación de bacterias resistentes generando problemas de salud a mediano y largo plazo [15].

A parte del desarrollo de bacterias resistentes, existen diferentes consecuencias que se pueden derivar por su presencia, diferentes autores han reportado que pueden afectar a los organismos acuáticos causando toxicidad, genotoxicidad, alteración de procesos endócrinos y desarrollo de resistencia a patógenos. [16, 17]. Esto se puede generar ya que existen reportes que indican que los antibióticos no son biodegradables y llegan a ser persistentes en el medio ambiente, como es el caso de la tetraciclina que se ha detectado en un rango de $\mu\text{g}/\text{kg}$ después de meses, debido a esto se deben empezar a aplicar nuevos tratamientos para eliminar los contaminantes emergentes del agua [18].

1.1.2.1.1. Tetraciclina.

La tetraciclina (TC) es uno de los antibióticos usados comúnmente en la medicina, en la acuicultura y en el área de veterinaria para el tratamiento de infecciones causadas por bacterias; en particular, este fármaco posee una mala absorción, ya que entre el 50 y el 80% de ésta se evacua del organismo a través de las heces y de la orina como un compuesto no metabolizado, esto provocando que haya presencia del medicamento en los ecosistemas.

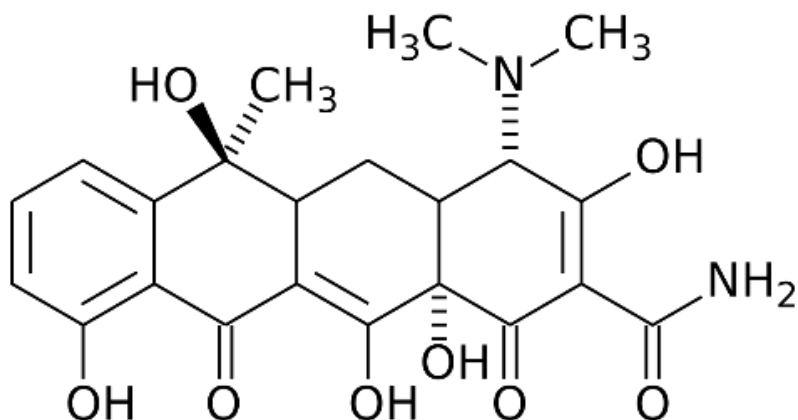


Figura 2. Estructura química de la Tetraciclina.

Existen diferentes estudios que demuestran la presencia de la tetraciclina en el medio ambiente ya que se ha detectado altos niveles de TC en el agua potable, aguas residuales y en el suelo. Por ejemplo, un estudio de United States Geological Survey [19] determinó niveles perceptibles de tetraciclinas en varios ríos de EEUU, con concentraciones de 0.05 µg/L a 0.10 µg/L. Además, en diferentes zonas de México se ha detectado su presencia en agua tratada, subterráneas y aguas superficiales, tal y como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Estudios de detección de tetraciclina presente en los ecosistemas.

Tetraciclina	Observaciones	Referencia
OTC	Residuos en peces y en sedimentos. Es muy persistente	20
TC	Determino resistencia a la tetraciclina entra las bacterias gramnegativas aisladas de sedimentos contaminados y no contaminados.	21
TC	Se observó tetraciclina acumulada en sedimentos de lodos depuradores.	22
TC	Análisis y determinación de presencia de tetraciclina en aguas subterráneas y aguas superficiales.	23
TC	Presencia de tetraciclina en aguas superficiales.	24
TC	Detección de tetraciclina a 64,900 ng/L en agua tratada en Michoacán, México.	25
OTC, TC	Se detecto la presencia de Tetraciclina y Oxitetraciclina a concentraciones de 45.9-51.1 ng/L en el Valle de Mezquital en Ciudad de México.	26

Esto se puede deber a que los tratamientos de aguas residuales que se tienen en México han sido diseñados para la eliminación de sólidos, materia orgánica disuelta y nutrientes, siendo no efectivos para muchos compuestos tóxicos modificando de manera casi nula su concentración [27, 28].

Por otro lado, algo que ha contribuido al aumento de la presencia de la tetraciclina en el medio ambiente se debe a que se generalizo el uso de la tetraciclina en el área de la medicina veterinaria y humana, ya que se volvió uno de los fármacos más

producidos en una gran cantidad de países (Véase: Figura 3) provocando que incrementen su consumo [29].

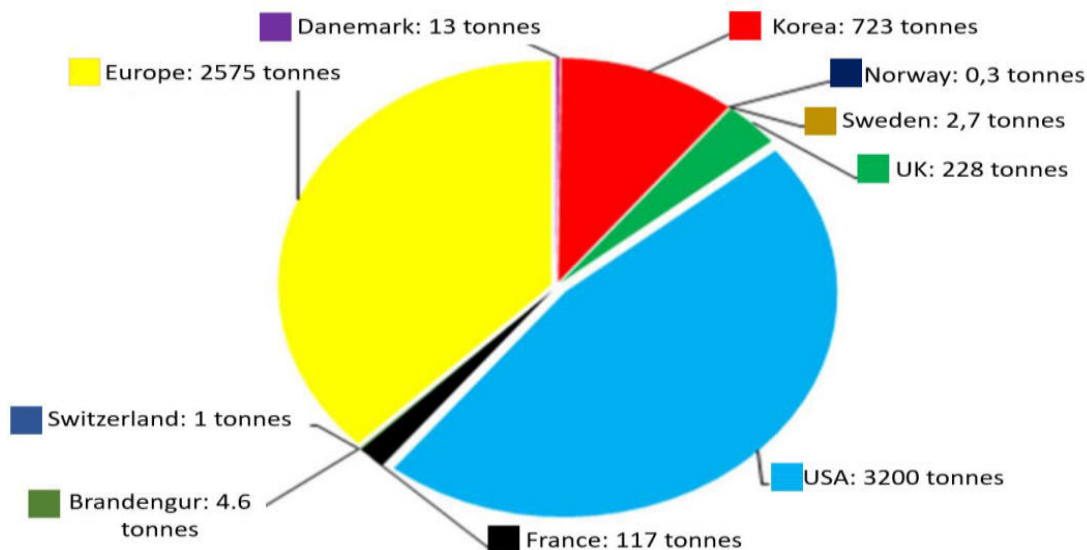


Figura 3. Cantidad total (en toneladas) de Tetraciclina utilizada con fines veterinarios en el mundo en el 2013.

Esto puede llegar a generar diferentes consecuencias como: mutaciones, fotosensibilidad en los organismos acuáticos y, además, se pueden generar microorganismos resistentes, entre otros. Esto ha provocado que, en el 2017, la Organización Mundial de la Salud comenzará a solicitar el desarrollo y la aplicación de nuevas tecnologías para controlar y/o eliminar los contaminantes emergentes en efluentes y que también sean efectivos para eliminar otro tipo de contaminantes como son los microorganismos patógenos [30, 31].

1.1.2.2. Contaminación por microorganismos.

La presencia de microorganismos en el agua y sus posibles consecuencias para la salud son una problemática que debe tratarse de manera primordial y hacer uso de técnicas que sean eficaces para su eliminación en el agua. Se ha demostrado que la presencia de bacterias en el medio acuoso produce de manera directa o indirecta cambios en los ecosistemas y en la población.

Es importante mencionar que la presencia de microorganismos en el agua se debe a la poca o nula respuesta de los servicios de salud, a que existe una inversión baja en los tratamientos de agua y esto puede provocar que aumente su propagación [32].

1.1.2.2.1. Contaminación por Escherichia coli.

La bacteria Escherichia coli (*E. coli*) es una bacteria gramnegativa y coliforme fecal, que generalmente se encuentra en los intestinos de los animales [33] y que es un microorganismo utilizado como indicador de contaminación fecal. Se clasifica como bacteria Gram- negativa, su composición celular se forma por una membrana externa, el espacio periplásmico, una capa peptidoglicano y una membrana plasmática, un aspecto relevante es que la superficie externa de la bacteria está cargada negativamente, debido a esto, las reacciones de inactivación bacteriana están favorecidas a valores de pH inferiores al punto isoeléctrico y no modificaran el pH del catalizador.

En particular, la presencia de E. coli en el agua indica que está contaminada por desechos fecales ya que es un microorganismo que no se suele encontrar en el agua o en el suelo que no haya tenido contacto con residuos fecales, generando que su presencia se considere como un indicador universal de contaminación ya que si se detecta en el agua llega a generar alarma en los suministros de agua dado a que si se consume el agua contaminada por la bacteria (en específico la cepa E. coli O157:H7) puede provocar gastroenteritis y causar la muerte, o, también, indica de manera indirecta que puede haber la presencia de otros microorganismos patógenos como Shigella, Listeria, Salmonella, entre otros [34,35, 36,37]. Debido a esto, se deben comenzar a aplicar tecnologías innovadoras para la inactivación o desinfección de microorganismos en el agua.

1.1.3. Tratamientos de agua residual.

1.1.3.1. Tratamientos Convencionales.

El agua residual generada por la sociedad y la industria se recolecta en sistemas de alcantarillado y se transporta a plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) donde son tratadas por métodos físicos, químicos y biológicos con la finalidad de eliminar contaminantes hasta alcanzar los valores máximos permisibles según las normas y los estándares nacionales e internacionales [38].

A nivel federal estima que el agua residual ha sido tratada por las siguientes técnicas: lodos activados (44.32%), lagunas de estabilización (17.96%) y lagunas airadas (7.66%) del total de aguas residuales colectadas [39]. Siendo tecnologías que requieren altos niveles de energía y necesitan una gran infraestructura lo cual implica una gran inversión para su aplicación.

Además, existen los tratamientos terciarios donde la cloración es el proceso químico más utilizado con la finalidad de eliminar microorganismos patógenos, pero se ha reportado que el cloro utilizado puede reaccionar con la materia orgánica presente en aguas residuales y formar compuestos organoclorados provocando mal olor, enfermedades cancerígenas. Por otro lado, ninguno de los métodos previamente mencionados es totalmente eficaz para la eliminación de fármacos en el agua, generando un impacto ambiental, debido a esto se ha buscado desarrollar tecnologías que sean eficaces para la eliminación de microorganismos y fármacos en el agua como son los Procesos de Oxidación Avanzada (POA's) [40].

1.1.3.2. Procesos de Oxidación Avanzada.

Debido a los problemas ambientales que existen en materia del agua se han optimizado diferentes procedimientos de remediación de aguas residuales con el uso de energía solar; una de estas alternativas son los Procesos de Oxidación Avanzada (POA's).

POA's es un tratamiento de desinfección que se puede definir como un proceso fisicoquímico que produce cambios en un contaminante o en la estructura química de un microorganismo. A través del proceso existe una formación diferente de

especies reactivas con una capacidad oxidante y reductiva, en las que los radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) son de suma importancia. El uso de estos tratamientos abarca, entre muchos otros, la eliminación de detergentes, pesticidas y de compuestos complejos de residuos industriales con alta carga de materia orgánica. La Tabla 2 da un listado de los Procesos de Oxidación Avanzada [41].

Tabla 2. *Tabla comparativa de Procesos de Oxidación Avanzada.*

Procesos de Oxidación Avanzada.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos.
Procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación electroquímica	UV/ O_3
Plasma no térmico.	Foto- Fenton y relacionadas
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Fotocatálisis heterogénea.

En particular, la fotocatalisis heterogénea ha destacado como una tecnología alternativa para la degradación de una amplia gama de compuestos orgánicos tóxicos detectados en las aguas residuales con un alto nivel de estabilidad química y/o con bajos niveles de biodegradación [42].

1.1.3.3. Fotocatálisis Heterogénea.

La fotocatalisis es una tecnología amigable con el medio ambiente y se ha enfocado en el tratamiento de contaminantes orgánicos en el agua debido a que los métodos convencionales no resultan ser muy eficaces para la eliminación de contaminantes [43].

Esta tecnología se puede definir como una reacción fotoquímica que convierte la energía del sol en energía química en la superficie de un catalizador, que consiste en un material semiconductor que genera diversas reacciones redox [44]. En particular, esta técnica presenta escasa o nula selectividad, lo que permite la eliminación de contaminantes no biodegradables que lleguen a estar presentes en

una mezcla compleja con otros compuestos orgánicos [45]. Existen diferentes parámetros que influyen de manera cualitativa y cuantitativamente en el proceso de fotocatalisis, y que resultan importantes para la eficiencia global del proceso. Unos ejemplos de éstos sería el pH, siendo la fotocatalisis más eficiente en un medio ácido; las características del catalizador, la temperatura y la intensidad de la radiación [46].

Su proceso, se encuentra esquematizado en la Figura 4, el cual consiste en que un semiconductor recibe energía igual o mayor a su brecha en las bandas ($h\nu - E_g$) y se generarán pares de electrón-hueco. Al momento que los electrones y los huecos fotogenerados migran hacia la superficie del semiconductor se van a favorecer las reacciones óxido-reducción de especies adsorbidas [47].

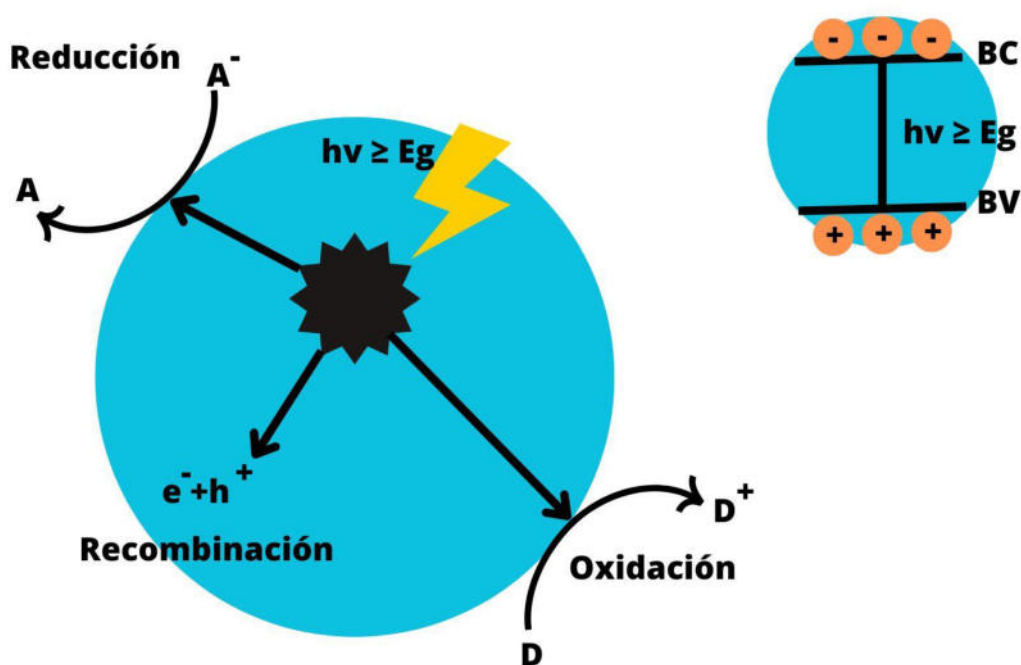


Figura 4. Esquema representativo de la reacción fotocatalítica.

Los huecos y los electrones fotogenerados siguen diferentes vías. En una vía, el hueco y el electrón migran a la superficie del semiconductor, los huecos llegan a aceptar electrones de una especie donadora (D), provocando una oxidación y así

generar gas de hidrógeno (H_2) y el radical hidroxilo ($\bullet OH$). Por otro lado, los electrones reducen a un aceptor de electrones (A) adsorbido en la superficie del semiconductor, reaccionando con la molécula de oxígeno (O_2) formando el anión superóxido ($O_2^{\bullet -}$). Otra vía es la recombinación, pero esta reduce el proceso de fotocatalisis, debido a que disminuye el número de electrones y huecos que son transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor [48, 49].

El proceso puede llegar a conseguir una mineralización completa del carbono orgánico total existente en el medio; pero existen aplicaciones comerciales donde no se requiere el 100% de mineralización debido a que antes de ese porcentaje se habrá alcanzado un nivel suficiente de biodegradabilidad que va a permitir la transferencia del agua a un tratamiento biológico más sencillo y económico [50].

Por otro lado, la fotocatalisis ha generado interés al ser una alternativa para la inactivación de bacterias presentes en el agua debido a la generación de las especies oxidantes como peróxido (HO_2^{\bullet}), hidroxilo y superóxido. Estudios han demostrado que el radical que presenta mayor actividad en la desinfección de bacterias es el $\bullet OH$, el cual funciona como iniciador de una serie de reacciones denominadas peroxidación lipídica, estas reacciones generan la descomposición de los ácidos grasos poliinsaturados (AGP) dando lugar al desmoronamiento de la estructura de la membrana celular que produce una pérdida de permeabilidad, resistencia mecánica, movilidad y, finalmente, la lisis y muerte [51]. En la Figura 5 se representa el proceso de fotocatalisis que se lleva a cabo en los microorganismos según la literatura [52].

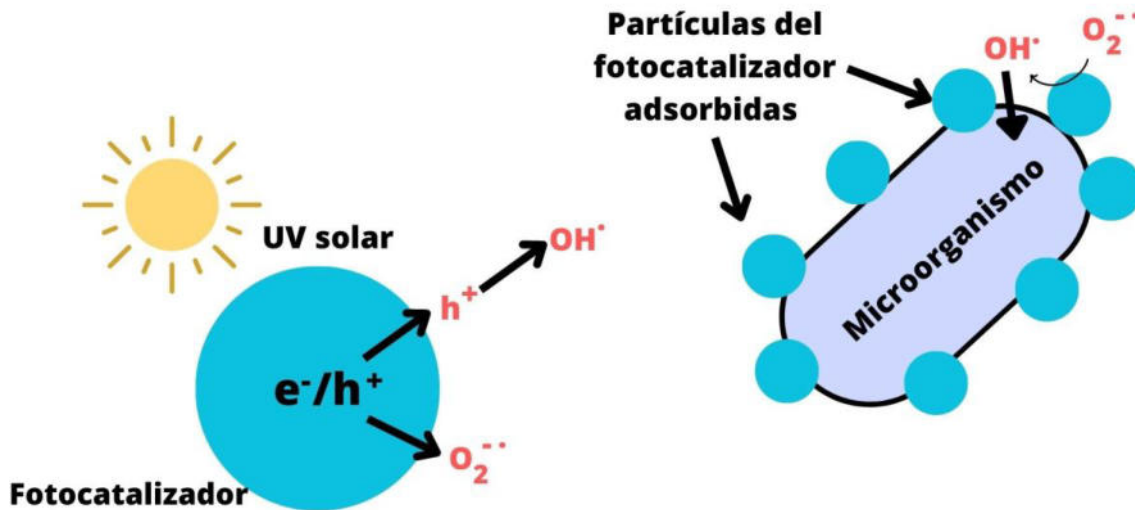


Figura 5. Esquema del proceso fotocatalítico para microorganismos.

En particular los mecanismos de inactivación celular no se conocen a profundidad, pero se ha reportado que la membrana externa es el primer sitio de ataque de los radicales $\bullet\text{OH}$, provocando una oxidación de los lípidos insaturados. A consecuencia de esto, se destruye la membrana externa, se pierde la permeabilidad y se atacan los componentes internos citoplasmáticos como la coenzima A, la cual es primordial en la respiración, o bien, ataca el ADN y ARN provocando la muerte celular [53].

1.2. Antecedentes.

1.2.1. Fotocatalizadores.

Los fotocatalizadores son semiconductores ya que es un material que se caracteriza por dos bandas de energía separadas por una banda prohibida (E_g) que al ser irradiado por una energía provoca que los electrones ubicados en la banda de valencia (BV) brinquen a la banda de conducción (BC) y permiten que se realice el proceso fotocatalítico. En general, los fotocatalizadores deben tener ciertas características para tener un mayor rendimiento, dentro de estas son: una alta área superficial, distribución de tamaño de partícula uniforme, tamaño de cristalito, entre otros [54].

Existen una gran cantidad de semiconductores que han sido utilizados para el área de la fotocatalisis, el Dióxido de Titanio (TiO_2) es el más investigado y utilizado debido a que es económico, de fácil síntesis y diferentes estudios han obtenido buenos resultados, pero presenta una desventaja que es que su energía de banda prohibida es mayor a 3 eV, esto provoca que sea necesario una mayor energía para activarlo ya que se encuentra en la región del espectro electromagnético del ultravioleta (UV), además se dispersa de buena manera en medio acuoso y esto provoca que sea difícil el poder recuperarlo o retirarlo del medio para volver a utilizarlo. Esto no es un aspecto muy positivo para la implementación de su uso en la fotocatalisis, debido que se busca aprovechar la energía solar para la aplicación de esta técnica. En este sentido, las investigaciones en esta área buscan el desarrollo de semiconductores que sean capaces de activarse dentro de la región visible y así aprovechar la energía solar. Alguno de los fotocatalizadores que han sido investigado en los últimos años: $FeVO_4$, Bi_2O_3 , $BiVO_4$, WO_3 , entre otros.

1.2.2. Vanadato de Hierro (FeVO₄).

Un semiconductor que ha llamado la atención en los últimos años es el Vanadato de Hierro (FeVO₄) puesto a que se caracteriza por una toxicidad relativamente baja, presenta una estabilidad química aceptable, está compuesto por elementos abundantes en la corteza terrestre, presenta un valor de ancho de banda prohibida que varía de 2.02 a 2.7 eV y teniendo un rango de absorción hasta de 605 nm, o sea que, puede ser excitado con el uso de luz visible. Gracias a estas propiedades el vanadato de hierro se ha utilizado en muchas aplicaciones como en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos [55], materiales de sensores de gas en la detección de H₂S [56], entre otros.

La Tabla 3 muestra diferentes trabajos previos de FeVO₄ aplicados en la fotocatalisis heterogénea.

Tabla 3. Trabajos previos de Vanadato de Hierro utilizando fotocatalisis.

Año	Fotocatalizador	Técnica	Aportación	Ref.
2016	FeVO ₄ / Fe ₂ TiO ₅ Polvo	Método hidrotermal.	<ul style="list-style-type: none"> Mayor actividad fotocatalítica de norfloxacin heterounión 2:1 con un 92%. 	57
2016	Au/FeVO ₄ /Bi ₂ O ₃ Polvo	Método coprecipitación.	<ul style="list-style-type: none"> Degradación del 94% de verde de malaquita debido a que tiene una buena capacidad para absorber en el rango de luz visible. 	58
2020	FeVO ₄ Polvo	Método hidrotermal.	<ul style="list-style-type: none"> Mayor degradación (96%) del colorante Rojo-Congo con la morfología nanoflores debido a que presenta una mayor área superficial. 	59
2022	FeVO ₄ Polvo	Método por hidrotermal.	<ul style="list-style-type: none"> Alto porcentaje de degradación de azul de metileno debido al aumento de tamaño de cristal. 	60
2022	FeVO ₄ /X (X=Bi ₂ O ₃ , WO ₃). Inmovilizado	Método hidrotermal asistido con irradiación microondas. Screen—Printing	<ul style="list-style-type: none"> Obtención de condiciones de síntesis de FeVO₄ mediante el uso del método de hidrotermal asistido por irradiación microondas. Modificación del tamaño de cristal produciendo una mejora en la actividad fotocatalítica. Aumento del área superficial. Aplicación para inactivación de <i>E. coli</i>. 	Este proyecto

1.2.3. Óxido de Bismuto (Bi_2O_3).

El Óxido de bismuto es un material ampliamente utilizado debido a que es un material económico, fácil de obtener, sus condiciones de síntesis son simples, y tiene la característica que presenta un ancho de banda directo de 2.8 que puede ser excitado por luz visible, dicho material presenta baja actividad fotocatalítica ya que presenta fotocorrosión y una rápida recombinación del par electrón/hueco fotogenerado en su superficie.

Para aumentar la actividad fotocatalítica del óxido de bismuto se ha optado por el desarrollo de heteroestructuras que amplíen el rango de aprovechamiento de luz solar simulada, además, de obtener una reducción en la recombinación del par electrón/hueco.

1.2.4. Óxido de Tungsteno (WO_3).

El Óxido de Tungsteno (WO_3) ha llamado la atención en el área de la fotocatalisis debido a que hay una gran abundancia de este compuesto en la tierra, presenta una alta estabilidad química y presenta una buena conductividad eléctrica, además, presenta una absorción aproximada del 12% del espectro solar ya que tiene una energía de banda prohibida (E_g) de entre 2.5 a 2.8 eV [61]. Por otro lado, se ha reportado que el WO_3 no es tóxico, su método de síntesis es sencillo y es económico por su gran abundancia, además, se ha reportado que la fase monoclinica es la fase más estable para su aplicación fotocatalítica.

Recientemente, los fotocatalizadores que se han basado en WO_3 han tenido aplicación en diferentes áreas como la fotodegradación de compuestos orgánicos, purificación de aire, foto reducción de CO_2 , tratamiento de iones de metales pesados, autolimpieza, desinfección de campos bacterianos, entre otros, debido a esto, se espera que al aplicarlo como heteroestructura mejore la actividad fotocatalítica del material.

1.3. Justificación.

La investigación propuesta se enfoca en el desarrollo e implementación de fotocatalizadores para la degradación de tetraciclina en el agua y para la inactivación de *Escherichia coli*. En los últimos años la presencia de contaminantes emergentes en el agua ha ido aumentando y han derivado diferentes problemas tanto ambientales como de salud.

Uno de los principales contaminantes emergentes son los fármacos en particular la tetraciclina, esto es debido a que es un fármaco de consumo diario, con la pandemia COVID-19 aumento su producción y uso, además de que, su porcentaje de liberación es alto ya que se libera aproximadamente el 70% del componente activo al ser excretado por el cuerpo humano en forma de orina o heces. Por otro lado, como su presencia en los ecosistemas ha aumentado esto permite la interacción de los medicamentos con los microorganismos, provocando resistencia microbiana y siendo un problema de salud más grave que ya se ha reportado en México.

Derivado de lo anterior, el presente trabajo se enfoca en realizar heteroestructuras que sean capaces de degradar y mineralizar tetraciclina presente en el agua y, además, que sea capaz de inactivar *Escherichia coli* y poder prevenir el desarrollo de bacterias resistentes a la tetraciclina y poder disminuir la presencia del contaminante en el agua.

1.4. Hipótesis.

La formación de heteroestructuras FeVO_4/X ($\text{X}=\text{Bi}_2\text{O}_3$, WO_3) inmovilizadas vía Screen—Printing brindará un rango más amplio de activación en la región de luz visible y favorecerán un incremento en el área superficial mejorando la actividad fotocatalítica para la degradación de Tetraciclina e inactivación de *Escherichia coli*.

1.5. Objetivo general.

Preparar FeVO_4/X ($\text{X}=\text{Bi}_2\text{O}_3$, WO_3) inmovilizados vía Screen-Printing para la degradación de Tetraciclina (TC) e inactivación de *E. coli* en medio acuoso bajo irradiación de luz solar simulada. Además, proponer un mecanismo de degradación mediante el seguimiento de las especies oxidantes que se generan durante el proceso fotocatalítico.

1.5.1. Objetivos particulares.

- Sintetizar el vanadato de hierro (FeVO_4) mediante Hidrotermal Asistido por Irradiación de Microondas.
- Preparar óxidos simples (Bi_2O_3 y WO_3) vía Sonoquímica e Hidrotermal Asistido por Irradiación de Microondas, respectivamente.
- Desarrollar heteroestructuras FeVO_4/X ($\text{X}=\text{Bi}_2\text{O}_3$, WO_3).
- Inmovilizar FeVO_4 , Bi_2O_3 , WO_3 y sus heteroestructuras mediante Screen-Printing.
- Caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de los materiales por medio de Difracción de Rayos-X en polvo (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), análisis de área superficial con el método BET, Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) y Espectroscopia de Rayos X de energía dispersiva (EDS).
- Evaluar la actividad fotocatalítica de FeVO_4 , Bi_2O_3 , WO_3 , $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{FeVO}_4/\text{WO}_3$ en la degradación de tetraciclina en medio acuoso con el uso de radiación solar simulada.

- Determinar el porcentaje de mineralización de la tetraciclina mediante el análisis de Carbono Orgánico Total (TOC) con el uso de FeVO_4 , $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{FeVO}_4/\text{WO}_3$.
- Evaluar la estabilidad y reciclabilidad de FeVO_4 , $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{FeVO}_4/\text{WO}_3$ en la degradación de tetraciclina.
- Proponer el posible mecanismo de degradación de tetraciclina mediante las pruebas de reacción de especies con la adición de secuestradores de aniones superóxido, radicales hidroxilos y de huecos.
- Realizar pruebas de microbiología para la inactivación de *Escherichia coli*.

Capítulo 2. Experimental.

2.1. Métodos de síntesis.

2.1.1. Hidrotermal Asistido con Irradiación Microondas.

El método de Hidrotermal Asistido con Irradiación Microondas es una técnica que ha aumentado su uso en los últimos años para la síntesis de materiales y de nanopartículas debido a que es una técnica que permite disminuir los tiempos de reacción y disminuir el uso de energía, además tiene diferentes características que pueden beneficiar en la síntesis del material, dentro de estas se encuentran: radiación penetrante, calentamiento rápido, calentamiento selectivo de los materiales, entre otras.

2.1.1.1. Síntesis de Vanadato de Hierro (FeVO_4).

La preparación de Vanadato de Hierro se llevó a cabo por el método de Hidrotermal Asistido con Irradiación de Microondas utilizando metavanadato de amonio (NH_4VO_3) con 99% de pureza marca Sigma-Aldrich, nitrato de hierro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) con 98% de pureza marca Sigma-Aldrich. Primero, en un vaso precipitado se preparó una solución (S1) de NH_4VO_3 en agua destilada y se colocó en constante agitación a 80°C por un periodo de 30 minutos. En otro vaso precipitado, se disolvió $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ en agua destilada (S2) con constante agitación durante 30 minutos. Posteriormente, la S2 se vertió en la S1 y se dejó en agitación durante 30 minutos y finalmente se ajusta el pH a 7.

La solución obtenida se depositó en un vaso de teflón y se colocó dentro del hidrotermal (marca CEM – modelo MARS 6) a condiciones específicas mostradas en la Tabla 4. Lo obtenido se vació en un vaso precipitado y se colocó dentro de una estufa a 80°C durante 24 horas para la evaporación total del solvente utilizado y posteriormente, se realizó la molienda de la muestra. El polvo obtenido se transfirió a un crisol de porcelana y se sometió a un tratamiento térmico a 500°C durante 24 horas.

Tabla 4. Condiciones de síntesis utilizadas en el Hidrotermal asistido con Irradiación Microondas.

Condiciones de síntesis		
Potencia (W)	Temperatura (°C)	Nomenclatura
400	100	Fe 4/ 100
400	150	Fe 4/150
600	100	Fe 6/ 100
600	120	Fe 6/ 120
600	150	Fe 6/ 150
800	100	Fe 8/ 100
800	120	Fe 8/ 120
800	150	Fe 8/ 150

Al finalizar el tratamiento térmico, se realizó un proceso de molienda-homogenización en un mortero de ágata, obteniendo un polvo de un tono café-rojizo. La Figura 6 ilustra el procedimiento realizado:



Figura 6. Metodología para la síntesis de FeVO₄ mediante Hidrotermal asistido con Irradiación de Microondas.

2.1.1.2. Síntesis de Óxido de Tungsteno (WO_3).

La síntesis de óxido de tungsteno se realizó mediante Hidrotermal Asistido por Irradiación de Microondas utilizando como precursores: paratungstato de amonio hidratado ($\text{H}_{42}\text{N}_{10}\text{O}_{42}\text{W}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$). Se preparó una solución de $\text{H}_{42}\text{N}_{10}\text{O}_{42}\text{W}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$ disuelto en 50 mL de ácido nítrico al 10%, se colocó en constante agitación a una temperatura de 80°C . Posteriormente, se ajustó el pH a 7 adicionando hidróxido de amonio (NH_4OH) al 30% hasta formar una solución homogénea.

Después, la solución obtenida se depositó en un vaso de teflón y se colocó dentro del hidrotermal (marca CEM - modelo MARS 6) a 600W a 120°C durante 30 minutos. Se seco la solución a 80°C durante 24 y finalmente se realizó un tratamiento térmico a 500°C durante 24 horas. La Figura 7 muestra el procedimiento realizado para la síntesis de WO_3 .

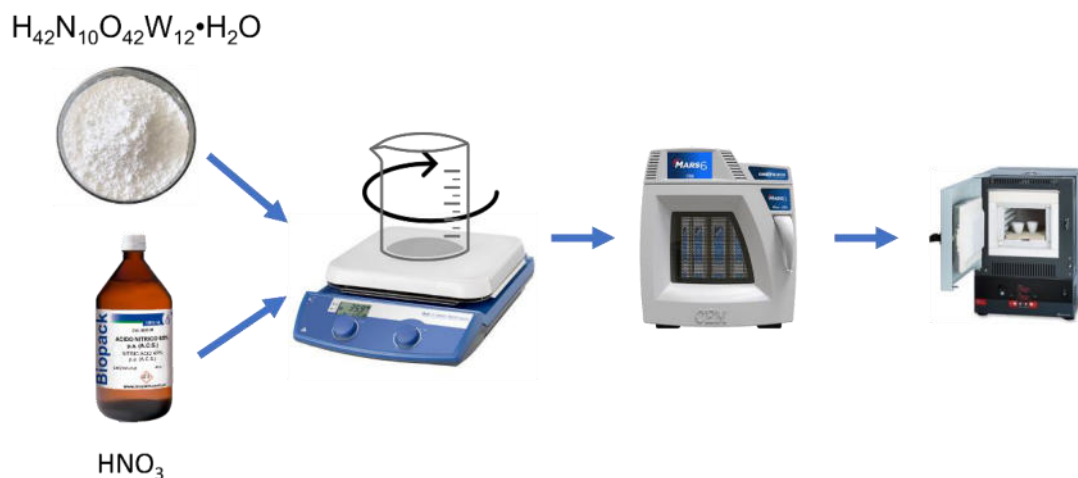


Figura 7. Síntesis de óxido de tungsteno vía Hidrotermal Asistido con Irradiación de Microondas.

2.1.1.3. Desarrollo de heteroestructuras FeVO₄/WO₃.

2.1.2. Método de Sonoquímica

El método de Sonoquímica se fundamenta en la cavitación acústica ya que se crean reacciones químicas por la propagación de ondas ultrasónicas en un medio acuoso, provocando que exista una separación de enlaces. Esta técnica es ampliamente utilizada debido a que los tiempos de reacción son cortos a comparación de otros métodos de síntesis, además, el consumo de energía es menor [62].

2.1.2.1. Síntesis de Óxido de Bismuto (Bi₂O₃)

La síntesis de óxido de bismuto se realizó mediante el método de sonoquímica utilizando como precursores: nitrato de bismuto (Bi(NO₃)₃) y ácido nítrico al 10%. Primero, se disolvió el Bi(NO₃)₃ en la solución de ácido nítrico al 10% con agitación rigurosa durante 30 minutos en una plancha de calentamiento. Posteriormente, se neutralizó el pH con hidróxido de amonio al 30% hasta formar una solución homogénea. La solución obtenida se colocó dentro de un ultrasonido durante 60 minutos, después se realizaron lavados y finalmente, se colocó dentro de la estufa a 80°C durante 24 horas. Al polvo obtenido se le realizó un tratamiento térmico de 400°C durante 24 horas. La Figura 8 muestra el procedimiento utilizado para la síntesis de óxido de bismuto.



Figura 8. Síntesis de Óxido de Bismuto mediante sonoquímica.

2.1.2.2. Desarrollo de heteroestructuras $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$.

El desarrollo de heteroestructuras se partió del polvo obtenido de la síntesis de FeVO_4 y Bi_2O_3 con sus respectivos métodos. Se pesó la cantidad del compuesto sintetizado y se colocaron ambos en un vaso precipitado adicionando agua y etanol con agitación constante. Posteriormente, se colocó en un baño de ultrasonido durante una hora y se dejó en una estufa a 80°C durante 24 horas.

Tabla 5. Heterouniones realizadas de $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$.

Muestra	Nomenclatura.
FeVO_4 800 W/ 150°C .	Fe 8/150
Bi_2O_3	Bi_2O_3
$\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 50%	F/B 50%
$\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 45%	F/B 45%
$\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 40%	F/B 40%
$\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 25%	F/B 25%
$\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 10%	F/B 10%

La Figura 9 muestra la metodología desarrollada para la preparación de las heteroestructuras $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$.

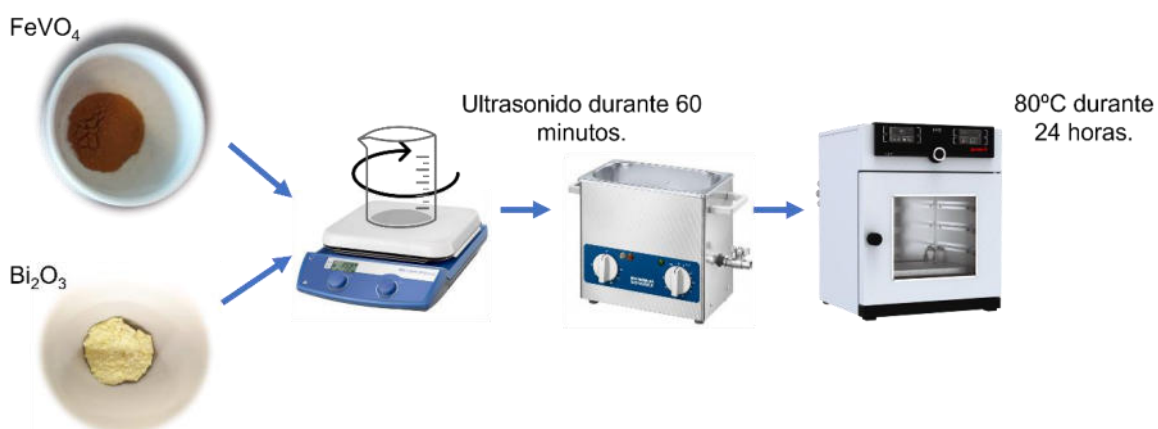


Figura 9. Metodología para la preparación de heteroestructuras $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$.

2.2. Screen—Printing.

La preparación de la pasta para los inmobilizados desarrollados con los productos sintetizados se realizaron colocando la muestra en un mortero de ágata, se adicionaron una serie de disolventes mientras se mantenía una constante mezcla y se dejó reposar 24 horas para obtener la consistencia de pasta. Por otro lado, se utilizaron como sustratos de vidrio lavados con etanol, acetona y agua durante 15 minutos, respectivamente. La solución resultante se deposita sobre el sustrato de vidrio mediante Screen—Printing. El procedimiento consistió en barrer la pasta sobre el portaobjetos con el uso de una malla serigráfica de nylon, se deja secar la pasta, se retiran y se colocan en una plancha a una temperatura de 100°C durante 10 minutos. Finalmente, los inmobilizados obtenidos se sometieron a un tratamiento térmico a 400°C durante 4 horas para eliminar los solventes utilizados. La Figura 10 muestra el procedimiento utilizado durante la tesis.

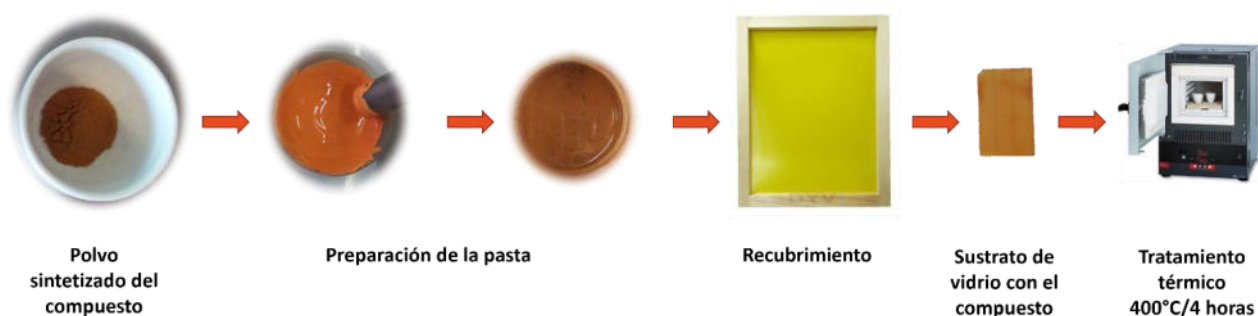


Figura 10. Metodología para el desarrollo de inmobilizados preparados vía Screen—Printing.

La Figura 11 presenta los cuatro diseños diferentes de inmobilizados desarrollados en este proyecto: FeVO_4 , Bi_2O_3 , WO_3 , $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{FeVO}_4/\text{WO}_3$.

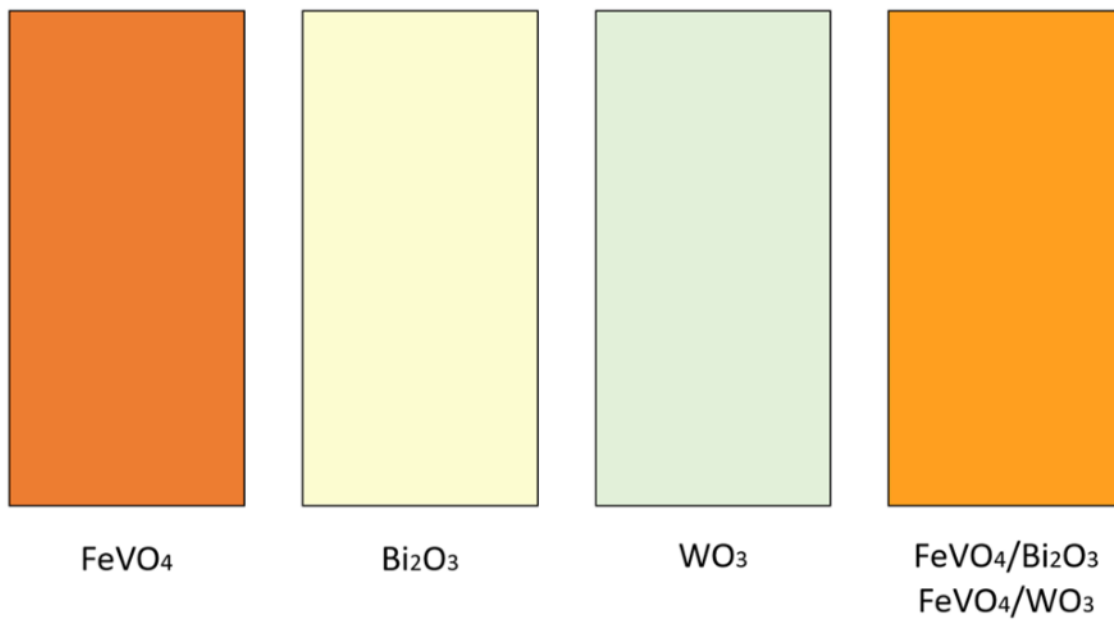


Figura 11. *Diseño de inmobilizados desarrollados.*

2.3. Métodos de caracterización.

2.3.1. Difracción de Rayos X.

La obtención de FeVO₄, WO₃, Bi₂O₃ y la confirmación de sus uniones se confirmó mediante la técnica de difracción de Rayos X en polvo, se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advanced con radiación de Cu K_α λ= 1.5406 Å y equipado con un detector Vantec de alta velocidad. El intervalo de medida del ángulo 2θ fue de 20° a 70°.

Por medio del diagramas de difracción de Rayos X se calculó el tamaño promedio de cristal mediante la ecuación de Scherrer [63]

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad 1$$

Donde: D es el tamaño de cristal, K es una constante, β es el ancho de la reflexión más intensa en el diagrama de difracción, θ es la altura media de 2θ en el perfil de difracción más intensa y λ es la longitud de onda utilizada.

2.3.2. Espectroscopía de Reflectancia Difusa.

Los valores de la energía de banda prohibida (E_g) se calcularon utilizando el espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35 con esfera de integración. El E_g de los materiales se calcularon a partir de la ecuación de energía [64]:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad 2$$

Donde: la h es la constante de Planck (6.63x10³⁴ J.s), c es la velocidad de la luz (3x10⁸ m.s⁻²) y λ es la longitud de onda en la cual absorbe el material.

La medición se realizó depositando el material en un portamuestra de polietileno, el cual se colocó entre un patrón estándar de sulfato de bario y la esfera de integración y generar un barrido espectral a las longitudes de onda especificadas. La obtención de λ, se obtuvo trazando dos tangentes en el espectro de absorción y con la intersección de ambas tangentes se obtuvo el valor de la longitud de onda de máxima absorción.

2.3.3. Análisis de área superficial.

La determinación del área superficial se realizó mediante el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), su principio es la fisisorción de nitrógeno sobre la superficie de un sólido. Las muestras tuvieron un tratamiento térmico a vacío a 150°C y se realizó la medición en un analizador Japan Minisorp II.

Se depositaron 150 mg de muestra en una celda de cuarzo para posteriormente se colocó en nitrógeno líquido a -196°C y se realizaron una serie de mediciones de adsorción— desorción de gas de nitrógeno (Gas inerte).

Los datos del área superficial se evaluaron en P/P_0 en el intervalo de área BET establecido entre 0.05 y 0.35.

2.3.4. Microscopía Electrónica de Barrido.

La caracterización morfológica de los materiales obtenidos se analizó mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Se utilizó como un instrumento de FEI Nova Nano SEM de bajo vacío con un voltaje máximo de aceleración de 3 kV. El material se dispersó con el uso de etanol, posteriormente se depositaron en obleas de óxido de silicio (SiO_2) para su análisis.

2.3.5. Pruebas fotocatalíticas.

2.3.5.1. Reactor fotocatalítico.

Las pruebas fotocatalíticas de degradación se llevaron a cabo en un reactor de inmersión tipo Batch con una capacidad de 100 mL. La Figura 12 muestra al reactor cilíndrico que consta de una chaqueta de enfriamiento, la cual se encuentra unida al reactor. Dentro del reactor, circula agua a aproximadamente a 20°C con un flujo de 15 L.min⁻¹ mediante un recirculador de agua Fisher Isotemp modelo 3006D para poder mantener la dispersión solución-fotocatalizador a temperatura ambiente.

La tapa del reactor se coloca la lámpara de xenón de 10,000 K con un flujo luminoso de 1200 lúmenes inmersa en la solución.



Figura 12. Reactor fotocatalítico con inmersión de lampara.

2.3.5.2. Metodología para las pruebas de degradación fotocatalítica.

Las evaluaciones fotocatalíticas se realizaron con el uso de 4 inmobilizados recubiertos con el fotocatalizador y se utilizó tetraciclina a 10 ppm, a temperatura ambiente.

El procedimiento realizado se describe a continuación (Véase Figura 13):

1. Se preparó una solución de tetraciclina a 10 ppm y se colocó la dispersión en un baño de ultrasonido durante 5 minutos para disolver y eliminar aglomerados del fármaco.
2. Se colocaron 4 portaobjetos con el inmobilizado dentro del reactor fotocatalítico y se vertió la solución con tetraciclina dentro del reactor.
3. Se colocó dentro de una caja negra durante 60 minutos hasta alcanzar un equilibrio de adsorción-desorción entre el inmobilizado y el fármaco utilizado.
4. Se enciende la lámpara de Xenón y se tomaron alícuotas a diferentes periodos de tiempo.
5. La solución se analizó mediante el espectrofotómetro UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 35) a la longitud de onda máxima de absorción.



Figura 13. Metodología para la evaluación fotocatalítica de Tetraciclina.

La eficiencia fotocatalítica de los fotocatalizadores utilizados se evaluaron graficando los datos obtenidos para obtener el orden de reacción y los parámetros cinéticos (constante de velocidad de reacción y el tiempo de vida media).

La Tabla 6 muestra los cálculos para los parámetros cinéticos según el orden de reacción.

Tabla 6. Parámetros cinéticos para los diferentes órdenes de reacción.

	Orden Cero	Primer Orden	Segundo Orden
Velocidad de reacción (k)	$-\frac{d[C]}{dt} = k$	$-\frac{d[C]}{dt} = k[C]$	$-\frac{d[C]}{dt} = k[C]^2$
Integración de k	$[C] = [C_0] - kt$	$[C] = [C_0]e^{-kt}$	$-\frac{1}{[C]} = \frac{1}{C_0} + kt$
Graficar linear para determinar k	$[C] \text{ vs. } t$	$\ln[C] \text{ vs. } t$	$\frac{1}{[C]} \text{ vs. } t$
Tiempo de vida media ($t_{1/2}$)	$\frac{[C_0]}{2k}$	$\frac{\ln(2)}{k}$	$\frac{1}{[C_0]k}$

Nota: t es el tiempo, k es la constante de velocidad de reacción aparente, C es la concentración a un tiempo t y C₀ es la concentración inicial.

Además, se realizaron pruebas de reciclabilidad de los inmovilizados utilizados para determinar la estabilidad del material. Las pruebas se realizaron bajo las mismas condiciones de la evaluación fotocatalítica explicada anteriormente, repitiendo 4 veces los ciclos.

2.3.5.3. Pruebas de reacción de secuestradores de especies.

Las pruebas de reacción secuestradores de especies se realizaron con el fin de determinar las especies principales que se forman durante las pruebas fotocatalíticas: los huecos (h⁺), el radical peróxido (H₂O₂), el radical hidroxilo(•OH) y el radical superóxido (O₂⁻). La Tabla 7 muestra la cantidad de “secuestradores” de especies que se adicionaron a las soluciones de tetraciclina (10 ppm) en 100 mL de agua destilada.

Tabla 7. Cantidad de secuestradores de especies utilizados para la degradación de tetraciclina.

Scavenger.	Especie Reactiva Oxidante.	Cantidad de Scavenger .
Isopropanol (ISO)	•OH	0.04 mol L ⁻¹
Catalasa (CAT)	H ₂ O ₂	935 000 U L ⁻¹
Benzoquinona (BNQ)	O ₂ ^{•-}	0.0004 mol L ⁻¹
EDTA	h ⁺	0.004 mol L ⁻¹

El procedimiento utilizado fue el mismo que el realizado para las evaluaciones fotocatalíticas y se analizaron con el uso del espectrofotómetro UV-Vis.

2.3.5.4. Pruebas de estabilidad de los materiales.

Se evaluó la estabilidad de los materiales mediante ciclos sucesivos de radiación de luz solar simulada siguiendo la metodología establecida en la sección 2.3.5.2 con la finalidad de descartar el fenómeno de fotocorrosión en los materiales. Para el análisis de estabilidad, los inmobilizados que presentaron la mayor actividad fotocatalítica se sometieron bajo cuatro ciclos y se evaluó la actividad fotocatalítica.

2.3.5.5. Determinación de Carbón Orgánico Total.

Las pruebas de Carbón Orgánico Total se realizaron para determinar el grado de mineralización en la solución acuosa del fármaco. Se preparo una solución de 100 mL de tetraciclina a 50 ppm en agua destilada, después se colocó en un baño de ultrasonido durante 5 minutos para disolver el fármaco y verter la solución dentro de un reactor fotocatalítico con 4 inmobilizados.

Posteriormente, el reactor fotocatalítico se colocó en el interior de una caja negra durante 60 minutos y se tomó una alícuota inicial de 10 mL, posteriormente se prendió la lampara de xenón durante 120 horas. Se tomo muestra de 10 mL cada 24 horas y posteriormente se midieron las muestras en el equipo Analizador de Carbono Orgánico Total por Combustión Catalítica/NDIR TOC-Vcsh Shimadzu.



Figura 14. Equipo TOC-V para el análisis de Carbono Orgánico Total.

2.4. Pruebas de microbiología.

2.4.1. Esterilización del material.

Se preparó los materiales como: puntas, aguas tamponadas con NaCl al 0.9%, agar, eppendorfs, erlenmeyers de vidrio tapados con albal, entre otros) y se esterilizaron en un autoclave a 121°C durante 21 minutos.

2.4.2. Preparación del medio de cultivo.

El agar utilizado para el *Escherichia coli* (*E. coli*) es el LB Agar (Miller) marca Scharlau, para prepararse se pesó 20 g del agar y se disolvió en un litro de agua miliQ, se disolvió mediante agitación y se esterilizó en un autoclave a 121°C durante 21 minutos. Posteriormente, se realizó el vaciado en cajas de Petri donde se añadió aproximadamente 16 mL de agar a cada placa y se dejó solidificar. Finalmente, se agruparon las placas en torres y se envolvieron en papel aluminio y se almacenaron en el refrigerador con las placas boca abajo.

Por otro lado, se utilizó el medio de cultivo LB Broth marca Scharlau para el crecimiento de *E. coli*, se pesaron 15 g del medio de cultivo y se disolvió en un litro de agua miliQ, se sometió a agitación y se esterilizó a 121°C por 21 minutos. Después, una vez que el medio LB Broth ha sido autoclavado y enfriado, en la cabina de seguridad clase II, se añaden 20 mL de medio LB Broth a un vaso de toma de muestra estéril y se le adiciona un criovial de *E. coli* previamente preparado y se agita manualmente. Finalmente, se coloca el cultivo a 37°C durante 24 horas bajo agitación en la incubadora.

2.4.3. Pruebas fotocatalíticas para la inactivación de *E. coli*.

Primero, dentro de la cabina de seguridad clase II (Véase Figura 15), se tomó un mililitro del medio de cultivo LB Broth previamente preparado con *E. coli*, y se centrifugó a 3500 rpm durante 25 minutos. Posteriormente, se desechó el sobrenadante, se resuspendió el pellet con un mL de agua tamponada y se agitó con el uso de un vórtex. Es importante mencionar que en ese paso la concentración de *E. coli* en el cultivo es de aproximadamente 10^9 UFC/mL. Posteriormente, se realizaron dos diluciones seriadas, en un eppendorf se adicionaron 900 μ L de agua

tamponada y 100 μL del medio, y se repitió este proceso una vez más para obtener un cultivo con una concentración de *E. coli* de 10^7 UFC/mL.

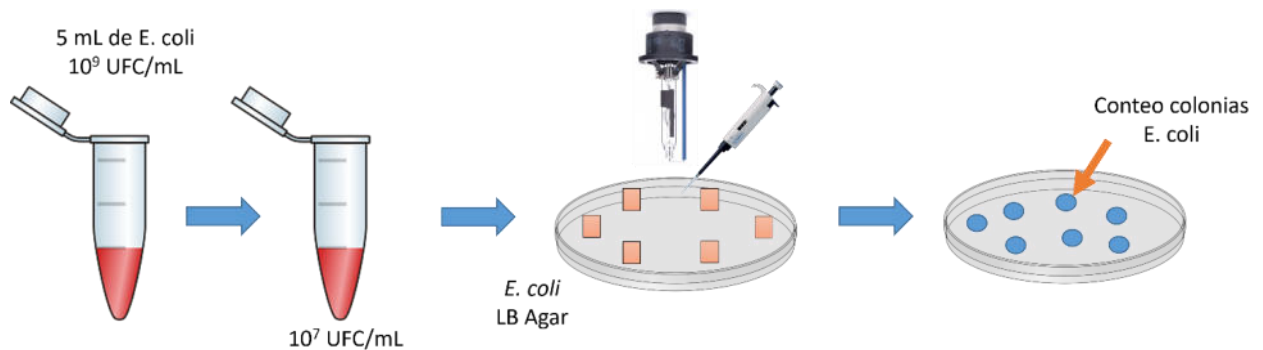


Figura 15. Metodología general de la siembra y evaluación de *E. coli*.

Por otro lado, se preparó el reactor donde se realizaron las pruebas de microbiología, se utilizó una caja Petri donde se colocó un papel filtro donde se le adiciono agua miliQ, encima de esto se adicionaron palillos de dientes esterilizados y se colocó un vidrio de reloj esterilizado. Posteriormente, se le adicionaron segmentos de inmobilizados con su respectivo fotocatalizador (FeVO_4 , Bi_2O_3 , WO_3 , F/B 45% y F/W 1%) y a cada segmento se le adicionaron 25 μL del medio con *E. coli* y en la parte superior se puso un pedazo de cubreobjetos, esto con el fin de generar una cámara de humedad y que el medio de cultivo no se seque (Véase Figura).

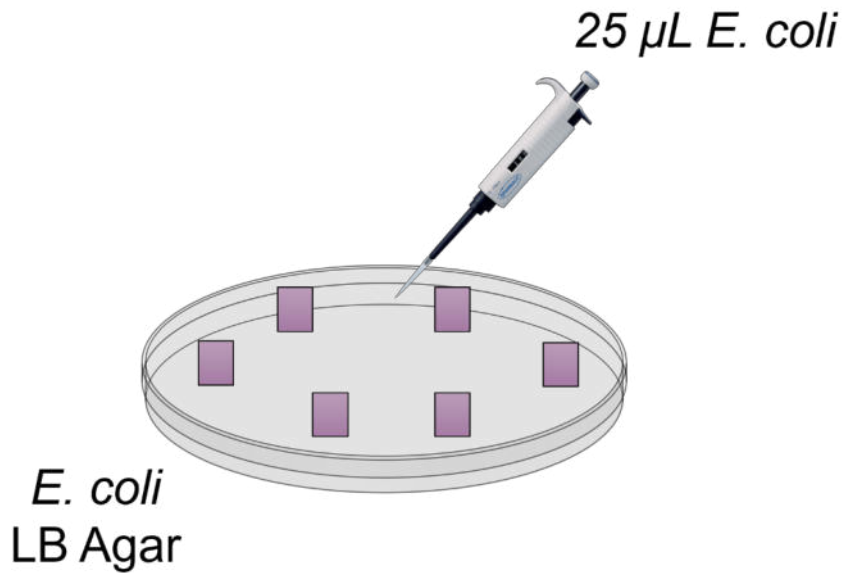


Figura 16. Diseño de reactor para evaluación fotocatalítica de inactivación de *E. coli*.

El reactor se colocó a dentro de la caja de fotocatalisis donde se sometió a un periodo de dos horas con irradiación con luz solar simulada, y se tomó muestra cada 10 minutos. Cada muestra se colocó dentro de un tubo de muestra que contenía 450 µL de agua tamponada, y posteriormente se realizaron diluciones seriadas para hacer el conteo de colonias.

Se realizó la siembra de las diferentes diluciones en las cajas Petri con agar LB Broth, la placa se dividió en cuatro segmentos y se adicionaron 10 µL de la dilución en cada segmento, posteriormente, se extendieron con el uso de una asa bacteriana (sin salirse del cuadrante), y finalmente se deja secar durante unos minutos. Las placas se incubaron durante 24 horas a 37°C, es importante que las placas estén bocabajo para evitar que se genere humedad.

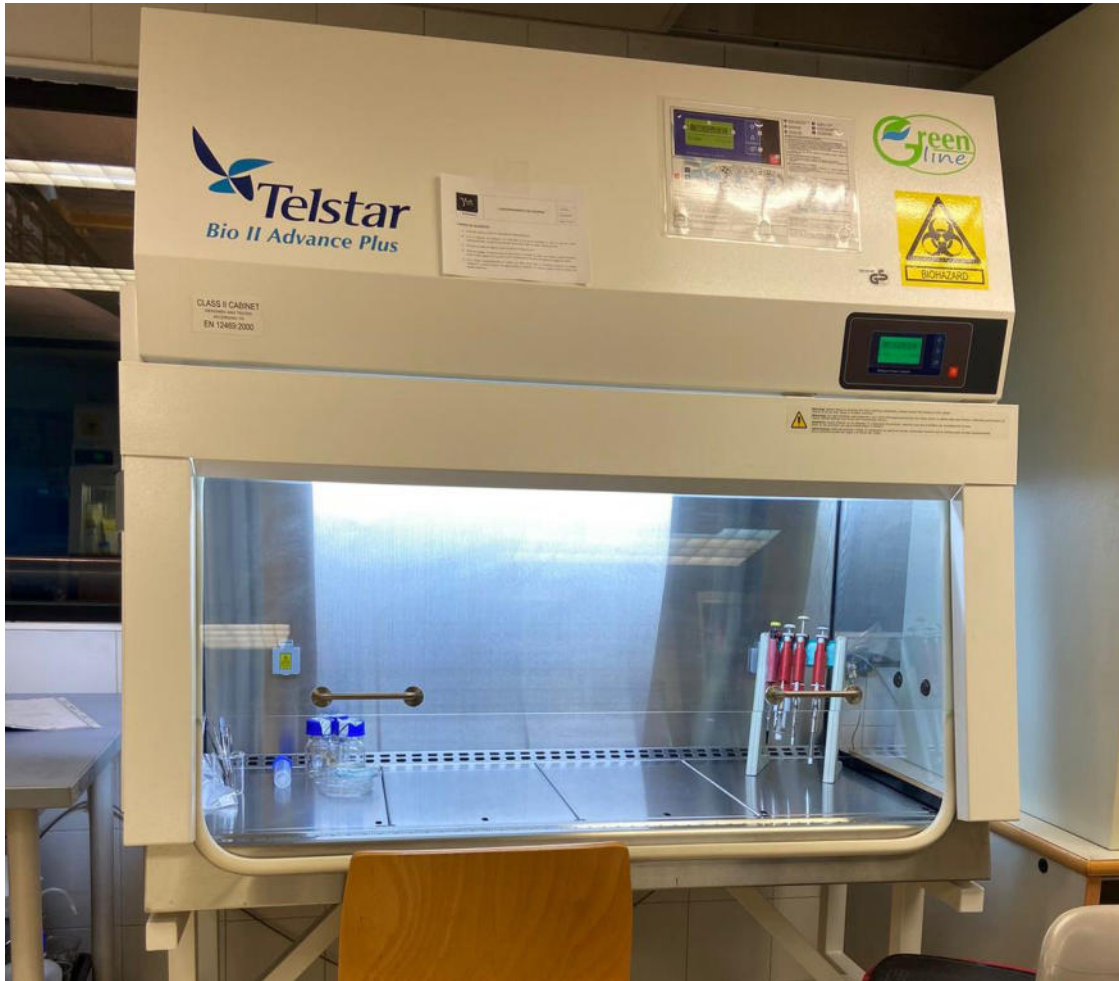


Figura 17. *Cabina de seguridad clase II.*

2.4.4. Conteo de colonias.

El conteo de colonias se realizó después del período de incubación de 24 horas y se procede a un recuento manual de bacterias viables seleccionando la dilución que contenía entre 10-300 colonias, las colonias se contaron de manera manual utilizando un rotulador y se realizó el cálculo para obtener las unidades en UFC/mL mediante la formula:

$$\frac{\text{No. puntos}}{\text{Volumen de siembra } (\mu\text{L})} \cdot \frac{1000 \mu\text{L}}{\text{mL}} \cdot 10^{\text{F.D.}} \quad \mathbf{3}$$

Donde: F.D. es el factor de dilución de la siembra.

Con la finalidad de obtener valores representativos de los experimentos que se realizaron con E. coli se debe calcular un promedio, ya que, cada gota sembrada no representa un número constante de UFC. Para calcular el valor promedio se utilizó un intervalo de confianza del 95%.

El intervalo de error utilizado es:

$$\%Error = \frac{IC(95\%)}{C_{Promedio}} \cdot 100 \quad 4$$

$$Error = \frac{C_{Promedio}}{\frac{C_{0 Promedio}}{100}} \cdot \%Error \quad 5$$

Capítulo 3. Resultados y discusión.

3.1. Compuestos simples.

3.1.1. Vanadato de Hierro (FeVO_4).

El vanadato de hierro se sintetizó bajo diferentes condiciones con el fin de determinar las mejores condiciones de síntesis. La síntesis se realizó mediante el uso de Hidrotermal Asistido con Irradiación Microondas con las siguientes variantes: Potencia y temperatura (Véase Tabla 8).

Tabla 8. Condiciones de síntesis utilizadas en el Hidrotermal Asistido con Irradiación Microondas.

Potencia	Temperatura	Nomenclatura
400 W	120° C	Fe 4/ 120
600 W	100° C	Fe 6/ 100
600 W	120° C	Fe 6/ 120
600 W	150° C	Fe 6/ 150
800 W	100° C	Fe 8/ 100
800 W	120° C	Fe 8/ 120
800 W	150° C	Fe 8/ 150

3.1.2. Caracterización estructural.

3.1.2.1. Difracción de Rayos-X.

Las muestras sintetizadas fueron caracterizadas estructuralmente mediante el análisis de Difracción de Rayos – X en polvo. La Figura 16 se muestra el difractograma de FeVO_4 y se determinó que todos los diagramas de difracción corresponden a la estructura triclinica de FeVO_4 , de acuerdo con la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) No. 96-152-5161.

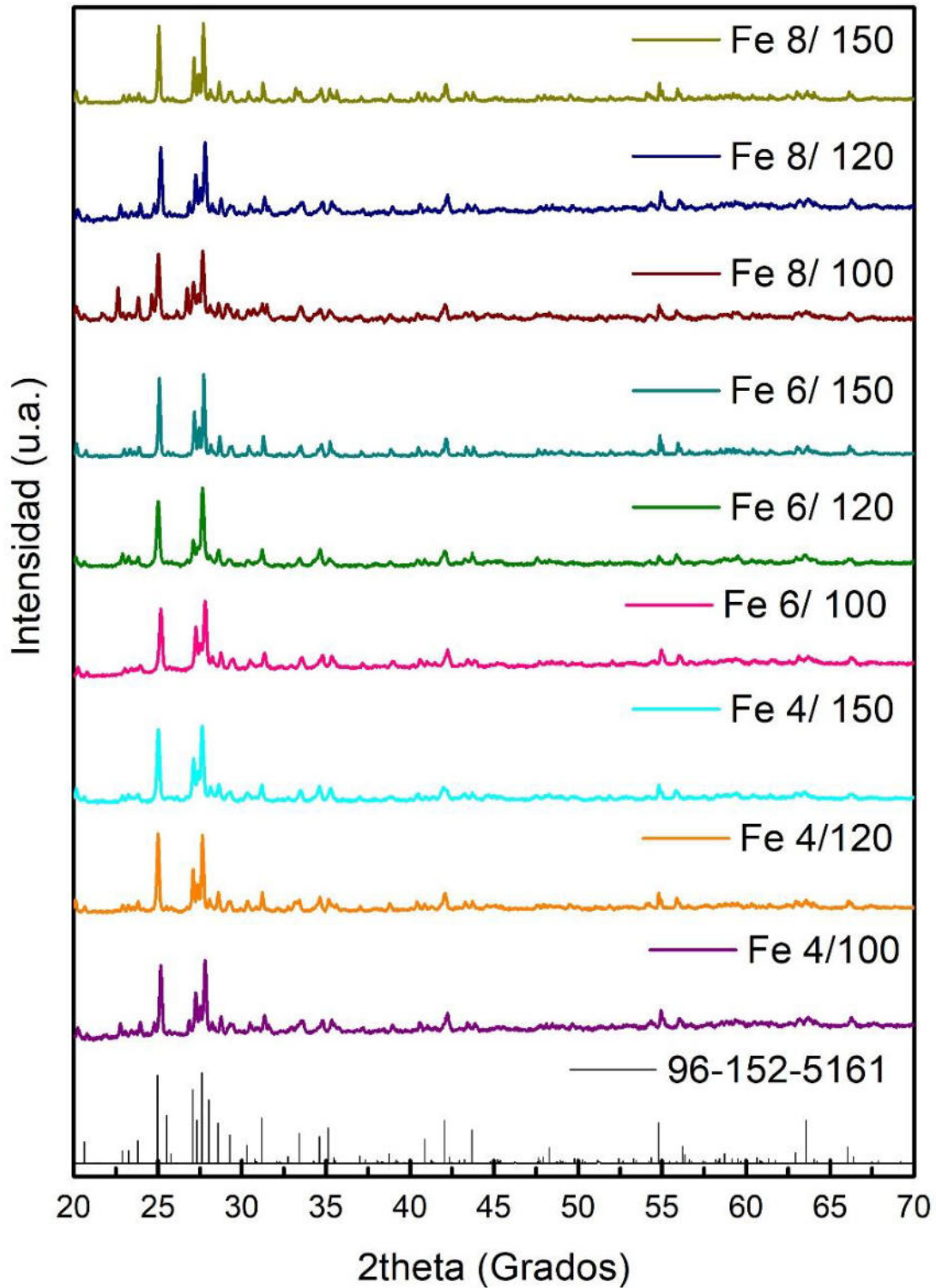


Figura 18. Patrón de difracción de Vanadato de hierro a diferentes condiciones de síntesis.

La caracterización mediante Difracción de Rayos –X permitió calcular el tamaño de cristalito de la muestra mediante el uso de la ecuación de Scherrer descrita en la sección 2.4.1. utilizando los valores experimentales de 2θ de la línea de difracción más intensa de FeVO_4 . La Tabla 9 muestra los datos obtenidos, donde se observa que el tamaño de cristalito va incrementando según aumente la temperatura y la potencia durante la síntesis del material. Se observa que las muestras sintetizadas a temperaturas a 100°C presentan tamaño de síntesis menor en comparación de las muestras preparadas a 150°C . Por otro lado, la potencia también influyo en el proceso debido a que el tamaño de cristalito incremento conforme la potencia aumentaba, obteniendo un mayor tamaño de cristalito en las muestras sintetizadas a 600W , esto se debe a que, al incrementar la potencia de radiación, va en aumento la temperatura de la solución provocando que se favorezca la agregación de cristalitos. Esto concuerda con la literatura consultada, ya que un estudio realizado Gastón Barreto y colaboradores (2013) [65] determinó que el tamaño promedio de cristalito aumentó y la cantidad de defectos de ZnO disminuyo conforme incrementaba la potencia del microondas favoreciendo así la actividad fotocatalitica del material.

Tabla 9. Características cristalinas de FeVO_4 a diferentes condiciones de síntesis.

Síntesis	Sistema cristalino	Tamaño de cristalito (nm)
Fe 4/ 100	Triclínica	37
Fe 4/150	Triclínica	43
Fe 6/ 100	Triclínica	41
Fe 6/ 120	Triclínica	47
Fe 6/ 150	Triclínica	52
Fe 8/ 100	Triclínica	51
Fe 8/ 120	Triclínica	54
Fe 8/ 150	Triclínica	56

3.1.3. Propiedades ópticas.

3.1.3.1. Espectroscopía de Reflectancia Difusa.

La energía de banda prohibida (E_g) se determinó mediante el uso de la ecuación de la energía descrita en la sección 2.4.4. y utilizando la esfera de integración en un espectrofotómetro UV-Vis.

En la Figura 19 se muestra el espectro de absorción de la muestra más significativa en la síntesis de FeVO_4 , a partir lo obtenido se realizó el cálculo por el método de Kubelka-Munk, obteniendo un valor de banda prohibida de 2.05 eV, esto va de acuerdo con lo reportado ya que diferentes estudios han demostrado que FeVO_4 presenta un valor de 2.02 a 2.7 eV [66, 67].

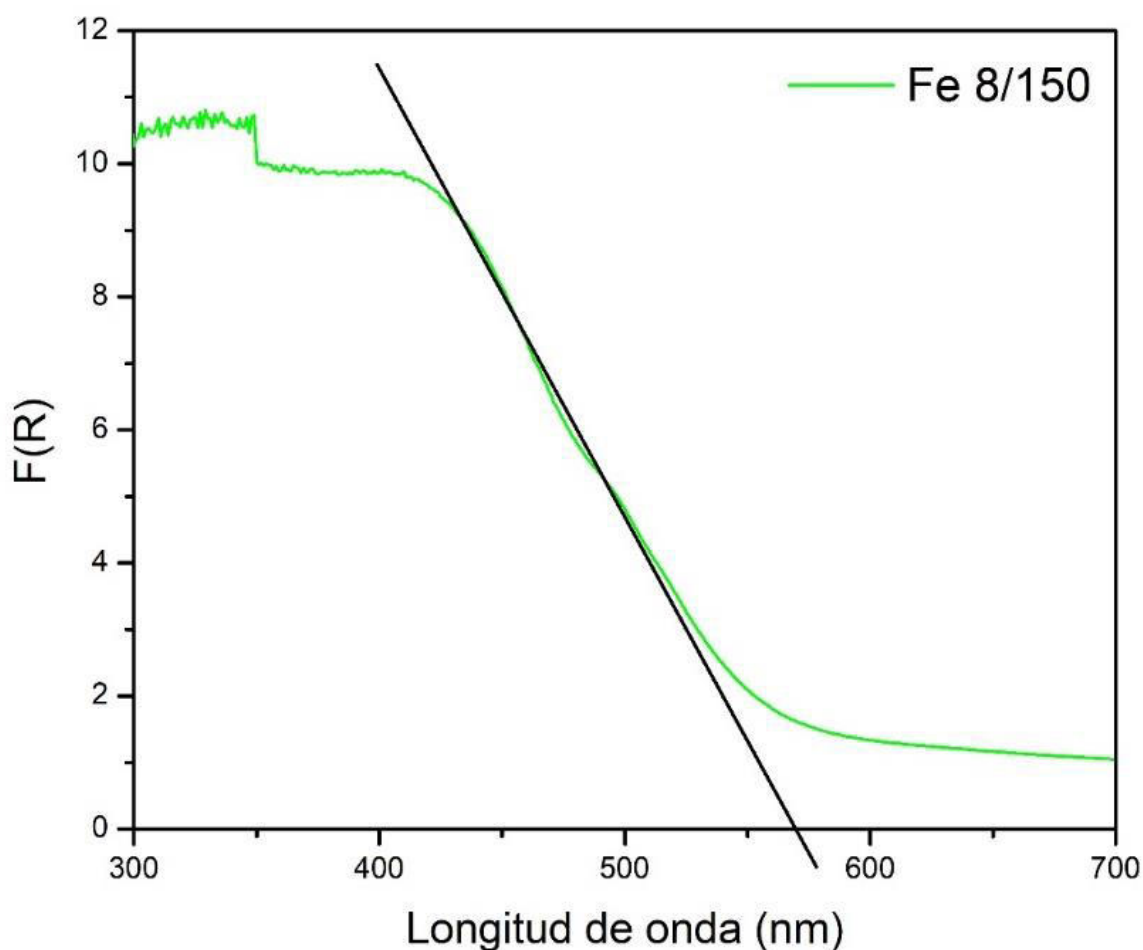


Figura 19. Espectros de UV- Vis reflectancia difusa del material Fe 8/150.

La Tabla 10 muestra los valores de E_g de todas las muestras obtenido a partir de los espectros de reflectancia difusa y se presentaron un valor de E_g cercano a 2 eV, lo cual define que pueden activarse con radiación visible, por ende, no requieren de mucha energía para activarse como los fotocatalizadores que se activan mediante radiación ultravioleta.

Tabla 10. *Propiedades físicas de $FeVO_4$ a diferentes condiciones de síntesis.*

Síntesis	Energía de banda prohibida (eV)	Área superficial ($m^2.g^{-1}$)
Fe 4/ 100	2.02	5
Fe 4/150	2.03	6
Fe 6/ 100	2.03	8
Fe 6/ 120	2.02	11
Fe 6/ 150	2.04	12
Fe 8/ 100	2.03	15
Fe 8/ 120	2.05	17
Fe 8/ 150	2.05	20

3.1.4. Caracterización textural.

3.1.4.1. Análisis de área superficial.

La determinación del área superficial de las muestras se calculó mediante la técnica BET, en la Tabla 10 se presentan los valores de cada muestra analizada, se logra observar que las muestras presentan un incremento en el área superficial conforme aumenta la potencia y la temperatura durante la síntesis de materiales, y esto se puede ver influenciada en los materiales para su actividad fotocatalítica debido a que estudios demuestran que al tener una mayor área superficial se puede facilitar la interacción entre el fotocatalizador y el medio [68].

3.1.5. Caracterización morfológica.

3.1.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido.

Las muestras obtenidas de FeVO_4 se analizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para obtener las características morfológicas del material. Las muestras presentaron una morfología irregular con aglomerados, y no se presentó alguna diferencia entre las muestras a diferentes condiciones de síntesis. La aglomeración puede presentarse al proceso de calcinación que tienen las muestras después de ser sintetizadas en el Hidrotermal Asistido con Irradiación Microondas.

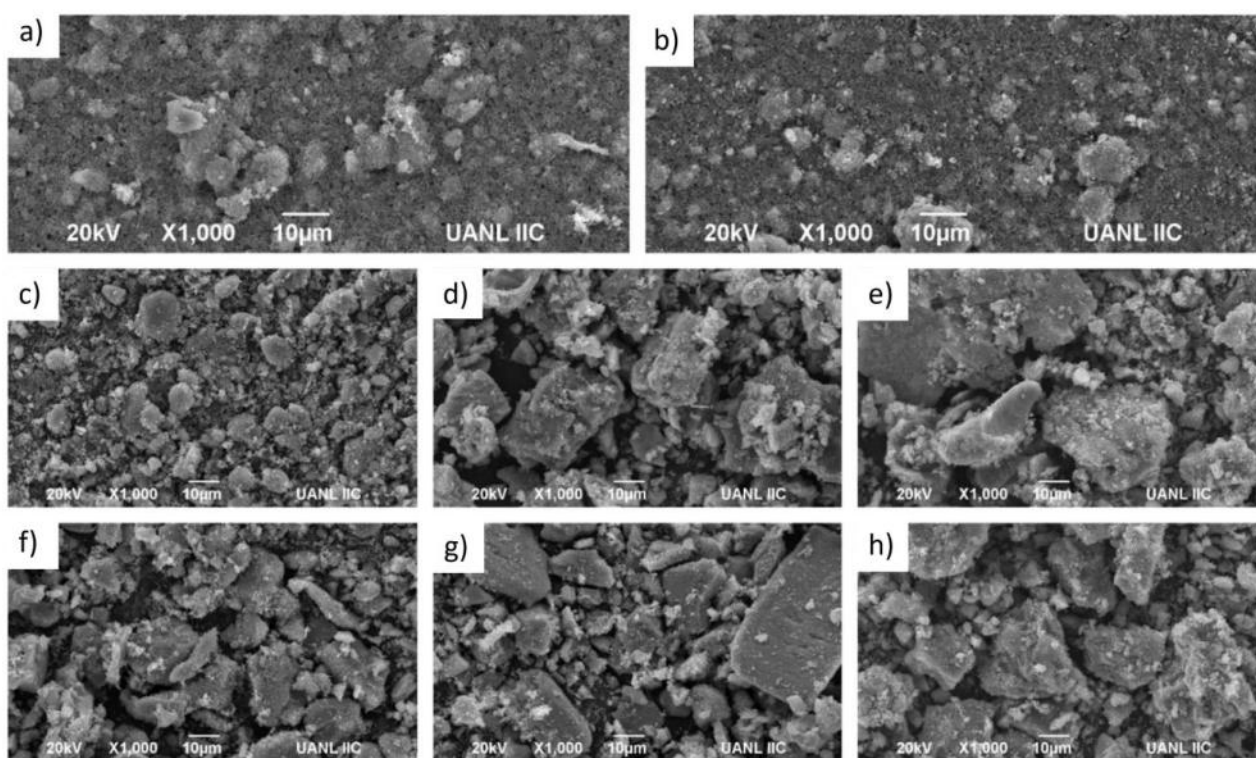


Figura 20. Micrografías SEM a diferentes condiciones de síntesis preparadas por el método Hidrotermal Asistido con Irradiación de Microondas: a) Fe 4/100, b) Fe 4/150, c) Fe 6/100, d) Fe 6/120, e) Fe 6/150, f) Fe 8/100, g) Fe 8/120 y h) Fe 8/150.

3.1.6. Evaluación fotocatalítica.

Con el fin de determinar las condiciones experimentales de FeVO_4 para el desarrollo de heteroestructuras con óxidos simples, se realizaron pruebas para evaluar la actividad fotocatalítica y seleccionar el material con mayor actividad fotocatalítica.

La Figura 21 muestra la variación de la concentración del fármaco en función del tiempo de las muestras de FeVO_4 sintetizados a diferente temperatura y potencia, bajo irradiación de luz solar simulada durante 300 minutos. Se logra observar que los materiales sintetizados a mayor potencia presentan una mejor actividad fotocatalítica a diferencia de los materiales sintetizados a condiciones bajas, ya que el material sintetizado a 800 W y a 150°C degrado aproximadamente el 54% de tetraciclina. Esto puede atribuirse a que son los materiales sintetizados a potencias altas presentan una menor cantidad de defectos y presentan un área superficial de mayor tamaño a comparación de los demás materiales, siendo esto un factor positivo para su implementación.

Por otro lado, la Figura 22 muestra una comparativa de los materiales sintetizados a 150°C , pero a diferente potencias, debido a que, según la reportado en la literatura, la potencia es el factor que más influye al preparar los materiales con el uso de Hidrotermal Asistido con Irradiación Microondas. Se logra observar una diferencia significativa entre el material sintetizado a 800W en comparativa con los preparados a 400 y 600 W, esto puede atribuirse al incremento en el área superficial y además es el que presento una mayor cristalinidad, y el conjunto de esto, influye para que el material alcance la mayor actividad fotocatalítica.

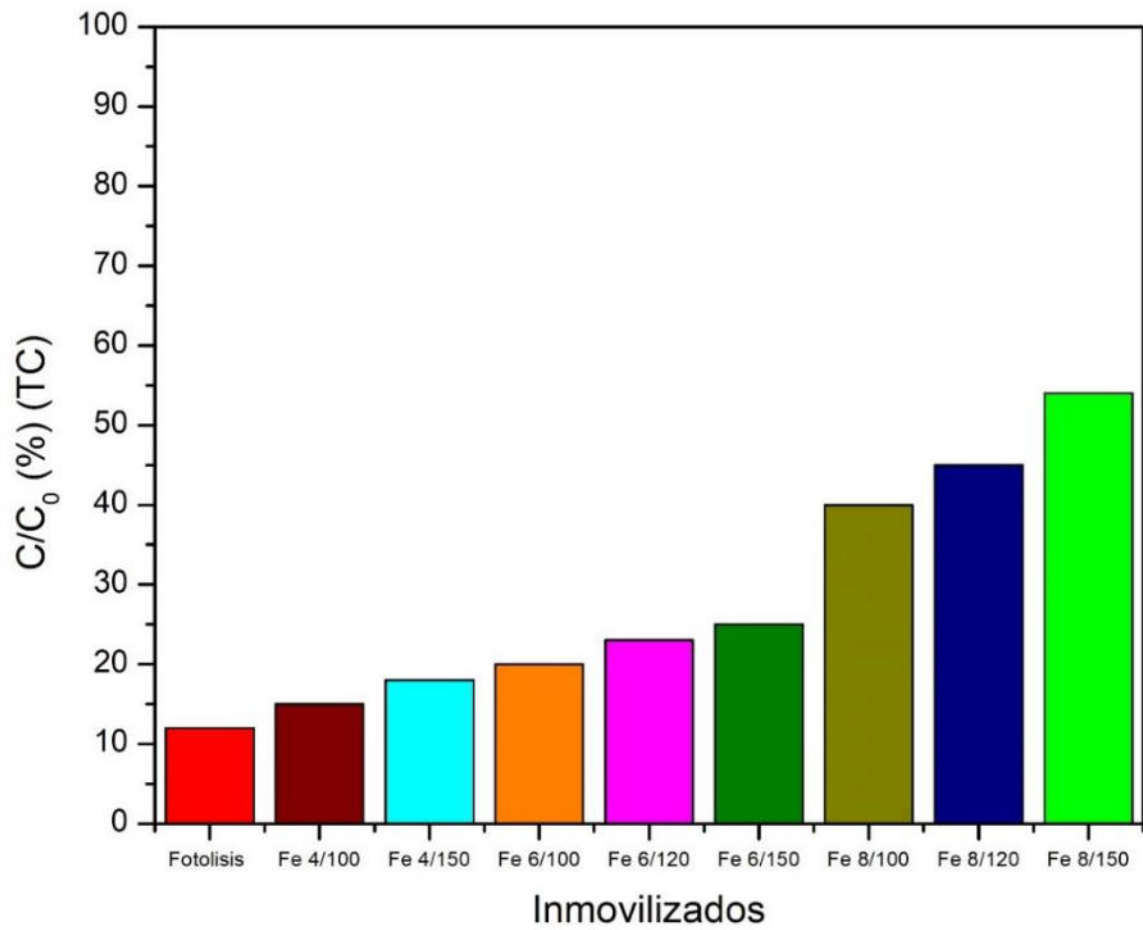


Figura 21. Degradación fotocatalítica de tetraciclina (TC) a 10 ppm en medio acuoso.

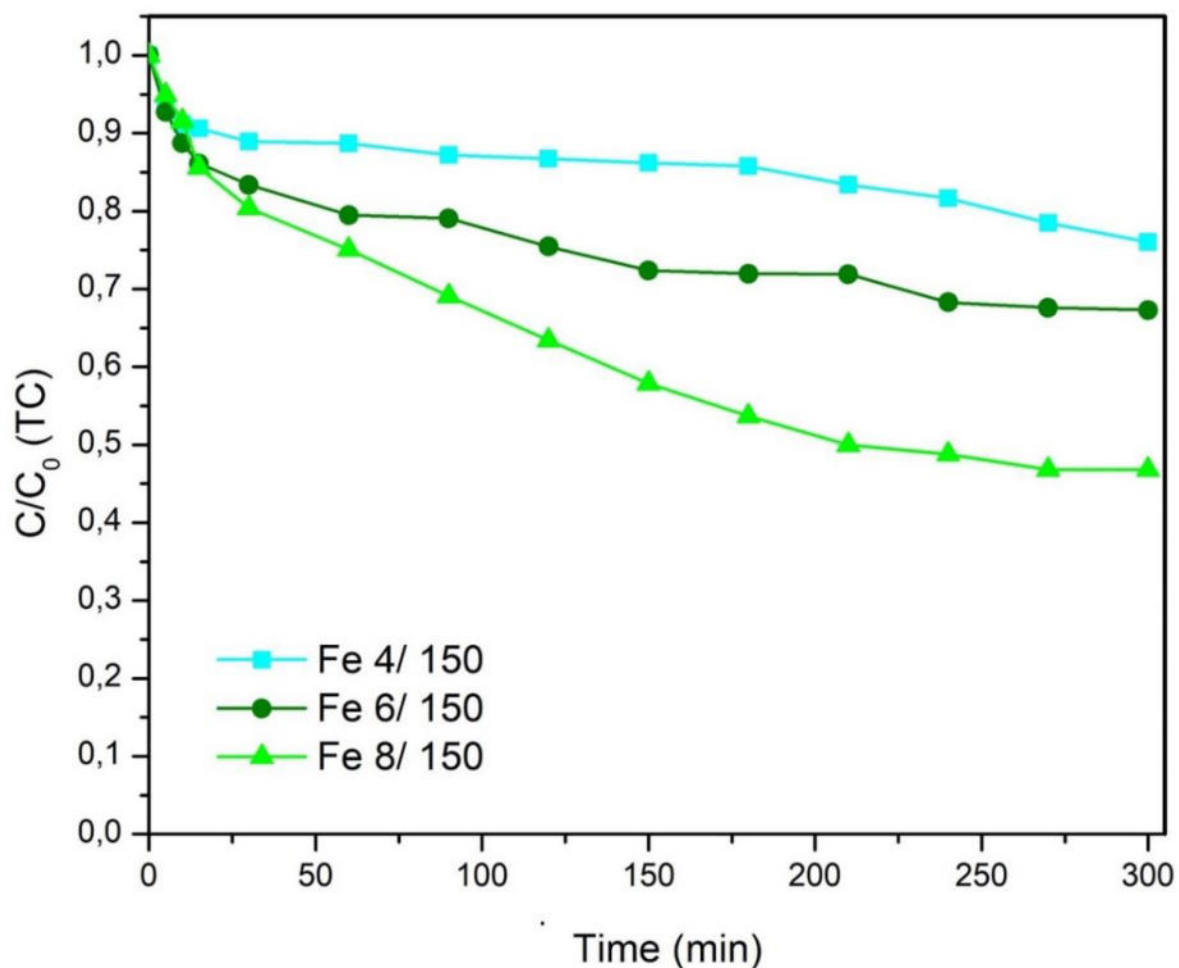


Figura 22. Evaluación comparativa fotocatalítica de Vanadato de Hierro a diferentes potencias.

Debido a que el material Fe 8/150 presenta una mayor actividad fotocatalítica y mejores propiedades, fue el seleccionado para las pruebas de Carbono Orgánico Total, estabilidad, secuestradores de especies, así como también para el desarrollo de heteroestructuras.

3.1.6.1. Prueba de emisión de fotoluminiscencia.

La prueba de emisión de fotoluminiscencia (PL) se realiza debido a que para los semiconductores el espectro de fotoluminiscencia se relaciona con el comportamiento de transferencia de electrones y huecos inducidos durante la fotocatalisis, esto con la finalidad de reflejar la separación y recombinación de los portadores de carga fotoinducidos [69].

Los espectros de pL de FeVO_4 preparados a diferentes potencias se muestran en la Figura 23. La longitud de onda de excitación emite en aproximadamente 580 nm en las tres muestras evaluadas, esto concuerda con la literatura consultada [70]. Se observa que al incrementar la potencia de síntesis la emisión es menor, lo cual indica que disminuye la tasa de recombinación de huecos de electrones. Esto indica que el material Fe 8/150 presenta una menor recombinación beneficiando el proceso fotocatalítico y debido a esto, el porcentaje de degradación de tetraciclina es mayor a comparación de los demás materiales.

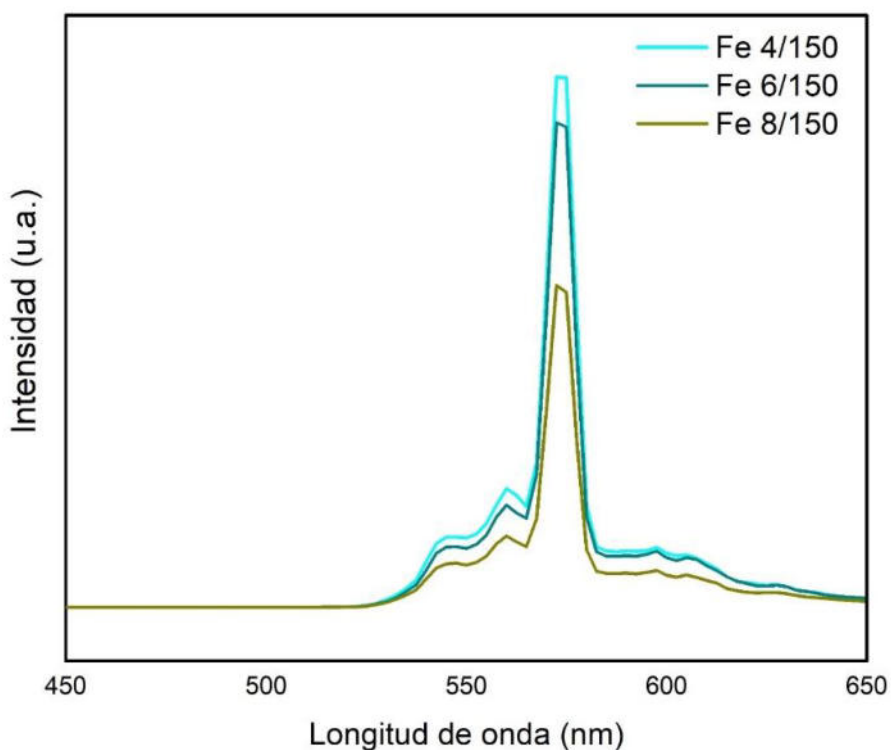


Figura 23. Evaluación de emisión de fotoluminiscencia.

3.1.6.2. Estabilidad del fotocatalizador.

Con la finalidad de determinar la estabilidad del fotocatalizador Fe 8/150 se realizaron experimentos consecutivos de degradación de TC. La Figura 24 muestra la estabilidad del inmovilizado durante 4 pruebas consecutivas, se observa que el material mantuvo la eficiencia ya que la degradación de tetraciclina fue de aproximadamente 55% durante las 4 evaluaciones, indicando que el vanadato de hierro no presenta fotocorrosión durante la reacción fotocatalítica.

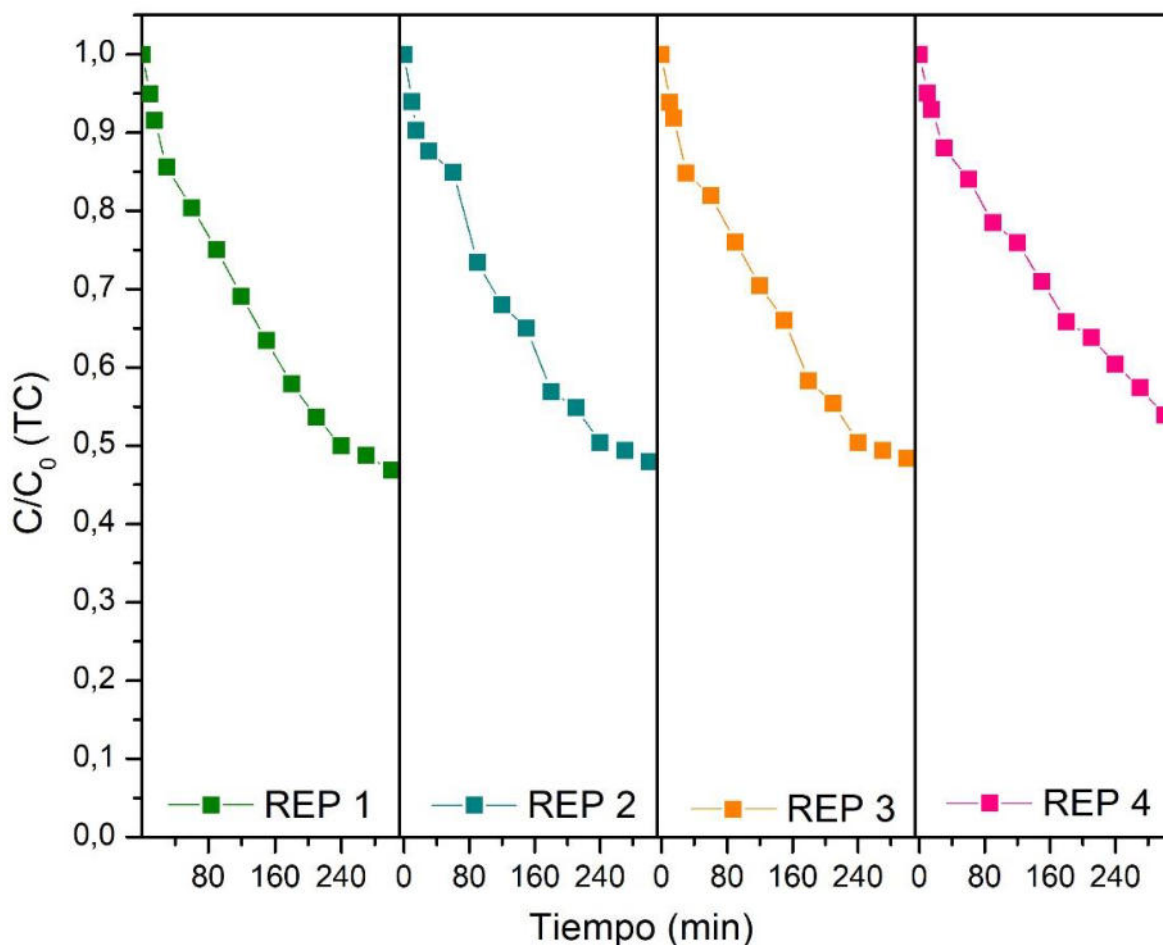


Figura 24. Estabilidad del fotocatalizador al ser reutilizado durante 4 ciclos.

3.1.6.3. Carbono Orgánico Total.

En las pruebas fotocatalíticas el porcentaje de degradación obtenido no indica que el fármaco se haya descompuesto a intermediarios no tóxicos para el medio ambiente, debido a esto, se procedió a realizar la prueba de Carbono Orgánico Total. En esta evaluación se prepararon 100 mL de una solución de Tetraciclina a 20 ppm y fue irradiada durante 96 horas con la finalidad de determinar su mineralización.

En la Figura 25 se observan los resultados obtenidos, siendo que se presentó un alto grado de mineralización las primeras 24 horas de irradiación de luz solar simulada y posteriormente hubo un bajo nivel de mineralización que finalmente se estabilizó. Esto se debe a que durante la reacción se pueden formar intermediarios en las reacciones iniciales de degradación del fármaco pero que pueden producir que el proceso de mineralización se vea afectado.

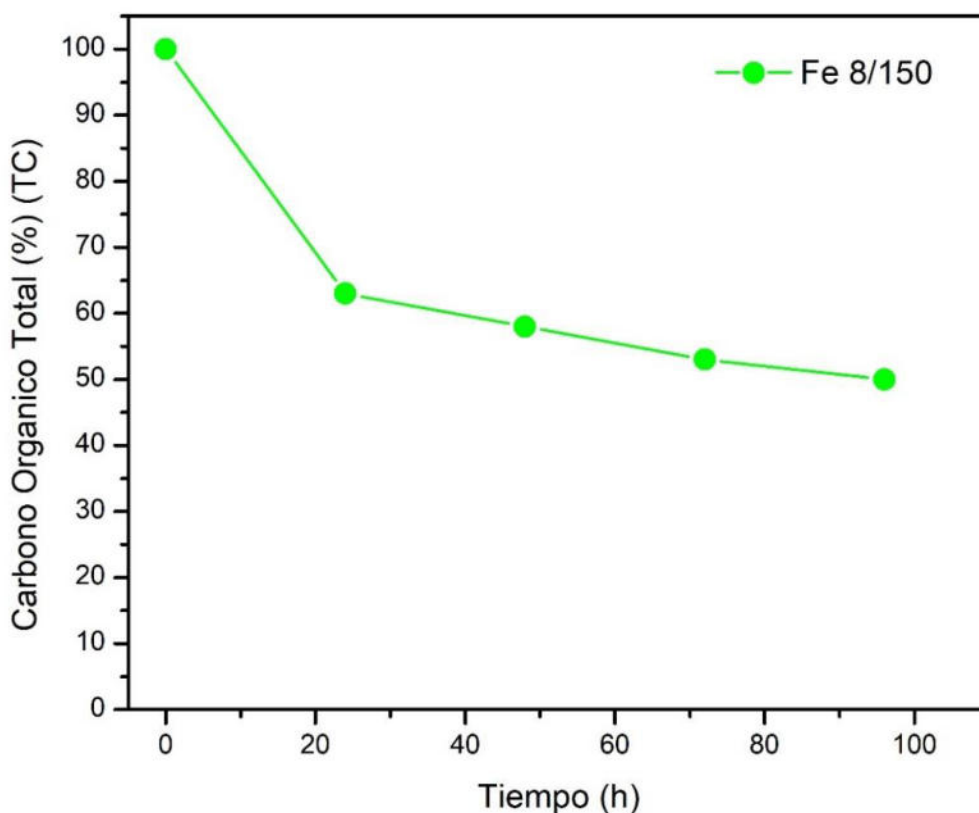


Figura 25. Análisis del Carbono Orgánico Total.

3.1.6.4. Reacción de secuestradores de especies.

La prueba de reacción de secuestradores de especies se realizó con la finalidad de conocer que especie influye durante las pruebas fotocatalíticas. Las sustancias como Isopropanol, Benzoquinona, Catalasa y EDTA se añadieron al medio para identificar y aislar las especies.

En la Figura 26 se muestran las cinéticas de degradación de tetraciclina al añadir la sustancia que nos sirve para aislar la especie. Como se observa, al añadir la Benzoquinona, el superóxido ($O_2^{\cdot-}$) es la especie que presenta una menor influencia al realizar la prueba fotocatalítica ya que su porcentaje de degradación fue de aproximadamente 50%, a comparación, de la Catalasa donde el peróxido (H_2O_2) queda aislado de la reacción y genero una disminución en la actividad fotocatalítica debido de que el porcentaje de degradación fue de aproximadamente 25%, concluyendo que es la especie principal que participa en la degradación de tetraciclina.

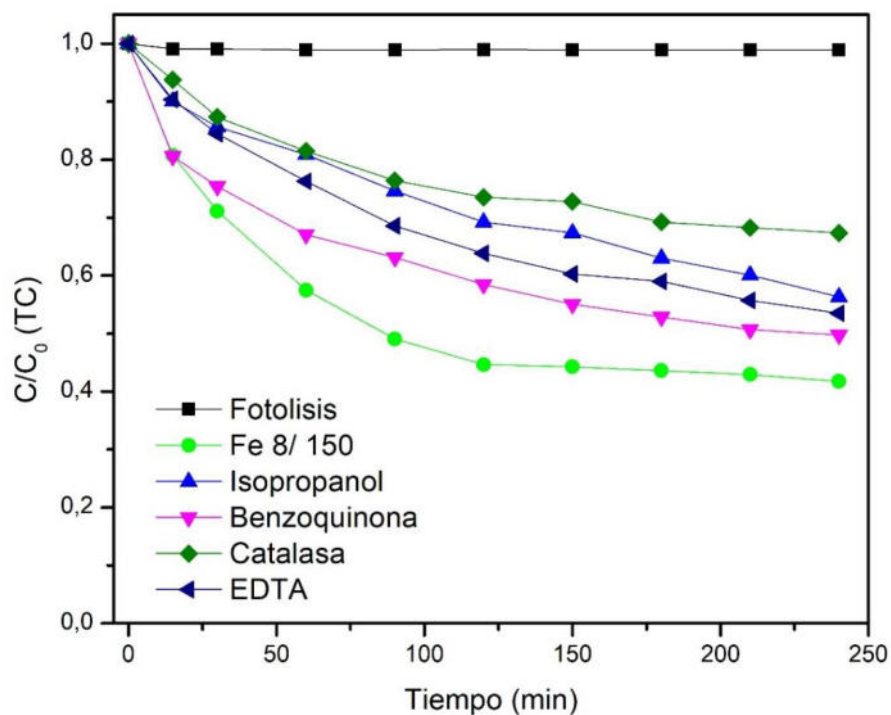


Figura 26. Pruebas de secuestradores de especies para la degradación fotocatalítica de tetraciclina en medio acuoso.

3.2. Óxido de Bismuto (Bi_2O_3).

3.2.1. Caracterización estructural.

3.2.1.1. Difracción de Rayos-X.

Se realizó el análisis de difracción de Rayos X para determinar identificar el compuesto y obtener información de la fase, la Figura 27 se muestran los diagramas de difracción obtenidos que permitieron corroborar la presencia de la estructura cristalina monoclinica, esto de acuerdo con la tarjeta 00-014-06. Esta es la fase deseada debido a que es la fase más estable y con una mejor actividad fotocatalítica [71].

Además, el tamaño promedio de cristal se obtuvo mediante la ecuación de Scherrer (1), ya mencionada anteriormente y se logró determinar que el análisis de DRX presento un tamaño de cristal de 61 nm.

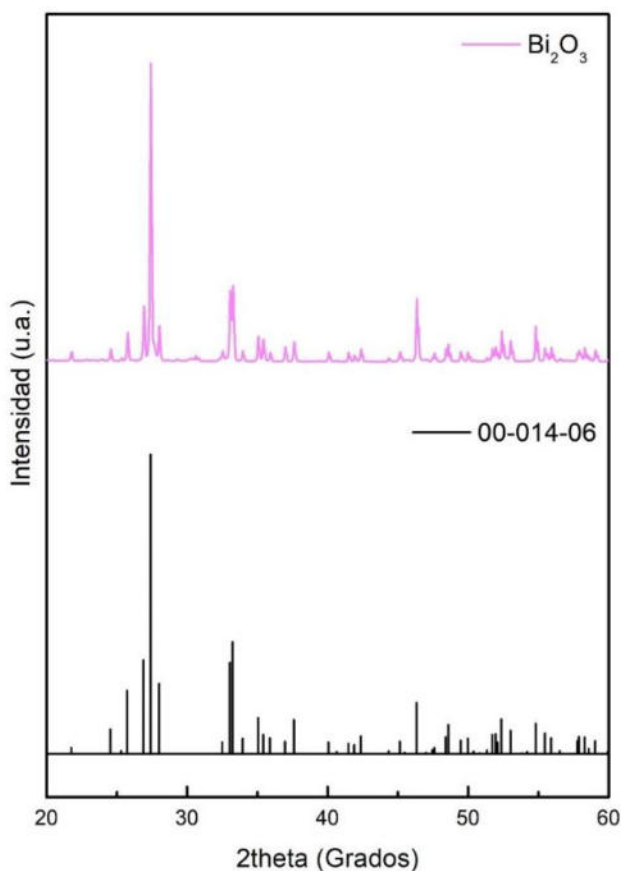


Figura 27. Difractograma de Óxido de Bismuto sintetizado mediante sonoquímica.

3.2.2. Propiedades ópticas.

3.2.2.1. Espectroscopía de Reflectancia Difusa.

La Figura 28 muestra es espectro de absorción de UV-Vis de Bi_2O_3 donde la brecha de banda se calculó de acuerdo con el método Kubelka-Munk (KM). También, se muestra el espectro obtenido por medio del UV-VIS, con este se calculó la banda prohibida del Bi_2O_3 que obtuvo un valor de 2.8 eV, esto concuerda con la literatura que menciona que el óxido de bismuto presenta un ancho de banda directo de 2.8 eV, que tiene como característica que puede ser excitado por luz visible [72].

El valor permite que al realizar la unión entre FeVO_4 y Bi_2O_3 se desarrolle una heteroestructura Tipo 2. Dicha heteroestructura nos permitirá tener una eficiente separación de cargas, disminuyendo así el proceso de recombinación, añadiendo que, no va a requerir una gran cantidad de energía como la ocupa una heteroestructura de tipo 1 o 3.

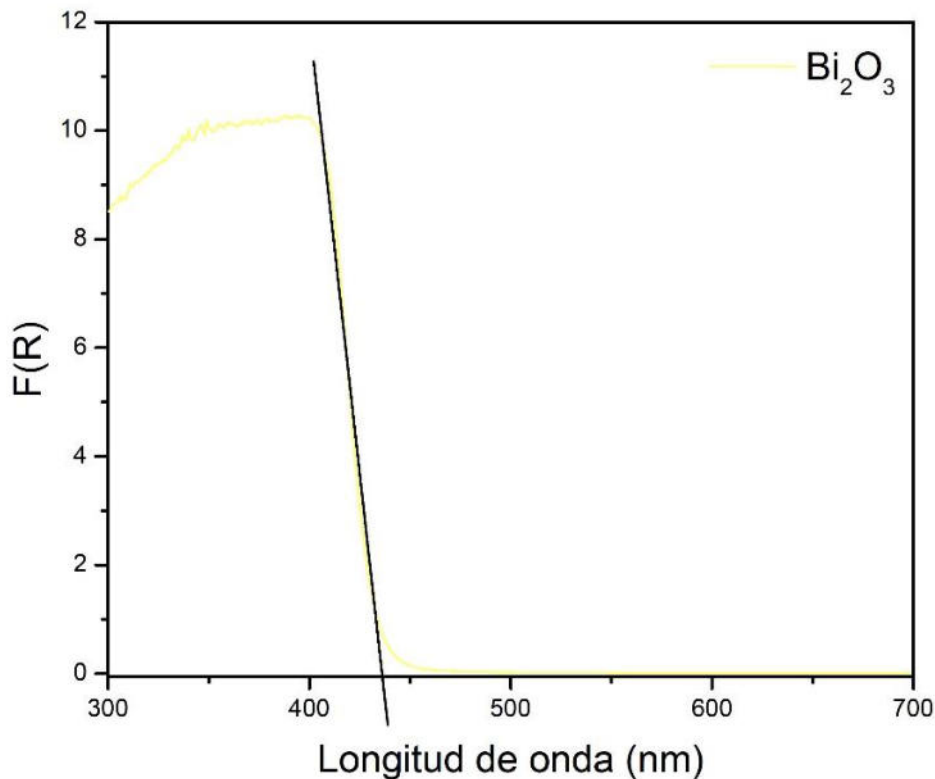


Figura 28. Espectro de absorción UV-Vis de Bi_2O_3 .

Uno de los diseños de heteroestructuras más reportados en la literatura es el Tipo 2 (Véase Figura 29), en este diseño el FeVO_4 tendría las bandas de valencia y de conducción en niveles de energía superior a las bandas de Bi_2O_3 , entonces, los electrones foto-generados en la banda de la conducción de FeVO_4 van a migrar a la banca de conducción de Bi_2O_3 por el alineamiento que tienen, y por otro lado, los huecos foto-generados migran de la banda de valencia de FeVO_4 a la banda de valencia de Bi_2O_3 , separando de manera efectiva los portadores de cargas.

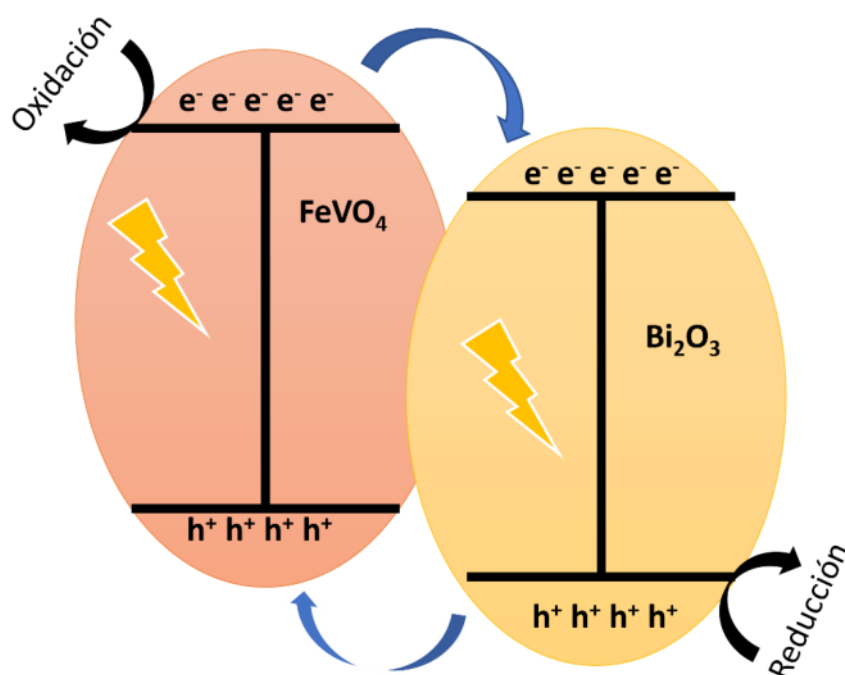


Figura 29. Diseño de Heteroestructura Tipo 2: $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$.

3.2.3. Caracterización textural.

3.2.3.1. Análisis de área superficial.

El área superficial se obtuvo mediante el método de Brunauer Emmett y Tellet (BET) tal y como se explica en la sección 2.3.3., para la muestra de óxido de bismuto se obtuvo un área superficial de 3 nm, esto representa una característica negativa para su aplicación en el área de fotocatalisis debido a que se busca el desarrollo de materiales con mayor área superficial, debido a esto, se sugiere que al realizar

heteroestructuras de vanadato de hierro adicionado con el óxido de bismuto se puede obtener un incremento en el área superficial del material.

3.2.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido.

El análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) permite observar que el Bi_2O_3 tiene una estructura irregular y no se observa la presencia de aglomerados sobre el material. El óxido de bismuto presenta un tamaño aproximado de 4 nm.

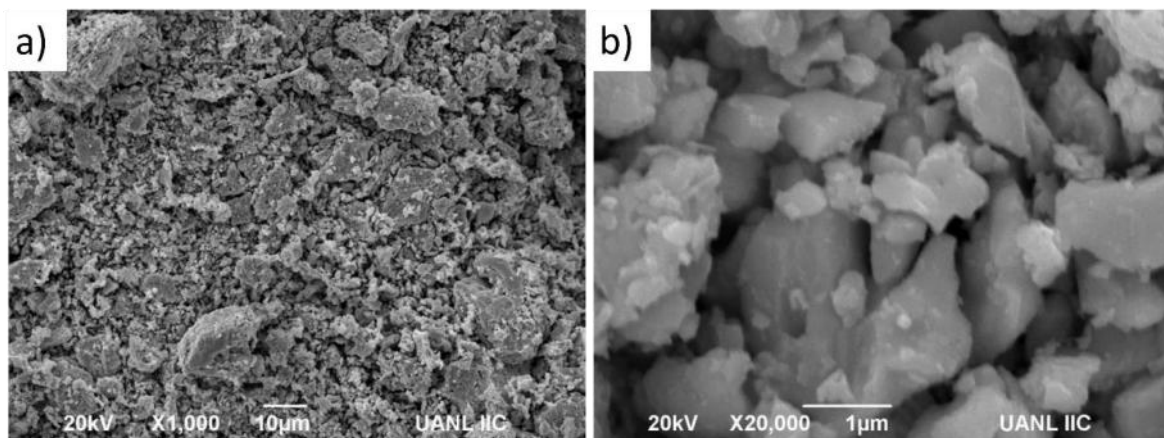


Figura 30. Micrografías SEM del óxido de bismuto.

3.3. Óxido de Tungsteno (WO_3).

3.3.3. Caracterización estructural.

3.3.3.1. Difracción de Rayos-X.

Se obtuvieron los diagramas de difracción de rayos-X en polvo para confirmar la formación de WO_3 mediante el método hidrotérmal asistido por microondas. La estructura cristalina obtenida fue la monoclinica de WO_3 con un tratamiento térmico de 400°C durante 24 horas de acuerdo con la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) No. 01-071-0465.

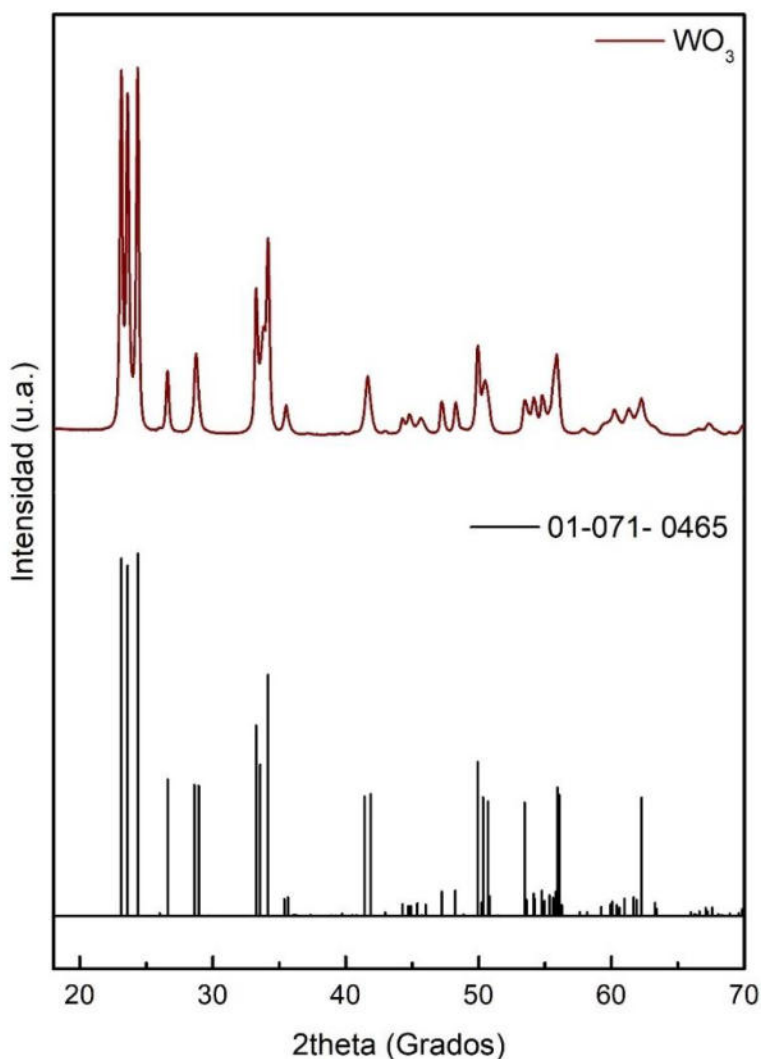


Figura 31. Difractograma de Óxido de Tungsteno sintetizado vía Hidrotérmal Asistido con Irradiación de Microondas.

3.3.4. Propiedades ópticas.

3.3.4.1. Espectroscopía de Reflectancia Difusa.

Mediante el uso de UV- Vis adicionado con una esfera de integración se obtuvo el espectro de absorción donde mediante la brecha de banda se realizó el cálculo de Kubelka-Munk (KM) para determinar la banda prohibida de WO_3 . La Figura 32 WO_3 presento un valor de 2.6 eV, dicho valor corresponde con lo reportado en la literatura ya que se ha reportado que el óxido de tungsteno presenta un intervalo de energía de 2.5 a 2.8 eV [73, 74].

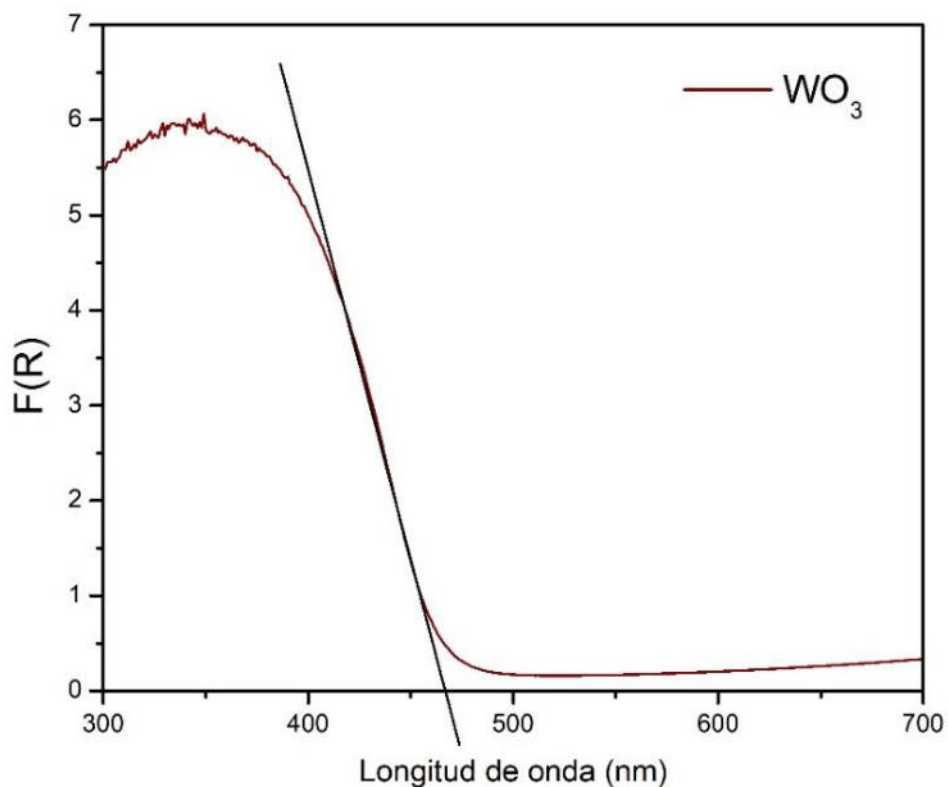


Figura 32. Espectro de absorción UV-Vis de WO_3 .

Las posiciones de banda obtenidas del vanadato de hierro y del óxido de tungsteno permiten desarrollar heteroestructuras de Esquema Z siendo un diseño efectivo para la disminución en el proceso de recombinación.

El esquema Z directo se caracteriza debido a que la transferencia de carga es en forma de "Z" tal y como se muestra en la Figura 33. En este sistema, se forma un campo eléctrico en la interfaz permitiendo que exista una transferencia de cargas

entre FeVO_4 y WO_3 , facilitando que los electrones de la banda de conducción de WO_3 se combinen con los huecos de la banda de valencia de FeVO_4 , así, se separan de manera eficiente las cargas y ,además, se asegura la acumulación de los electrones en la banda de conducción con el potencial negativo y los huecos en la banda de valencia con el potencial positivo. Para que la heteroestructura de $\text{FeVO}_4/\text{WO}_3$ se haya considerado tipo esquema Z es debido a que el alineamiento de la banda de valencia y la banda de conducción es escalonado y el comportamiento conductivo es de tipo n/p.

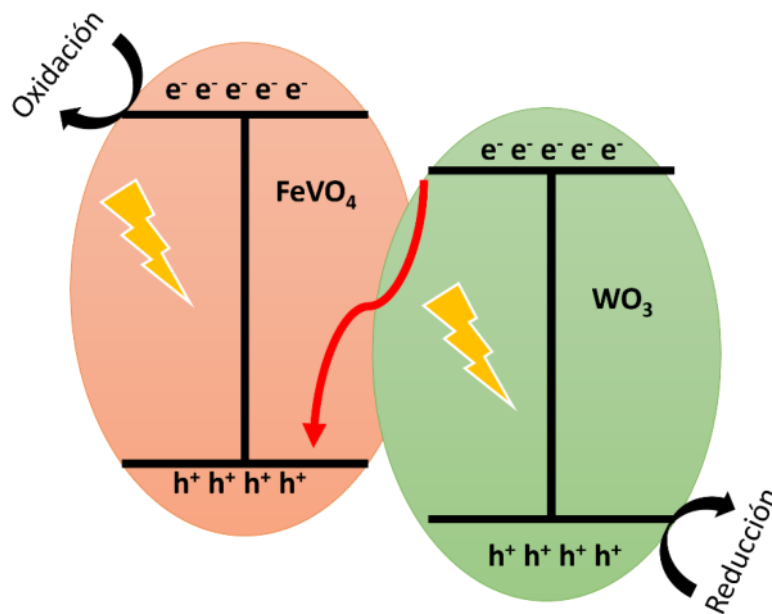


Figura 33. Diseño Esquema Z: $\text{FeVO}_4/\text{WO}_3$.

3.3.5. Caracterización textural.

3.3.5.1. Análisis de área superficial.

El análisis área superficial se obtuvo mediante el método de BET permitiendo obtener que al sintetizar el óxido de tungsteno por el método de hidrotérmal asistido con irradiación microondas permite obtener un material con un área superficial de 33 nm, siendo un factor positivo ya que posee una buena área superficial, pero se busca que con el desarrollo de heteroestructuras esta incremente para beneficiar la actividad fotocatalítica.

3.3.6. Caracterización morfológica.

3.3.6.1. Microscopía Electrónica de Barrido.

El análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) permitió conocer que el material posee una estructura de hojuela e irregular, así como también, presenta un tamaño de 2 nm.

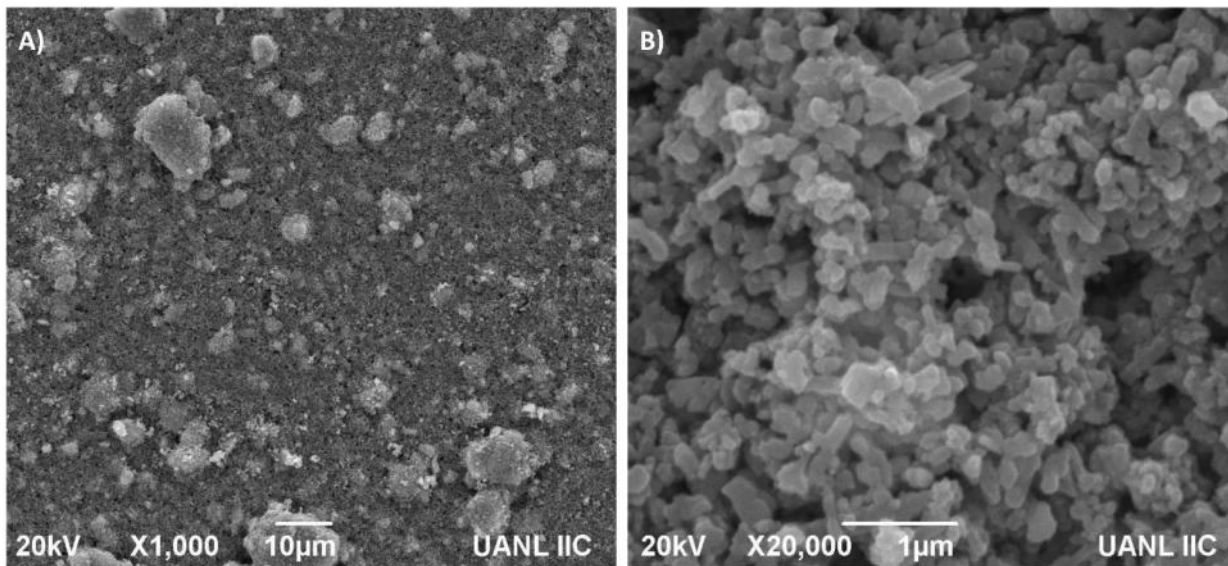


Figura 34. Micrografías SEM de Óxido de Tungsteno.

3.3.7. Desarrollo de heteroestructuras: FeVO₄/Bi₂O₃.

Para el desarrollo de heteroestructuras se optó para evaluar diferentes porcentajes (Véase Tabla 11) del material FeVO₄ y Bi₂O₃. La preparación de los compuestos fue a partir del FeVO₄ utilizando la muestra con las mejores propiedades (FeVO₄ 800W/ 150°C) en conjunto con el Bi₂O₃.

Tabla 11. Nomenclatura de los inmobilizados desarrollados de FeVO₄/Bi₂O₃ mediante Screen—Printing.

Muestra	Nomenclatura.
FeVO ₄ 800 W/ 150°C.	Fe 8/150
FeVO ₄ /Bi ₂ O ₃ 50%	F/B 50%
FeVO ₄ /Bi ₂ O ₃ 45%	F/B 45%
FeVO ₄ /Bi ₂ O ₃ 40%	F/B 40%
FeVO ₄ /Bi ₂ O ₃ 25%	F/B 25%
FeVO ₄ /Bi ₂ O ₃ 10%	F/B 10%
Bi ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃

3.3.8. Caracterización estructural.

3.3.8.1. Difracción de Rayos-X.

Se realizó un análisis por medio de Difracción de Rayos X para comprobar la presencia del FeVO₄ y Bi₂O₃ en la unión de ambos inmobilizados preparados. La Figura 35 muestra la presencia de FeVO₄ y Bi₂O₃ en la mezcla de ambos materiales. El Vanadato de hierro se encuentra en su fase triclinica según la tarjeta 96-152-5161 y en el Óxido de bismuto en fase monoclinica según la tarjeta 00-014-06, ambas fases han mostrado un buen desempeño fotocatalítico, además de presentar una buena estabilidad y es relativamente sencillo obtenerlas [75, 76].

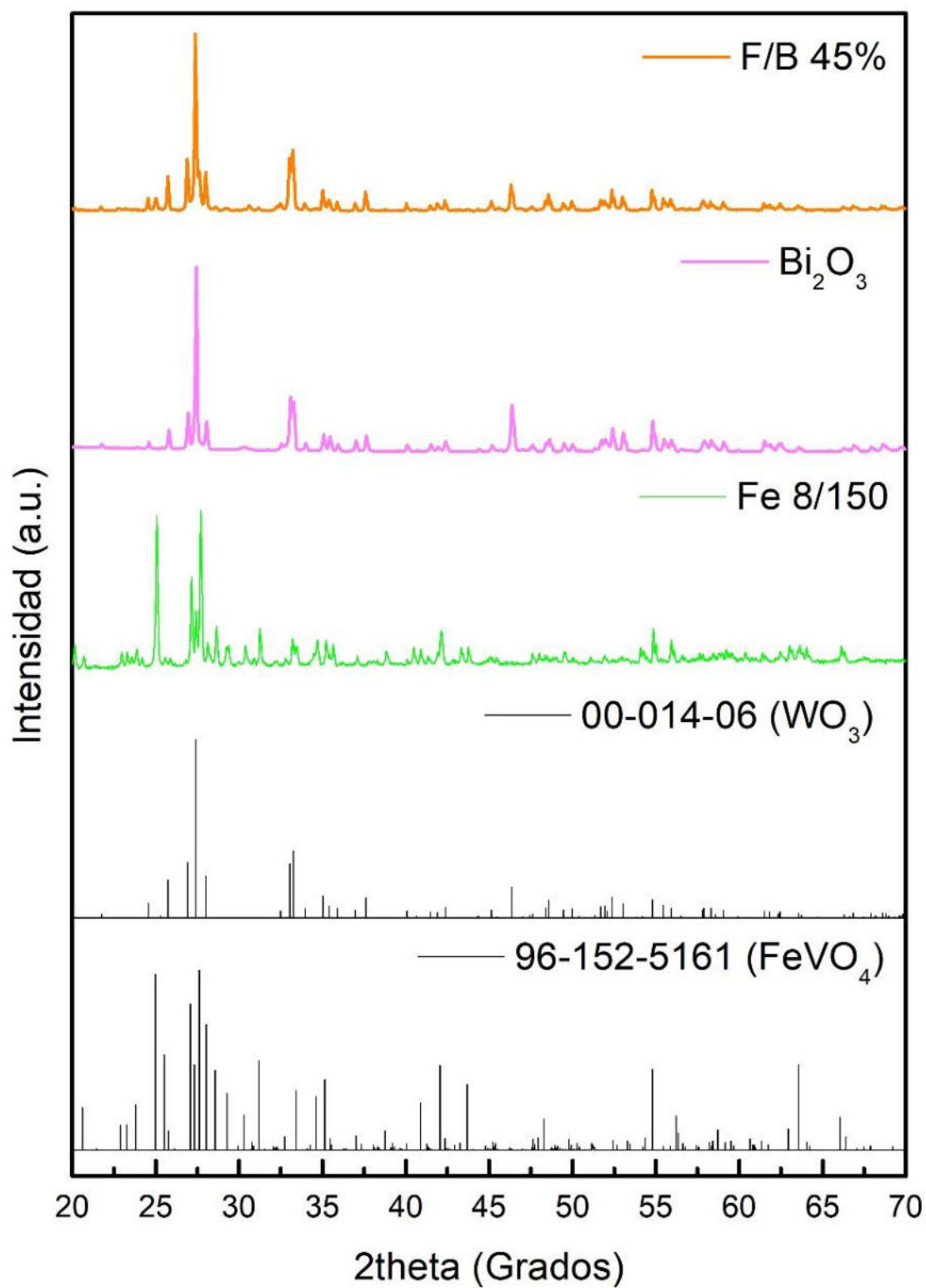


Figura 35. Difractograma de la heteroestructura formada por FeVO₄ y Bi₂O₃.

Por otro lado, se realizó el cálculo del tamaño de cristalito mediante la ecuación de Scherrer descrita en la sección 2.3.1., en la tabla 12 se muestran los datos obtenidos, donde no se presentó una diferencia significativa entre las muestras respecto a este parámetro debido a que se encuentran en el rango de 55-62 nm, lo cual significa que el método utilizado para el desarrollo de heteroestructuras no modifica este aspecto en el material.

Tabla 12. Cálculo del tamaño de cristal obtenido del difractograma de la heteroestructura $FeVO_4/Bi_2O_3$ a diferentes concentraciones.

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)
Bi₂O₃	59
F/B 50%	57
F/B 45%	62
F/B 40%	60
F/B 25%	56
F/B 10%	57
Fe 8/150	56

3.3.9. Propiedades ópticas.

3.3.9.1. Espectroscopía de Reflectancia Difusa.

La energía de banda prohibida (E_g) se determinó mediante el uso de la ecuación de la energía descrita en la sección 2.4.4. y utilizando la esfera de integración en un espectrofotómetro UV-Vis. La Tabla 13 muestra el band gap de las muestras preparadas, se observa que las muestras se encuentran cerca de 2.0 eV, esto quiere decir que no requieren mucha energía para su activación debido a que pueden aprovechar la luz visible y, por ende, la luz solar. Por otro lado, se observó un incremento en el área superficial de las muestras según incrementaba el porcentaje de Bi_2O_3 , siendo la relación 55% FeVO_4 —45% Bi_2O_3 la que obtuvo un área superficial mayor con $27 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, esto puede contribuir a la obtención de una mayor actividad fotocatalítica ya que facilita la interacción del fotocatalizador con el medio.

Tabla 13. Características generales de heteroestructuras: $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$.

Muestra	Band Gap (eV)	S_{BET} (m^2g^{-1})
Bi_2O_3	2.8	3
F/B 50%	2.10	16
F/B 45%	2.12	27
F/B 40%	2.10	22
F/B 25%	2.08	19
F/B 10%	2.05	14
Fe 8/150	2.05	20

3.3.10. Caracterización morfológica.

3.3.10.1. Microscopía Electrónica de Barrido.

El análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se logró determinar que las partículas de FeVO_4 y Bi_2O_3 presentan una forma de partícula irregular, además de que, se determinó que FeVO_4 presenta un tamaño de partícula de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ y Bi_2O_3 tiene un tamaño mayor de aproximadamente $3\ \mu\text{m}$.

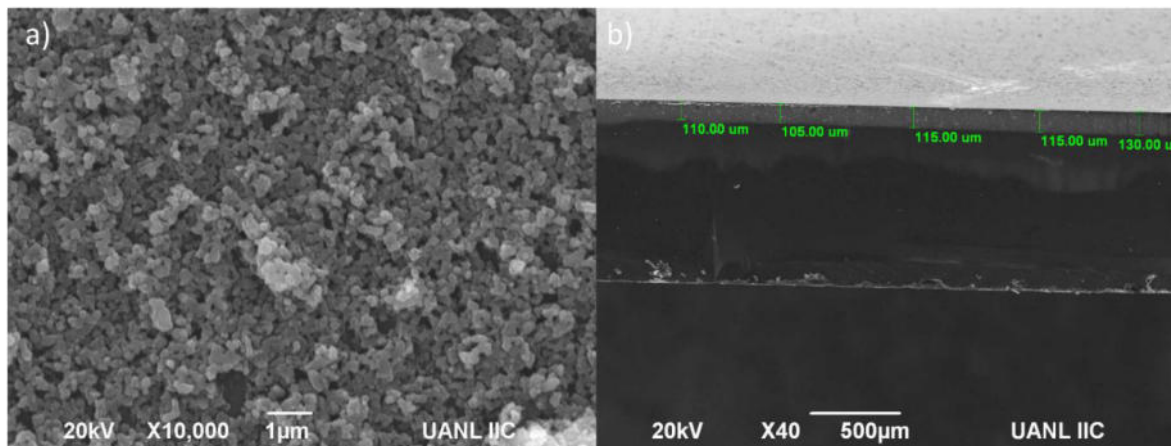


Figura 36. Micrografía SEM del inmovilizado de F/B 45%.

Además, para confirmar la presencia y la distribución de ambos compuestos se realizó un análisis de EDS y un mapeo del material. El mapeo permitió observar la distribución de las partículas del material y se logró determinar que el FeVO_4 y Bi_2O_3 interactúan de manera correcta ya que al presentar una relación de 55%-45%, respectivamente, ambos compuestos interactúan de manera eficaz con el medio y la luz generando una mejor actividad fotocatalítica (Véase Figura 38). Por otro lado, el material F/B 10%, se observa una mala interacción de FeVO_4 y Bi_2O_3 , esto puede ser atribuido a que el Bi_2O_3 presenta un mayor tamaño de partícula entonces al utilizar porcentajes bajos Bi_2O_3 no se encuentra presente en diferentes secciones del inmovilizado, o bien, puede bloquear la interacción de FeVO_4 con la luz y el medio. Debido a esto, al utilizar porcentajes elevados de FeVO_4 y Bi_2O_3 se puede presentar una mejor interacción y provocando un aumento en la actividad fotocatalítica del material.

EDS Layered Image 1

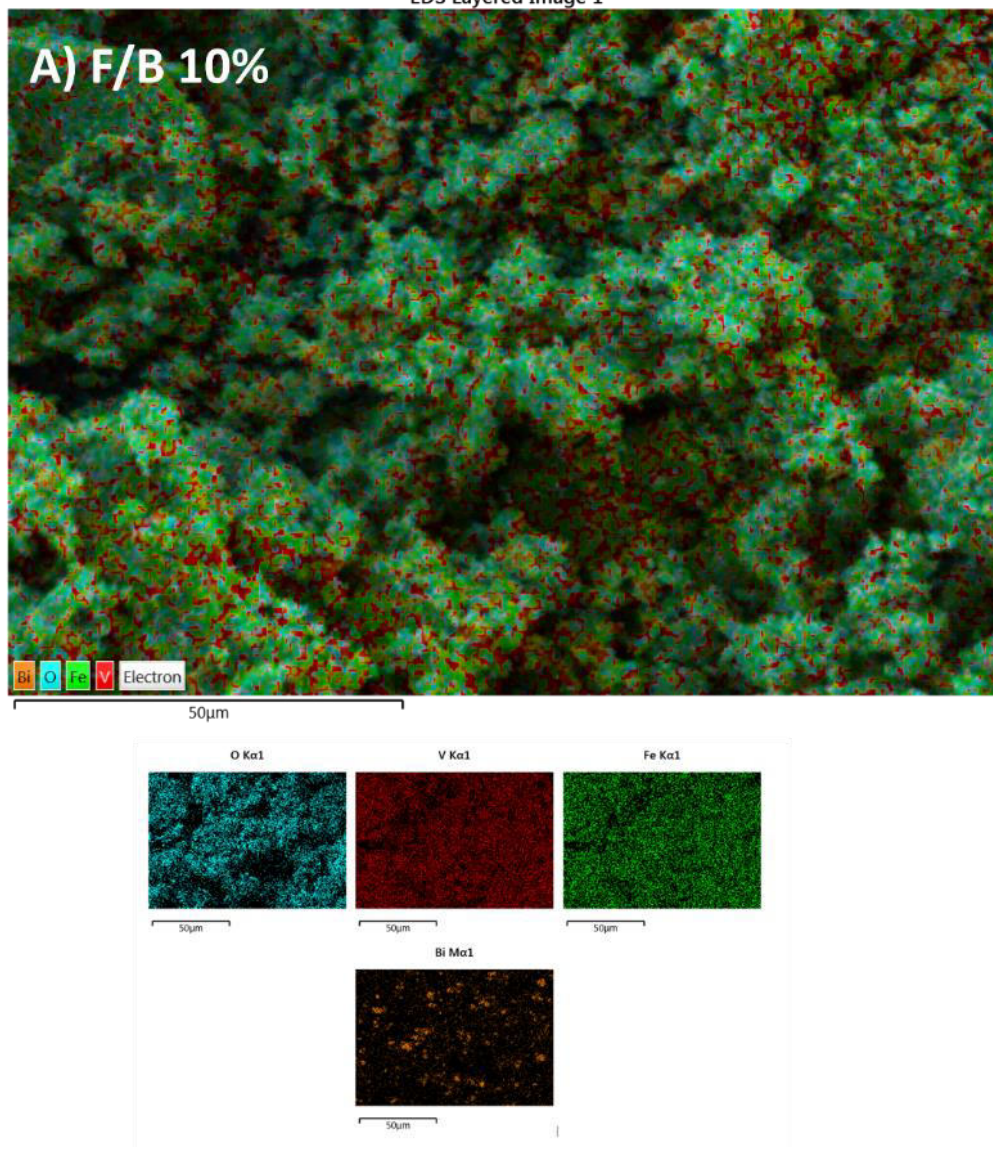


Figura 37. EDS y mapeo del inmovilizado F/B 10%.

EDS Layered Image 2

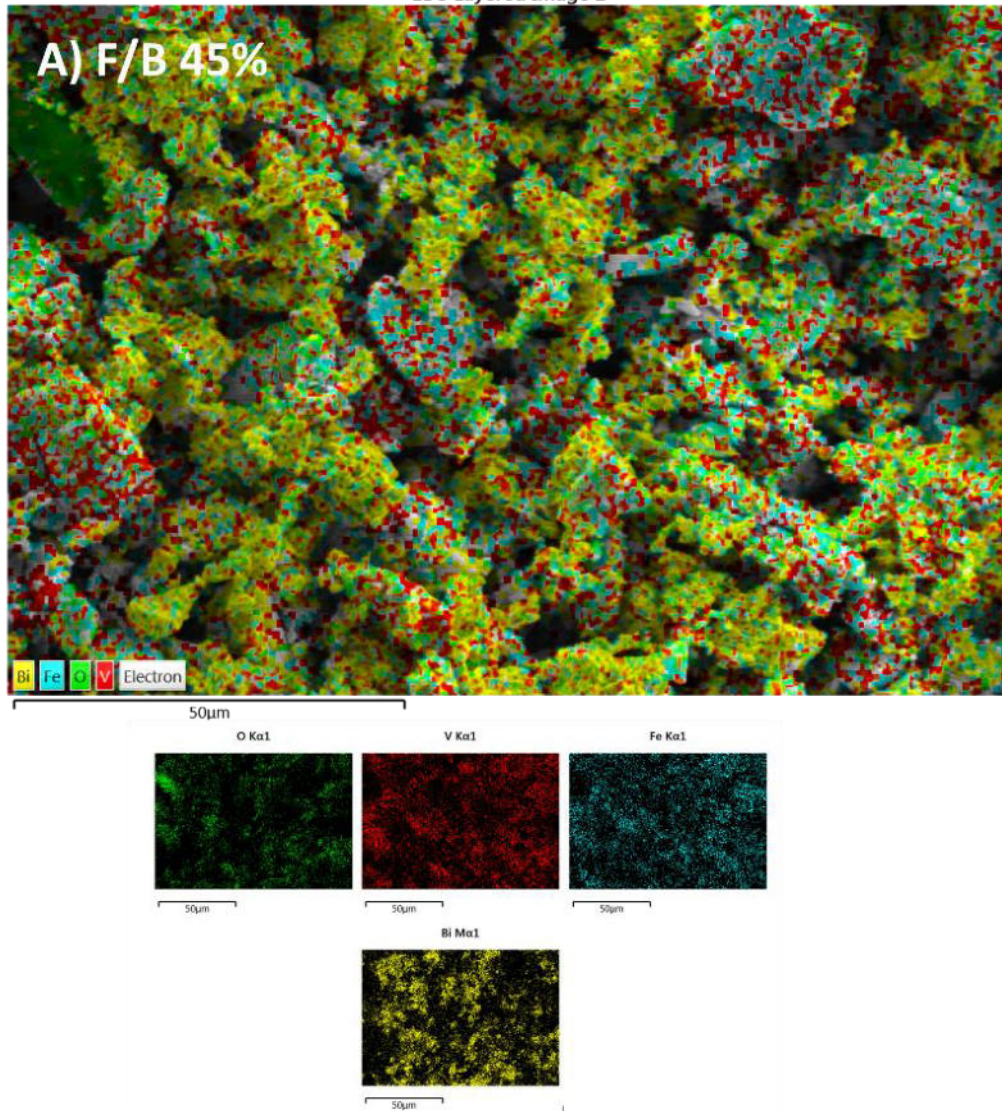


Figura 38. EDS y mapeo del inmovilizado F/B 45%.

3.3.11. Evaluación fotocatalítica.

La actividad fotocatalítica de las heteroestructuras de $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ inmovilizadas vía Screen—Printing se evaluaron en la degradación de tetraciclina (TC) en medio acuoso a 10 ppm con el uso de luz solar simulada (35 W, lampara de Xenón).

Se determino el efecto de la molécula de TC bajo la irradiación de luz solar simulada en ausencia del fotocatalizador. En la Figura 39 se observa la fotólisis donde solo se observó un 12% de degradación del compuesto después de ser irradiada durante 300 minutos; con eso se determinó que la Tetraciclina presenta un bajo porcentaje de fotólisis. Por otro lado, se realizó la evaluación de diferentes compuestos inmovilizados para evaluar su desempeño fotocatalítico, las pruebas se realizaron en un periodo de 300 minutos bajo irradiación de luz solar simulada donde se observó que la muestra que presento la mejor degradación fotocatalítica fue la de F/B 45% logrando un 72%.

En base a estos resultados, se observó que a medida que se incrementaba la adición de Bi_2O_3 al FeVO_4 aumentaba la actividad fotocatalítica hasta llegar a un punto de saturación, encontrando la condición más adecuada para la formación de la heteroestructura de $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$. Un comportamiento similar se observó en un estudio realizado por Xiao Liu y colaboradores [77] donde se obtuvo una degradación del 92% de Verde de Malaquita con el uso de $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ al 50% preparado en forma de polvo. De acuerdo con los resultados obtenidos, este incremento en la actividad fotocatalítica del material puede ser atribuido al incremento en el área superficial de los inmovilizados.

Por otro lado, los datos cinéticos obtenidos se ajustaron el modelo de Langmuir-Hinshelwood. En la reacción de la muestra F/B 45% se obtuvo una constante de 0.0028 min^{-1} para la degradación de Tetraciclina (TC). Se determinó que el tiempo de vida media en la muestra F/B 45% fue de 111 minutos. Esto permite confirmar que el inmovilizado F/B 45% presenta la mejor actividad fotocatalítica ya que a comparación de las demás muestras fue la que obtuvo una mayor degradación en un menor tiempo como se observa en la Tabla 14.

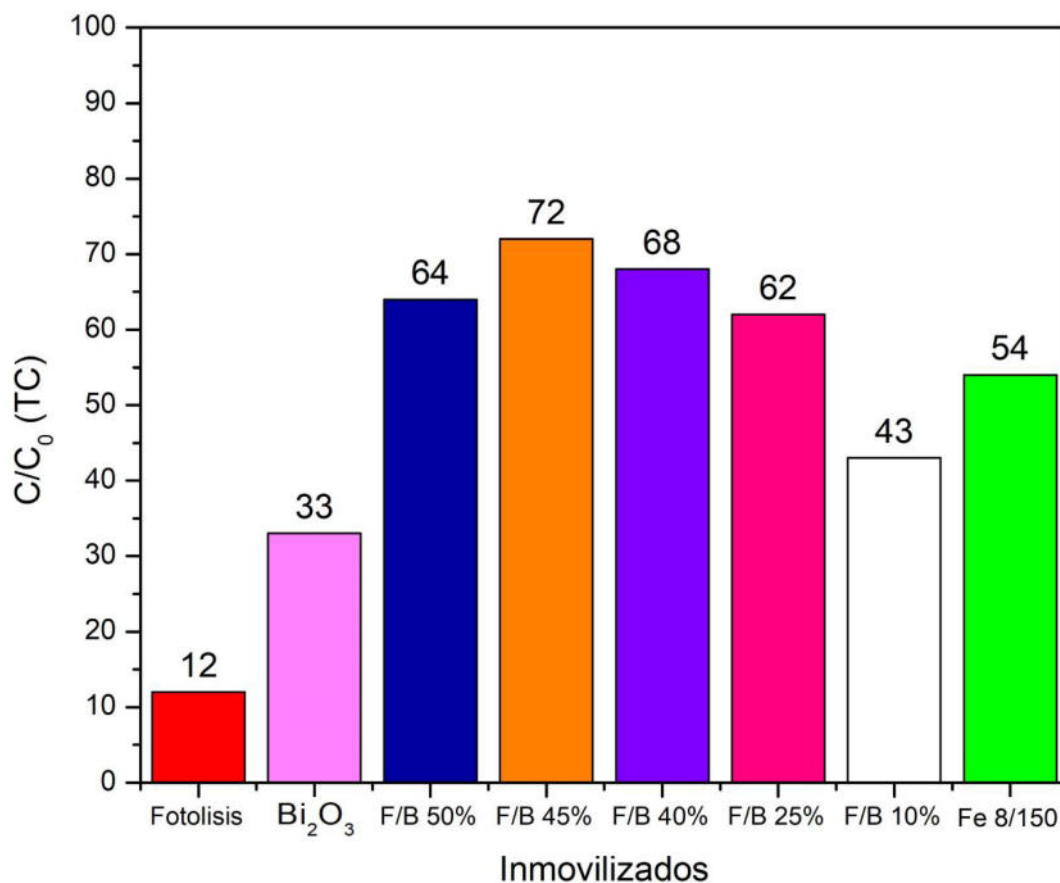


Figura 39. Evaluación fotocatalítica con el uso de $FeVO_4/Bi_2O_3$ inmovilizado para la degradación de Tetraciclina (TC) a 10 ppm en medio acuoso con el uso de luz solar simulada.

Tabla 14. Patrones cinéticos para la degradación de Tetraciclina utilizando inmovilizados de $FeVO_4/Bi_2O_3$.

Síntesis	Porcentaje de degradación (%)	Tiempo de vida media (min)	Velocidad de reacción (k')
Bi ₂ O ₃	33	533	0.0013
F/B 50%	64	238	0.0030
F/B 45%	72	111	0.0043
F/B 40%	68	143	0.0038
F/B 25%	62	248	0.0029
F/B 10%	43	462	0.0015
Fe 8/150	54	250	0.0025

3.3.11.1. Prueba de emisión de Fotoluminiscencia.

Se realizó la evaluación de emisión de fotoluminiscencia con el propósito de determinar si el desarrollo de la heteroestructura $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ disminuía el proceso de recombinación en la reacción fotocatalítica. De acuerdo con la literatura [78], el fotocatalizador $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ generara electrones y huecos después de ser irradiados por luz solar simulada, y la recombinación de algunos electrones y los huecos liberan energía en forma de emisión de fluorescencia. Debido a esto, al detectar una menor intensidad de emisión de fotoluminiscencia indica una menor recombinación de huecos de electrones.

La Figura 40 muestra los resultados obtenidos de la evaluación de fotoluminiscencia, se logra observar que el óxido de bismuto presento la mayor emisión energía seguido del vanadato de hierro en la longitud de onda 365 nm, esto nos indica que presenta una mayor recombinación y, por ende, una menor actividad fotocatalítica (Véase sección 3.3.11.). Por otro lado, al implementar la heteroestructura $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ se observó una disminución en la intensidad de fotoluminiscencia logrando obtener una menor recombinación y una mayor actividad fotocatalítica.

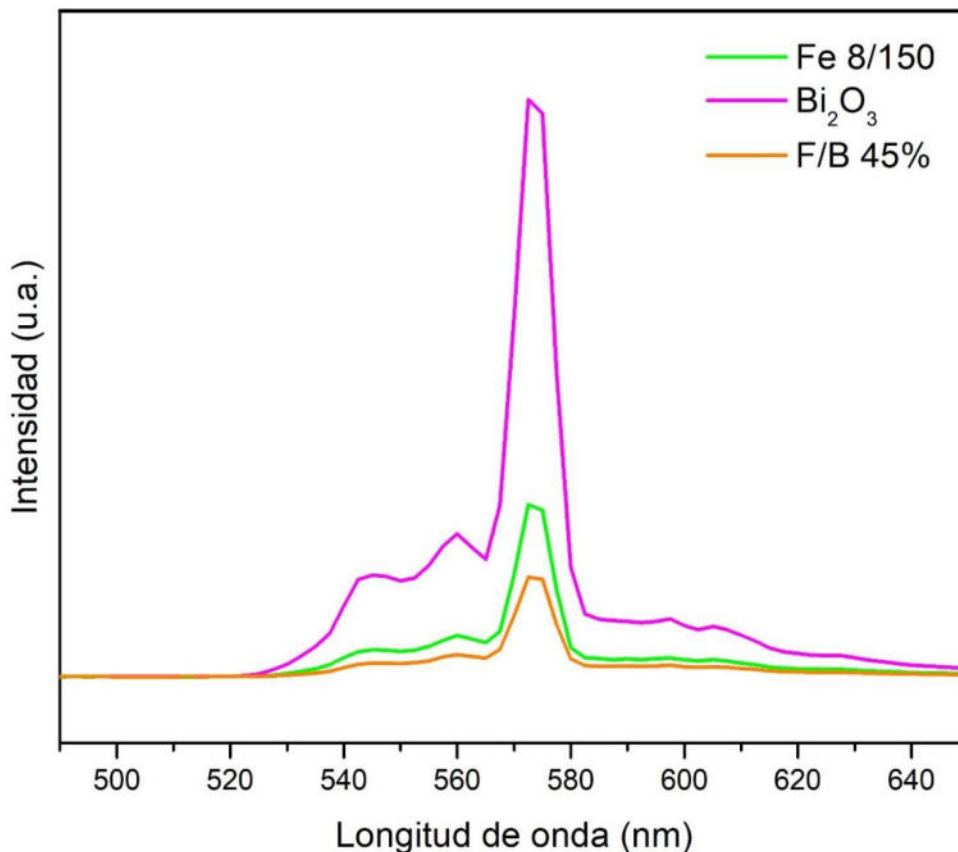


Figura 40. Emisión de Fotoluminiscencia del inmovilizado: $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$.

3.3.11.2. Estabilidad del fotocatalizador.

La Figura 41 corresponde a la evaluación de reciclabilidad del material F/B 45%, dicha prueba tiene la función de evaluar el uso práctico de fotocatalizadores para el tratamiento de efluentes con el fin de disminuir el costo del material. Se logró observar que el inmovilizado no tuvo pérdida significativa de actividad fotocatalítica, además, se mantuvo la eficiencia del mismo ya que el tiempo de vida media se mantuvo en 111 minutos aproximadamente en cada uno de los cuatro ciclos, indicando que el material es estable, reciclable, ecológico y eficaz para la remediación de aguas residuales; esto se puede atribuir a que el material se sometió a un proceso de calcinación después de realizar cada cinética, provocando una disminución en la fotocorrosión del material y obteniendo una mejora en la actividad fotocatalítica, además, el realizar la heteroestructura de FeVO_4 junto con Bi_2O_3 permite disminuir el proceso de la recombinación.

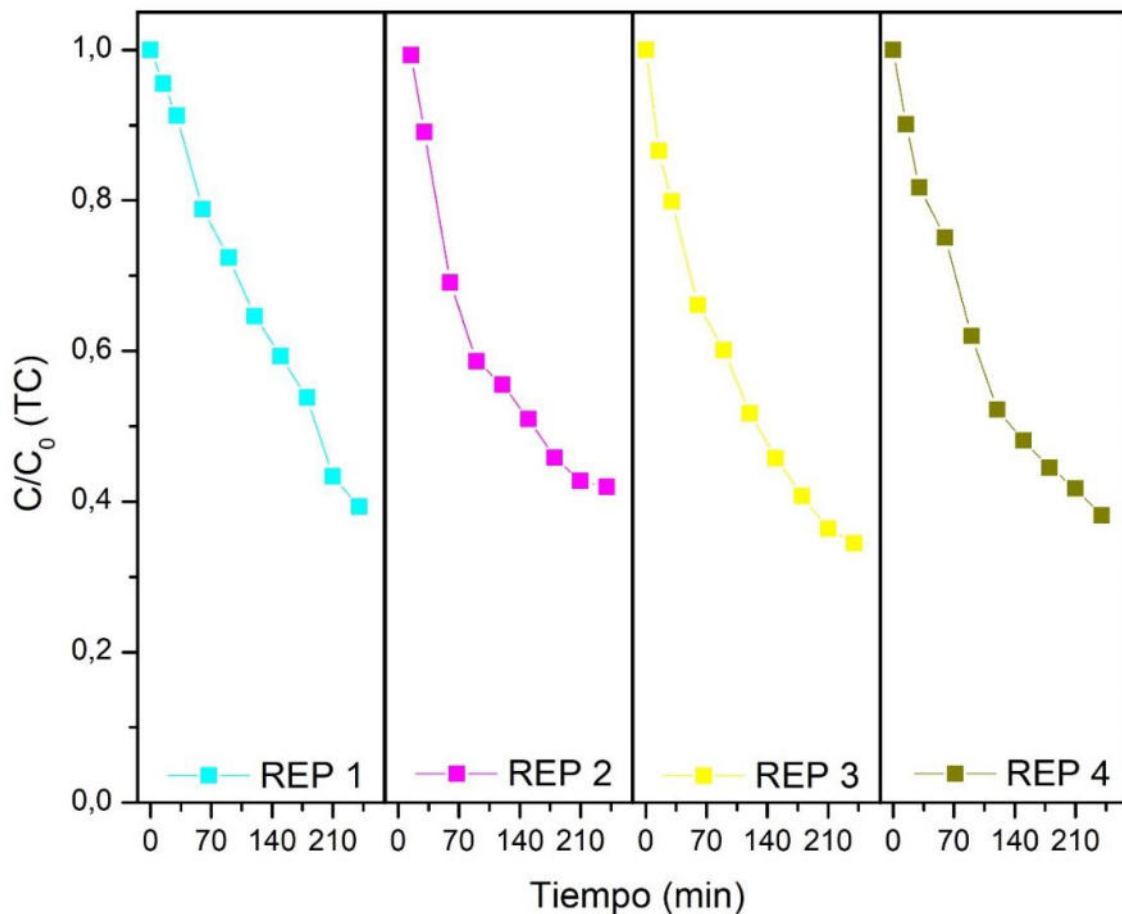


Figura 41. Pruebas de reciclabilidad de los inmovilizados.

3.3.11.3. Carbono Orgánico Total.

La prueba de Carbono Orgánico Total se realizó utilizando el material que presento una mayor actividad fotocatalítica: Fe/B 45%, dicha prueba se realiza debido a que el porcentaje de degradación no indica la descomposición total del fármaco a compuestos intermedios no tóxicos para el medio ambiente. Para esta evaluación se procedió a la preparación de 100 mL de solución de tetraciclina a

Los resultados se reflejan en la Figura 42, la mayor actividad de mineralización se presentó en las primeras 48 horas de irradiación con la luz solar simulada, en este tiempo se obtuvo aproximadamente el 42% de mineralización de la tetraciclina, posteriormente la evaluación no presento un comportamiento constante al ser irradiado. Este fenómeno se explica debido a que se generan intermedios en las reacciones iniciales que provocan la degradación del fármaco, pero después de cierto tiempo, se inhibe el proceso de mineralización.

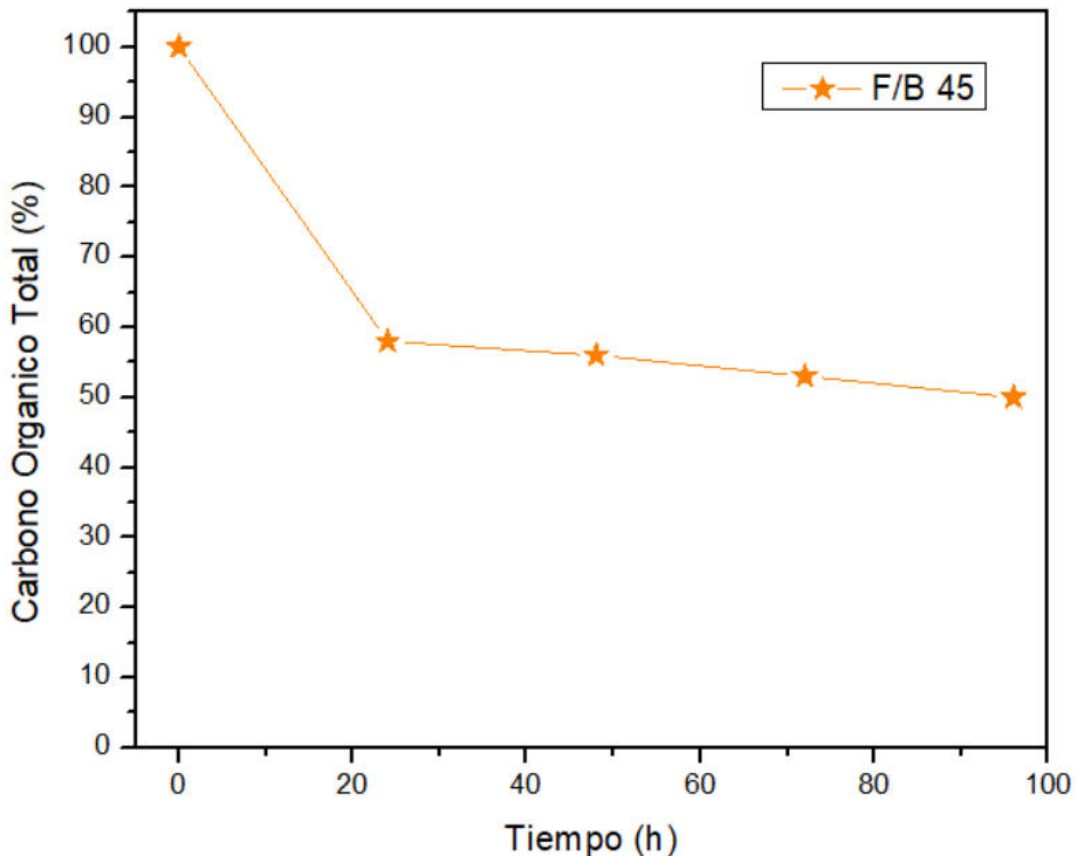


Figura 42. Evaluación del Carbono Orgánico Total de F/B: 45%.

3.3.11.4. Reacción de secuestradores de especies.

Se realizaron pruebas de reacción de secuestradores de especies para determinar la especie que predomina durante la reacción fotocatalítica. Las especies se identificaron y aislaron con el uso de Isopropanol, Benzoquinona, Catalasa y EDTA.

La Figura 43 muestra las cinéticas realizadas mediante el uso del secuestrador. En particular, en la prueba realizada F/B 45% se logra observar que al añadir el EDTA en la solución se disminuye de manera significativa de un 72% a un 22%, esto quiere decir que los huecos (h^+) es la especie que presenta una mayor influencia en las pruebas fotocatalíticas ya que a comparación del uso de isopropanol donde los radicales hidroxilo ($OH\cdot$) son retirados pero la actividad fotocatalítica no ha sido cambiada de manera significativa debido a que con el isopropanol se presentó un porcentaje de degradación de aproximadamente 60%.

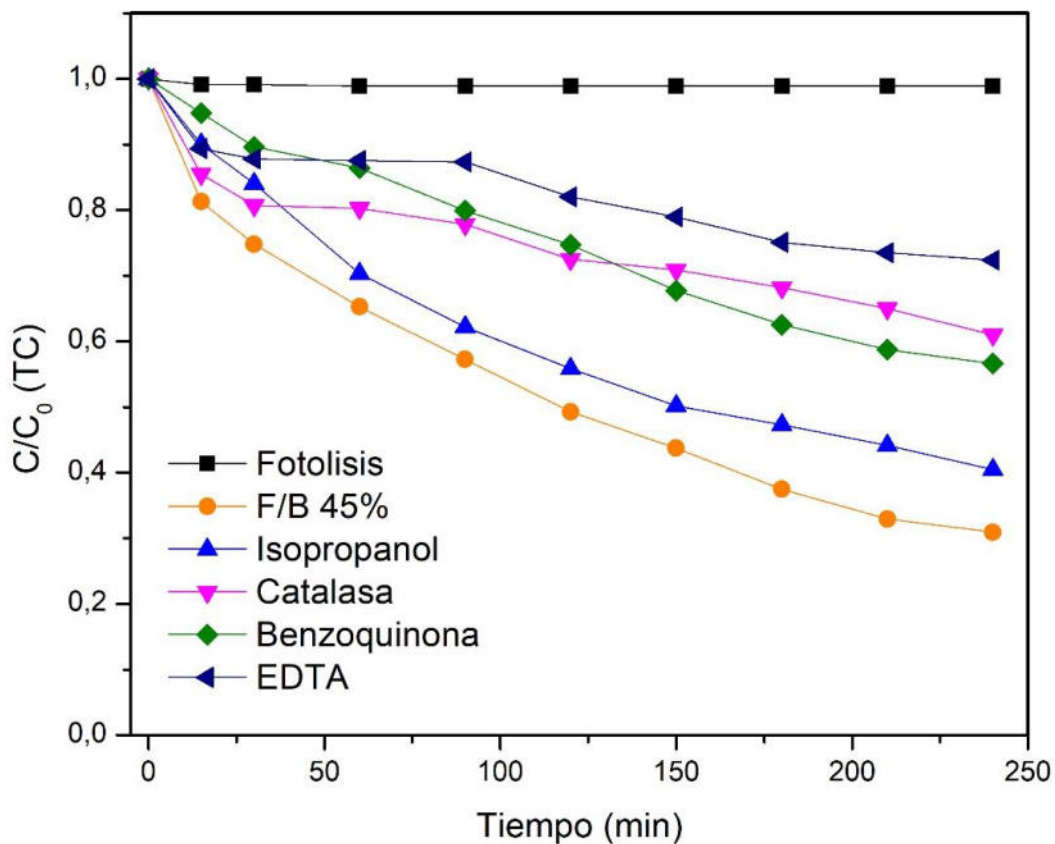
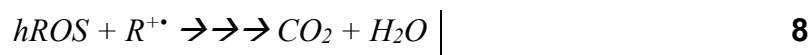
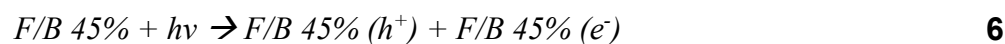


Figura 43. Pruebas de secuestradores de especies para la degradación fotocatalítica de tetraciclina.

3.3.12. Mecanismo de degradación.

Dado a que, los resultados de la prueba de secuestradores de especies nos indican que los huecos (h^+) son la especie predominante en la reacción se puede concluir que el mecanismo de degradación ocurrido puede ser mediante la oxidación directa de la molécula orgánica por acción de los huecos fotogenerados.

El mecanismo propuesto de acuerdo con la literatura es:



Mediante este mecanismo, la molécula de la tetraciclina sufre de una degradación oxidativa por medio de los huecos ubicados en la banda de valencia (ecuación 6) y así generar especies reactivas de oxígeno ($hROS$ = radicales hidroxilo y peróxidos) produciendo una serie de reacciones que llevan a la degradación del contaminante.

3.3.13. Inactivación de *E. coli*.

La evaluación de inactivación de *E. coli* se realizó mediante el uso de luz solar simulada y segmentos de inmovilizados inoculados con la bacteria. La evaluación permitió determinar que el material es efectivo para la inactivación de microorganismos; se logró observar que al utilizar FeVO_4 y Bi_2O_3 de manera pura no se obtiene una inactivación del 100% debido a que se inició con una concentración de 10^7 UFC/mL y después de un periodo de 2 horas de irradiación se obtuvo aproximadamente una concentración de 10^3 UFC/mL., además, que la velocidad de reacción fue más baja debido a que presentaron un valor de 0.1534 en FeVO_4 y de 0,2146 en Bi_2O_3 (Véase Figura 44), esto quiere decir que su proceso es más lento y por ende, requiere más tiempo de irradiación. Por otro lado, al realizar una evaluación con la heteroestructura F/B 45% se observó una mejora ya que la velocidad de reacción de la heteroestructura fue de 0,2948, esto indicando que la reacción ocurre en menor tiempo, y esto se ve reflejado en el resultado de la inactivación debido a que se inició con una concentración de 10^7 UFC/mL y al finalizar se obtuvo una concentración de 10^1 UFC/mL. Además, en la siembra realizada a partir del minuto 90 ya no se presentaba algún crecimiento de colonias en el medio de cultivo. Esto indica que el inmovilizado desarrollado con la heteroestructura F/B 45% es efectivo para la inactivación de microorganismos que están en contacto con el agua.

Tabla 15. Patrones cinéticos para la inactivación de *E. coli*: $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$.

Síntesis	Inactivación de <i>E. coli</i> (UFC/mL)	Velocidad de reacción (k')	Tiempo de vida media (min)
P25	10^3 UFC/mL	0,1969	105
F 8/150	10^2 UFC/mL	0,1534	64
Bi_2O_3	10^3 UFC/mL	0,2146	76
F/B 45%	10^1 UFC/mL	0,3148	47

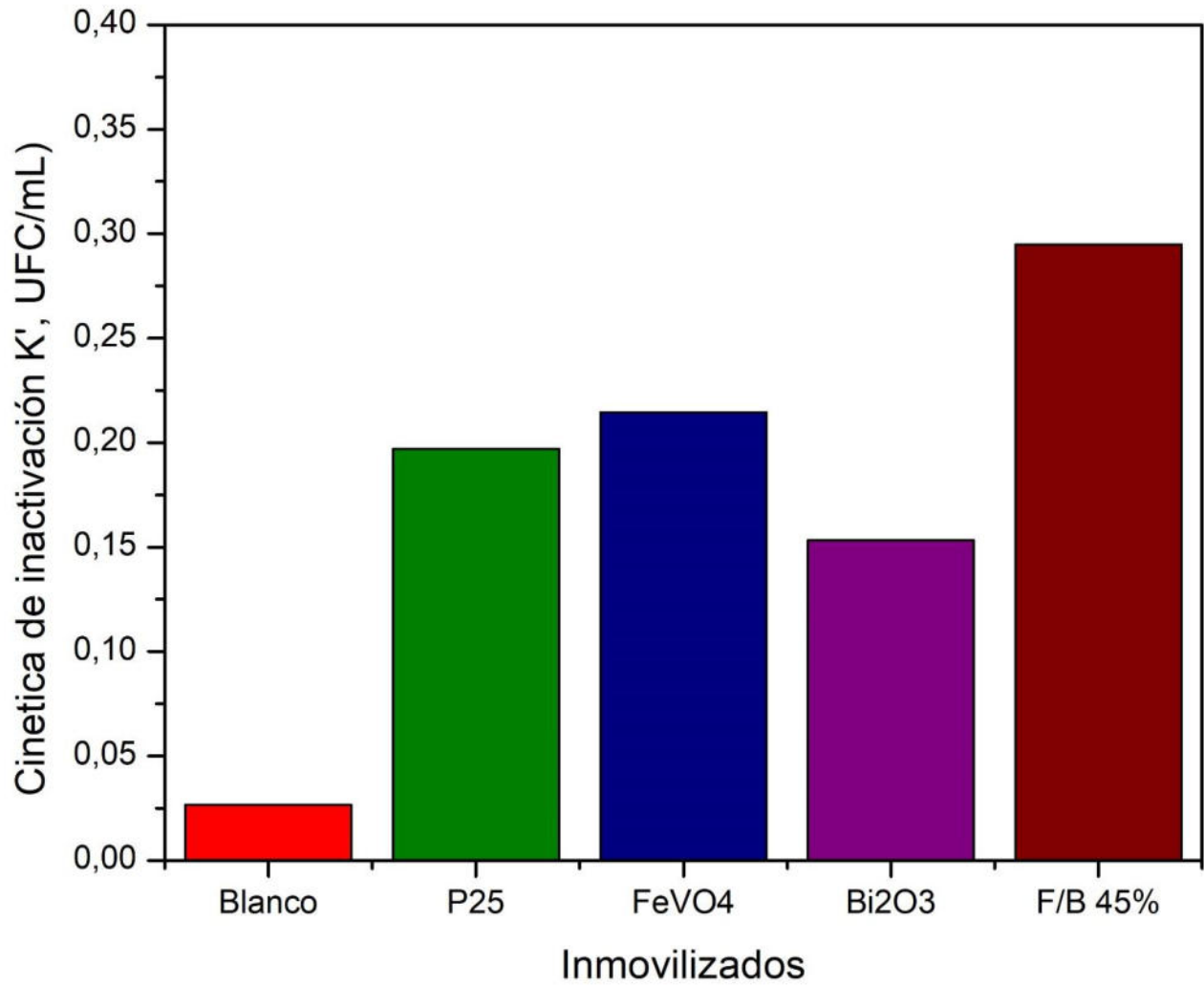


Figura 44. Cinética de inactivación de *Escherichia coli* con el uso de irradiación solar simulada.

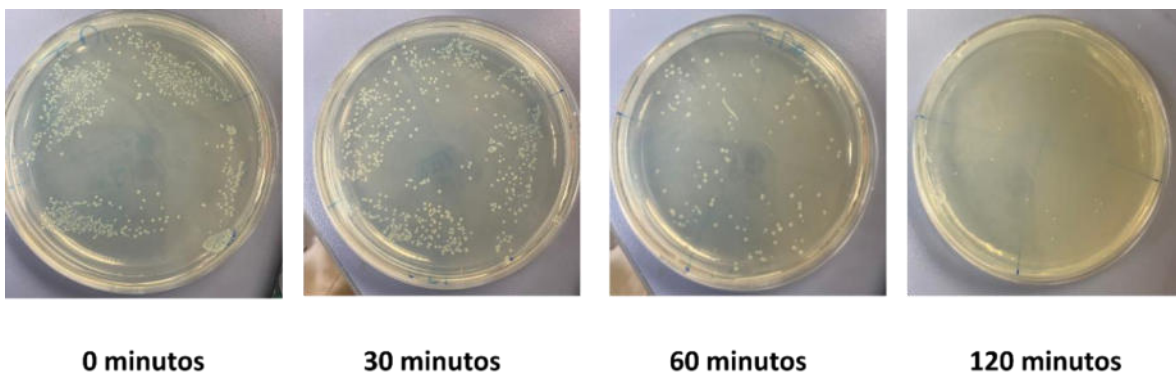


Figura 45. Placas Petri inoculadas con *E. coli* después de ser irradiada con luz solar simulada.

3.4. Desarrollo de heteroestructuras: FeVO₄/WO₃.

Las heteroestructuras se realizaron a partir de FeVO₄ utilizando la muestra con las mejores propiedades (FeVO₄ 800W/ 150°C) en conjunto con el WO₃. Se manejaron diferentes combinaciones las cuales se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16. Nomenclatura utilizada para los inmobilizados de FeVO₄/WO₃ desarrollado vía Screen—Printing.

Inmovilizado	Nomenclatura.
FeVO ₄ 800 W/ 150°C.	F 8/150
FeVO ₄ /WO ₃ 50%	F/W 50%
FeVO ₄ /WO ₃ 25%	F/W 25%
FeVO ₄ /WO ₃ 10%	F/W 10%
FeVO ₄ /WO ₃ 7%	F/W 7%
FeVO ₄ /WO ₃ 3%	F/W 3%
FeVO ₄ /WO ₃ 1%	F/W 1%
FeVO ₄ /WO ₃ 0.5%	F/W 0.5%
WO ₃	WO ₃

3.4.3. Caracterización estructural.

3.4.3.1. Difracción de Rayos-X.

El análisis por medio de Difracción de Rayos X se utilizó para confirmar la presencia de FeVO₄ y WO₃ en la unión de amos inmobilizados preparados. La Figura 45 muestra la presencia de FeVO₄ y WO₃ en la muestra F/W 1%, que se seleccionó como una muestra significativa para el análisis de DRX. El Vanadato de hierro se encuentra en su fase triclinica y en el Óxido de tungsteno en fase monoclinica, ambas fases han mostrado un buen desempeño fotocatalítico, debido a que presentan una buena estabilidad y es relativamente sencillo obtenerlas.

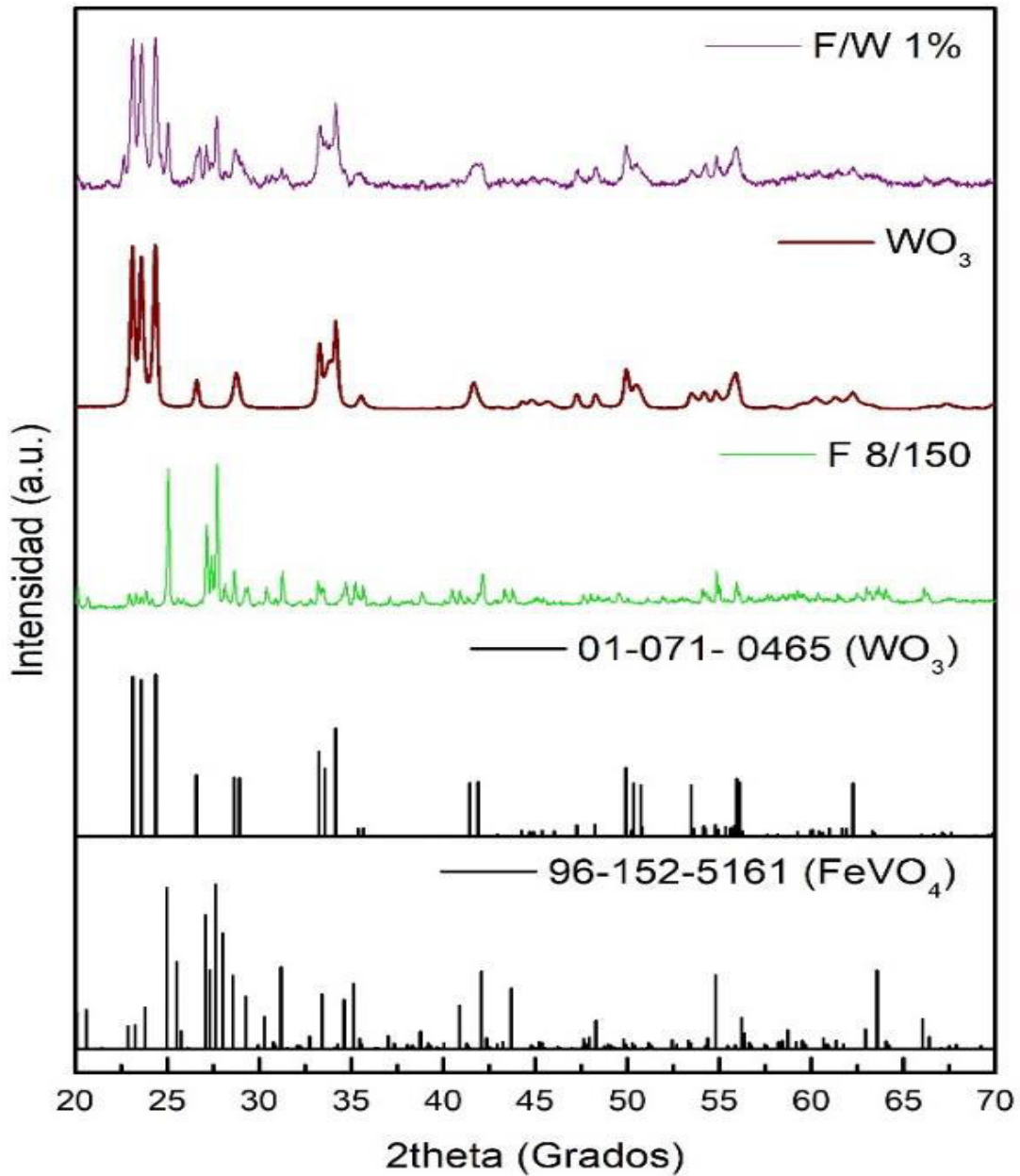


Figura 46. Patrón de difracción de DRX FeVO₄, WO₃ y F/W 1%.

El tamaño de cristalito presento variaciones según disminuía el porcentaje de WO₃ en la muestra, tal y como se observa en la Tabla 17 la muestra con 50% WO₃ presento un tamaño de 40 nm, indicando de manera indirecta que es un material con más impurezas y defectos que pueden llegar a afectar las propiedades fotocatalíticas del material. Por otro lado, al incrementar el porcentaje de FeVO₄, se observó un incremento en el tamaño de cristal siendo la muestra con 1% de WO₃ con el mayor tamaño de cristalito con 59 nm, siendo muy cercana la muestra de 2% ya que presento un tamaño de 54 nm, indicando un material con menos impurezas y mejores propiedades.

Tabla 17. Cálculo del tamaño de cristal obtenido del difractograma de la heteroestructura FeVO₄/WO₃ a diferentes concentraciones.

Muestra	Tamaño de cristal (nm)
Fe 8/150	56
F/W 50%	40
F/W 25%	46
F/W 10%	43
F/W 7%	49
F/W 3%	53
F/W 2%	54
F/W 1%	59
F/W 0.5%	48
WO₃	33

3.4.4. Propiedades ópticas.

3.4.4.1. Espectroscopía de Reflectancia Difusa.

La energía de banda prohibida (E_g) se determinó mediante el espectro de absorción de UV-Vis calculándose con el método Kubelka-Munk (KM) y no se presentó una variación significativa ya que se encuentran cerca de 2.0 eV (Véase Tabla 18) por ende, las muestras pueden activarse con el uso de luz visible.

Por otro lado, se determinó el área superficial mediante BET, la muestra con 50% de WO_3 presento una menor área con $16 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, esto puede atribuirse a que el WO_3 presenta un tamaño de área menor y se encuentra en un porcentaje alto, en cambio, cuando se disminuyó el porcentaje de WO_3 se incrementó el tamaño de área superficial, debido a esto, la muestra que presenta $FeVO_4$ 99% y WO_3 1% tiene un tamaño de $28 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, esto puede atribuir a un mejoramiento en la actividad fotocatalítica del material.

Tabla 18. Características generales de las heteroestructuras $FeVO_4$ y WO_3 .

Muestra	$S_{BET} (\text{m}^2\text{g}^{-1})$	Band Gap
Fe 8/150	20	2.05
F/W 50%	16	2.00
F/W 25%	16	2.05
F/W 10%	16	2.10
F/W 7%	19	2.06
F/W 3%	23	2.05
F/W 2%	26	2.07
F/W 1%	28	2.10
F/W 0.5%	23	2.06
WO_3	9	2.6

Analizando la posición de bandas obtenidas de FeVO_4 y WO_3 se concluyó que la unión de ambos materiales forma el sistema fotocatalítico llamado Esquema Z, en el cual la transferencia de energía sigue un camino en forma de “Z”, esto permite que exista una transferencia de cargas entre ambos compuestos y permite que se combinen los electrones de la BC del semiconductor WO_3 , con los huecos de la BV del semiconductor FeVO_4 , por medio de este sistema se obtiene una separación de cargas, se obtiene una acumulación de electrones en la BC con el potencial negativo y huecos en la BV con el potencial positivo [79]. Además, la obtención de la heteroestructura tipo esquema Z es debido a que se tiene un comportamiento conductivo tipo n y el alineamiento de las BV y de la BC es escalonado.

3.4.5. Caracterización textural.

3.4.5.1. Análisis de área superficial.

Respecto el área superficial de la heteroestructura de FeVO_4 y WO_3 se logra observar una gran diferencia respecto a las diferentes composiciones de las heteroestructuras, esto se logra observar en la Tabla 16. De manera individual, el área superficial esta entre 20 y 9 m^2g^{-1} , respectivamente. Por otro lado, se observa un incremento en el área superficial conforme disminuye el porcentaje de WO_3 en la heteroestructura se observó un incremento en el área superficial del material, debido a que al trabajar con una relación 50-50 se obtuvo un área superficial de 16 m^2g^{-1} y, por otro lado, al disminuir la presencia en un 1% de WO_3 se obtuvo un tamaño de 26 m^2g^{-1} , esto mejora las propiedades del material y mejora, de manera indirecta, la actividad fotocatalítica del material.

3.4.6. Caracterización morfológica.

3.4.6.1. Microscopía Electrónica de Barrido.

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) permitió determinar que las partículas que las partículas de FeVO_4 y WO_3 son irregulares, además se observan que las partículas de FeVO_4 presentan un mayor tamaño ($3 \mu\text{m}$) a comparación de las partículas de WO_3 ya que tienen un tamaño de $0.5 \mu\text{m}$. Esto influyo en la interacción de las partículas debido a que el mapeo realizado muestra la distribución de partículas de FeVO_4 y WO_3 en el inmovilizado, se logró determinar que el uso de bajos porcentajes de WO_3 evita una saturación ya que al ser partículas de menor tamaño pueden distribuirse de mejor manera sin recubrir todas las partículas de FeVO_4 , al lograr esto ambos compuestos pueden interaccionar de mejor manera con el medio produciendo un mejoramiento en la actividad fotocatalítica del inmovilizado.

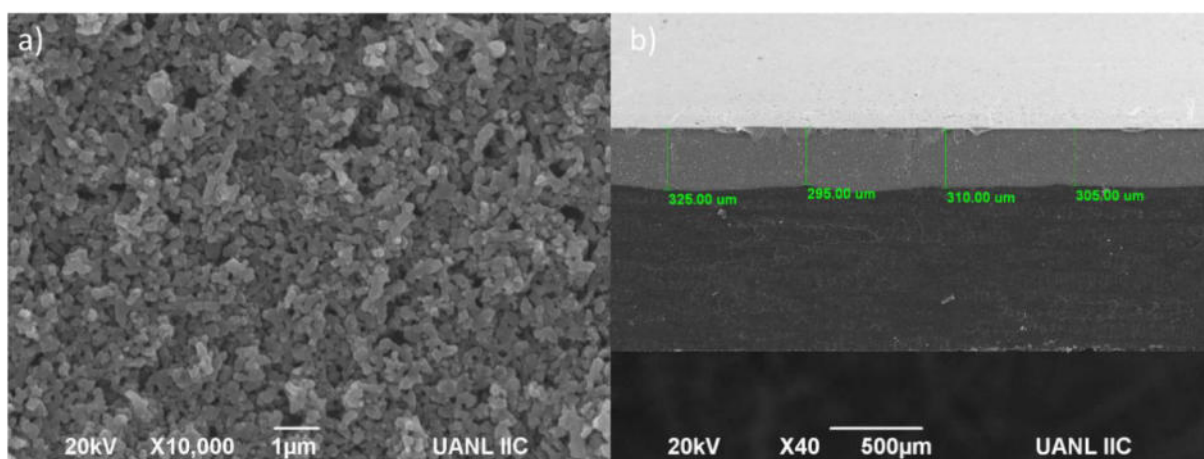


Figura 47. Microscopía Electrónica de Barrido de la muestra F/W 1%.

Se realizó un mapeo y un EDS del material, realizando una comparativa entre el material de mejores propiedades (F/W 1%) contra el material con las peores propiedades (F/W 50%). En el mapeo realizado se logró observar la distribución de FeVO_4 y de WO_3 , y se determinó que al trabajar con porcentajes elevados las partículas de WO_3 recubren de gran manera FeVO_4 tal y como se observa en la Figura 47, esto se puede atribuir, tal y como se mencionó anteriormente, las partículas de WO_3 son de menor tamaño a comparación de FeVO_4 , esto generando

que al realizar la heteroestructura se recubra el FeVO_4 y puede disminuir la actividad fotocatalítica del material ya que afecta las propiedades del material.

Por otro lado, al trabajar con porcentajes bajos de WO_3 (Véase Figura 47) se logró obtener una mejor distribución de WO_3 en las partículas de FeVO_4 esto debido a que al poseer WO_3 un tamaño de partícula menor que FeVO_4 se puede distribuir en más secciones de la heteroestructura, mejorando las propiedades del material, sin generar saturación en las partículas y, por ende, generar un material con mejor actividad fotocatalítica.

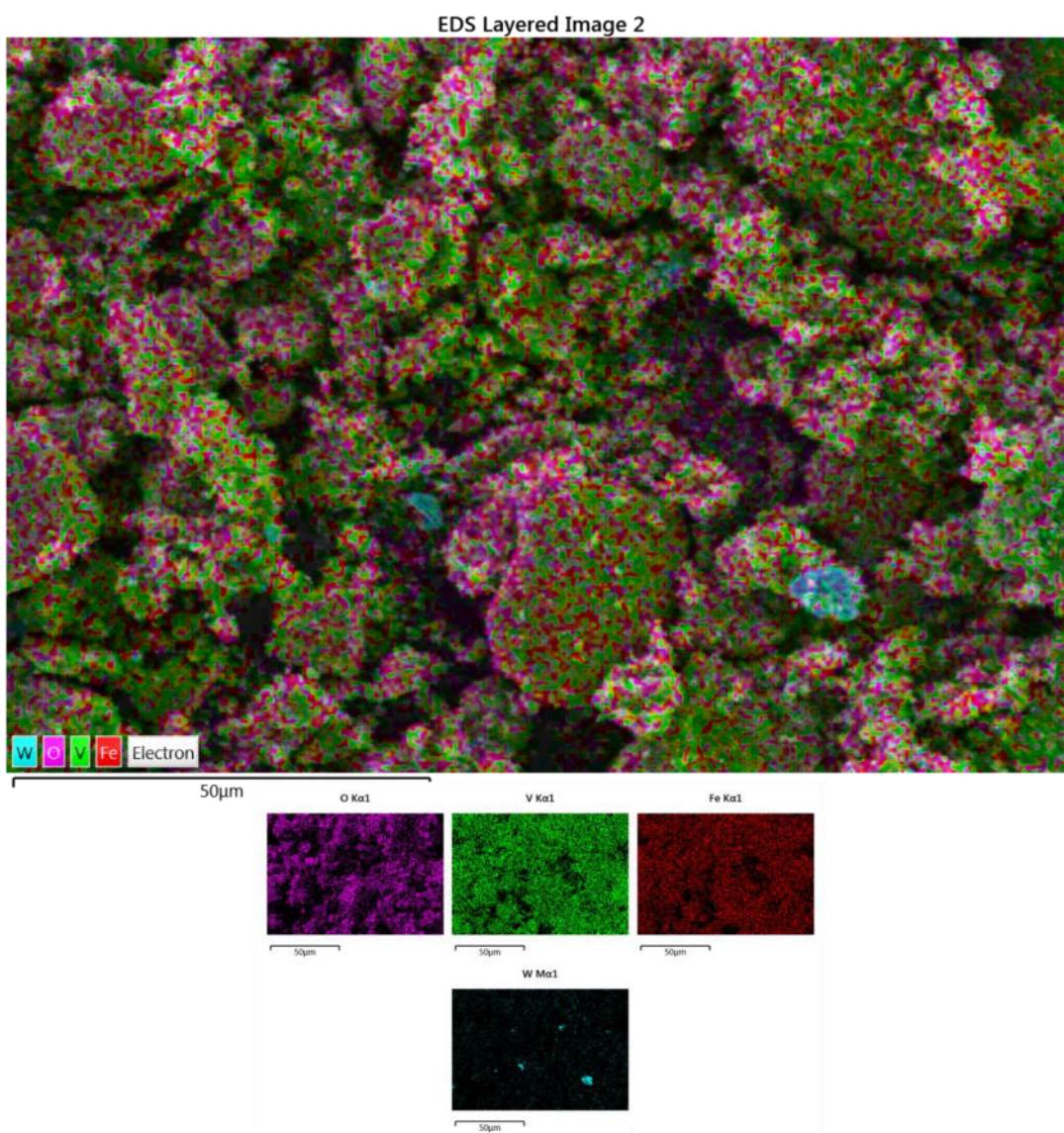


Figura 48. EDS y mapeo del inmovilizado F/W 1%.

EDS Layered Image 2

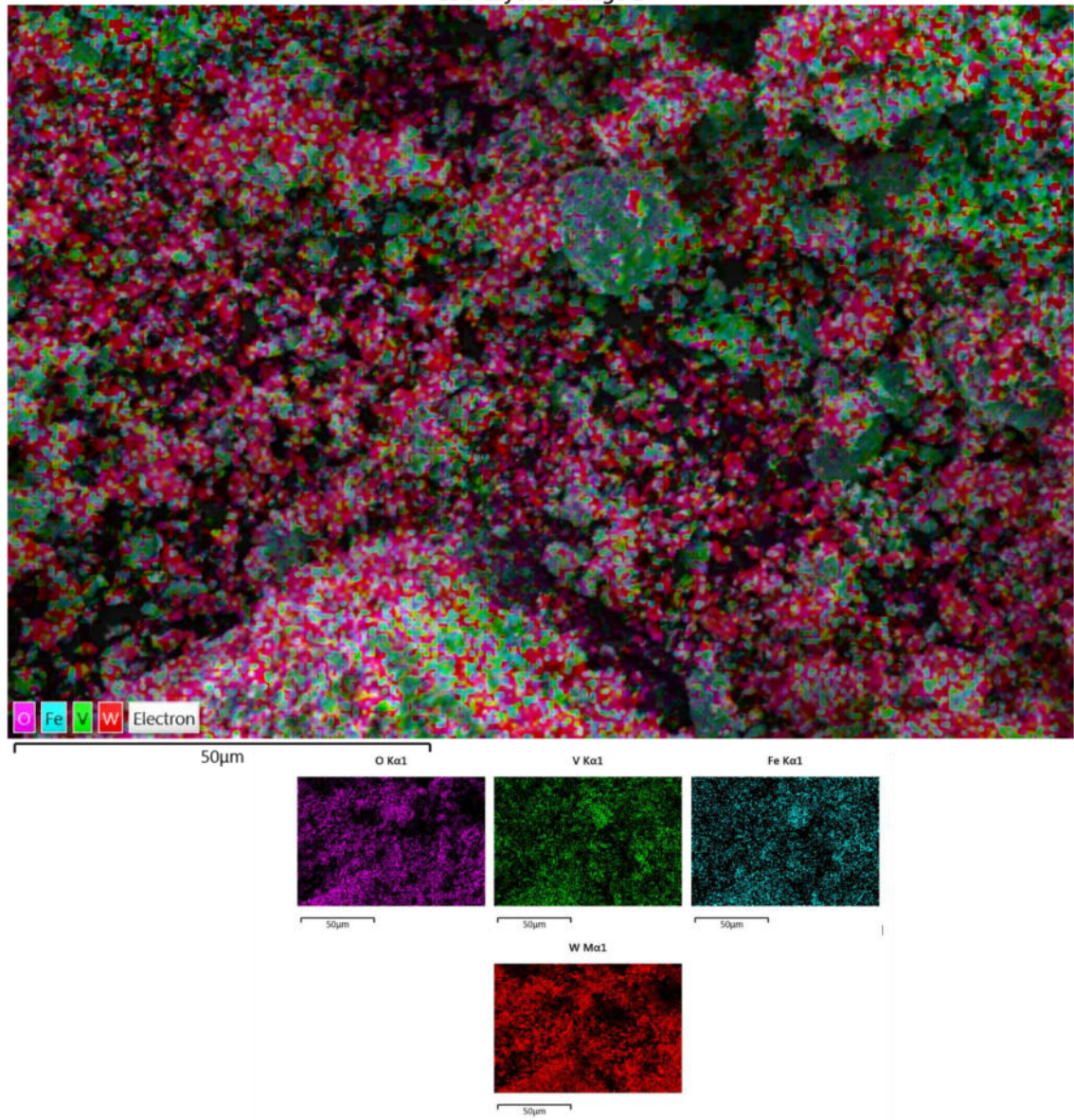


Figura 49. EDS y mapeo del inmovilizado F/W 50%.

3.4.7. Evaluación fotocatalítica.

Se realizaron pruebas para determinar la actividad fotocatalítica del $\text{FeVO}_4/\text{WO}_3$ a diferentes concentraciones para evaluar su desempeño fotocatalítico en la degradación de Tetraciclina (TC 10 ppm) bajo irradiación de luz solar simulada. De los resultados obtenidos de las pruebas fotocatalíticas se observa que la degradación de Tetraciclina aumento con la adición de bajos porcentajes de WO_3 en la formación de heteroestructuras de $\text{FeVO}_4/\text{WO}_3$. En la Figura 49 se observa que la fotólisis presento un 12% de degradación del compuesto después de ser irradiada durante 300 minutos; con esto se determinó que la TC presenta un bajo porcentaje de fotólisis. Por otro lado, en la evaluación de los inmobilizados desarrollados a diferentes niveles de concentración de WO_3 y se observó que la muestra F/W 1% presento la mayor degradación fotocatalítica con un 73% de degradación de Tetraciclina.

La Tabla 19 muestra los patrones cinéticos que se obtuvieron a partir de las pruebas fotocatalítica de Tetraciclina en medio acuoso, los datos cinéticos obtenidos se ajustaron el modelo de Langmuir-Hinshelwood. En la reacción de la muestra F/W 1% se obtuvo una constante de 0.0037 min^{-1} para la degradación de Tetraciclina (TC), siendo el inmobilizado con la mejor velocidad de reacción.

Por otro lado, el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) se calculó mediante la ecuación 2, se observa que la muestra F/W 1% presenta un tiempo de vida media de 117, siendo el menor tiempo a comparación de la muestra F/W 50% donde se presenta un tiempo de vida media de 407 minutos. Estos datos permiten confirmar que la muestra con mejores características fotocatalíticas es F/W 1%.

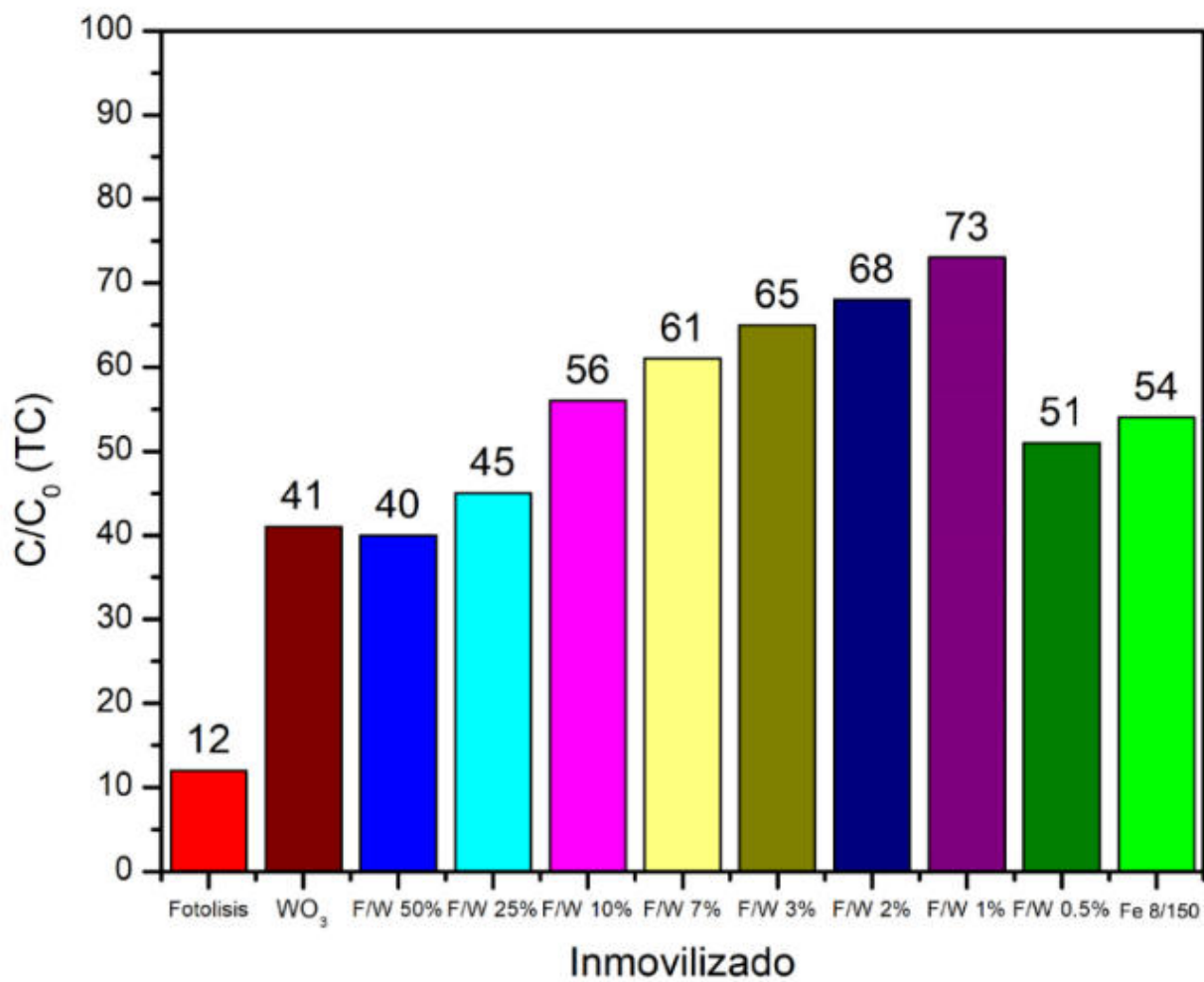


Figura 50. Evaluación fotocatalítica con el uso de FeVO₄/WO₃ inmovilizado para la degradación de Tetraciclina (TC) a 10 ppm en medio acuoso con el uso de luz solar simulada.

Tabla 19. Patrones cinéticos para la degradación de Tetraciclina utilizando inmovilizados de FeVO₄/WO₃.

Síntesis	Porcentaje de degradación (%)	Tiempo de vida media (min)	Velocidad de reacción (k')
FeVO ₄	54	250	0.0025
F/W 50%	40	407	0.0017
F/W 25%	45	330	0.0021
F/W 10%	56	251	0.0027
F/W 7%	61	175	0.0028
F/W 3%	65	168	0.0031
F/W 2%	68	164	0.0035
F/W 1%	73	117	0.0037
F/W 0.5%	51	276	0.0022
WO ₃	33	364	0.0019

3.4.7.1. Prueba de emisión de Fotoluminiscencia.

La evaluación de emisión de fotoluminiscencia se realizó con el propósito de confirmar si la implementación de la heteroestructura $\text{FeVO}_4/\text{WO}_3$ modifica y beneficia la actividad fotocatalítica de FeVO_4 y WO_3 . El estudio nos permite determinar si existe una disminución en el proceso de recombinación de huecos de electrones. La Figura 50 muestra la emisión de fotoluminiscencia de FeVO_4 , WO_3 y $\text{FeVO}_4/\text{WO}_3$, se logra observar que el pico de emisión fuerte refleja aproximadamente en la longitud de onda de 580 nm, lo que está de acuerdo con los resultados de las investigaciones de Wang y Colaboradores [80]. Los resultados obtenidos demuestran que WO_3 presenta más alta intensidad, lo que puede indicar que el proceso de recombinación es mayor, y la actividad fotocatalítica es menor, esto se refleja en la sección 3.4.7. Al igual que FeVO_4 , presenta una mayor intensidad de emisión a comparación que el inmobilizado F/W 1%, esto nos indica que presenta una mayor recombinación. Al final, la muestra F/W 1% presenta la menor intensidad de emisión fluorescencia, demostrando que, a menor intensidad, implica una menor tasa de recombinación de electrones, beneficiando el proceso de fotocatalisis.

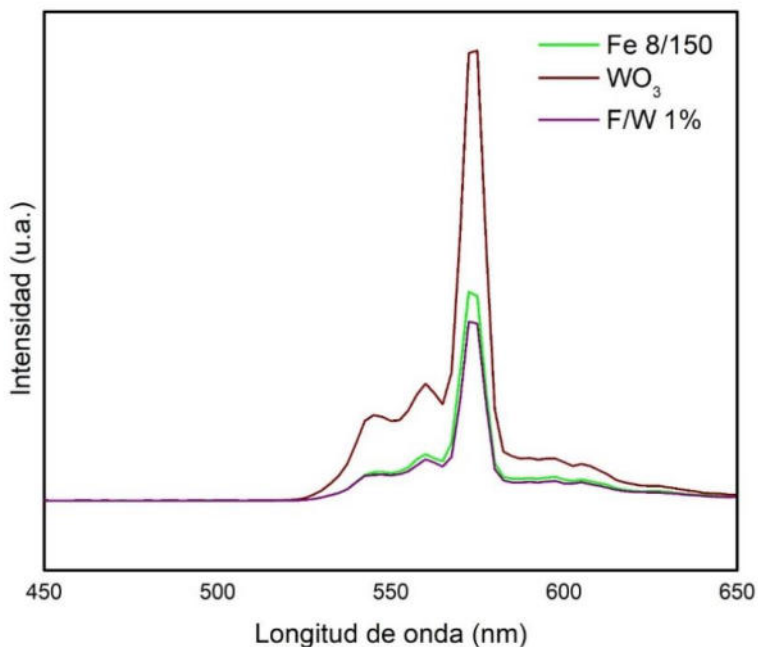


Figura 51. Emisión de Fotoluminiscencia del inmobilizado: $\text{FeVO}_4/\text{WO}_3$.

3.4.7.2. Estabilidad del fotocatalizador.

La Figura 51 muestra la evaluación de reciclabilidad del material para determinar si existe una disminución en la actividad fotocatalítica de la heteroestructura y evaluar si puede ser reutilizado sin afectar su rendimiento, se observó que no hubo una pérdida significativa de la actividad fotocatalítica del material ya que presento una variación de aproximadamente el 10% pero esto se puede atribuir a la pérdida de material en el inmovilizado al realizar las pruebas fotocatalíticas. Por ende, el inmovilizado F/W1% no presenta fotocorrosión, es estable, reciclable, ecológico y eficaz para la remediación de aguas residuales.

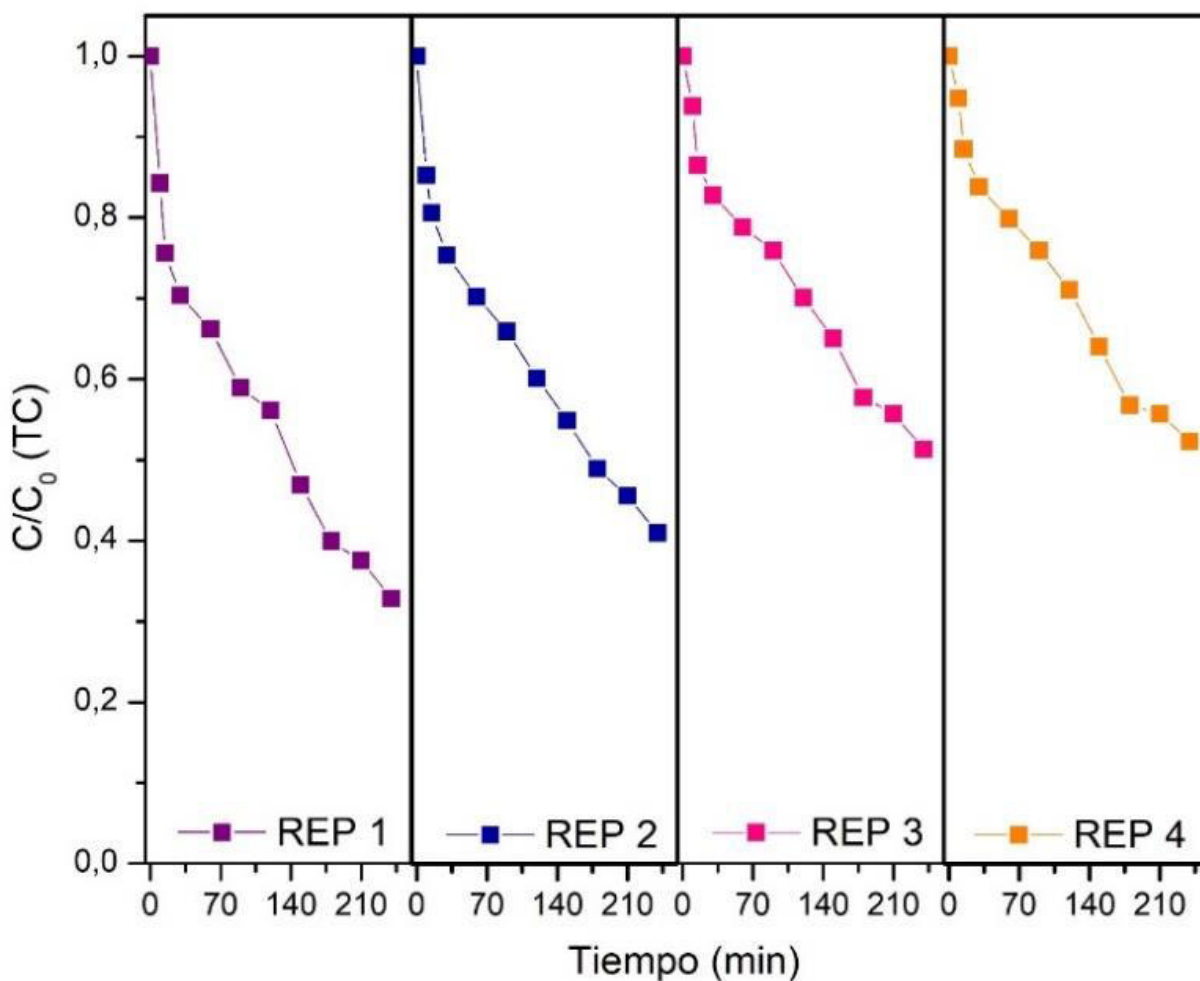


Figura 52. Evaluación de reciclabilidad durante 4 repeticiones.

3.4.7.3. Carbono Orgánico Total.

El análisis de Carbono Orgánico total se realizó con la finalidad de determinar el porcentaje de mineralización obtenido después de un periodo de 96 horas. La Figura 52 muestra el comportamiento obtenido durante la evaluación, se logra observar que el mayor porcentaje de actividad se presentó en las primeras 48 horas de reacción ya que se presentó aproximadamente 56% de mineralización del contaminante. Posteriormente, el comportamiento no presentó alguna variación considerable en la mineralización del fármaco. Este proceso se puede explicar ya que durante la reacción se generan intermediarios que provocan la degradación del fármaco, y al cierto tiempo de reacción, aproximadamente a las 48 horas, se inhibe el proceso de mineralización.

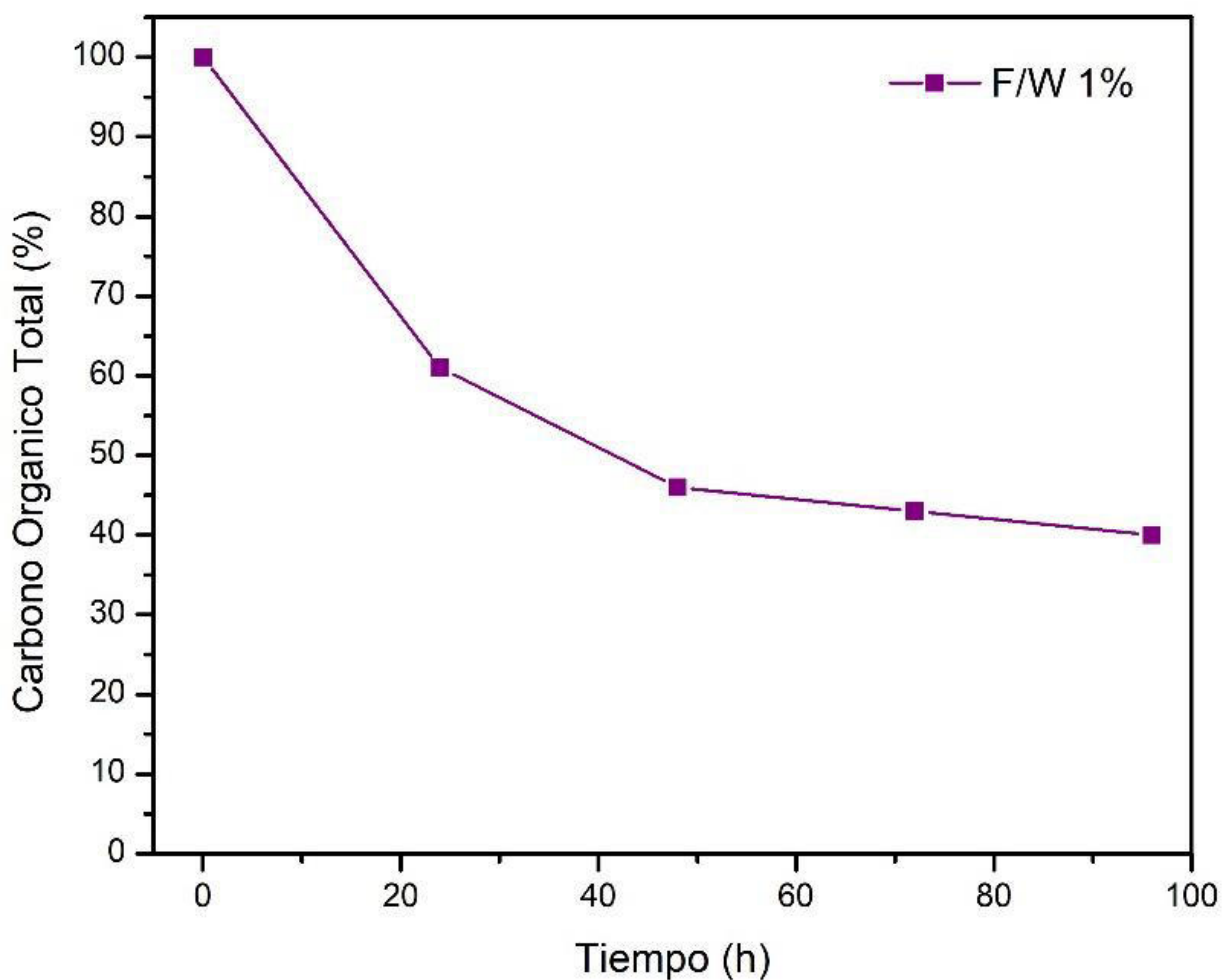


Figura 53. Análisis de Carbono Orgánico Total (TOC): $\text{FeVO}_4/\text{WO}_3$.

3.4.7.4. Reacción de secuestradores de especies.

La prueba de reacción de secuestradores de especies se realizó con la finalidad de determinar la especie predominante en la reacción de fotocatalisis. Para la evaluación se utilizó Isopropanol, Benzoquinona, Catalasa y EDTA para capturar las especies: $\cdot\text{OH}$, H_2O_2 , $\text{O}_2\cdot^-$ y h^+ , respectivamente.

En la Figura 53 se observa las cinéticas obtenidas a partir de la evaluación con cada uno de los reactivos utilizados. Se logró observar que al adicionar Catalasa no se presentó cambios en el porcentaje de degradación del inmovilizado F/W 1%, esto nos indica que el H_2O_2 no representa gran relevancia en la reacción a comparación que, al adicionar EDTA, se observa una disminución considerable en la actividad fotocatalítica de la reacción ya que se obtuvo aproximadamente un 15% de degradación, esto nos indica que la molécula predominante en la reacción son los h^+ , pero también se refleja algo de importancia de Benzoquinona y de Isopropanol, con las especies: $\text{O}_2\cdot^-$ y $\cdot\text{OH}$, respectivamente.

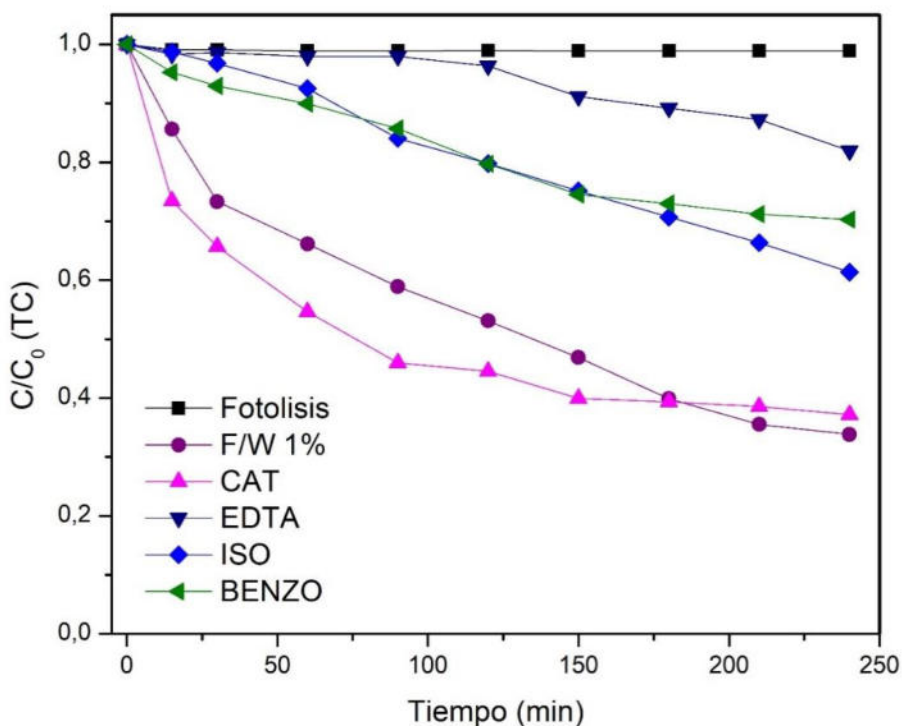
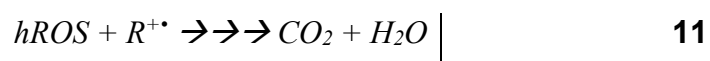
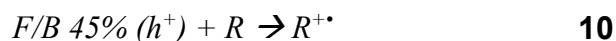
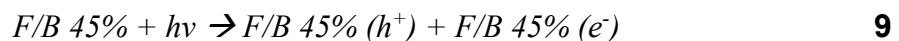


Figura 54. Pruebas de secuestradores de especies para la degradación fotocatalítica de tetraciclina en medio acuoso: $\text{FeVO}_4/\text{WO}_3$.

3.4.7.5. Mecanismo de reacción.

El análisis desarrollado en la sección 3.4.7.3 nos permite concluir que la molécula predominante en el proceso fotocatalítico de degradación de tetraciclina son los h^+ . Esto nos indica que sucede un proceso de oxidación directa en la molécula del fármaco.

El mecanismo propuesto de acuerdo con la literatura es:



Mediante este mecanismo, la molécula de la tetraciclina sufre de una degradación oxidativa por medio de los huecos ubicados en la banda de valencia (ecuación 10) y así generar especies reactivas de oxígeno (hROS = radicales hidroxilo y peróxidos) produciendo una serie de reacciones que llevan a la degradación del contaminante.

3.4.8. Inactivación de *E. coli*.

La evaluación fotocatalítica de inactivación de *E. coli* se realizó con el uso de luz solar simulada durante un periodo de dos horas de irradiación. La evaluación se inició con una concentración de 10^7 UFC/mL con el propósito de lograr una inactivación completa del microorganismo. La Figura 54 muestra que la velocidad de reacción de cada uno de los materiales evaluados se observa que los compuestos simples: FeVO_4 y WO_3 presentaron una velocidad de reacción menor en comparación de la heteroestructura F/W 1%, esto nos indica que requiere irradiación por un mayor tiempo para lograr inactivar el microorganismo. Esto se vio reflejado en la evaluación realizada debido a que después de un periodo de dos horas se obtuvo una concentración de 10^3 UFC/mL. Por otro lado, al implementar el uso de la heteroestructura F/W 1% se observó un incremento en la velocidad de reacción y beneficiando la inactivación de *E. coli* debido a que se obtiene que al minuto 90 se logra obtener 10^1 UFC/mL, que es una inactivación completa del microorganismo.

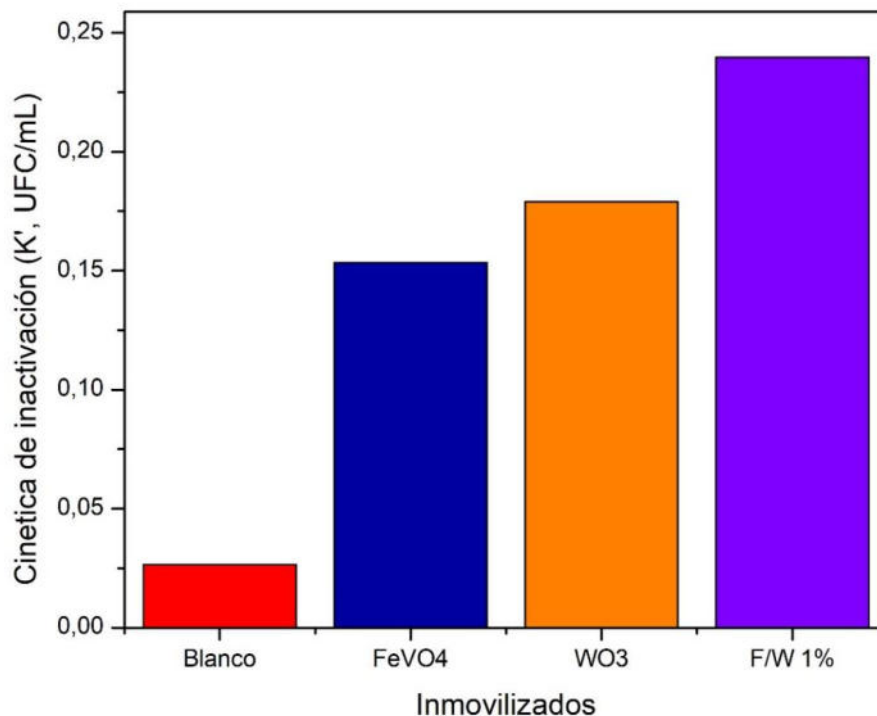


Figura 55. Cinética de inactivación de *Escherichia coli* con el uso de luz solar simulada.

Tabla 20. Patrones cinéticos para la inactivación *E. coli*: FeVO₄/WO₃.

Síntesis	Inactivación de <i>E. coli</i> (UFC/mL)	Velocidad de reacción (k')	Tiempo de vida media (min)
P25	10 ³ UFC/mL	0,1969	105
F 8/150	10 ² UFC/mL	0,1534	64
WO₃	10 ³ UFC/mL	0,0991	123
F/W 1%	10 ¹ UFC/mL	0,2897	50

4. Capítulo 4: Conclusiones.


- La implementación de diferentes condiciones de síntesis, en particular el aumento de la potencia beneficia en las propiedades cristalinas, de área superficial y en la actividad fotocatalítica del vanadato de hierro (FeVO₄).
- El uso de la técnica de Hidrotermal Asistido con Irradiación de Microondas y la técnica de Sonoquímica permitió obtener de manera satisfactoria las partículas de FeVO₄, Bi₂O₃ y de WO₃.
- La implementación de la técnica Screen—Printing para el desarrollo de inmovilizados fue eficaz debido a que es una técnica económica, amigable con el medio ambiente, rápida, posee buena adherencia del fotocatalizador al sustrato de vidrio.
- La morfología de los compuestos simples (FeVO₄, Bi₂O₃ y de WO₃) en general presento una distribución heterogénea irregular.
- En particular, FeVO₄ presento una mayor actividad fotocatalítica conforme incrementaba la potencia en el método de síntesis, aumentaba la actividad fotocatalítica, esto se refleja debido a que la síntesis Fe 4/150 degrado aproximadamente el 20% de la tetraciclina a comparación de la síntesis Fe 8/150 que obtuvo aproximadamente 54% de degradación. A demás, es un material que no presento fotocorrosión debido a que permaneció constante

el porcentaje de degradación después de reutilizar el inmovilizado durante cuatro ciclos.

- En particular, la evaluación de FeVO_4 para la inactivación de *E. coli* se obtuvieron buenos resultados debido a que durante 2 horas de irradiación se obtuvo una inactivación parcialmente completa del microorganismo.
- El desarrollo de heteroestructuras $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ permitió mejorar las propiedades del material: incremento en el tamaño de cristal y aumento del área superficial, la banda prohibida del material permaneció similar.
- La evaluación fotocatalítica realizada con los inmovilizados desarrollados con $\text{FeVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ se determinó que la mejor relación es de 55% FeVO_4 y 45% Bi_2O_3 (F/B 45%) esto debido a que obtuvo un porcentaje de degradación de 72% de tetraciclina. Esto se ve un gran incremento al compararlo con los compuestos puros ya que presentan un porcentaje de 54% y 33%, respectivamente.
- La heteroestructura F/B 45% presento estabilidad después de reutilizarlo durante 4 ciclos, esto nos indica que no presenta fotocorrosión. Además, la evaluación de prueba de secuestradores de especies determinó que el mecanismo de degradación de tetraciclina es mediante oxidación directa.
- La evaluación de inactivación de *E. coli* con el uso de F/B 45% presento un incremento en comparativa con FeVO_4 , debido a que se obtuvo una inactivación completa del microorganismo en un periodo menor de tiempo.
- La heteroestructura $\text{FeVO}_4/\text{WO}_3$ presento un aumento en el tamaño de cristal y un incremento en el área superficial de los materiales, conforme disminuía el porcentaje de WO_3 se incrementaban estas propiedades, pero al tener una relación 99-1% se presentan las mejores características.
- La evaluación fotocatalítica reflejo que la heteroestructura F/W 1% presento un porcentaje de degradación de 73%. Esto es mayor a comparación de la heteroestructura F/W 50% que presento un 40% y mayor que los compuestos simples que presentaron un 54 y 41%, respectivamente. Además, se logró determinar que el material no presenta fotocorrosión debido a que mantuvo un comportamiento constante durante 4 ciclos.

- La evaluación de Carbono Orgánico Total permitió determinar que se obtuvo un porcentaje de mineralización medianamente alto.
- F/W 1% presentó una inactivación completa de *E. coli* en un periodo de tiempo menor en comparativa con FeVO₄.

5. Divulgación del proyecto.



UANL

La UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
a través de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

otorga a

Deyna Idalia de la Fuente Rodríguez


el presente

RECONOCIMIENTO


Por haber impartido talleres en la "Jornada de Divulgación y Difusión Científica", el cual se llevó a cabo en nuestra Facultad.

"Alere Flammam Veritatis"


Ciudad Universitaria a 4 de noviembre de 2022.




Dr. Atlano Martínez Huerta
Director




FACULTAD DE CIENCIAS
FÍSICO MATEMÁTICAS



FCFM



VISIÓN
UANL
2030



La
excelencia
por principio
la educación
como instrumento



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

UANL

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
SUBDIRECCIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL

OTORGA EL PRESENTE

RECONOCIMIENTO

A

Deyna Idalia de la Fuente Rodríguez, Diana Berenice Hernández Uresti, Daniel Sánchez Martínez

POR EXPONER EL TRABAJO TITULADO:

Evaluación fotocatalítica de FeVO_4 en forma de inmovilizado para la degradación fotocatalítica de Tetraciclina en medio acuoso.

DENTRO DEL EVENTO

"Día de los Procesos Sustentables"

Alere Flammam Veritatis

Mayo 26, 2022

Dra. Argelia Vargas Moreno
DIRECTORA, FCQ

Dr. Mónica Alcalá Rodríguez
SUBDIRECTOR ACADEMICO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL



La
excelencia
por principio
la educación
como instrumento



David Almazán Cruzado, Presidente de la

ASOCIACIÓN IBÉRICA DE LA FOTOCATÁLISIS

Hace constar que

LBG. Deyna Idalia de la Fuente Rodríguez

Ha participado como Ponente principal en la V Sesión, con la temática *Desarrollo de heteroestructuras FeVO₄/Bi₂O₃ para degradación de Tetraciclina*

Congreso Nacional de Fotocatálisis de 2022

que, organizada por la Asociación Ibérica de la Fotocatálisis, tuvo lugar en Málaga, el día 30 de noviembre de 2022.

Madrid, 13 de diciembre de 2022


Fdo. David Almazán Cruzado
PRESIDENTE de AIF





August 2022

TO WHOM IT MAY CONCERN

P r e s e n t

This is to certify that *Deyna Idalia de la Fuente Rodriguez, Diana Berenice Hernandez Uresti, Daniel Sanchez Martinez* presented the contribution: **SYNTHESIS $FeVO_4$ VIA MICROWAVE-ASSISTED HYDROTHERMAL: RESULT OF THE RADIATION POWER IN HIS PHOTOCATALYTIC ACTIVITY** as **Poster** modality, in the *C3. Materials and the Environment Symposium* at the **XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials** held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2022.

Sincerely,

Patricia del Carmen Zambrano Robledo
President



6. Referencias Bibliográficas

- ¹ Jiménez, C. (2001) La Contaminación Ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada. Editorial LIMUSA, Instituto de Ingeniería de la UNAM
- ² Arbeláez Salazar, P. A. (2015). *Contaminantes emergentes en aguas residuales y de río y fangos de depuradora*. 450.
- ³ CONAGUA (2015). Atlas del agua en México 2014. Comisión Nacional del Agua [en línea]. <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/SGP-17-14.pdf> 15/03/2015.
- ⁴ GREENPEACE. (2012). El problema. (Recuperado de: <http://www.greenpeace.org/mexico/es/Campanas/Toxicos/Contaminacion-de-nuestros-rios/El-problema/>)
- ⁵ CEMDA, (2006). El agua en México: lo que todas y todos debemos saber. Recuperado de: https://www.cemda.org.mx/wp-content/uploads/2011/12/agua-mexico_001.pdf
- ⁶ Tchobanoglous G. Burton, F. Stensel, H. (2002) Waste water Engineering: Treatment and reuse. Metcalf & Eddy, McGraw Hill Higher Education.
- ⁷ K. Kümmerer. (2015) Emerging Contaminants, Elsevier, Oxford, 69 p.
- ⁸ Kümmerer K. (2011). Emerging contaminants. Treatise on Water Science 3, 69-87. DOI: 10.1016/B978-0-444-53199-5.00052-X
- ⁹ Virkutyte, J., Varma, R.S. & Jegatheesan, V. (2010). Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater, IWA Publishing, London.
- ¹⁰ Ferreira, A. Moschem, T. Olinto, M. Nascimento, A, da Silvan, M. y Genro, B. 2000. Gestao de efluentes de servicios de sauce en Porto Alegre. ABES. Associacao Brasileira de Engenharia Sanitaria e Ambiental, Porto Alegre.
- ¹¹ Correia Angelina, M. L. (2015). Presencia y eliminación de compuestos farmacéuticos en plantas de tratamientos de aguas residuales. *Boletín de Malariología y Salud Ambiental*, 55(December), 1–18.
- ¹² Jjembra P. (2006). Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care product in the environmental. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 63: 113-130

-
- ¹³ Negreanu Y., Pasternak Z., Jurkevitch E. y Cytryn E. (2012). Impact of treated wastewater irrigation on antibiotic resistance in agricultural soils. *Environ. Sci. Technol.* 46 (9), 4800-4808. DOI: 10.1021/es204665b
- ¹⁴ Novo A., André S., Viana P., Nunes O. C. y Manaia C. M. (2013). Antibiotic resistance, antimicrobial residues and bacterial community composition in urban waste-water. *Water Res.* 47 (5), 1875-1887. DOI: 10.1016/j.watres.2013.01.010
- ¹⁵ Zans García, M. ángeles. (2017). Contaminantes emergentes y cadena alimentaria. *Academia de Farmacia "Reina de Aragón."*
- ¹⁶ Rosal R., Rodríguez A., Perdigón-Melón J.A., Petre A., García-Calvo E., Gómez M.J., Agüera A. y Fernández-Alba A.R. (2010). Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Res.* 44 (2), 578-588. DOI: 10.1016/j.watres.2009.07.004
- ¹⁷ Ortiz de García S.A., Pinto-Pinto G., García-Encina P.A. y Irusta-Mata R. (2014). Ecotoxicity and environmental risk assessment of pharmaceuticals and personal care products products in aquatic environments and wastewater treatment plants. *Ecotoxicology* 23 (8), 1517-1533. DOI: 10.1007/s10646-014-1293-8
- ¹⁸ Lucila, I., María, I., & Argelia, M. (2015). Ecofarmacovigilancia en México: perspectivas para su implementación. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 46(3), 16–40.
- ¹⁹ Getoff N. Decomposition of biological resistant pollutants in water by irradiation. *Radiat. Phys. Chem.* 1990;35:432-9
- ²⁰ Björklund, H. V., Råbergh, C. M. I., & Bylund, G. (1991). Residues of oxolinic acid and oxytetracycline in fish and sediments from fish farms. *Aquaculture*, 97(1), 85–96. [https://doi.org/10.1016/0044-8486\(91\)90281-B](https://doi.org/10.1016/0044-8486(91)90281-B)
- ²¹ Andersen, S. & Sandaa, R. 1994- Distribution of tetracycline resistance determinants among Gram- Negative bacteria isolated from polluted and unpolluted marine sediments. *Applied and Environmental Microbiology*. P.908-912
- ²² Daughton, C.G., Ternes, T.A., 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environ. Health Perspect.* 107 (Suppl. 6), 907–938.

-
- ²³ Lindsey ME, Meyer M, Thurman EM (2001) Analysis of Trace Levels of sulfonamide and Tetracycline Antimicrobials in Groundwater and Surface Water Using Solide-Phase Extraction and Liquid Chromatography/Mass Spectrometry. *Anal Chem* 73: 4640-4646.
- ²⁴ Gómez-Pacheco, C. V., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., & López-Peñalver, J. (2011). Tetracycline removal from waters by integrated technologies based on ozonation and biodegradation. *Chemical Engineering Journal*, 178(January 2018), 115–121
- ²⁵ Robledo Zacarías, V. H., Velázquez Machuca, M. A., Montañez Soto, J. L., Pimentel Equihua, J. L., Vallejo Cardona, A. A., López Calvillo, M. D., & Venegas González, J. (2017). Hidroquímica y contaminantes emergentes en aguas residuales urbano-industriales de Morelia, Michoacán, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33(2), 221–235.
- ²⁶ Lesser, L. E., Mora, A., Moreau, C., Mahlknecht, J., Hernández-Antonio, A., Ramírez, A. I., & Barrios-Piña, H. (2018). Survey of 218 organic contaminants in groundwater derived from the world's largest untreated wastewater irrigation system: Mezquital Valley, Mexico. *Chemosphere*, 198, 510–521.
- ²⁷ Robledo Zacarías, V. H., Velázquez Machuca, M. A., Montañez Soto, J. L., Pimentel Equihua, J. L., Vallejo Cardona, A. A., López Calvillo, M. D., & Venegas González, J. (2017). Hidro química y contaminantes emergentes en aguas residuales urbano-industriales de Morelia, Michoacán, México. *Revista Internacional de contaminación Ambiental*, 33(2), 221–235. <https://doi.org/10.20937/RICA.2017.33.02.04>
- ²⁸ Patiño, Yolanda, & Díaz, Eva, & Ordóñez, Salvador (2014). MICROCONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS: TIPOS Y SISTEMAS DE TRATAMIENTO. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5(2),1-20.
- ²⁹ Daghrir, R., & Drogui, P. 2013. *Antibióticos de tetraciclina en el medio ambiente: una revisión*. 209–227.
- ³⁰ Díaz Peromingo, J. A., Villamil Cajoto, I., & Buján De Gonzalo, L. (2007). Adecuación de la disponibilidad farmacológica en un Servicio de Medicina Interna a

la lista de medicamentos esenciales de la OMS. *Anales de Medicina Interna*, 24(4), 173–176.

³¹ D. Klauson, J. Babkina, K. Stepanova, M. Krichevskaya y S. Preis. 2010. "Aqueous photocatalytic oxidation of amoxicillin", *Catalysis Today*, vol. 1., 39-45

³² Silva, J. Ramirez, L. Alfieri, A. Rivas, G. Sánchez, M. 2004. Determinación de microorganismos indicadores de calidad sanitaria. Coliformes totales, coliformes fecales y aerobios mesófilos en agua potable envasada y distribuida en San Diego, estado Carabobo, Venezuela. *Rev. La Soc Venez Microbiol.* 24 (1-2):46-9

³³ Gerba, C. "Environmentally Transmitted Pathogens." *Environmental Microbiology*. 2nd Ed. Academic Press, San Diego, CA, 2009. 445-484.

³⁵ Griffith, J. F., Weisberg, S. B., and McGee C. D. Evaluation of microbial source tracking methods using mixed fecal sources in aqueous test samples. *J. Wat. Health*. 2003. 1(4).

³⁶ Pantoja, J; Proal, J; García, M; Cháirez, I & Osorio, G. Comparative efficiencies of coliform bacteria inactivation in municipal wastewater by photolysis (UV) and photocatalysis (UV/TiO₂/SiO₂). case: treatment wastewater plant of salamanca, spain. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. Vol.14, No.1. 2015. 119-135

³⁷ Ingerson, M. M. and Reid, A. 2011 *E. coli: Good, Bad, & Deadly*. American Academy of Microbiology. 2011. 1-14.

³⁸ Díaz-Cuenca, Elizabeth, & Alavarado-Granados, Alejandro Rafael, & Camacho-Calzada, Karina Elizabeth (2012). El tratamiento de agua residual doméstica para el desarrollo local sostenible: el caso de la técnica del sistema unitario de tratamiento de aguas, nutrientes y energía (SUTRANE) en San Miguel Almaya, México. *Quivera. Revista de Estudios Territoriales*, 14(1),78-97.

³⁹ CONAGUA, 2009: Situación del Subsector Agua potable, Alcantarillado y Saneamiento. Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), Gobierno Federal, México

⁴⁰ Díaz, E. Alavarado, A. Camacho, K. (2012) El tratamiento de agua residual doméstica para el desarrollo local sostenible: el caso de la técnica del sistema

unitario de tratamiento de aguas, nutrientes y energía (SUTRANE) en San Miguel Almaya, México. Quivera. Vol. 1. pp. 78-97

⁴¹ Matathi, A. et. al. (2018) A review on BiVO₄ photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications. Applied Catalysis A: General. Vol. 555 47-74

⁴² González. L. Núñez, C. Morones, M. Avila, M. Lemus, A. y Proal, J (2020) Characterization and Comparative Performance of TiO₂ Photocatalysis on 6-Mercaptopurine Degradation by Solar Heterogeneous Photocatalysis. Catalysts. 10(1) 118- 129

⁴³ Matathi, A. et. al. (2018) A review on BiVO₄ photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications. Applied Catalysis A: General. Vol. 555 47-74

⁴⁴ Beatrice, E., Sol, A., & Panamericana, E. A. (2016). *Heterogénea Evaluación de la degradación del Ácido.*

⁴⁵ Blanco J., Malato S., Estrada C., Bandala E., Gelover S., L. T. (2015). Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte. Eliminacion de Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea, 39.

⁴⁶ Blanco J., Malato S., Estrada C., Bandala E., Gelover S., L. T. (2015). Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte. Eliminacion de Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea, 39.

⁴⁷] J.-M. Herrmann, Catalysis Today 24 (1995) 157

⁴⁸ Alfano, O.M., Arancibia, A. Bandala, E. et. Al. 2001. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Red CYTED VIII-G

⁴⁹ Marye Anne Fox, MT.D. (1993) Heterogeneous Photocatalysis. Chem. Rev. 83 (1): p. 341-357

⁵⁰ C. Pulgarin, M. Invernizzi, S. Parra, V. Sarriá, R. Polania y P. Péringier. 1999. Catalysis Today, 54, 341-352

⁵¹ Moreno, A. L., Castro, C. A., Centeno, A., & Giraldo, S. A. (2011). Cinética de la Desinfección Fotocatalítica de Agua contaminada con E. coli. Efecto de la

Concentración del Fotocatalizador y la Potencia de Irradiación. *Informacion Tecnologica*, 22(3), 69–78. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642011000300009>

⁵² Blesa, M.A. y Sánchez, B. 2004. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea: Ciemat. Pp. 259-276.

⁵³ Blesa, M.A. y Sánchez, B. 2004. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea: Ciemat. Pp. 259-276.

⁵⁴ Aguirre, F. 2019. Estudio de Fotocatalizadores nanoestructurados [SrAL₂O₄:Ln_x y TiO₂] para la posible eliminación de Cr⁶⁺ en efluentes de tenería. Centro de Investigaciones en Optica, A.C.

⁵⁵ Li, J., Han, M., Guo, Y., Wang, F., & Sun, C. 2016. Fabrication of FeVO₄/Fe₂TiO₅ composite catalyst and Photocatalysis removal of norfloxacin. *Chemical Engineering Journal*, 298, 300–308.

⁵⁶ Nithya, V. D., Selvan, R. K., Sanjeeviraja, C., Radheep, D. M., & Arumugam, S. 2011. Synthesis and characterization of FeVO₄ nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, 46(10), 1654–1658.

⁵⁷ Li, J., Han, M., Guo, Y., Wang, F., & Sun, C. (2016). Fabrication of FeVO₄/Fe₂TiO₅ composite catalyst and photocatalytic removal of norfloxacin. *Chemical Engineering Journal*, 298, 300–308.

⁵⁸ Liu, X., Kang, Y., & Luo, D. (2016). Synthesis of novel Au/FeVO₄/Bi₂O₃ heterojunction for efficient visible-light-driven photocatalysis. *Materials Letters*, 185, 189–192.

⁵⁹ Sajid, M. M., Shad, N. A., Javed, Y., Khan, S. B., Zhang, Z., Amin, N., & Zhai, H. (2020). Morphological effects on the photocatalytic performance of FeVO₄ nanocomposite. *Nano-Structures and Nano-Objects*, 22, 100431.

⁶⁰ Sajid, M. M., Zhai, H., Shad, N. A., Shafique, M., Afzal, A. M., Javed, Y., Khan, S. B., Ikram, M., Amin, N., & Zhang, Z. (2021). Photocatalytic performance of ferric vanadate (FeVO₄) nanoparticles synthesized by hydrothermal method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 105785. 5

⁶¹ Zheng, H.O. (2011) Nanostructured tungsten oxide- Properties, synthesis, and applications. *Advanced Functional Materials*, Vol. 21. Pp. 2175-2196.

-
- ⁶² Victoria, B. 2018. Síntesis sonoquímica de cristales bifásicos TiO₂ (B)/Anatasa y su evaluación fotocatalítica. Universidad Autónoma Metropolitana.
- ⁶³ Qi Xiao, Z.S., Jiang Zhang, Chong Xiao, Xiaoke Tan, Photoinduced hydroxyl radical and photocatalytic activity of samarium-doped TiO₂ nanocrystalline. *J. Hazard. Mater.*, 2008. 150: p. 62–67.
- ⁶⁴ Jorge G. Ibañez, O.S., Enrique Gomez-del-Campo, Production of CdS thin films and estimation of their Band Gap Energy. *J. Chem. Educ.*, 1991. 68(10): p. 872-875.
- ⁶⁵ Barreto, G. P., Morales, G., & Quintanilla, M. L. L. (2013). Microwave Assisted Synthesis of ZnO Nanoparticles: Effect of Precursor Reagents, Temperature, Irradiation Time, and Additives on Nano-ZnO Morphology Development. *Journal of Materials*, 2013(1), 1–11. <https://doi.org/10.1155/2013/478681>
- ⁶⁶ Biswas, S. K., & Baeg, J. O. (2013). Enhanced photoactivity of visible light responsive W incorporated FeVO₄ photoanode for solar water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(34), 14451–14457.
- ⁶⁷ Nithya, V. D., Selvan, R. K., Sanjeeviraja, C., Radheep, D. M., & Arumugam, S. (2011). Synthesis and characterization of FeVO₄ nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, 46(10), 1654–1658.
- ⁶⁸ Navarrez, M. C., Espinoza, P. J., Quiroz, F. J., & Bunsho, O. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectiva a través del TiO. *Avances En Química*, 12, 1–50. www.drugabuse.gov
- ⁶⁹ Hou, J. Yang, C. Wang, Z. Zhou, W. Jiao, S. y Zhu, H. (2013). In situ synthesis of α - β phase heterojunction on Bi₂O₃ nanowires with exceptional visible-light photocatalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental*. 504-511
- ⁷⁰ Jinhai, Li., Zhao, W., Yang, G., Zhongbo, W. Mengshu, H., Huan, He, Shaogui, Y. y Cheng, S. (2015). Facile synthesis and high activity of novel BiVO₄/FeVO₄ heterojunction photocatalyst for degradation of metronidazole. *Applied Surface Science*. 270.279.
- ⁷¹ Zhang, L., Wang, W., Yang, J., Chen, Z., Zhang, W., Zhou, L., & Liu, S. (2006). Sonochemical synthesis of nanocrystallite Bi₂O₃ as a visible-light-driven photocatalyst. *Applied Catalysis A: General*, 308, 105–110.

-
- ⁷² López-Vásquez, A., Almanza, O., Acosta, M. F., & Suárez-Escobar, A. (2016). Degradación Fotocatalítica de Contaminantes Orgánicos Presentes en Agua Residual de la Industria Litográfica mediante Oxido de Bismuto(III)/Oxido de Titanio (Bi₂O₃/TiO₂). *Informacion Tecnologica*, 27(1), 147–158. 6
- ⁷³ Sun, X. Y., Zhang, F. J., & Kong, C. (2020). Porous g-C₃N₄/WO₃ photocatalyst prepared by simple calcination for efficient hydrogen generation under visible light. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 594(March), 124653.
- ⁷⁴ Hernandez-uresti, D. B., Sánchez-martínez, D., & Cruz, A. M. (2014). Characterization and photocatalytic properties of hexagonal and monoclinic WO₃ prepared via microwave-assisted hydrothermal synthesis. *Ceramics International*, 40(3), 4767–4775.
- ⁷⁵ Ozturk, B., & Pozan Soylu, G. S. (2015). Synthesis of surfactant-assisted FeVO₄ nanostructure: Characterization and photocatalytic degradation of phenol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 398, 65–71. 3
- ⁷⁶ Zhang, L., Wang, W., Yang, J., Chen, Z., Zhang, W., Zhou, L., & Liu, S. (2006). Sonochemical synthesis of nanocrystallite Bi₂O₃ as a visible-light-driven photocatalyst. *Applied Catalysis A: General*, 308, 105–110.
- ⁷⁷ Liu, X., & Kang, Y. 2016. Synthesis and high visible-light activity of novel Bi₂O₃/FeVO₄ heterojunction photocatalyst. *Materials Letters*, 164, 229–231.
- ⁷⁸ Li, J., Zhao, W., Guo, Y., Wei, Z., Han, M., He, H., Yang, S., & Sun, C. (2015). Facile synthesis and high activity of novel BiVO₄ /FeVO₄ heterojunction photocatalyst for degradation of metronidazole. *Applied Surface Science*, 351, 270–279.
- ⁸⁰ Wang, B. B., Zhong, X. X., He, C. L., Zhang, B., Cvelbar, U., & Ostrikov, K. (2021). Solvent-dependent structures and photoluminescence of WO_{3-x} nanomaterials grown in nonaqueous solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 854. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157249>